



**GOVERNO DO RIO DE JANEIRO**  
**SECRETARIA DE ESTADO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**CENTRO UNIVERSITÁRIO ESTADUAL DA ZONA OESTE**

**OS EFEITOS CAUSADOS POR TINTAS**  
**ANTI-INCRUSTANTES A BASE DE COMPOSTOS**  
**ORGANOESTÂNICOS AO MEIO AMBIENTE**

Luiz Alfredo dos Reis Virginio Junior

Rio de Janeiro

2011

**LUIZ ALFREDO DOS REIS VIRGINIO JUNIOR**

**Aluno do Curso de Tecnologia em Construção Naval**

**Matrícula 0713800145**

**OS EFEITOS CAUSADOS POR TINTAS  
ANTI-INCRUSTANTES A BASE DE COMPOSTOS  
ORGANOESTÂNICOS AO MEIO AMBIENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso, TCC, apresentado ao Curso de Graduação em Tecnologia em Construção Naval, da UEZO, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Tecnólogo em Construção Naval.

Orientador: Prof. Carlos Alberto Martins Ferreira.

Rio de Janeiro

Junho de 2011

**OS EFEITOS CAUSADOS POR TINTAS  
ANTI-INCRUSTANTES A BASE DE COMPOSTOS  
ORGANOESTÂNICOS AO MEIO AMBIENTE**

Elaborado por Luiz Alfredo dos Reis Virginio Junior  
Aluno do Curso de Tecnologia em Construção Naval da UEZO

Este trabalho de Graduação foi analisado e aprovado com  
Grau:.....

Rio de Janeiro, 20 de junho de 2011.

---

Prof.<sup>a</sup> Ana Rosa da Silva Santos – M.Sc.

---

Prof. Alisson Clay Rios da Silva – D.Sc.

---

Prof. Carlos Alberto Martins Ferreira - D.Sc.  
Presidente

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2011

## EPÍGRAFE

"É melhor atirar-se à luta em busca de dias melhores, mesmo correndo o risco de perder tudo, do que permanecer estático, como os pobres de espírito, que não lutam, mas também não vencem, que não conhecem a dor da derrota, nem a glória de ressurgir dos escombros. Esses pobres de espírito, ao final de sua jornada na Terra não agradecem a Deus por terem vivido, mas desculpam-se perante ele, por terem apenas passado pela vida..."

*Robert Nesta Marley*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por ter me dado força para lutar a cada dia por meus objetivos;

A minha mãe, Vera Lúcia, por sempre ter me incentivado nos momentos mais difíceis da minha vida e agüentado minhas ignorâncias;

Ao meu pai, Luiz Alfredo, por sempre ter apoiado minhas escolhas e me dado força para seguir sempre em frente;

A minha Irmã, Ana Paula, e meu cunhado, Anderson, por ter me dado recursos para que eu concluísse meu TCC;

Ao meu tesouro, Larissa, por ter me incentivado e compreendido minhas ausências e destemperos;

Ao meu orientador, Carlos Alberto Martins Ferreira, por ter acreditado na qualidade do meu trabalho e ter me dado suporte para concluí-lo;

A amiga Gabriela, por sempre ter me ouvido e estado ao meu lado nas horas difíceis;

A UEZO e ao Arsenal de Marinha do Rio de Janeiro, pelo capital intelectual;

Aos demais amigos e professores que contribuíram para o meu crescimento na Universidade.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais Luiz e Vera; pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

A minha namorada Larissa; pelo incentivo e paciência.

Aos amigos: Gabriela, Ernani, Tayná, Juliana, Lincoln, Rodrigo, Rafael, Rosana, Bruno, Uebert, Diego e Alessandra pelo companheirismo nesta fase da minha vida.

A minha avó Tereza, uma pessoal sensacional, que me ensinou muito em vida.

Ao meu grande amigo Mauricio Suzano Junior, por ter cumprido enquanto esteve conosco de forma magistral o papel não só de amigo, mas também de irmão.

## RESUMO

As tintas anti-incrustantes são fundamentais na prevenção de bioincrustações em estruturas submersas no ambiente marinho. A partir da década de 60, Compostos organoestânicos (Ots) passaram a ser adicionado a essas tintas com o intuito de melhor a ação anti-incrustante. Contudo, apesar da grande eficiência, esses compostos apresentam um alto grau de toxicidade contra organismos aquáticos. O presente trabalho apresenta os efeitos negativo causados ao meio ambiente por tintas anti-incrustantes a base de compostos organoestânicos (Ots) utilizada no revestimento dos cascos das embarcações. O estudo aborda o histórico dessas tintas, os problemas causados pelas bioincrustações em embarcações e os sistemas anti-incrustantes. Dando destaque para os Ots e suas propriedades, enfatizando os aspectos toxicológicos, os impactos ambientais e legislação relativa à utilização desses compostos.

**Palavras-chave:** Tintas Anti-incrustantes. Bioincrustação. Compostos Organoestânicos(Ots). Toxicidade. Embarcações.

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 2.1 – Etapas acarretadas pelas incrustações:(a) Processo de colonização da superfície por organismos marinhos; (b) Casco do Navio Tomado por incrustações; (c) Limpeza do casco; (d) Processo de pintura anti-incrustante. ....	3
FIGURA 2.2 - Sistema de pintura de obras-vivas de embarcações.....	5
FIGURA 2.3 - Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) Irgarol 1051; (c) Diuron; (d) SeaNine 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil. ....	8
FIGURA 3.1 - Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânico .....	11
FIGURA 3.2 - Gastrópode com Imposex.....	14
FIGURA 3.3 - Histórico de ações regulatórias envolvendo as tintas à base de OTs.....	17
FIGURA 3.4 – (a) Biocida sendo misturado a tinta anti-incrustante; (b) Tinta a base de TBT; (c) Exemplo de placa de metal onde a parte pintada não foi afetada pela incrustação.....	21
FIGURA 3.5 - Tinta de livre associação .....	23
FIGURA 3.6 - Sistema de autopolimento copolímero.....	24

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 3.1 - Usos industriais de compostos organoestânicos.....	12
---	----

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.2	EXTRUTURA DO TEXTO.....	2
<b>2</b>	<b>BIOINCRUSTAÇÃO ( BIOFOULING) .....</b>	<b>3</b>
2.1	PROBLEMAS CAUSADOS POR BIOINCRUSTAÇÕES EM EMBARCAÇÕES .....	4
2.2	SISTEMA ANTI-INCRUSTANTE (AFS – ANTIFOULING SYSTEM).....	5
<b>2.2.1</b>	<b>Controle dos Sistemas Anti-incrustantes .....</b>	<b>6</b>
2.3	TINTAS ANTI-INCRUSTANTES (ANTIFOULING).....	6
<b>2.3.1</b>	<b>Composição das Tintas Anti-incrustantes.....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS (OTs – ORGANOTINS) .....</b>	<b>9</b>
3.1	HISTÓRICO.....	9
3.2	PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	10
3.3	TOXIDADE E IMPACTO AMBIENTAL DOS ORGANOESTÂNICOS.....	13
<b>3.3.1</b>	<b>Ensaio de Toxicidade.....</b>	<b>15</b>
3.4	LEGISLAÇÃO .....	15
<b>3.4.1</b>	<b>Principais Leis brasileiras relacionadas à preservação do meio ambiente ....</b>	<b>18</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Cenário mundial da contaminação do ambiente marinho por Ots.....</b>	<b>20</b>
3.5	TINTAS ANTI-INCRUSTANTES À BASE DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS.....	20
<b>3.5.1</b>	<b>Principais tipos de tintas anti-incrustantes à base de OTs. ....</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos grupos de contaminantes orgânicos potencialmente danosos aos ecossistemas aquáticos, despontaram nos últimos anos os biocidas utilizados como princípio ativo de tintas anti-incrustantes. Essas tintas são aplicadas como sistemas de proteção, com a finalidade de combater a formação e o estabelecimento de comunidades bioincrustantes (fouling) sobre superfícies expostas à água. Usualmente, tintas anti-incrustantes são aplicadas em embarcações comerciais e de passeio, plataformas petrolíferas, tubulações submarinas, comportas de represas, tanques destinados à aqüicultura, dentre outras estruturas (YEBRA, 2004).

A utilização dessas tintas em embarcações é justificada pelos seguintes motivos: o aumento da fricção entre o casco e a água que demanda uma maior potência dos motores gerando grande consumo de combustível; elevada frequência de docagens, acarretando um incremento de custos e de resíduos gerados; aumento das taxas de corrosão e introdução não intencional de espécies exóticas em ambientes aquáticos. Por outro lado, o uso de tintas anti-incrustante a base compostos organoestânicos (Ots) vem causando ao longo dos anos várias discussões a respeito de sua grande eficiência agregado ao elevado grau de toxicidade ambiental.

Os compostos orgânicos de estanho (Ots) incluem-se entre as classes de poluentes mais abundantes em ambientes estuarinos, resultantes de atividades portuárias bem como de descargas industriais e urbanas (MUÑOZ et al., 2004). Dentre os compostos que vêm recebendo mais atenção destacam-se os organoestânicos (tributilestanho-TBT e trifenilestanho-TPT) (EVANS, 1999).

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve por base o objetivo de transmitir o conhecimento a respeito das tintas anti-incrustantes a base de compostos organoestânicos utilizado no revestimento de embarcações, seus impactos ao meio ambiente e relativas leis que o regulam. Essa transmissão de conhecimento torna-se mais claro devido o trabalho estar descrito de forma detalhada buscando explicar cada item, como: a bioincrustação e seus problemas, a história das tintas anti-incrustantes, os compostos a base de estanho e suas propriedades entre os demais aspectos que envolvem o processo.

## 1.2 EXTRUTURA DO TEXTO

O texto está organizado de acordo com um padrão que segue a ordem de desenvolvimento das tintas anti-incrustantes até as organoestânicas. Da mesma forma que esta seqüência permitiu ao autor uma introdução, aprendizagem, desenvolvimento e execução do trabalho, também deverão permitir ao leitor a tomada de conhecimento de uma forma progressiva e metódica dos assuntos tratados.

## 2 BIOINCRUSTAÇÃO ( BIOFOULING)

Bioincrustação é o processo natural, comum no ambiente marinho, de colonização e desenvolvimento de organismos em um substrato submerso, podendo gerar graves prejuízos econômicos (LOPES et al., 2006).

As incrustações nos cascos das embarcações passaram a ser estudadas com mais atenção com o avanço da tecnologia dos transportes marítimos, decorrente do desenvolvimento comercial, da demanda de mercado e da conseqüente dependência crescente dos países, das exportações e importações realizadas por via marítima (NORMAM 23, 2007).

Apesar de ser um processo natural, quando desenvolvidas em substratos feito pelo homem acarretam vários efeitos prejudiciais as atividades marinhas. Em embarcações causam perda de velocidade, aumento no consumo de combustível e outros.

Devido a todos os efeitos causados por estas incrustações, tintas anti-incrustantes vêm sendo largamente utilizadas sobre os cascos de navios, com intuito de evitar que organismos se agarrem às embarcações (E. ALMEIDA, 2007).

A FIGURA 2.1, mostra as etapas que são feitas devido ao processo de incrustação.

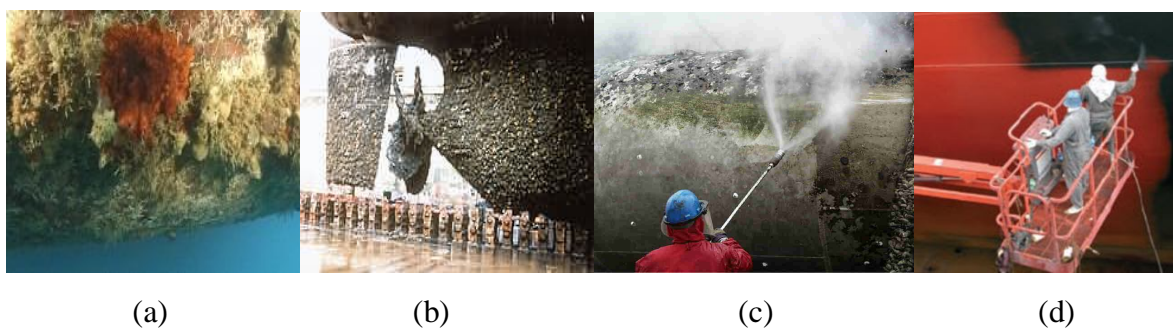


FIGURA 2.1 – Etapas acarretadas pelas incrustações:(a) Processo de colonização da superfície por organismos marinhos (UCANR,2011); (b) Casco do Navio Tomado por incrustações (CQD JOURNAL,2011); (c) Limpeza do casco (BSH,2011); (d) Processo de pintura anti-incrustante (NAUTIC EXPO, 2011).

## 2.1 PROBLEMAS CAUSADOS POR BIOINCRUSTAÇÕES EM EMBARCAÇÕES

As interferências das bioincrustações na eficiência das embarcações acarretam os seguintes problemas:

- Alta resistência ao avanço, o que proporciona uma diminuição na velocidade potencial e diminuição na capacidade de manobras, devido à rugosidade produzida pelos *biofouling*s. Com isto é necessário um maior consumo de combustível, causando um aumento no custo de operação dos navios e um aumento na emissão de componentes nocivos ao ecossistema (A. ABBOTT, et al.,2000; J.H. MYERS et al.,2006);
- Aumento da frequência de operações de docagem (*dry-docking*), ou seja, tempo é perdido e recursos são desperdiçados quando medidas reparadoras são aplicadas. Nestes processos também é gerada uma grande quantidade de resíduos tóxicos (A. ABBOTT, et al.,2000; P.MAJUMDAR et al.,2008);
- Aceleração da deterioração do revestimento devido à corrosão, descoloração e alteração da condutividade elétrica do material (J.J. COONEY 1999);
- Introdução de espécies ao meio ambiente onde elas não estão naturalmente presentes (espécies invasivas ou não-nativas) (M.S. BRANCATO, 1999; K. REISE, 1999).

A recente introdução do mexilhão *Mytilopsis sallei* na região nordeste da Austrália, assim como a introdução da alga *Undaria pinnatifida* no sudeste da Tasmânia e Nova Zelândia por embarcações pequenas e a distribuição do poliqueta *Sabella spallanzanii* no noroeste da Austrália são exemplo da importância deste vetor na introdução e espalhamento de espécies exóticas. No Brasil, o caso mais famoso é o do mexilhão-dourado, espécie asiática que chegou ao país em 1998 e, sem predadores, virou uma espécie de praga para embarcações e atrapalhando o fluxo de água nos equipamentos das usinas hidrelétricas.

Por causa desses problemas foram desenvolvidas tintas especiais, no âmbito do sistema de pintura, com a finalidade de minimizar a fixação de incrustações nas obras-vivas, chamado genericamente de Sistema Anti-incrustante, ou pela sigla AFS, em inglês “Antifouling System” (NORMAM 23, 2007).

## 2.2 SISTEMA ANTI-INCRUSTANTE (AFS – ANTIFOULING SYSTEM)

Segundo a NORMAM 23 (2007), o Sistema Anti-incrustante é um sistema de pintura de obras-vivas de embarcações (FIGURA 2.2) desenvolvido ao longo de décadas, em função da percepção dos Armadores, da importância da embarcação dispor de um casco livre de incrustações para ter bom rendimento (boa velocidade, economia de combustível e período maior entre docagens).

A eficiência dos AFS nas embarcações está diretamente relacionada a:

- a) Redução do consumo de combustível;
- b) Redução de custos com manutenção;
- c) Prontidão para funcionamento;
- d) Redução do ruído;
- e) Minimização do desgaste dos motores;
- f) Aumento dos intervalos de docagem a seco;
- g) Redução dos efeitos danosos ao meio ambiente.



FIGURA 2.2 - Sistema de pintura de obras-vivas de embarcações  
(Weg, 2011)

### 2.2.1 Controle dos Sistemas Anti-incrustantes

São mencionadas, a seguir, algumas considerações de especial interesse para o controle dos Sistemas Anti-incrustantes (NORMAM 23, 2007):

- a) É fundamental que os procedimentos para o controle dos Sistemas Anti-incrustantes sejam eficazes e viáveis, técnica e ambientalmente;
- b) A implementação de métodos e procedimentos para Vistoria e para Inspeção dos Sistemas Anti-incrustantes apresenta-se como solução para controlar o uso de anti-incrustantes, que sejam danosos ao meio ambiente marinho e à saúde humana, nas embarcações; e
- c) Existe a necessidade do desenvolvimento de pesquisas destinadas a verificar a eficiência e a toxicidade dos novos anti-incrustantes sem TBT existentes no mercado, em substituição aos produtos com TBT.

## 2.3 TINTAS ANTI-INCRUSTANTES (ANTIFOULING)

Desde a antiguidade, o homem já procurava modos de impedir a bioincrustação nos cascos de suas embarcações. Povos reconhecidos como grandes navegadores da antiguidade, tais como fenícios e cartagineses, utilizavam peças de cobre e piche com esse objetivo. Gregos e romanos se utilizavam de peças de chumbo em seus cascos, pregos de cobre para sua fixação e coberturas de betume. Povos mais antigos empregavam certas substâncias e materiais como ceras, alcatrões, asfaltos, zinco, porcelana, cimento romano, couro, estanho, borracha da Índia, vidro, latão, papel de linho entre outros para o mesmo fim (YEBRA *et al.*, 2004; YOUNG, 1867).

Em 1625, uma receita letal combinando arsênio, cobre e goma em pó foi patenteada como agente anti-incrustante por Wilian Beale, na Inglaterra. A utilização de sistemas anti-

incrustantes incorporados às tintas passou a ser comum, e cada vez mais freqüente, na medida em que os cascos de madeira das embarcações foram substituídos por cascos metálicos, fato ocorrido em meados do século XVIII. A partir de então, a navegação comercial e o uso de embarcações de lazer se tornaram cada vez mais populares, aportando aos ambientes aquáticos quantidades cada vez maiores de biocidas utilizados em tintas anti-incrustantes.

Em meados do século XX, os óxidos de cobre e de zinco foram os primeiros biocidas utilizados regularmente em tintas anti-incrustantes quando, por apresentarem severos riscos ambientais e de saúde pública, além de apresentarem uma efetividade inferior a um ano, começaram a ser substituídas por compostos organoestânicos, tendo como protagonista um composto chamado Tributilestanho (TBT) (ALMEIDA *et al.*, 2007; GODOI, 2003a).

O TBT foi um biocida muito mais eficiente contra os organismos bioincrustantes que seus antecessores, mas apresentava uma taxa de liberação no ambiente ainda muito alta e rápida. Logo após a aplicação, em cerca de um ano deixava de possuir ação anti-incrustante satisfatória. Esse problema foi sanado na década de 1970 com a combinação do TBT ao polímero metacrilato, que permitia uma liberação do produto no ambiente muito mais estável e duradoura. Esta combinação garantia uma boa ação biocida e espaçava a docagem das embarcações para re-aplicação da tinta em cinco anos ou mais (ALMEIDA *et al.*, 2007). Porém o sucesso destas tintas veio acompanhado de severos danos ao ecossistema marinho, o que resultou na criação de legislações em diversos países proibindo a fabricação de tintas “*antifouling*” contendo TBT a partir de Janeiro de 2003, e finalmente a proibição da presença destas tintas nas superfícies dos navios, a partir de Janeiro de 2008 (ALMEIDA *et al.*, 2007; J.H. MYERS, 2006).

Uma grande quantidade de substâncias foi e vem sendo utilizadas como biocidas em tintas anti-incrustantes, como o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), piritionato de zinco, TBT, *Irgarol* 1051, *Diuron*, *SeaNine* 211 e diclofluanide (FIGURA 2.3). Durante seu uso normal, estes compostos são diretamente liberados para a água, onde permanecem de acordo com suas propriedades físico-químicas e de acordo com as condições do ambiente ao qual foram liberados (M. THOUVENIN, 2002).

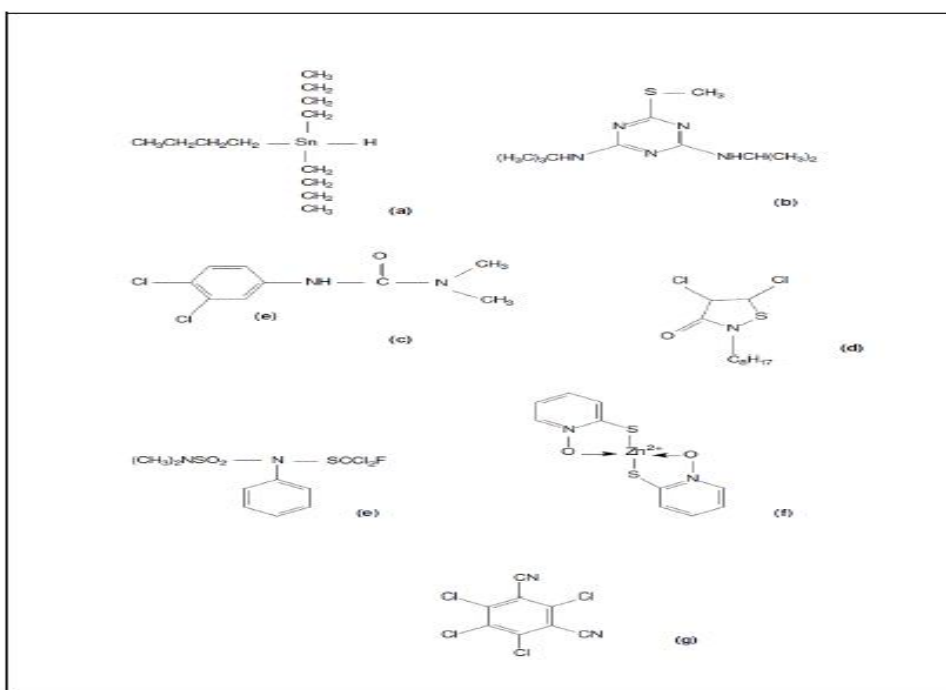


FIGURA 2.3 - Estrutura química dos biocidas: (a) TBT; (b) Irgarol 1051; (c) Diuron; (d) SeaNine 211; (e) Diclofluanide; (f) Piritionato de zinco; (g) Clorotalonil (M. THOUVENIN, 2002).

### 2.3.1 Composição das Tintas Anti-incrustantes

Um anti-incrustante é a combinação de quatro ingredientes básicos:

1. **Biócito** - o componente ativo que repele as incrustações.
2. **Resina** - o componente que une o produto e forma a película que encobrirá a superfície, ditando o tipo de anti-incrustante atingido.
3. **Solvente** - é o elemento que dita às características de aplicação, fluxo e velocidade de secagem.
4. **Pigmento** - é o elemento que oferece a cor e a espessura do anti-incrustante.

A efetividade do anti-incrustante depende da mistura bem sucedida destes quatro ingredientes. Os ingredientes de maior qualidade são usados para atingir o melhor desempenho disponível para qualquer fornecedor de tintas marinhas. A efetividade, o impacto ambiental e a legislação governamental que rege o assunto são levados em consideração na escolha do biócito que será usado. Este componente também é controlado em relação à Saúde e Segurança, consistência da qualidade, compatibilidade e custo antes de ser adicionado a um produto anti-incrustante e é testado em relação ao seu desempenho.

### **3 COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS (OTs – ORGANOTINS)**

#### **3.1 HISTÓRICO**

Desde a antiguidade o estanho (Sn) metálico e seus ligantes têm sido importantes para a humanidade (RUDEL, 2003).

O primeiro estudo sistemático sobre os compostos organoestânicos (Ots, do inglês “organotins”) foi realizado por Sir Edward Frankland (1825-1899) que, em 1853, preparou o di-iodeto de dietilestanho e, em 1859, o tetraetilestanho. Estes compostos mantiveram-se por muito tempo apenas sob interesse puramente científico, já que não revelavam nenhum potencial comercial (BLUNDEN *et al.*, 1990). A primeira citação de aplicação prática foi feita em uma patente apresentada em 1925, onde eram chamados de “agentes anti-traças”, apesar de nunca terem sido usados como tal (LUIJTEN, 1987). Começaram a se destacar por volta de 1940, quando a indústria de plásticos iniciou sua expansão e a importância do cloreto de polivinila (PVC) passou a ser conhecida. Este polímero, sob efeito do calor ou da luz, é degradado com conseqüente descoloramento. Uma pesquisa feita com compostos que pudessem inibir esta degradação revelou a poderosa ação estabilizante de alguns derivados dos compostos organoestânicos. Foram, então, introduzidos para este propósito nos Estados

Unidos no final dos anos 40 do século XX, e, na Europa, em meados dos anos 50 (BLUNDEN e EVANS, 1990).

O uso dos Ots como biocida surgiu de um estudo sistemático, conduzido por volta de 1950, pelo Conselho Internacional de Pesquisas sobre Tintas, no Instituto de Química Orgânica, em Utrecht, sobre a ação destes compostos em fungos e bactérias, organismos marinhos, vermes parasitas, caramujos aquáticos e insetos (LUIJTEN, 1987). As propriedades biocidas dos compostos trialkilestânicos e triarilestânicos foram então descobertas e passaram a ser exploradas comercialmente. Desde o final de 1960, três outros compostos organoestânicos têm sido utilizados como pesticidas, protegendo pomares e uma variedade de outras plantações contra o ataque das pragas. Outras aplicações biocidas dos compostos triorganoestânicos que foram desenvolvidas incluem preservação de madeira e tintas anti-incrustantes; outras, menos significativas, são desinfetantes e tratamentos algicidas em materiais de construção. Em 1990, o consumo de OTs era estimado em cerca de 35000 toneladas por ano (BLUNDEN E EVANS, 1990). Estimativas recentes assumem que a produção mundial de compostos organoestânicos pode atingir 50000 toneladas por ano (GODOI, 2003)a.

### 3.2 PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Compostos organoestânicos (FIGURA 3.1) estão inclusos no grupo dos compostos organometálicos, e caracterizam-se pela presença de um átomo de estanho (Sn) covalentemente ligado a um ou mais substitutos orgânicos (metil, etil, butil, propil, fenil). Quimicamente, estes componentes são representados pela fórmula  $RSnX_3$  (Monossubstituídos),  $R_2SnX_2$  (Dissubstituídos),  $R_3SnX$  (Trissubstituídos),  $R_4Sn$  (Tetrassubstituídos) onde R é um grupo alquil ou aril e X é uma espécie aniônica (ex. haleto, óxido ou hidróxido) (HOCH, 2001).

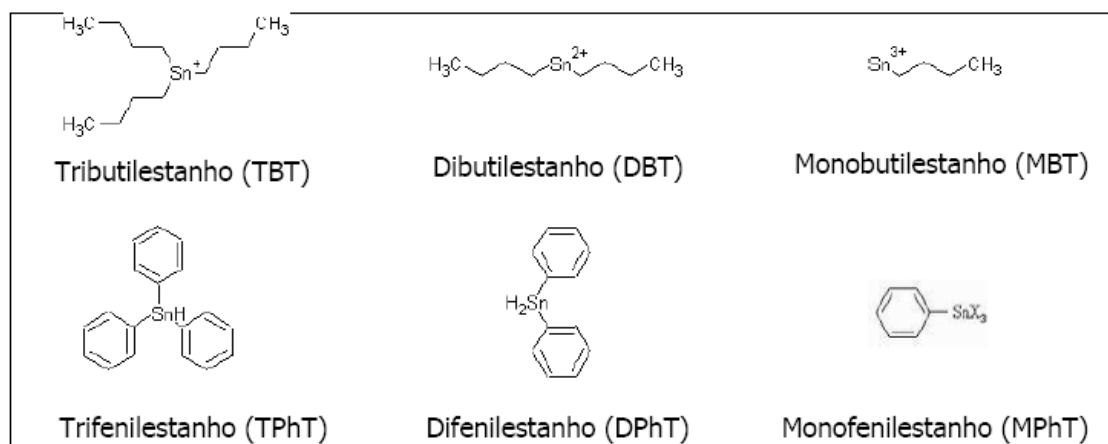


FIGURA 3.1 - Fórmulas estruturais dos principais compostos organoestânicos (HOCH, 2001)

Os organoestânicos possuem uma série de propriedades e aplicações, dependendo do número de ligações Sn-C (GODOI *et al.*, 2003)b. Os compostos tetraorganoestanosos  $R_4Sn$  não possuem atividade biológica significativa. A atividade biológica máxima ocorre na série de OTs onde  $n=3$ , sendo estes compostos utilizados comercialmente como biocidas em várias áreas. Como é o caso do TBT ( $n=3$ ). O número de ligações carbono-estanho (C-Sn) caracteriza as propriedades dos OTs (FELIZZOLA, 2005). Os compostos trifenilestânicos apresentam baixa fitotoxicidade e são largamente utilizados como fungicidas (GODOI *et al.*, 2003)b.

Os compostos dialquilestânicos  $R_2SnX_2$  são poderosos estabilizantes para o PVC; os mais efetivos são aqueles contendo ligações Sn-S, sendo que os bis(carboxilatos) de dialquilestanho são preferidos quando é necessária a resistência à luz e ao calor (GODOI *et al.*, 2003)b.

Os compostos monosubstituídos exibem baixa toxicidade e, portanto, são industrialmente interessantes. Existem indicações de que possam ser utilizados como agentes à prova d'água para materiais celulósicos, como algodão têxtil, papel e madeira, e como retardantes de fogo para tecidos de lã (BLUNDEN *et al.*, 1990).

O TBT em particular é libertado para o meio através das tintas das embarcações, podendo a decomposição deste composto ocorrer através de uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos. Nos ecossistemas aquáticos a degradação biológica é a mais significativa, apresentando um tempo de vida médio de alguns dias até vários meses,

dependendo da temperatura e biomassa algal. O TBT sofre degradação no ambiente de uma forma seqüencial, para DBT (di-butil-estanho), MBT (mono-butil-estanho) e posteriormente estanho inorgânico. A concentração de DBT e MBT aumenta em profundidade, ao contrário do TBT que apresenta pouca dispersão, difundindo-se junto ao local onde foi introduzido, nomeadamente áreas de elevado tráfego marítimo como é o caso portos e marinas (DOBSON, 1990). A TABELA 3.1, resume o uso industrial dos principais Ots.

TABELA 3.1 - Usos industriais de compostos organoestânicos

<b>Aplicação industrial</b>	<b>Ação - Objetivo</b>	<b>OT</b>
Estabilizadores do PVC	A estabilização da degradação pela luz e pelo calor	R SNX 2 2 e RSnX 3, R Me, Bu, outubro =
Antifouling	Biocidas	R SNX 3, R = Bu, Ph
Agrotóxicos	Fungicidas, inseticidas akarioktona, antitrofika	R 3 SNX, R = Bu, Ph, CyHex
Processamento de vidro	Precusores de película de revestimento O 2 Sn	R SNX 2 2 e RSnX 3, R = Me, Bu
conservantes de madeira	Fungicidas, inseticidas	B u 3 SNX
Proteção de materiais (couro, papel, pedras)	Fungicidas, bactericidas	3 SNX Bu
Impregnação de tecidos	Inseticidas, antitrofika	3 SNX Ph
Avicultura	Vermicidas	Bu SNX 2 2

Fonte: CIMA F, 2003

### 3.3 TOXIDADE E IMPACTO AMBIENTAL DOS ORGANOESTÂNICOS

A toxicidade de diferentes compostos organoestânicos está relacionada às concentrações e duração da exposição, biodisponibilidade e sensibilidade dos organismos vivos, assim como a sua persistência no ambiente (MARCIC *et al.*, 2006; LAUGHLIN, 1996; RÜDEL, 2003).

No ano de 1980, surgiu a preocupação sobre o impacto ambiental causado pela utilização de tintas anti-incrustantes à base de Ots, uma vez que havia evidências de que estes compostos afetavam o crescimento de ostras, sua reprodução e, que as ostras e os organismos que aderem nos cascos dos navios não eram os únicos afetados, mas também outros animais e plantas aquáticos. Um exemplo foi o desenvolvimento de conchas anormalmente finas em ostras presentes em águas contaminadas com os agentes anti-incrustantes (GODOI *et al.* 2003)b.

Os barcos atracados em marinas e outras embarcações paradas nos ancoradouros são considerados preocupantes em termos de poluição ambiental, visto que a maioria é pintada com sistema antigo e convencional, ou seja, tintas de livre associação à base de Ots propiciando um aumento significativo destes compostos nas águas destes ambientes (GODOI *et al.* 2003)b.

Os efeitos tóxicos dos compostos organoestânicos em outras espécies marinhas como moluscos, algas e zooplânctons sob concentrações de poucos nanogramas por litro (BEAUMONT e NEWMAN, 1986).

Entre os mais significativos, encontram-se os efeitos do TBT sobre a reprodução de ostras e neogastrópodes, indicando que este composto está entre os mais tóxicos já introduzidos deliberadamente no ambiente aquático (FENT, 1996).

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de se avaliar os efeitos dos OTs nos organismos vivos e numerosos efeitos biológicos deletérios têm sido observados em organismos não-alvos (DE MORA *et al.*, 2003;GODOI, 2001 b). Em 1981, o surgimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas de caramujos (*Nassarius obsoletus*) foi relacionado à

contaminação por TBT. Esse fenômeno foi designado por "imposex" (FIGURA 3.2) ou "pseudo-hermafroditismo". O grau de desenvolvimento do pênis e a frequência do "imposex" foram relacionados com os níveis de TBT encontrados e sendo mais intensos próximos de portos ou marinas (FENT, 1996). Estudos de campo efetuados posteriormente confirmaram a relação entre o "imposex" nos caramujos (*Ilyanassa obsoleta*) e o TBT (BRYAN, 1989).



FIGURA 3.2 - Gastrópode com Imposex (FERNANDEZ, 2001)

O aumento na toxicidade pode ser relacionado à insolubilidade dos compostos em água (WONG *et al.*, 1982). A hidrofobicidade, processo de partição regido termodinamicamente entre a água e a fase lipídica do organismo é, de fato, considerado o principal parâmetro na bioconcentração destes compostos (FENT, 1996).

Dos compostos organoestanosos mais largamente utilizados, o TBT e o trifenilestanho surgem como os mais tóxicos para as microalgas marinhas e de água doce. A capacidade de degradação do TBT acumulado nos tecidos varia de espécie para espécie. Os organismos que conseguem metabolizar o TBT fazem-no através de um conjunto de reações que envolvem a enzima citocromo P450 do sistema monooxigenase, o qual hidroxila o TBT a  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -hidroxibutil de estanho. Este último composto é muito polar sendo rapidamente eliminado pelo organismo. Organismos filtradores como os moluscos, mostram pouca capacidade para metabolizar o TBT e como conseqüência, acumulam-no nos tecidos. Este fenômeno coloca os

moluscos como potenciais bioindicadores da contaminação de TBT nos ecossistemas marinhos. Existe também uma grande possibilidade de biomagnificação, transferência deste composto através da cadeia trófica, representando desta forma um risco para a saúde humana (BORGES, 1997).

### 3.3.1 Ensaio de Toxicidade

Pode ser definido como um ensaio, realizado sob condições controladas, nos quais organismos previamente selecionados são expostos aos contaminantes de interesse, sendo avaliada então a resposta dos organismos a essa exposição, após um período definido. Nos últimos anos, os ensaios ecotoxicológicos têm ganhado grande atenção e importância por parte da comunidade científica, pois permitem estimar tais efeitos, fornecendo um significado biológico aos dados químicos e complementando de forma eficiente os estudos de contaminação (RACHID, 1996).

## 3.4 LEGISLAÇÃO

As primeiras ações regulatórias e legislativas de gerenciamento de riscos para o tributestanho (TBT) foram adotadas na França em 1982, em razão do impacto do TBT sobre ostras comercialmente cultivadas na baía de Arcachon (*Crasostrea gigas*). Em 1982, os franceses baniram a aplicação de tintas anti-incrustantes contendo TBT em cascos de barcos menores que 25m. Essa regulamentação foi baseada no fato de que os barcos pequenos ficam muito tempo nos atracadouros e próximos da costa, onde o TBT liberado se acumula no sedimento, enquanto que os grandes barcos e navios passam a maior parte do tempo em alto mar, resultando na diluição do biocida em um grande volume de água (ALZIEU, 2000). Como consequência, foi observada uma diminuição significativa nas concentrações de COEs nas

águas da baía de Arcachon, além de um aumento significativo na produção de ostras e diminuição na deformação das conchas (ALZIEU, 2000).

Os britânicos, similarmente, observaram os impactos sobre as populações de ostras que habitavam áreas de intensa atividade náutica. O governo introduziu, em 1985, regulamentações para impedir a venda de tintas de TBT contendo mais de 7,5% de estanho total em copolímeros ou 2,5% de estanho total como estanho livre, ou com uma taxa de liberação maior que  $4 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Também estabeleceram uma concentração limite na água de  $20 \text{ ng L}^{-1}$  com o objetivo de proteger seus recursos marinhos. Em 26 de fevereiro de 1987, oficiais do departamento de Meio Ambiente Britânico determinaram a redução da concentração limite para  $2 \text{ ng L}^{-1}$  e a suspensão do fornecimento de tintas anti-incrustantes contendo TBT para o uso em barcos menores de 25 m (HUGGETT *et al.*, 1992; WHITE, 1999).

Em 1988, o problema chamou a atenção do Comitê de Proteção do Ambiente Marinho (MEPC) da Organização Marítima Internacional (IMO), interessada na segurança da navegação e prevenção da poluição marinha. Como resultado, em 1990, a IMO adotou uma resolução recomendando os governos a adotarem medidas para eliminar as tintas anti-incrustantes à base de TBT (IMO, 2006).

Em 1996, o Comitê de Proteção do Ambiente Marinho das Nações Unidas (MEPC) redigiu uma proposta sugerindo a retirada gradual das tintas à base de TBT nos 10 anos seguintes, culminando no banimento em 2006, apesar dos apelos de vários grupos ambientais e de certos países como o Japão (que banuiu a tinta desde 1992 nos cascos dos seus navios), que pediram a retirada imediata de tais biocidas, propondo o banimento para 2003 (GODOI *et al.*, 2003)b.

Em 1999, a IMO adotou uma Resolução que serviu como instrumento mundial de comunicação do MEPC, aos efeitos nocivos dos sistemas anti-incrustantes utilizados em embarcações. A Resolução se referia à proibição global da aplicação de compostos organoestânicos que agem como biocidas em sistemas anti-incrustantes em embarcações a partir de 1 de janeiro de 2003, e a proibição completa a partir de 1 de janeiro de 2008 (IMO, 2006). A FIGURA 3.3 mostra o histórico das ações envolvendo o banimento do uso das tintas à base de Ots.

Ano	Ação
1970-1980	Proibição de tintas à base de OTs em diversos países europeus
1988	Início das reuniões da IMO a respeito do uso de OTs
1990	Resolução IMO - Proibição sugerida
1999	Resolução IMO - Proibição Mundial
2003	Banimento Mundial do uso de tintas à base de OTs
2008	Prazo limite para a circulação de embarcações contendo tintas à base de OTs

FIGURA 3.3 - Histórico de ações regulatórias envolvendo as tintas à base de OTs  
(IMO, 2006)

Enquanto no exterior o TBT sofre restrições há 20 anos, no Brasil ainda não existe controle sobre este composto nas embarcações. O país pretende seguir as recomendações da Organização Marítima Internacional (IMO) para banir o uso destas substâncias; mas o acordo, que deveria ter entrado em vigor em 2003, só passará a ter validade quando for ratificado por 25 países (FERNANDEZ, 2001).

No Brasil, entrou em vigor em março de 2005, uma revisão da resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que discorre sobre as condições e padrões de qualidade de águas. Nessa resolução (CONAMA 357/2005), as concentrações máximas de Tributilestanho permitidas são de 10 ng.L-1 para águas salinas de classe I e 370 ng.L-1 para águas salinas de classe II (CONAMA 2005).

Aprovada pela Marinha do Brasil por meio da portaria de 30 de julho de 2007, que entrou em vigor a partir de novembro de 2007, Aprova as Normas da Autoridade Marítima para o Controle de Sistemas Anti-incrustantes Danosos em Embarcações – NORMAM-23/DPC, de caráter obrigatório para as embarcações brasileiras cujas obras vivas necessitam ser pintadas com sistemas anti-incrustantes e para as embarcações estrangeiras que docarem no Brasil para pintura das obras vivas, ou que forem afretadas em regime de AIT (Atestado de Inscrição Temporária) (NORMAM 23, 2007). Todas as embarcações sujeitam-se a vistorias e inspeções, devem possuir o certificado da tinta aplicada, emitido pelo fabricante,

atestando que a tinta não possui composto de estanho. As informações que este certificado determina a identificação da empresa fabricante da tinta, nome, cargo e assinatura do responsável pela emissão do certificado. Em caso de infração respondem o proprietário da embarcação, pessoa física ou jurídica, ou quem legalmente o represente; o amador ou operador da embarcação, caso este não esteja sendo armado ou operado pelo proprietário; e a pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, que legalmente represente a embarcação.

### **3.4.1 Principais Leis brasileiras relacionadas à preservação do meio ambiente**

#### **Lei nº 6.938/1981 (Política Nacional do Meio Ambiente)**

A Lei nº 6.938/1981 definiu poluição de forma abrangente, visando proteger o meio ambiente. A referida Lei definiu em seu Artigo 3º, inciso III, a poluição como:

*“III – poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:*

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;*
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;*
- c) afetem desfavoravelmente a biota;*
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e*
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.”*

#### **Lei nº 9.537/1997 (LESTA)**

A Lei de Segurança do Tráfego Aquaviário (LESTA) estabeleceu várias atribuições para a Autoridade Marítima, sendo, portanto, o fundamento para a elaboração desta NORMAM. Desta forma, a LESTA prevê que a Autoridade Marítima deverá estabelecer os requisitos preventivos / normativos, a fim de evitar genericamente a poluição ambiental

causada por embarcações, incluindo, portanto, a que possa ser causada por sistemas anti-incrustantes, conforme descrito no art. 4o, inciso VII, da referida Lei:

*“Art. 4º São atribuições da Autoridade Marítima:*

*(...) VII - estabelecer os requisitos referentes às condições de segurança e habitabilidade e para a prevenção da poluição por parte de embarcações, plataformas ou suas instalações de apoio.”*

### **Lei nº 9.605/1998 (Lei dos Crimes Ambientais)**

A Lei nº 9.605/1998, que trata dos crimes ambientais assim como das sanções administrativas ambientais, definiu no seu art. 70, de forma genérica, a infração administrativa ambiental, e estabeleceu que o não cumprimento de normas de prevenção ambiental constitui motivo ensejador para a aplicação de penalidades.

O Decreto nº 3.179/1999, que regulamentou a referida Lei, além de definir o que é infração ambiental, facultou ao órgão competente (Autoridade Marítima), no seu art. 61, a possibilidade de expedir atos administrativos normativos, visando disciplinar os procedimentos necessários para a correta aplicação das penalidades administrativas.

Isto posto, com fundamento no art. 61 do Decreto acima referido combinado com o art. 70 da Lei nº 9.605/1998, transcrito abaixo, foram elaboradas as regras que disciplinam as penalidades, para o não cumprimento dos requisitos preventivos estabelecidos nesta NORMAM.

*“Art. 70 Considera-se infração administrativa ambiental toda ação ou omissão que viole regras jurídicas de uso, gozo, promoção, proteção e recuperação do meio ambiente.*

*§ 1o São autoridades competentes para lavrar auto de infração ambiental e instaurar processo administrativo os funcionários de órgãos ambientais integrantes do Sistema Nacional de Meio Ambiente - SISNAMA, designados para as atividades de fiscalização, bem como os agentes das Capitânicas dos Portos, do Ministério da Marinha.”*

### 3.4.2 Cenário mundial da contaminação do ambiente marinho por Ots

Existem evidências de que a contaminação por TBT tem diminuído após a implantação da legislação que proíbe o uso de tintas anti-incrustantes à base de TBT, em barcos com menos de 25 m de comprimento, em países como Estados Unidos, Japão, Austrália, e a maioria da União Européia. Os níveis ambientais do TBT vêm diminuindo na coluna de água, nos sedimentos e nos organismos. Além disso, há uma diminuição na ocorrência de má formação de conchas em ostras e de "imposex" em mexilhões. Os maiores níveis de poluição são encontrados apenas em áreas de grande atividade náutica, como portos, marinas e estaleiros de reparação naval (EVANS, 1995).

### 3.5 TINTAS ANTI-INCURSTRANTES À BASE DE COMPOSTOS ORGANOESTÂNICOS

A tinta anti- incrustante (FIGURA 3.4) é colocada nos cascos dos navios evitando o ataque de organismos incrustantes como cracas, mexilhões e algas, na qual após um período de tempo, a tinta se desgasta devido ao contato com a água do mar resultando em novas incrustações e na diminuição significativa da eficiência operacional com conseqüente aumento nos custos, devido, principalmente, ao aumento no consumo de combustível. A incrustação de 10  $\mu\text{m}$  no casco de um navio pode significar um aumento de 0,3 a 1% no consumo de combustível (CHAMP e LOWESTEIN, 1987). A periodicidade de manutenção das embarcações solucionará esse fato com o tratamento da superfície atingida pelas incrustações e com o pós-tratamento, a pintura com tinta anti-incrustante.



FIGURA 3.4 – (a) Biocida sendo misturado a tinta anti-incrustante (SCI, 2011); (b) Tinta a base de TBT (PSB, 2011); (c) Exemplo de placa de metal onde a parte pintada não foi afetada pela incrustação (ORTEP, 2011)

Há dois mil anos atrás, os cascos dos navios, que eram feitos de madeira, eram revestidos com chumbo e “untados” com misturas de óleo de baleia, enxofre e arsênio. Em 1625, uma receita letal combinando arsênio, cobre e goma em pó foi patenteada como agente anti-incrustante (CLARE, 1995). O óxido cuproso passou a ser utilizado como biocida em tintas anti-incrustantes a partir da metade do século XIX (GODOI *et al.*, 2003)<sup>b</sup>. No entanto, as tintas à base de cobre se tornavam ineficientes em menos de um ano e, portanto, biocidas mais efetivos foram necessários (HUGGETT e UNGER, 1992).

Em 1961, foi desenvolvida a primeira tinta incorporando um composto organoestânico como biocida e, devido à sua eficiência e disponibilidade em cores variadas, tem sido amplamente utilizada até hoje, principalmente contendo TBT (STEBBING, 1995). Aplicadas nos cascos das embarcações, essas tintas proporcionam mais de cinco anos de proteção (GODOI *et al.*, 2003)<sup>b</sup>.

As primeiras tintas anti-incrustantes organoestânicas continham óxido de bis-tributilestanho ou haletos de tributilestanho, e as suas formulações apresentavam compostos de TBT simplesmente misturados na tinta; por isso eram designadas como tintas de livre-associação. Recobrimentos mais efetivos de tintas foram desenvolvidos, onde monômeros de TBT eram incorporados com outros monômeros para formar copolímeros, tais como metacrilato de tributilestanho (HUGGETT e UNGER, 1992), chamadas de tintas anti-

incrustantes copolímeras desenvolvidas no início dos anos 70, que liberam o biocida a uma taxa sempre constante.

As superfícies tratadas com as modernas tintas de TBT são preparadas para liberar uma taxa constante de TBT de  $1.6 \mu\text{g Sn. Cm}^{-2}$  por dia. Assim, durante a permanência por 3 dias de um navio comercial em um porto, a liberação de TBT a uma taxa constante pode alcançar mais de 200 g de TBT na água. Em tintas recém utilizadas, esta quantia pode alcançar 600 g. Isto pode resultar em uma contaminação de TBT dissolvido na água de cerca de 100, 200 ou até  $600 \mu\text{g Sn.L}^{-1}$  (HOCH, 2001).

### **3.5.1 Principais tipos de tintas anti-incrustantes à base de OTs.**

Existem diferentes tipos de tintas anti-incrustantes a base de OTs, porém as mais utilizadas são duas: as tintas de livre associação e as tintas de autopolimento copoliméricas (HOCH, 2001; IMO, 2006).

#### Tinta anti-incrustantes Tributilestanho de Livre Associação

Tintas de livre associação previnem o crescimento de organismos incrustantes pela liberação do biocida na superfície da tinta, que depois é removida pelo atrito da água. A taxa de liberação diminui exponencialmente em um período de meses, até que não exista mais biocida disponível para atingir a superfície da tinta e os organismos comecem a formar uma camada incrustada sobre o casco. Esta forma de liberação é ineficiente, pois a quantidade de biocida liberada inicialmente é muito maior que a necessária. Após aproximadamente 1 ano, o filme de tinta envelhece e o carbonato de cálcio presente entope os microcanais na superfície da tinta, inibindo a liberação do biocida. A superfície começa a ser incrustada (CHAMP e LOWESTEIN, 1987; HUGGETT e UNGER, 1992).

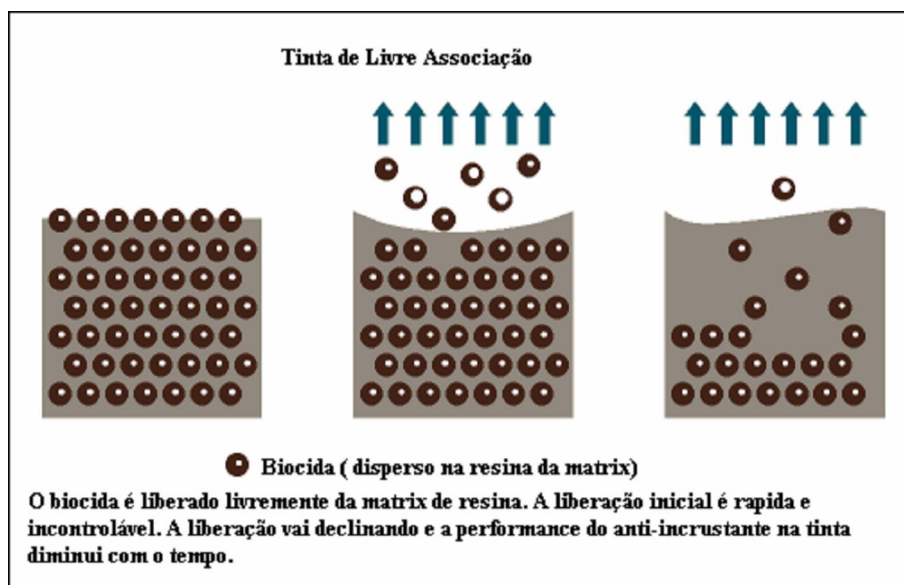


FIGURA 3.5 - Tinta de livre associação (BENNETT, R.F 1996)

#### Tinta anti-incrustantes copolímeras TBT de autopolimento (SPC-Self-Polishing Copolymer)

Tintas anti-incrustantes copolímeras de autopolimento( SPC), desenvolvidas no início dos anos 70, libertam o biocida a uma taxa sempre constante. O organoestanho é quimicamente ligado na matriz da tinta, como o copolímero metacrilato de tributilestanho/metil metacrilato. Essa ligação é quebrada na presença de água sob condições levemente básicas, justamente as condições encontradas na água do mar. Conforme o polímero vai sendo quebrado, a superfície da tinta vai sendo desgastada, expondo constantemente novas superfícies que podem libertar mais biocida. Desta maneira, a liberação de TBT é feita pelo movimento da água sobre a superfície da tinta, a qual vai lentamente sendo polida. E como a libertação do biocida é governada pela decomposição química do grupo TBT a taxa de liberação da tinta copolimérica é muito mais lenta que no caso da tinta de livre-associação, e a proteção contra a incrustação pode durar de 5 a 7 anos. As tintas copoliméricas podem ser aplicadas nos cascos dos navios sem a necessidade de remover a camada copolímera anterior, o que diminui os custos de manutenção e menos TBT é libertado no ambiente através da raspagem do mesmo (CHAMP e LOWESTEIN, 1987).

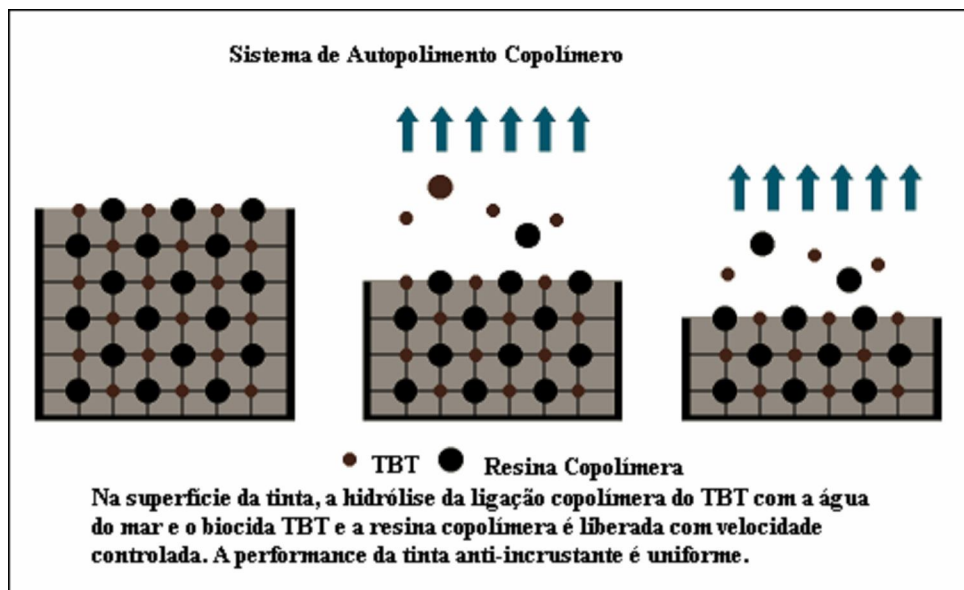


FIGURA 3.6 - Sistema de autopolimento copolímero (BENNETT, R.F 1996)

## 4 CONCLUSÃO

Apesar de desde muito tempo se combata a fixação de organismos nos cascos das embarcações, até hoje a constante procura por um produto capaz de solucionar os problemas causados por esses organismos a estruturas submersas e pelos Ots ao meio ambiente. De modo geral não foram solucionados. Quando achava que os compostos organoestânicos (TBT) iriam solucionar tais problemas ele foi impedido totalmente de ser aplicado em 2003 e sua a partir de 2008, proibido sua existência em embarcações.

Pode-se concluir que as tintas anti-incrustantes a base de compostos organoestânicos foi bastante eficiente e eficaz até a década de 80, pois atendiam as expectativas do momento em questão. Porém com o avanço tecnológico e a preocupação ambiental, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas tintas menos agressiva ao meio ambiente em relação à toxicidade.

Para muitos o composto de ação incrustante ideal devem conter as seguintes características: Elevado campo de ação, visando prevenir o estabelecimento de organismos incrustantes; baixa toxidade no ambiente marinho; baixa solubilidade em água; pouca ou nenhuma persistência ambiental e por fim sendo compatível com as tecnologias de pintura atualmente utilizada pregando durabilidade e custos competitivos no mercado internacional.

A procura por compostos ideal é uma tarefa complicada devido às características citadas acima. Porém, alguns biocidas utilizados atualmente, em comparação com os organoestânicos, desempenham razoavelmente as exigências. Atualmente, dentre os compostos que melhor atendem tais exigências, o DCOIT (componente ativo do Sea-Nine) tem recebido especial atenção, em função de sua elevada eficiência combinada com rápida degradação no ambiente. Destacam-se também as tintas anti-incrustantes à base de produtos naturais e os revestimentos livres de biocidas.

## 5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

A. ABBOTT, P.D. ABEL, D.W. ARNOLD, A. MILNE. **Cost-benefit analysis of the use of TBT: The case for a treatment approach.** The Science of the Total Environment, 258(2000) 5.

ALMEIDA E.; DIAMANTINO T. C., e DE SOUSA O. **Marine paints: The particular case of antifouling paints.** Progress in Organic Coatings, 59: 2-20, 2007.

ALZIEU, C. **Impact of tributyltin on marine invertebrates.** Ecotoxicology 9[1-2], 71-76. 2000.

BEAUMONT, A. R.; NEWMAN, P. B.; **Mar. Pollut. Bull.** 1986, 17, 457.

BENNETT, R.F. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: **Tributyltin: Case Study Of An Environmental Contaminant**, editor S.J. DE MORA. Cambridge University Press, Cambridge, 21 – 61 pp 1996.

BLUNDEN, S. J.; EVANS, C. J. **Em The Handbook of Environmental Chemistry;** HUTZINGER, O., ed.; Springer-Verlag: Berlim, 1990, vol. 3.

BORGES, L. M. S., 1997. **Alguns aspectos da biologia de Thais haemastoma (Gastropoda: Muricidae) e a sua utilização como espécie indicadora de poluição por TBT, nas águas do porto e marina de Ponta Delgada. Estágio de licenciatura em biologia, Universidade dos Açores, Ponta Delgada.** 133 pp.

BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E.; HUGGETT, R. J.; CURTIS, L. A.; BAILEY, D. S.; DAUER, D. M.; **Mar. Pollut. Bull.** 1989, 20, 458.

BSH-BUNDESAMT FÜR SEESCHIFFFAHRT UND HYDROGRAPHIE. Disponível em: <[http://www.bsh.de/Vorlagen/ressources/Druckversion.jsp?\\_PRINTPAGE\\_=yes&\\_PRINTOID\\_=55674](http://www.bsh.de/Vorlagen/ressources/Druckversion.jsp?_PRINTPAGE_=yes&_PRINTOID_=55674)>. Acessado em: 23 de maio de 2011.

CATÁLOGO DA INTERNATIONAL MARINE COATINGS - **Seleção e Especificação de Anti-incrustantes.**

CHAMP, M.A.; LOWESTEIN, F.L.; TBT – **The Dilemma of High** –Technology Antifouling Paints. Ocean. Fall 1987, 30, 69.

CIMA F, CRAIG HARRINGTON, PJ C: "**Os compostos organometálicos no ambiente**", eds Craig PJ, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons Ltd, Sussex, 2003, pp 101-194.

CLARE, A. **Natural Ways to Banish Barnacles.** New Scientist, February 38 1995.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** 357, 58-63. 2005. Brasil, Diário Oficial da União.

CQD JOURNAL FOR THE MARITIME ENVIRONMENT INDUSTRY. Disponível em: <[http://www.cqdjournal.com/Hot\\_Events/biofouling\\_7-22/7-22-InvSp/7-22-invsp.htm](http://www.cqdjournal.com/Hot_Events/biofouling_7-22/7-22-InvSp/7-22-invsp.htm)> Acessado em: 23 de maio de 2011.

DE MORA, S. J.; FOWLER, S. W.; CASSI, R.; TOLOSA, I. Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region. **Marine Pollution Bulletin.** v.46, p.401-409, 2003.

DOBSON, S. & R. CABRIDENC, 1990. Tributyltin Compounds. Environmental Health Criteria 116, **International Programme on Chemical Safety**. Geneva. 273 pp.

ELETRONUCLEAR. Disponível em:  
< [http://www.eletronuclear.gov.br/atomo/index.php?id\\_atomo=88&id\\_materia=588](http://www.eletronuclear.gov.br/atomo/index.php?id_atomo=88&id_materia=588)>.  
Acessado em: 23 de maio de 2011.

EVANS, S. M.; LEKSONO, T.; MCKINNELL, P. D.; **Mar. Pollut. Bull.** 1995, 30, 14.

EVANS, S. M. **TBT or not TBT?: that is the Question**. Biofouling 14[2], 117-129.1999.

FELIZZOLA, J. F., 2005. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 117 pp.

FENT, K.; Ecotoxicology of Organotin Compounds. **Critical Reviews Toxicology** 26, 3 1996.

FERNANDEZ, M. A. **Compostos orgânicos de estanho na Baía de Guanabara: sua distribuição e possíveis impactos**. Rio de Janeiro, 2001. 192 p. Tese de doutorado. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

FURNAS. Disponível em: <  
[http://www.furnas.com.br/meioambiente\\_mexilhao2.asp](http://www.furnas.com.br/meioambiente_mexilhao2.asp)>. Acessado em: 18 de maio de 2011.

GAMA, B. A. P. & PEREIRA, R. C. 1995. **Produtos não poluentes contra a incrustação**. *Ciência Hoje* 19 (114): 16 – 25.

GODOI, A. F. L. **Estudo sobre a ocorrência de compostos organoestânicos em sedimentos marinhos superficiais na costa do estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, 2001.**a**

GODOI AFL, FAVORETO R, SANTIAGO – SILVA M. Environmental Contamination for Organotin Compounds. **Química Nova** 26 (5): 708-716 Sep-Oct 2003.**b**

HOCH, M. Organotin compounds in the environment- an overview. **Applied Geochemistry**. v.16, p.719-743, 2001.

HUGGETT, R.J.; UNGER, M.A.; SELIGMEN, P.F.; VALKIRS, A. O.; **The Marine Biocide Tributyltin**. Environmental Science Technological 26,232 1992.

IMO - Internacional Maritime Organization. **MEPC Resolution adopted in 1990** 46(30). <www.imo.org> Acesso em 17 de maio de 2011.

J.H. MYERS, L. GUNTHORPE, G. ALLINSON, S. DUDA. **Effects of antifouling biocides to the germination and growth of the marine macroalga, Hormosira banksii (Turner) Desicaine**. Marine Pollution Bulletin, 52 (2006) 1048.

J.J. COONEY, R.J. TANG. **Quantifying effects of antifouling paints on microbial biofilm formation**. Methods Enzymol, 310 (1999) 637.

JACOBSON, A. H.; WILLINGHAM, G. L.; **Sci. Total Environ.** 2000, 258, 103.

K. REISE, S. GOLLASCH, W. J. WOLFF. **Introduced marine species of the North Sea coasts**. Helgoländer Meeresunters, 52 (1999) 219.

LAUGHLIN, R. B. Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In: CHAMP, M.A.; SELIGMAN, P. F. **Organotin Environmental Fate and Effects**. CHAPMAN & HALL, London, p.331-357, 1996.

LEI DE SEGURANÇA DO TRÁFEGO AQUAVIÁRIO (LESTA). **Lei Ordinária Federal nº 9.537, de 11 de dez.1997. Artigo. 4o, inciso VII.** Dispõe sobre a segurança do tráfego aquaviário em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Disponível em: < [http://legislacao.planalto.gov.br/legisla/legislacao.nsf/Viw\\_Identificacao/lei%209.537-1997?OpenDocument](http://legislacao.planalto.gov.br/legisla/legislacao.nsf/Viw_Identificacao/lei%209.537-1997?OpenDocument) >. Acessado em: 24 de maio de 2011.

LEI DOS CRIMES AMBIENTAIS. **Lei Ordinária Federal nº 9.605, de 12 de fev. de 1998. Artigo 70.** Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/leiambiental/home.htm#crimesamb> >. Acessado em: 24 de maio de 2011.

LOPES, C.C.; LOPES, R.S.C.; CARDOSO, J.N. 2006. **Síntese de glicero-fosfatos com atividade anti-incrustante em embarcações**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LUIJTEN, J. G. A. **Em Organotin Compounds**; SAWYER, A. K., ed.; Dekker: New York, 1987, vol. 3.

M.S. BRANCATO, D. MACLELLAN. **Impacts of invasive species introduced through the shipping industry**. Oceans'99 MTS/IEEE, Riding the Crest into the 21st Century, 2 (1999) 676.

M. THOUVENIN, J.J. PERON, C. CHARRETEUR, P. GUERIN, J.Y. LANGLOIS, K. VALLEE- REHEL. **A study of the biocide release from antifouling paints**. Progress in Organic Coatings, 44 (2002) 75.

MARCIC, C.; LE HECHO, I.; DENAIX, L.; LESPES, G. **TBT and TPhT persistence in a sludged soil**. Chemosphere. V.65, n.11, p.2322-2332, 2006.

MUÑOZ, J.; BAENA, J. R.; GALLEGRO, M.; VALCÁRCEL, M.; J. CHROMATOGR., A 2004, 1023, 175.

NAUTIC EXPO - **Anti-Fouling Coating**.

Disponível em: <<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/anti-fouling-coatings-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241869.html>>. Acessado em: 31 de maio de 2011.

NORMAS DA AUTORIDADE MARÍTIMA - **NORMAM 23**. Controle de sistemas anti-incrustantes danosos em embarcações – Marinha do Brasil. 2007. Disponível no site: <[www.dpc.mar.mil.br/normam/N23/N\\_23.htm](http://www.dpc.mar.mil.br/normam/N23/N_23.htm)>. Consultado em 18 de maio de 2011.

ORTEP - Organotin Environment Programme . **Association engaged independent experts from different institutes to summarize information about the potential toxicological and ecological impact of TBT**. Disponível em: <<http://www.ortepa.org/pages/antifoulants.htm>>. Acessado em: 31 de maio de 2011.

P.MAJUMDAR, E. LEE, N. PATEL, S. J. STAFSLIEN, J. DANIELS, B. J. CHISHOLM. **Development of environmentally friendly, antifouling coatings based on tethered quaternary ammonium salts in a crosslinked polydimethylsiloxane matrix**. Journal of Coatings Technology and Research, 5 (2008) 405.

POLÍTICA NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**.

**Artigo 3º, inciso III**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em:

< <http://www.jurisambiente.com.br/ambiente/lei.shtm> > Acessado em: 23 de maio de 2011.

PROMAR TINAS. Disponível em: <<http://www.promar.com.br/pages/dicas/tintas6.html>>. Acessado em: 18 de maio de 2011.

PBS BOAT STORE - **Interlux TBT Sealer**.

Disponível em : < <http://www.pbsboatstore.com/interlux-tbt-sealer.htm> >. Acessado em: 31 de maio de 2011.

SCI-SARK CHEMICAL INDUSTRIES.

Disponível em: <<http://www.indiamart.com/sarkchemical/paints-and-primers.html>>. Acessado em: 31 de maio de 2011.

STEBBING, A. R. D.; **Organotins and Water Quality** – Some lessons to be learned. Marine Pollution Bull. 16,383 1995.

UCANR - University of California Agriculture and Natural Resources. Disponível em : < [http://groups.ucanr.org/Ballast\\_Outreach/Non-Ballast\\_Vessel\\_Vectors/](http://groups.ucanr.org/Ballast_Outreach/Non-Ballast_Vessel_Vectors/) >. Acessado em: 31 de maio de 2011.

WEG. Disponível em: < <http://www.weg.net/oilgas/br/artigos-as-melhores-tintas-para-contrucao-naval.html>>. Acessado em: 19 de maio de 2011.

WHITE JS, TOBIN JM, COONEY JJ. **Organotin Compounds and Their Interactions with Microorganisms**. Canadian Journal of Microbiology 45 (7): 541-554 Jul 1999.

WONG, P.T.S.; CHAW, Y.K.; KRAMAR, O.; BENGERT, G. A.; CAN. J. STRUCTURE – Toxicity relationship of Tin – Compounds on Algae. **Fisheries and Aquatic Sciences** 39,483 1982.

YEBRA D. M.; KIIL S., e DAM-JOHANSEN K. **Antifouling technology** - past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, 50: 75-104, 2004.

YOUNG CFT. **The Fouling and Corrosion of Iron Ships:** Their Causes of Prevention, with Mode of Application to the Existing Iron-Clads. London: The London Drawing Association, 1867.

