



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Gustavo Marceno de Oliveira

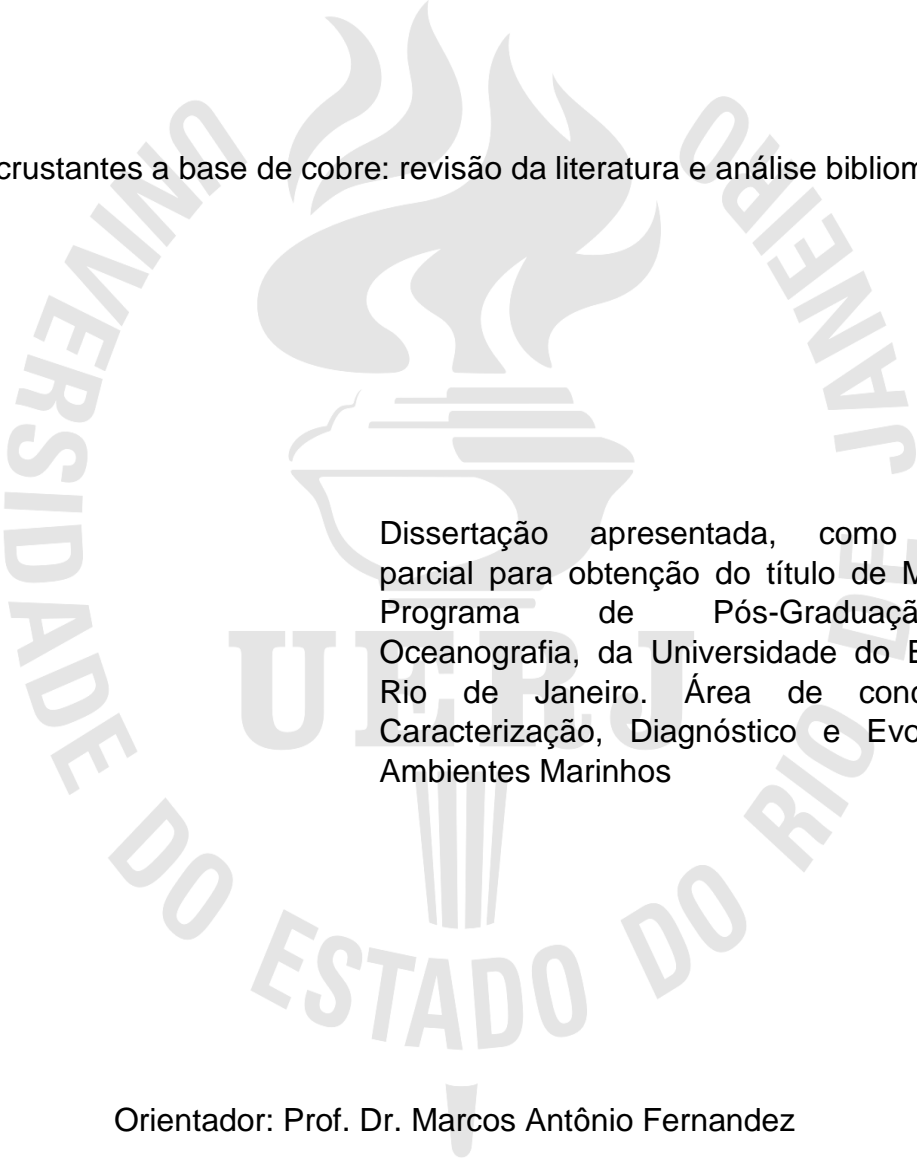
Anti-incrustantes a base de cobre: revisão da literatura e análise  
bibliométrica

Rio de Janeiro

2022

Gustavo Marceno de Oliveira

Anti-incrustantes a base de cobre: revisão da literatura e análise bibliométrica



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antônio Fernandez

Rio de Janeiro

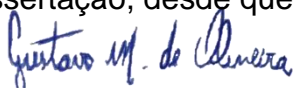
2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTCC

O482	Oliveira, Gustavo Marceno de.  Anti-incrustantes a base de cobre: revisão da literatura e análise bibliométrica / Gustavo Marceno de Oliveira. – 2022.  71 f.: il.  Orientador: Marcos Antônio Fernandez  Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciências.  1. Tintas anti-incrustantes – Teses. 2. Cobre – Teses. 3. Toxicologia ambiental – Teses. 4. Biocida – Teses. I. Silva, Júlio César da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciências. IV. Título.  CDU 615.91
------	--

Bibliotecária responsável: Ingrid Pinheiro / CRB-7: 7048

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

03/09/2023

Data

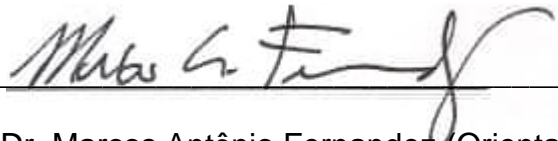
Gustavo Marceno de Oliveira

**Anti-incrustantes a base de cobre: revisão da literatura e análise bibliométrica**

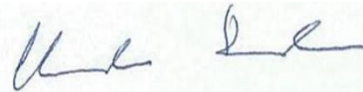
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos.

Aprovado em: 16/12/2022

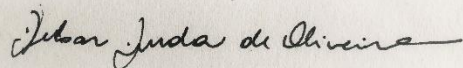
Banca Examinadora:



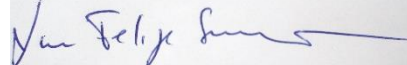
Prof. Dr. Marcos Antônio Fernandez (Orientador)  
Faculdade de Oceanografia – UERJ



Profª Drª Cláudia Hamacher  
Faculdade de Oceanografia – UERJ



Profª Drª Deloar Duda de Oliveira  
Centro Universitário Brasileiro - UNIBRA,



Profª Dr Luis Felipe Skinner  
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Rio de Janeiro

2022

## RESUMO

OLIVEIRA, Gustavo Marceno. **Anti-incrustantes a base de cobre**: revisão da literatura e análise bibliométrica. 2022. 71 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

O uso de compostos de cobre como biocidas são comumente usados em revestimentos anti-incrustantes em navios. A proteção contra bioincrustação é essencial para um serviço eficiente de barcos e navios. Tecnologias anti-incrustantes que incorporam biocidas como cobre e tributilestanho foram desenvolvidas para evitar a instalação de organismos em embarcações, mas seu uso generalizado introduziu altos níveis de contaminação no meio ambiente e levantou preocupações sobre seus efeitos tóxicos nas comunidades marinhas. Este trabalho levantou o histórico do uso do cobre como biocida, e os principais impulsionadores do desenvolvimento e mudanças nas tecnologias das tintas anti-incrustantes. O uso da ferramenta “Bibliometrix” permitiu identificar a tendência atual nas pesquisas do tema deste estudo. A taxa de liberação de biocidas por pequenas embarcações é o principal foco das pesquisas atuais, junto dos *biocidas de reforço* e estudos de ecotoxicidade. Os últimos anos mostram uma mudança do foco nos temas de estudos fundamentais para os processos envolvidos na bioincrustação e no design de novos revestimentos e outras tecnologias. Apontamentos e desafios de pesquisas futuras também são discutidos no final, e espera-se que esta revisão impulse e oriente o foco de futuras pesquisas de tecnologias anti-incrustantes.

Palavras-chave: Metal; toxicidade; tributilestanho; biocida; revestimento; bibliometrix.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, Gustavo Marceno. **Anti-incrustantes a base de cobre**: revisão da literatura e análise bibliométrica. 2022. 71 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The use of copper compounds as biocides are commonly used in antifouling coatings on ships. Biofouling protection is essential for efficient service of boats and ships. Antifouling technologies that incorporate biocides such as copper and tributyltin were developed to prevent the installation of organisms on vessels, but their widespread use has introduced high levels of contamination into the environment and raised concerns about their toxic effects on marine communities. This review covers the history of copper as the main drivers of development and changes in technologies. The use of the “Bibliometrix” tool allowed us to identify the current trend in research. The release rate of biocides for small vessels is the main focus of current research, along with booster biocides and ecotoxicity studies. Recent years have shown a shift in focus from fundamental study topics to processes developed in biofouling and the design of new coatings and other technologies. Points and challenges for future research are also discussed at the end, and it is hoped that this review will drive and guide the focus of future research on antifouling technologies.

Keywords: Metal; toxicity; tributyltin; biocide; coating; bibliometrix.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemático do processo de bioincrustação.....	15
Figura 2	Exemplo de incrustação em casco de navio.....	15
Figura 3	Esquema dos sistemas anti-incrustantes de acordo com a solubilidade.....	21
Figura 4	Desenvolvimento de pênis em gastropodes fêmeas da espécie <i>Ocenebra erinacea</i> .....	22
Figura 5	Percentual de cada biocida presente nas ofertas reais dos produtores .....	27
Figura 6	Mapa da rede de coautoria entre países. ....	42
Figura 7	Mapa da rede de citações dos 10 periódicos principais. ....	43
Figura 8	Three Fields plot das Palavras-chaves Plus, Fontes e Palavras-chaves dos autores mais usadas .....	44
Figura 9	Análise de tendência com as Palavras-chaves Plus®.....	45
Figura 10	Mapa baseado na co-ocorrência das 50 Palavras-chaves Plus® mais usadas. ....	47
Figura 11	Mapa de tendência baseado nas 50 Palavras-chaves Plus® mais usadas. ....	48
Figura 12	Mapa temático da evolução das Palavras-chaves Plus®.....	49
Figura 13	Mapa da análise de citação historiográfica.....	50
Figura 14	Mapa Conceitual usando as 50 Palavras-chaves Plus® .....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Artigos sobre TBT ao redor do mundo (1991-2022) .....	23
Tabela 2 – O mercado mundial atual de tintas anti-incrustantes .....	26
Tabela 3 – Softwares para análise bibliométrica .....	33
Tabela 4 – Comparativo entre softwares usados em análises .....	34
Tabela 5 – Informação geral dos dados do WoS.....	39
Tabela 6 – Países com maior produção científica (1991-2022).....	41
Tabela 7 – Revista científicas com maior número de publicações .....	42
Tabela 8 – Top 10 Palavras-chaves Plus® e palavras-chave dos autores.....	43



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFS	<i>Anti-fouling Systems</i>
DCOIT	4,5-dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one
EUA	Estados Unidos da América
IMO	<i>International Maritime Organization</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
OTAN	Organização do Tratado do Atlântico Norte
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Sn	Estanho
SPC	<i>Self-polishing Copolymer</i>
TBT	<i>Tributyltin</i>
WoS	<i>Web of Science</i>
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	13
2.1	<b>Uso De Tintas Anti-Incrustantes A Base De Cobre: Uma Revisão Histórica E Ambiental</b> .....	13
2.2	<b>O uso de revestimentos anti-incrustantes</b> .....	13
2.1.1	Bioincrustação.....	13
2.1.2	Os problemas da bioincrustação na navegação.....	16
2.1.3	Revestimentos anti-incrustantes: a perspectiva histórica.....	18
2.1.4	Tintas Anti-incrustantes De 2º Geração .....	22
2.1.5	Tintas Anti-incrustantes De 3º Geração .....	25
2.2	<b>Bibliometria</b> .....	31
3	<b>PROPOSIÇÃO</b> .....	36
3.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	36
3.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	36
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	37
4.1	<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	37
4.2	<b>Obtenção de dados</b> .....	37
5	<b>RESULTADOS</b> .....	39
5.1	<b>Análise das revistas de publicações científicas</b> .....	42
5.2	<b>Análise das palavras-chaves</b> .....	43
5.3	<b>Análise de citação historiográfica</b> .....	49
5.4	<b>Mapa Temático Conceitual</b> .....	51
6	<b>DISCUSSÃO</b> .....	53

<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A colonização de organismos marinhos em estruturas submersas, naturais ou artificiais, é um processo de sucessão ecológica, geralmente precedido pela formação de biofilmes de microrganismos levando a comunidades de macroorganismos (GITTENS et al., 2013; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Esse tipo de processo, conhecido como bioincrustação, quando bem estabelecido e formado, aumenta a rugosidade do casco de embarcações e a resistência ao atrito, afetando as operações e, conseqüentemente, demandando mais energia para manobrabilidade e navegação (KONSTANTINOOU; ALBANIS, 2004; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Desde o início das navegações a bioincrustação era uma preocupação, assim como as alternativas para mitigá-la.

Em função disso, foram utilizadas misturas anti-incrustantes como o objetivo de evitar a colonização dos cascos por organismos desde a antiguidade (MUKHTAR et al., 2020). Há registros do uso deste tipo de misturas desde 500 a.C. (WHOI, 1952). Fenícios e cartagineses evitavam a incrustação e perfuração de organismos em cascos de madeira com o uso de alcatrão, graxa e possivelmente cobre como revestimento (GARDNER, 1922). Desde então, várias técnicas e misturas foram usadas com este propósito.

Até o ano de 1865, na Inglaterra, foram emitidas mais de 300 patentes de materiais anti-incrustantes e antiperfurantes (YOUNG, 1867) com mais 166 patentes somente na América, até 1922 (GARDNER, 1922). Os tipos de materiais utilizados variaram desde misturas com metais, como prata, cobre e chumbo ao uso de misturas orgânicas como gordura, guano e alcatrão (GARDNER, *Op. Cit.*).

Com o advento dos navios de casco de ferro, foi necessário buscar novas alternativas e tecnologias para prevenir a corrosão e incrustações, porque as misturas e técnicas usadas anteriormente não surtiam efeito nos novos cascos metálicos. No século XIX, novas alternativas de misturas compostas surgiram como o sulfato de cobre, óxido de cobre, mercúrio e arsênio usados como toxinas; naftaleno, benzeno ou terebintina como solventes e; goma, alcatrão e outras resinas para compor a matriz (WHOI, 1952). Esses experimentos levaram ao uso do cobre como biocida nas primeiras tintas anti-incrustantes modernas, produzidas no Reino

Unido no início do século XX. A partir deste momento, dá-se início à utilização das tintas anti-incrustantes contemporâneas.

Apesar das consequências do uso de compostos tóxicos com objetivo de prevenir incrustações, os benefícios da aplicação de revestimentos anti-incrustantes eficazes que usam biocidas como o cobre, têm resultados ambientais indiretos significativos.

O aspecto ambiental atual mais preocupante da navegação é a bioinvasão devido ao caráter cosmopolita das operações. Contudo, o tráfego marítimo ainda tende a aumentar. Um estudo sugere um aumento de até 1200% na navegação e o risco de bioinvasão em até 20 vezes até 2050 (SARDAIN; SARDAIN; LEUNG, 2019). Estudos estimam que até 69% das bioinvasões marinhas ocorrem via incrustação nos cascos de embarcações e somente 30% pela água de lastro (Hewitt, 2010).

Além do risco de bioinvasão, uma embarcação com incrustações no casco tem um aumento da resistência na água, resultando em perda de velocidade ou aumento no consumo de combustível para manter a velocidade, contribuindo para o efeito estufa (FARKAS et al., 2021). Além do dano material causado nas embarcações, a bioincrustação tem um impacto econômico e ambiental nas operações de transporte, seja de caráter cosmopolita ou regional (BERGMAN; ZIEGLER, 2019). Cabe ressaltar que um composto organoestânico (TBT) anti-incrustante teve impacto em escala global desde seu uso no início dos anos 60 (ELLIS; AGAN PATTISINA, 1990).

Contudo, mais do que uma questão econômica, além da Convenção Internacional sobre Controle de Sistemas Anti-incrustantes Danosos em Navios, a IMO também determinou um Plano de Gestão de Eficiência Energética do Navio para diminuir a emissão de gases do efeito estufa (IMO, 2010).

O controle à bioincrustação continua como um dos grandes desafios da área marítima. Os compostos anti-incrustantes tem se modificado para melhor atender as demandas operacionais e econômicas e, atualmente encontra-se ainda na terceira geração (FERNANDEZ et al., 2007). Os biocidas a base de cobre são os mais usados atualmente, contudo, faltam informações sobre o real impacto da toxicidade destes compostos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Uso De Tintas Anti-Incrustantes A Base De Cobre: Uma Revisão Histórica E Ambiental

#### 2.2 O uso de revestimentos anti-incrustantes

##### 2.1.1 Bioincrustação

A bioincrustação marinha é um processo de acúmulo de organismos marinhos em uma superfície, que pode ser tanto natural, quanto artificial. A bioincrustação pode ocorrer em qualquer ambiente onde há presença de água (MANOJ; MAHESH; SRIKANTH, 2018). Mais de 4000 espécies de organismos incrustantes são conhecidas (CAO et al., 2011). As assembleias biológicas formadas incluem espécies microincrustantes com formação de biofilme e adesão de bactérias (CHAMBERS et al., 2006); e macroincrustantes com adesão de organismos maiores de algas, cnidários, crustáceos e moluscos (BRAITHWAITE; MCEVOY, 2004). Quando um organismo incrustante adere a uma superfície biológica/substrato vivo, podem ocorrer diferentes interações:

- Epibiose ou inquilinismo: quando um organismo se prende ao outro sem danos aparentes ao hospedeiro (WAHL, 2008);
- Simbiose ou mutualismo: quando ambos os organismos são beneficiados nessa associação;
- Parasitismo: quando o organismo incrustante causa danos ao hospedeiro (LEUNG; POULIN, 2008).

Em uma superfície artificial, obviamente, não há esses tipos de interações, contudo, a bioincrustação pode causar severos danos às estruturas marinhas (MANOJ; MAHESH; SRIKANTH, 2018). Como consequência das navegações, a dispersão de espécies incrustantes invasoras também se torna um problema.

O processo de bioincrustação acontece por etapas (Figura 1) (MANOJ; MAHESH; SRIKANTH, 2018). Este processo também é influenciado pelas reações bioquímicas e físicas do ambiente. A primeira etapa começa no momento em que um substrato é submerso e, as interações eletrostáticas, movimento browniano e a

interação de Van der Waals agem aderindo moléculas orgânicas (e.g.: polissacarídeos, lipídeos e proteínas) à superfície do substrato, formando uma camada (CAO et al., 2011; JIN et al., 2021; MANOJ; MAHESH; SRIKANTH, 2018; ROJAS, 2019). Essa camada é denominada biofilme (CALLOW & FLETCHER, 1994).

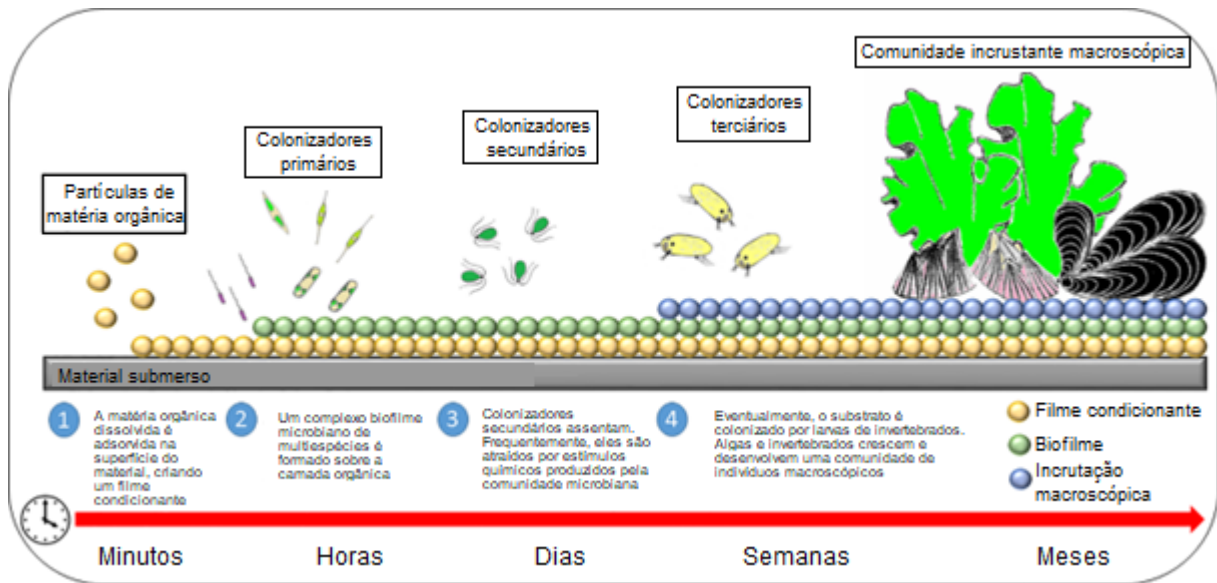
A segunda etapa consiste no assentamento e adesão de bactérias e algas unicelulares formando um microfilme (MANOJ; MAHESH; SRIKANTH, 2018). Esta etapa pode se distinguir em 2 níveis:

- Adsorção reversível, quando a adesão dos organismos é governada principalmente pelas constantes físicas (interação eletroestática, movimento browniano e interação de Van der Waals);
- Adesão irreversível, quando a adesão dos organismos ocorre, principalmente, pelo efeito bioquímico da secreção de substâncias poliméricas extracelulares.

No ambiente marinho, as diatomáceas são as maiores contribuintes dessa secreção polimérica extracelular. Quando o estabelecimento deste microfilme alcança rugosidade suficiente para a adesão de macroespécies (e.g.: primeiros esporos de macroalgas e cracas), dá-se início a terceira etapa do processo de bioincrustação (CAO et al., 2011).

O terceiro estágio é a colonização, transição de organismos micro para macroincrustantes com a adesão de comunidades mais complexas de produtores primários multicelulares, cracas e decompositores. Após 2-3 semanas de colonização, o processo chega na quarta e última etapa que consiste na fixação e desenvolvimento de invertebrados marinhos e macroalgas (Figura 2) (MARTÍN-RODRÍGUEZ et al., 2015).

Figura 1 - Representação esquemático do processo de bioincrustação.



Fonte: MARTÍN-RODRÍGUEZ et al., 2015.

Figura 2 - Exemplo de incrustação em casco de navio



Fonte: O autor, 2022.

Geralmente, a adesão de organismos a superfícies ocorre após a formação do biofilme, contudo, nem sempre essa adesão é exclusivamente após essa



camada. Algumas espécies de briozoários, poliquetas e outras espécies incrustantes podem aderir a superfícies mesmo antes da formação de um biofilme

A diversidade e abundância de espécies incrustantes variam de acordo com o ambiente, sendo maior nas áreas costeiras donde provem mais nutrientes (CAO et al., 2011). Fatores ambientais como salinidade, luminosidade e temperatura afetam diretamente este processo de acordo com a resistência de cada organismo a estes fatores (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Consequentemente o tempo do processo de incrustação também é afetado. Entre todos os fatores que interferem na composição das comunidades, a salinidade é o fator determinante que afeta a distribuição, assentamento e sobrevivência dos organismos (PAAVOLA; OLENIN; LEPPÄKOSKI, 2005).

### 2.1.2 Os problemas da bioincrustação na navegação

As tentativas de controlar a bioincrustação remontam desde o início das grandes civilizações, quando estruturas submersas começaram a ser usadas para desbravar novos territórios. As primeiras embarcações usadas eram de madeira, material propenso não somente à bioincrustação, mas também à infestação de organismos perfurantes como moluscos (p.ex: teredo) e crustáceos (p.ex: limnoria) (JONES, 2009).

Contudo, se por um lado grandes incrustações podem proteger a madeira de organismos perfurantes (WHOI, 1952), por outro elas causam o aumento do atrito, do peso das embarcações e perda de velocidade (CARCHEN; ATLAR, 2020; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Embarcações de madeira também são afetadas pela atividade bacteriana e fúngica que apodrecem a embarcação, já enfraquecida por organismos perfurantes. Proteções anti-perfurantes e anti-incrustantes datam de 200 a.C quando alcatrão, graxas e outras soluções eram usadas para revestir as embarcações (JONES, 2009).

Várias misturas continuaram a ser produzidas, porém, com baixa eficácia (YOUNG, 1867). Entretanto, até a substituição da madeira como matéria principal da embarcação ou como revestimento, os problemas com organismos perfurantes

perduraram sem uma solução efetiva. Até hoje o problema persiste. Pescadores e donos de embarcações de madeira na baía de Ilha Grande reportam que em 2 anos um casco de madeira sem proteção se deteriora em função da ação de organismos perfurantes (LAGE, 2021).

Em embarcações de estrutura metálica, com revestimento de ferro ou outros materiais diferentes da madeira, sofria-se com incrustação e corrosão. As novas embarcações eram mais fortes e resistentes, mas a incrustação ainda continuava um problema. Tanto em navegação comercial ou em guerra, tais impactos são cruciais para o sucesso da operação. A depender do tipo de embarcação, organismos incrustantes podem adentrar nos motores e sistemas de resfriamento afetando ou forçando paradas para operações de limpeza (APOLINARIO; COUTINHO, 2004).

A incrustação externa é o exemplo mais conhecido de interferência, contudo, qualquer sistema interno que utilize água marinha ou fluvial é suscetível ao assentamento de organismos incrustantes. Se a incrustação tem sido um problema para estruturas artificiais móveis, é mais ainda em estruturas artificiais imóveis como plataformas *offshore* e usinas hidrelétricas (BOLTOVSKOY, 2015; PAGE; DUGAN; PILTZ, 2010).

Estruturas em alto mar usam água do mar nos refrigeradores, na dessalinização e, conseqüentemente, os dutos são entupidos por esses organismos. Plataformas demandam limpeza, eventualmente, em suas amarras e dutos de prospecção, pois o peso dos organismos incrustados sob tais estruturas pode comprometer as operações. Em usinas hidrelétricas ou em qualquer indústria com captação d'água ambiente, pode ocorrer entupimento dos encanamentos, bombas e filtros, reduzindo a eficiência no funcionamento e a produção das unidades (FROTA et al., 2014; PESTANA et al., 2010; XU et al., 2015). Em todas essas operações, quando são necessárias limpeza e manutenção devido a incrustação, há paradas para manutenção com alto custo operacional (APOLINARIO; COUTINHO, 2004).

O impacto causado pelas incrustações não é exclusivo das questões econômicas e logísticas, mas também ambiental. Além desses impactos diretos na indústria da navegação, há outros fatores que afetam os ecossistemas, seja nas características das estruturas tróficas, na dinâmica de nutrientes ou nos padrões de

sedimentação. As introduções de espécies exóticas invasoras têm produzido graves consequências em ambientes aquáticos continentais em todo o mundo. Entre os exemplos mais conhecidos estão: a invasão do mexilhão-zebra *Dreissena polymorpha* (HELLIO; YEBRA, 2009; PARKER et al., 1999) e do bivalve *Corbula amurensis* nos Grandes Lagos da América do Norte, que resultou no colapso da pesca comercial e em grandes alterações na teia trófica (SOUSA et al., 2008); a invasão do mexilhão-dourado *Limnoperna fortunei* na bacia do rio da Prata, no sul do Brasil, que suprimiu espécies nativas e causou extensos prejuízos nos sistemas de turbinas de hidrelétricas, abastecimento de água e navegação (BARBOSA et al., 2018).

O coral-sol *Tubastraea spp.*, originário do oceano Pacífico, vem impactando o litoral de alguns estados brasileiros (IGNACIO et al., 2010; PAULA, DE; CREED, 2004). Em águas brasileiras, o organismo tem poucos predadores ou mesmo nenhum (MOREIRA; CREED, 2012; SANTOS; RIBEIRO; CREED, 2013). O organismo tem competido com espécies nativas e dominando as áreas costeiras do Brasil. A mudança de espécies nestas áreas pode levar a perda da biodiversidade nas áreas mais rasas (LUZ; KITAHARA, 2017).

Algumas bioinvasões causam impacto significativo tanto no âmbito socioeconômico quanto no risco à saúde humana. A presença do mexilhão dourado *Limnoperna. fortunei* pode favorecer o crescimento de cianobactérias (CATALDO et al., 2012; GAZULHA et al., 2012), sendo um risco tanto para a fauna quanto para população local (HARKE et al., 2016). Os moluscos mexilhão zebra *Zebra mussel* e *Corbula amurensis* bioinvasores provenientes da Ásia e agora invasores nos Estados Unidos da América (EUA) têm se tornado numericamente dominantes, substituindo organismos bênticos, consumindo o plâncton da coluna d'água e desestabilizando a estrutura trófica do ambiente (CARLTON ET AL, 1990.; MCLSSAC, 1996).

### 2.1.3 Revestimentos anti-incrustantes: a perspectiva histórica

Até o século XVIII o casco das embarcações foi majoritariamente de madeira. Revestimentos em madeira só começaram a ser substituídos por volta de 1758,

quando o custo do revestimento de cobre e madeira estavam parelhos, além da escassez de madeira (WHOI, 1952).

Por volta de 1865, as embarcações começaram a ser produzidas em ferro. A substituição do material das embarcações, expôs ainda mais a necessidade de novos métodos para proteção (JONES, 2009). Revestimentos a base de cobre não podiam ser usados porque a ação eletrolítica corroía o casco. Até a substituição da madeira, os problemas com organismos perfurantes perduraram. Após a substituição, os problemas persistiam, porém, agora só com os incrustantes e a corrosão.

Até o século XIX, o desenvolvimento de proteções anti-incrustantes foi estritamente empírico, sem experimentos metodológicos que focassem nas fórmulas. Apesar de várias patentes e métodos usados na proteção dos cascos de navios, havia uma lacuna no conhecimento sobre corrosão e incrustação marinha. Muitas patentes consistiam em misturas orgânicas com gordura, guano, alcatrão e ligas metálicas e componentes metálicos como cobre, zinco, bronze, estanho, chumbo e níquel (GARDNER, 1922).

Não se prestava atenção aos princípios ativos dos componentes, modo de aplicação ou reação entre material do casco e mistura. Por exemplo, a falta de conhecimento sobre corrosão galvânica, um processo eletroquímico no qual um metal menos nobre é corroído em detrimento de um outro mais nobre, resultou em maiores corrosões nos cascos. Sim, porque alguns metais usados nos revestimentos eram mais nobres, na escala galvânica, do que o material do casco (YOUNG, 1867).

Em 1860, James McInness usou de uma mistura de resina e compostos metálicos de cobre. A mistura resultou em uma tinta que ficava plástica quando aquecida, com sulfato de cobre como componente tóxico. Outros pesquisadores como James Tarr e Augustus Wonson adicionaram outros compostos para o melhoramento da fórmula. Entretanto, tais tintas ainda eram caras, de baixa duração e necessitavam de instrumentos especiais para aplicação a quente. Essa condição levou a criação de tintas aplicadas a frio usando solventes, de fácil aplicação e maior durabilidade que tintas a quente (WHOI, 1952).

Em 1906, os primeiros trabalhos envolvendo tintas foram realizados pela marinha norte americana. O método baseava-se na tentativa e erro. Os testes

consistiam em avaliar estruturas submersas mediante uso de diferentes tintas disponíveis na época. Em 1908, a resina sintética foi patenteada como composto de tintas anti-incrustantes. Em 1939, pesquisadores do Scripps Oceanographic Institution, na Califórnia EUA, começaram a pesquisar quais componentes seriam essenciais na formulação das tintas anti-incrustantes (WHOI, 1952).

Ainda na década de 1930, outros países como Japão, Rússia, Inglaterra e Alemanha também começaram a conduzir estudos a fim de obter mais informações sobre organismos incrustantes, como a taxa de crescimento, estações do ano favoráveis ao crescimento, tipos de embarcações propensas a incrustações e a toxicidade de ingredientes usados nas fórmulas. Destes estudos, notou-se então que o biofilme formado na primeira etapa do processo tinha função fundamental no estabelecimento da incrustação (WHOI, 1952).

Em 1945, foi conduzido um experimento a fim de avaliar o desenvolvimento do biofilme em superfícies com cobre. A conclusão foi que as propriedades anti-incrustantes de uma tinta dependiam da taxa de lixiviação dos materiais tóxicos usados na solução (KETCHUM et al., 1945). Com esta informação, o próximo objetivo seria criar fórmulas que liberassem o componente tóxico da superfície da tinta de maneira controlada.

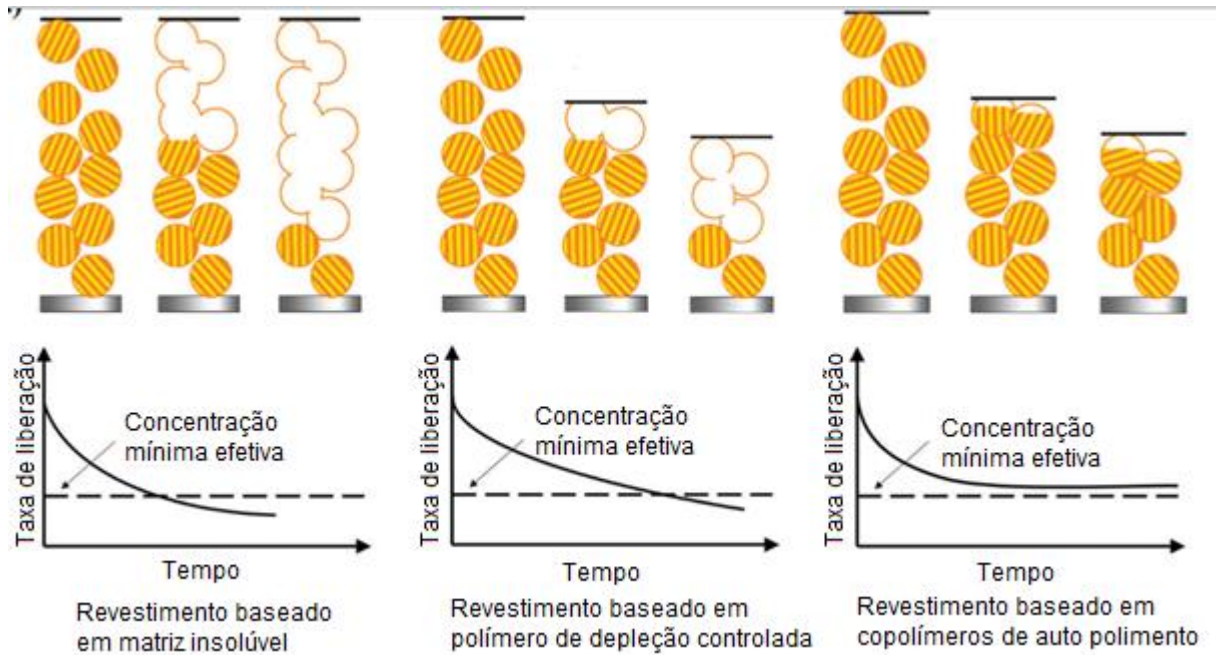
A principal preocupação moderna com os danos causados pela bioincrustação em embarcações ocorreu após a constatação de extensa degradação nos equipamentos e estruturas militares durante a Segunda Guerra Mundial. Na década de 1950, foram criados grupos de pesquisa com o objetivo de examinar a deterioração de materiais nos ambientes marinhos. Esses grupos eram compostos pelos países da Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN) (JONES, 2009).

As tintas podem ser classificadas de acordo com sua solubilidade e consequente liberação de biocidas (Figura 3). As convencionais de livre associação se dividem em matriz solúvel e insolúvel. As tintas de matriz solúvel são mais frágeis e o biocida é continuamente liberado conforme o aglutinante dissolve-se na água (HELLIO; YEBRA, 2009; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

A durabilidade deste tipo de revestimento raramente excedia 18 meses, porque a ação anti-incrustante cessava devido ao decaimento das taxas de lixiviação. As matrizes insolúveis são mais resistentes, baseadas em polímeros de

borracha clorada e resinas vinílicas. Este último tipo de tinta demanda um carregamento maior de biocida para eficácia anti-incrustante, pois a taxa de liberação do biocida é menor. Estas características elevaram a duração do revestimento para 18-30 meses (LEWIS, 1998).

Figura 3: Esquema dos sistemas anti-incrustantes de acordo com a solubilidade.



Fonte: XIE et al., 2019.

Do ponto de vista técnico, no que diz respeito à evolução da tecnologia empregada nas tintas anti-incrustantes, as antigas tintas à base de cobre podem ser chamadas de primeira geração (FERNANDEZ & PINHEIRO, 2007). Embora relativamente eficientes, essas tintas tinham uma pequena duração nos cascos, chegando a apenas 1 ano, aproximadamente, entre a limpeza do casco e as trocas de pintura, dependendo das condições ambientais (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

#### 2.1.4 Tintas Anti-incrustantes De 2º Geração

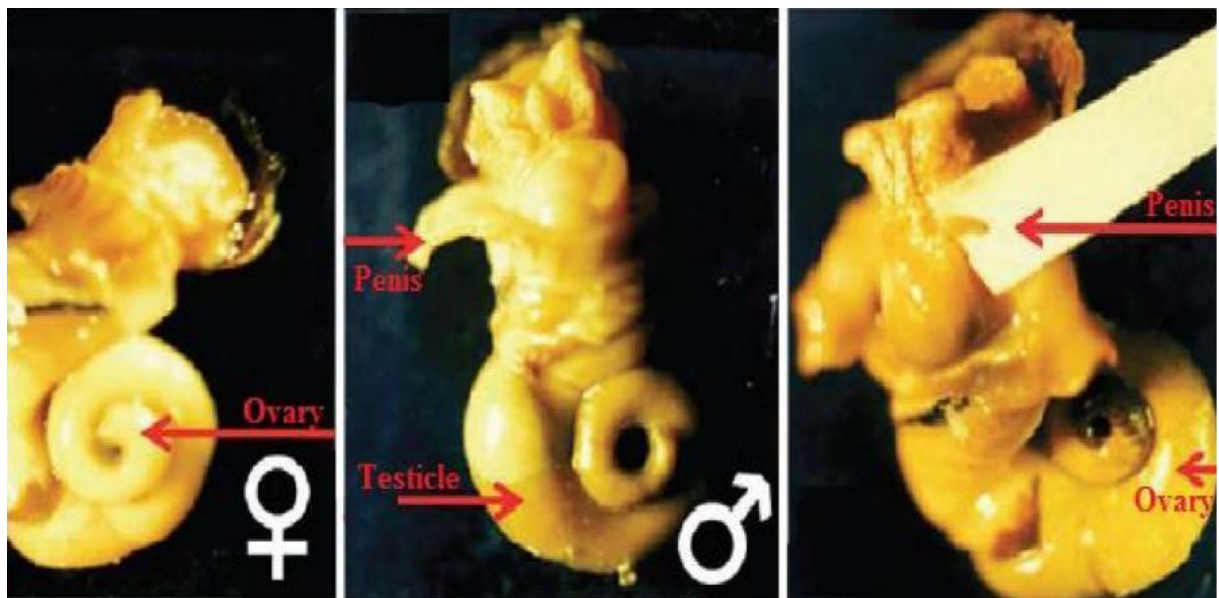
No início da década de 1960 um composto de estanho (Sn) usado como fungicida, inseticida e bactericida, o tributilestano, muitas vezes abreviado como TBT, começa a ser usado como agente anti-incrustante. Este composto substituiu

quase completamente o cobre no final dos anos 60 e início dos anos 70, com exceção das tintas anti-incrustantes mais baratas e menos duráveis.

Este tipo de tinta anti-incrustante à base de estanho é classificada como tintas de segunda geração (FERNANDEZ et al., 2007). Este composto organoestânico apresentou uma eficiência muito maior em evitar organismos incrustantes do que as formulações anteriores (HUGGETT et al., 1992).

Apesar dessa grande eficiência como biocida anti-incrustante, o TBT é um composto altamente tóxico e teve impacto significativo na biota marinha, especificamente em moluscos. A partir da década de 1970, verificou-se na baía de Arcachon, França, anormalidades no crescimento e baixa reprodução em ostras *Crassostea gigas*, associadas ao uso de TBT (ALZIEU, 2000; ALZIEU, et al., 1986). Ainda na década de 70, foi encontrado próximo dos portos da costa oeste dos Estados Unidos e no Reino Unido um fenômeno conhecido como imposex (Figura 4) nos gastrópodes *Nassarius obsoletus* e *Nucella lapillus*, respectivamente, também associado à presença de TBT (BLABER, 1970; SMITH, 1971).

Figura 4: Desenvolvimento de pênis em gastrópodes fêmeas da espécie *Ocenebra erinacea*.



Fonte: AMARA et al., 2018.

O fenômeno imposex ocorre pela desregulação do sistema endócrino em fêmeas de gastrópodes marinhos expostos a compostos organoestânicos (BRYAN; GIBBS; BURT, 1986). Algumas características masculinas são desenvolvidas nas fêmeas como formação de pênis, vaso deferente e bloqueio do oviduto em diversas espécies, causando esterilidade das fêmeas e levando à extinção de populações

locais das espécies afetadas (BRYAN; GIBBS; BURT, 1986; WELLS; MONIQUE, 2020). Este problema logo foi apontado como uma questão global por ELLIS; PATTISINA, em 1990.

Desde que as propriedades anti-incrustantes do TBT foram descobertas, a aplicação dessa tecnologia foi difundida mundialmente (OLIVEIRA; ROJAS; FERNANDEZ, 2020; TITLEY-O'NEAL; MUNKITTRICK; MACDONALD, 2011). No entanto, pesquisas com avaliação dos impactos desses compostos foram sendo realizadas em todos os continentes. A tabela 1 apresenta o total de artigos sobre TBT por região. Esse levantamento foi realizado a partir de uma busca nas plataformas *Scopus* e *Web of Science (WoS)*. Em ambas as plataformas, as palavras chaves usadas na busca foram “*antifouling AND TBT*”.

Tabela 1: Artigos sobre TBT ao redor do mundo (1991-2022).

Região	Scopus	WoS
Europa	93	34
Ásia	37	12
América do Norte	26	2
América Latina	11	6
Oceania	10	3
África	5	0

Ainda nos anos 1970, uma tecnologia denominada *Self-Polishing Copolymer (SPC)* associada ao tributilestanho (TBT-SPC) elevou a durabilidade das tintas anti-incrustantes, pois liberava de forma mais controlada os biocidas presentes, geralmente TBT (LEWIS, 1998). Esta tecnologia permite que o biocida seja liberado lentamente conforme o desgaste gradual da superfície da tinta. A principal diferença entre as tintas convencionais de livre associação e as de SPC é devido a ligação química do biocida a um sistema de resina de copolímero (HOWELL; EVANS, 2019).

Este novo biocida foi até 5 vezes mais eficiente nas propriedades anti-incrustantes, mas essa eficiência foi acompanhada por impactos em várias espécies marinhas não-alvo (MATTHIESSEN; GIBBS, 1998). Esses impactos generalizados levaram ao banimento dos compostos organoestânicos pela Organização Marítima Internacional (IMO) em setembro de 2008.

Em comparação com as tintas de primeira geração, as tintas de copolímero de segunda geração à base de compostos organoestânicos estenderam o período



entre as trocas de pintura do casco para cinco anos (FERNANDEZ & PINHEIRO, 2007), e isso marcou o padrão de resistência no mercado para todas as novas formulações, por coincidir com o período máximo entre inspeções pelas sociedades classificadoras.

Depois de muitos estudos sobre os impactos do TBT, constatou-se a necessidade de novas tecnologias. No final dos anos 80 e início dos anos 90, esse biocida foi gradualmente substituído como agente anti-incrustante em tintas marinhas (AMARA et al., 2018). Essas novas descobertas levaram a uma nova ascensão do cobre como principal agente anti-incrustante utilizado agora potencializado por novos compostos complementares, os chamados biocidas de reforço (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). As tintas isentas de organoestanho de terceira geração atingiram o nível de durabilidade das tintas com organoestanho, alguns fabricantes de sistemas indicando uma vida útil de 72 meses nos cascos (ROJAS, 2019).

À medida que as alternativas técnicas progrediram ao longo dos anos, muitas alternativas foram desenvolvidas e muitos biocidas foram introduzidos no mercado, e novos compostos estão sendo testados e disponibilizados comercialmente hoje. No entanto, o cobre na forma de óxido cuproso, óxido cúprico ou metálico, principalmente, continuou sendo utilizado como biocida anti-incrustante, porém, isso não significa ser o mais eficaz (VALKIRS et al., 2003). Essas mudanças nas tecnologias, brevemente mostradas acima, foram derivadas principalmente de dois aspectos: a durabilidade da pintura nos cascos dos navios e os custos ambientais para obter uma maior proteção anti-incrustante.

#### 2.1.5 Tintas Anti-incrustantes De 3º Geração

As questões ambientais levantadas pelas tintas anti-incrustantes à base de estanho levaram ao uso de uma terceira geração de tintas anti-incrustantes (FERNANDEZ et al., 2007), livres de compostos organoestânicos (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004) mas não de biocidas, na maior parte dos casos. A ação anti-incrustante dessas tintas é baseada em biocidas previamente homologados pela IMO (IMO, 2005).

Em muitos casos, produtos agrícolas como Atrazina, Diuron ou Zineb foram adaptados à matriz de copolímeros das tintas para atuar como potenciadores (*boosters*, em inglês) da toxicidade do cobre, produzindo tintas que apresentavam uma mistura de substâncias ativas (FERNANDEZ; PINHEIRO, 2007). Conforme apontado por esses autores, a avaliação do risco ecotoxicológico para esse tipo de produto é muito mais difícil de ser feita, devido ao “efeito coquetel”. O fato de cada componente da mistura poder ser indicado como menos tóxico que o TBT não garante que os efeitos de suas misturas sejam assim.

Atualmente, os biocidas mais comumente utilizados como agentes anti-incrustantes incluem mais de 20 substâncias, entre elas: Irgarol 1051, Diuron, Sea-nine 211 (DCOIT), Clorotalonil, Diclofluanida, Thiram, Busan (TCMTB), TCMS piridina, trifenilborano piridina, cobre piritionato, piritionato de zinco, Ziram, Maneb, óxido de cobre, óxido cuproso, cobre metálico, tiocianato de cobre, naftenato de cobre, tralopiril, terbutrina, medetomidina, capsaicina, nonivamida e wollastonita (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; ROJAS, 2019).

A disponibilidade atual de formulações anti-incrustantes no mercado global foi avaliada por ROJAS (2019). Esse autor fez uma pesquisa global com fabricantes de tintas, utilizando as fichas de segurança fornecidas pela indústria e, em alguns casos, contato direto por e-mail para esclarecer algumas dúvidas, e forneceu uma boa base para a avaliação das substâncias utilizadas nessas tintas e para o entendimento das questões ecotoxicológicas derivadas da aplicação de tintas anti-incrustantes em cascos de navios e embarcações.

O estudo de Rojas (2019) encontrou 41 principais fabricantes de tintas e um total de 413 tipos diferentes de tintas anti-incrustantes. De acordo com o estudo, o biocida mais utilizado foi o óxido cuproso, presente em 51,08% do total das formulações de tintas. Os próximos biocidas mais utilizados são o óxido de cobre (óxido cúprico) em 19,37% do total das formulações, 16,94% com zinco piritona, 12,1% com cobre piritona, 11,13% tiocianato de cobre, 8,23% cobre metálico e outros componentes menos importantes incluíam tralopiril, Sea-Nine 211, Irgarol 1501, diclofluanida, tiram, diuron e medetomidina. Os diferentes produtos do mercado mundial de tintas anti-incrustantes são mostrados na tabela 2, abaixo. Deve-se ter em mente que esta não é a participação de mercado, mas apenas a

soma de diferentes tipos de produtos, por produtor, e a proporção correspondente no mercado.

A maioria dessas formulações de tintas usam combinações de biocidas, enquanto apenas 4% delas não usavam nenhum biocida. Essas últimas são provavelmente tintas antiaderentes, feitas para evitar a fixação de incrustações através do uso de revestimentos não reativos como compostos de silicone ou teflon (SCHIFF; DIEHL; VALKIRS, 2004).

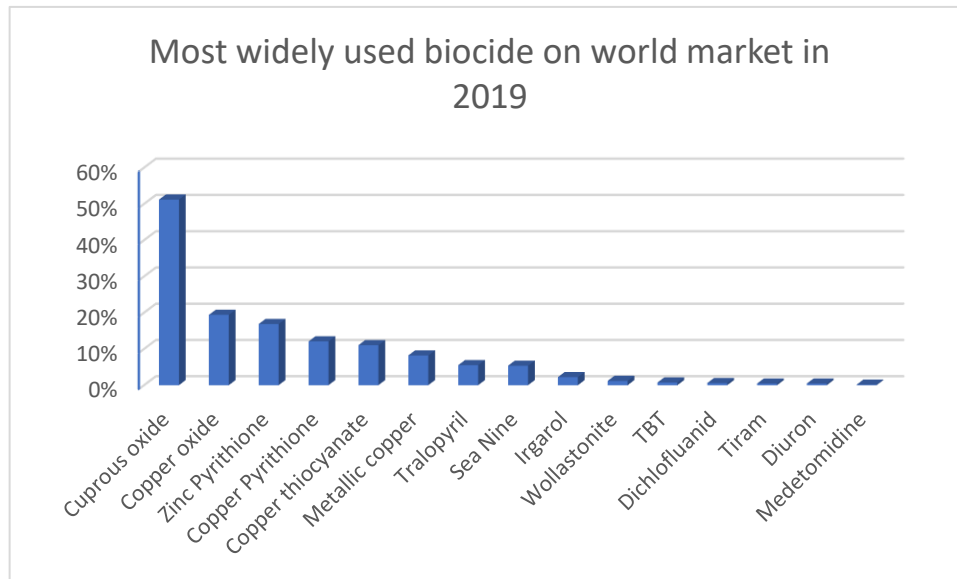
Tabela 2: O mercado mundial atual de tintas anti-incrustantes.

Paint Label	%	Paint Label	%	Paint Label	%
Internacional	18,16%	Marlin	2,18%	Plastimo	0,73%
Hempel	9,69%	Weg	2,18%	Precision	0,73%
Pettit	7,75%	Total Boat	1,94%	US Marine Products	0,73%
Jotun	7,26%	West Marine	1,94%	Flexdel	0,48%
Nautix	5,08%	Lechler	1,69%	Marine Coatings	0,48%
Sea Hawk	4,60%	Woosley	1,69%	Super Marine	0,48%
Boero	3,63%	E Paint	1,45%	Tectin	0,48%
Sea Jet	3,15%	Teamac	1,21%	Alchem Química	0,24%
Blue Water	2,91%	Aquaguard	0,97%	Carioca Tintas	0,24%
Chugoku	2,66%	Flag	0,97%	Coppercoat	0,24%
Nippon Marine	2,66%	Renner	0,97%	Maza	0,24%
Philacoatings	2,42%	Shering Williams	0,97%	Rust Oleum	0,24%
Soromap	2,42%	Altex	0,73%	Silpar TK Line	0,24%
Transocean Coatings	2,42%	Nautical	0,73%		

Fonte: Rojas, 2019.

A mistura atual de biocidas em formulações de tintas é mostrada na Figura 5, abaixo. Essas informações foram derivadas dos sites dos produtores e suas fichas de segurança.

Figura 5: Percentual de cada biocida presente nas ofertas reais dos produtores



Fonte: (Rojas, 2019).

Essas observações deixaram claro que a maioria das formulações atuais usam cobre como anti-incrustante. Mas o cobre não é efetivo o suficiente contra incrustações quando usado sozinho, de fato essa foi a razão que levou a sua substituição pelo TBT. Por isso, é usado simultaneamente com outras substâncias, em misturas, ou utilizando diferentes espécies de cobre, ou alguns componentes tóxicos, os chamados “*biocidas de reforço*”. Apenas 26% das formulações atuais utilizam um único composto, das quais cerca de 83,16% utilizam apenas cobre. Em relação aos biocidas isolados, os mais utilizados são o óxido cuproso (68,22%), tiocianato de cobre (13,08%) e zinco piritiona (10,28%), num total conjunto de 8 biocidas (ROJAS, 2019).

As combinações podem ser feitas de dois (33% do total de formulações), três (10%), quatro (3%) ou até cinco (1%) biocidas na mesma formulação. Destes, 51,5% incluíam diferentes formas de cobre que são cobre piritiona, óxido de cobre, óxido cuproso e cobre metálico. Em um total de 14 misturas binárias, apenas 2 não possuem cobre na composição. As misturas ternárias, quaternárias e quinárias todas apresentavam cobre em suas fórmulas. Das 33 misturas de biocidas levantadas no estudo, 17 ou cerca de metade apresentaram diferentes espécies de cobre nas formulações.(ROJAS, 2019).

Ressalta-se que não foi possível apurar um total de 23% das formulações de tintas devido a falta de resposta dos fabricantes e, portanto, este relatório só pode

ser considerado uma avaliação preliminar do cenário atual do mercado (ROJAS, 2019).

A maioria das tintas anti-incrustantes contém cobre como principal componente e a quantidade presente nestas tintas pode variar de 20% a 76% (BROOKS; WALDOCK, 2009). Diferentes compostos de cobre são usados em tintas e revestimentos como pigmentos e biocidas.

Cobre piritiona (CuPT) é uma metalo-piritiona, utilizada como bactericida e fungicida na agricultura e globalmente usado como biocida em tintas anti-incrustantes (ALMOND; TROMBETTA, 2017b; CHEN et al., 2022; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Por ser facilmente fotolisado e, por isso, rapidamente degradado em compostos menos tóxicos, este composto era comercializado como ambientalmente neutro (TURLEY, P. A.; FENN; RITTER, 2000). Contudo, em ambientes com luz limitada, o composto pode persistir e aumentar sua meia vida (MARALDO, 2004; MARALDO; DAHLLÖF, 2004).

O uso deste composto produz riscos ao ecossistema marinho. Estudos comprovam a toxicidade do CuPT em *Artemia salina*, uma espécie amplamente usada em testes ecotoxicológicos e extremamente resistente (LAVTIZAR et al., 2018). Um estudo avaliou o impacto em espécies não alvo de algas (*Skeletonema costatum*, *Teraselmis tetrathele*, *Chaetoceros calcitrans*, and *Dunaliella tertiolecta*), peixe (*Pagrus major*) e crustáceo (*Tigriopus japonicus*) constando toxicidade (ONDUKA et al., 2010). Também constatou-se mudança de expressão genética em camarões da espécie *Litopenaeus vannamei*, com aumento significativo de apoptose celular (CHEN et al., 2022). Além de toxicidade em baixas concentrações em peixes do gênero *Oryzias* (MOHAMAT-YUSUFF et al., 2018). E deformidade na coluna em peixes da espécie *Fundulus heteroclitus* durante fase larval (MOCHIDA et al., 2009).

O uso de CuPT tem aumentado tanto no uso recreativo quanto em embarcações de grande porte, com sistemas de *Self-Polishing Copolimer* sendo oferecidos para águas doces e marinhas (ALMOND; TROMBETTA, 2017b). Apesar da degradação do CuPT ocorrer rapidamente através da fotólise, não há degradação por atividade microbiana. Portanto, áreas com maior turbidez e conseqüentemente uma menor penetração de luz na coluna d'água o composto sedimenta e permanece na camada superficial de sedimentos. (ALMOND; TROMBETTA, 2017b; HOLMES;

TURNER, 2009). A substância CuPtfoi encontrada acumulada em sedimentos da costa do Vietnã, Japão (HARINO et al., 2006; 2007) e Reino Unido (MACKIE; BERG, VAN DEN; READMAN, 2004;SINGH; TURNER, 2009).

O tiocianato de cobre (CuSCN) é usado como biocida e pigmento em tintas anti-incrustantes. Sabe-se que CuSCN é menos oxidável em comparação ao Cu<sub>2</sub>O (Óxido de cobre), ou seja, disponibilizando formas iônicas Cu e Cu<sup>2+</sup> em menor quantidade. Entretanto, em testes de laboratório, CuSCN foi mais letal do que Cu<sub>2</sub>O em náuplio e larvas de cirripédia da espécie *Balanus amphitrite*, apesar da toxicidade ser atribuída ao íon cuproso e não ao ânion tiocianato (VETERE et al., 1997). Em outro estudo conduzido por Chasse (2020), o efeito foi inverso, cracas de *B. amphitrite* assentaram mais em superfícies contendo CuSCN em comparação com as superfícies contendo Cu<sub>2</sub>O. Existe pouca literatura sobre este composto como biocida em anti-incrustantes, o que nos impede de avaliar riscos e impactos causados no ambiente. Tal situação demonstra a importância de maiores estudos sobre esta espécie de cobre.

O ácido naftênico é uma mistura natural de ácidos carboxílicos recuperados de querosene, combustível de aviação e frações de diesel durante o refino de petróleo. O naftenato de cobre (CuN) é a mistura deste ácido naftênico com compostos de cobre (Brient, 1995). Por ser considerado de baixa toxicidade para mamíferos, naftenato de cobre tem ganho mercado na indústria da madeira para o tratamento preventivo contra fungos, apodrecimento e perfuração por moluscos e crustáceos (BRIENT; MANNING; FREEMAN, 2020;HU et al., 2020).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) realizou estudos para avaliar a toxicidade ácido naftênico, devido ao seu uso na indústria da madeira. Em um teste de 96 horas de duração, o naftenato de cobre foi considerado moderadamente tóxico para as espécies perca-sol-de-gueiras-azuis (*Lepomis macrochirus*) e truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) e altamente tóxico para pulga d'água (*Daphnia magna*) (USEPA,2007). Inclusive, seu uso tem sido estudado para contenção do protozoário *Ichthyophthirius multifiliis* na aquicultura. O uso deste composto em baixas doses seria suficiente para conter patógenos sem afetar o saúde dos peixes (HU et al., 2020)

Contudo, durante o levantamento bibliográfico deste trabalho, não foram encontrados estudos específicos sobre o impacto do ácido naftênico usado em tintas anti-incrustantes.

Podemos considerar o cobre e seus compostos um problema global, a partir do momento em que podemos avaliar o seu risco. Há dados que comprovam o risco para determinadas espécies. Além da toxicidade em si, ânions de cobre podem sofrer transquelação, aumentando sua vida e toxicidade. Compostos como CuPT podem acumular no sedimento e impactar a comunidade bêntica (GRUNNET; DAHLLOF, 2005).

Apesar da necessidade de mais estudos para poder inferir sobre o real impacto, as evidências nos permitem afirmar a presença global dos compostos a base de cobre, citados anteriormente, nas áreas costeiras e o potencial risco atingindo espécies não alvo e efeitos de sinergia (ALMOND; TROMBETTA, 2017a; CHASSE; SCARDINO; SWAIN, 2020; CHEN et al., 2022; DUPRAZ et al., 2018; GRUNNET; DAHLLOF, 2005; LAVTIZAR et al., 2018; MARALDO; DAHLLÖF, 2004; MOCHIDA et al., 2009; MOHAMAT-YUSUFF et al., 2018; ONDUKA et al., 2010; VETERE et al., 1997; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004; DUPRAZ et al., 2018).

A tendência do mercado de anti-incrustantes nocivos deveria diminuir conforme o aumento da tecnologia, substituindo as tintas de metais pesados por alternativas ecologicamente corretas (YAN et al., 2018). Contudo, devido a introdução anual de novos biocidas no mercado de tintas anti-incrustantes, o que se constata é a modificação do uso dos biocidas e não a diminuição. Diferentes estratégias foram estudadas e obtiveram bons resultados. Algumas alternativas se concentram em ações externas, ou seja, remover e limpar a incrustação. Novas estratégias estão sendo pesquisadas para evitar a bioincrustação com base em estruturas e revestimentos (CALLOW; CALLOW, 2011; GITTENS et al., 2013; JIN et al., 2021; MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010). Outras estratégias apostam no desenvolvimento de biolubrificantes e diferentes superfícies para aplicação de tintas (BASU et al., 2020; HOWELL; EVANS, 2019; NI et al., 2020; ZHAO et al., 2020). E outras, ainda, apostam em uma melhor fixação dos biocidas e na diminuição da lixiviação de compostos para o meio ambiente (SILVA et al., 2019).

Muitos estudos também buscam a estratégia bioinspirada, que consiste em imitar as formas e funções da natureza (JIN et al., 2021; RALSTON; SWAIN, 2009). Estas superfícies bioinspiradas são conhecidas também como Superfícies Dinâmicas Anti-incrustantes (SDA) à base de polímeros degradáveis (JIN et al., 2021; XIE et al., 2019).

No entanto, a melhor alternativa em termos de eficiência e custo até hoje tem sido o uso de biocidas e combinações de biocidas. De acordo com uma pesquisa recente sobre tintas anti-incrustantes navais, apenas 4% dos produtos desse comércio eram alternativas livres de biocidas (ROJAS, 2019).

## **2. 2 Bibliometria**

A bibliometria caracteriza-se, hoje, como o conjunto de métodos e análises estatísticas, quantitativas e de visualização de dados para avaliar a produção literária científica de uma determinada área do conhecimento (VANTI, 2002). Segundo Pritchard (1969), a bibliometria visa identificar as tendências e crescimento do conhecimento a partir do estudo da dispersão e obsolescência de certos assuntos científicos; medir impacto dos estudos publicados e as informações disseminadas no meio acadêmico; e quantificar a cobertura das revistas científicas e identificar autores e instituições mais produtivos.

Os princípios deste conceito remontam ao início do século XIX, com a evolução dos fundamentos, técnicos e métodos de aplicação. A priori, seu uso foi baseado em revisão de literatura para uso em bibliotecas. Seu principal desenvolvimento ocorreu no final da década de 1960, quando Pritchard cunhou o termo “bibliometria”, que mais tarde foi definido como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos a mídias, sejam livros ou outros documentos (BUENO, 2021).

Inicialmente focada na mensuração de livros, a bibliometria passou gradualmente para o estudo de outras formas de produção bibliográfica, como artigos de revistas e outros tipos de documentos, e depois também para o estudo da produtividade de autores e do estudo de citações (ARAÚJO, 2006).



A bibliometria tem sido utilizada em vários domínios do conhecimento como metodologia de obtenção de indicadores para avaliar a produção científica. Em geral, o princípio da bibliometria consiste em analisar as atividades científicas e tecnológicas através de um levantamento quantitativo das publicações, sendo o principal objetivo o desenvolvimento de indicadores mais confiáveis (RAVELLI et al., 2009).

A bibliometria possui três leis clássicas, que são: Lei de Lotka, Lei de Bradford e Lei de Zipf.

A lei de Lotka, ou Lei do inverso do quadrado, corresponde à produtividade científica de autores e pode ser determinada pela descoberta de que um número menor de pesquisadores, supostamente de maior influência em uma determinada área do conhecimento, possui grande parte da produção científica, e muitos pesquisadores, supostamente de menor prestígio, produzem pouco. Assim, em termos de produção, um grande número de cientistas que publicam pouco equivale a um pequeno número de cientistas mais produtivos (ALVARADO, 2009).

A Lei de Bradford, ou Lei da Dispersão, ocorre em revistas e o seu objetivo é descobrir quantos artigos científicos sobre um tópico foram publicados em revistas sobre outros tópicos. É possível avaliar a importância das revistas num determinado campo, com revistas de maior qualidade ou mais relevantes gerando mais artigos sobre um determinado tópico (GUEDES; BORSCHIVER, 2005)

A lei do Zipf (regra do menor esforço) corresponde à frequência das palavras para descrever a ordem e a relação das palavras num determinado texto. Zipf descobriu que existe uma relação entre o número de palavras individuais e a sua frequência de utilização, e que existe um padrão na sua seleção e utilização, com algumas palavras a serem utilizadas frequentemente em detrimento de outras. Assim, foi estabelecido o "princípio do menor esforço" e o assunto do documento é expresso com mais frequência nas palavras (ARAÚJO, 2006).

As diferentes abordagens baseiam-se nas três leis da bibliometria clássica, que são utilizadas individualmente ou em combinação para realizar análises complexas e extrair informações de produções científicas. Há outras leis e princípios bibliométricos além das clássicas, não tão usuais e que são descritas por Guedes e Borschiver (2005).

Segundo Silva (2011) salienta-se que é muito importante considerar o contexto histórico e social em que os resultados bibliométricos são criados e analisados, juntamente com outros métodos e fontes teóricas.

Os métodos bibliométricos têm sido atualizados ao longo do tempo e à medida que a tecnologia tem evoluído, várias ferramentas computacionais têm sido criadas para apoiar a análise bibliométrica. O desenvolvimento de software especializado pode ser considerado uma importante direção e força motriz na análise bibliométrica.

Atualmente existem softwares livres e particulares. Alguns exemplos são o Biblioshiny- desenvolvido para a linguagem R, o VOSViewer- que adota o método VOS (*Visualization of Similarities*) para definir os nós e ligações de sua rede, ou o CiteSpace, que se fundamenta na análise de redes que possibilitam a exploração da paisagem intelectual de uma área científica, entre outros.

Diversos trabalhos têm utilizado de ferramentas tecnológicas para o estudo da bibliometria. Em um estudo comparativo entre softwares para análises bibliométricas, foram selecionados 14 ferramentas (Tabela 3) com o intuito de verificar as suas funcionalidades e limitações (MOREIRA, P. S. da C.; GUIMARÃES; TSUNODA, 2020).

Tabela 3: Softwares para análise bibliométrica

Softwares
Bibliometrix/Biblioshiny
VOSViewer
Publish or Perish
CiteSpace
Metaknowledge
Bibexcel
Network Workbench Tool
Science of Science (Sci <sup>2</sup> ) Tool
InCites
SciMAT
IN-SPIRE™
VantagePoint
SciVal
SCImago

Fonte: Moreira (2020).

O Bibliometrix destacou-se como a ferramenta com o maior conjunto de análise, atendendo a todos os critérios de comparação estipulados pelos autores (Tabela 4). A facilidade na busca de dados tem levado a um aumento na produção de trabalhos com abordagens bibliométricas. Em especial, trabalhos que utilizam o bibliometrix, uma ferramenta de uso gratuito para uso em linguagem de programação estatística R.

Tabela 4:Comparativo entre softwares usados em análises bibliométricas.

			Biblioshiny	VOSviewer	Publish or Perish	CiteSpace
<b>Análises básicas</b>	Autores	Autores mais relevantes	X	X	X	X
		Produção ao longo dos anos	X			X
		Lei de Lotka	X			
		Índices de impacto (H-Index, G-Index, M-Index)	X		X	
		Total de citações	X	X	X	X
		Afiliações mais relevantes	X	X		X
		País do autor	X			
		Países mais citados	X	X		
		Produção científica por país	X	X		X
	Fontes	Fontes mais relevantes	X	X		X
		Fontes mais citadas	X	X		
		Lei de Bradford	X			
		Índices de impacto (H-Index, G-Index, M-Index)	X			
		Total de citações	X	X		
		Source Dynamics	X			
	Documentos	Documentos mais citados	X	X	X	
		Referências mais citadas	X	X		X
		Palavras mais citadas	X	X		

		<i>Keyword Plus</i>	X	X		X
		<i>Word Dynamics</i>	X			
		<i>WordCloud</i>	X	X		X
		<i>TreeMap</i>	X			
<b>Visualização</b>	Coautoria	Autores	X	X		
		Organizações	X	X		X
		Países	X	X		X
	Coocorrência	Todas as palavras-chave	X	X		X
		Palavras-chave do autor	X	X		X
		<i>Keyword Plus</i> (WoS)	X	X		X
	Citação	Documentos	X	X		X
		Fontes	X	X		X
		Autores	X	X		X
		Organizações	X	X		
		Países	X	X		
	Pares bibliográficos	Documentos	X	X		
		Fontes	X	X		
		Autores	X	X		
		Organizações	X	X		
		Países	X	X		
	Cocitação	Referências citadas	X	X		X
		Fontes citadas	X	X		X
Autores citados		X	X		X	

Fonte: Moreira, 2020.

A ferramenta bibliometrix, dentre muitas, tem sido a mais completa em relação ao número de análises possíveis. Outros softwares limitam-se a poucas análises de modo que bibliometrix se consagra como a melhor ferramenta bibliométrica abrangendo em suas análises as 3 leis clássicas de Bradford, Lotka e Zipf.

### **3 PROPOSIÇÃO**

#### **3.1 Objetivo Geral:**

- Analisar a produção científica ao longo dos anos e a situação da aplicação mundial dos anti-incrustantes navais a base de cobre com base numa perspectiva histórica da evolução das tecnologias até o momento atual.

#### **3. 2 Objetivos Específicos:**

- Fazer um levantamento bibliográfico sobre a situação do uso de anti-incrustantes navais a base de cobre.

- Analisar as tendências de pesquisa através do uso de palavras chaves de forma a definir os campos de pesquisa emergentes, analisando as citações historiográficas desde 1990 e montando o mapa temático conceitual para o momento atual;

## 4 METODOLOGIA

Esta seção será subdividida em duas partes: na primeira, apresenta-se a fundamentação teórica que consistiu de uma revisão histórica e o processo metodológico no cenário atual; na segunda, apresentam-se os procedimentos aplicados na bibliometria.

### 4.1 Revisão Bibliográfica

Neste estudo, optou-se por fazer uma revisão histórica a partir da identificação de livros e artigos eleitos como produções indispensáveis à articulação que propomos do tema. Este trabalho, portanto, não consiste em uma revisão sistemática das produções voltadas ao tema do cobre como anti-incrustante, pois parte de um recorte em que são escolhidos os trabalhos mais citados sobre o tema. A imensa maioria dos trabalhos é focada em monitoramentos ambientais e bioensaios, e esses trabalhos serão abordados em outros estudos nossos.

A busca por tais trabalhos foi realizada em plataformas de periódicos como *Web of Science*, *Scopus* e *Springer*, bem como pelas referências encontradas em artigos. Não foi estabelecido um recorte temporal para as buscas dos trabalhos, porém, a publicação mais antiga sobre o tema foi de Young em 1867.

Ao final, trazemos o que julgamos ser uma contribuição desta dissertação para o campo da ecotoxicologia, por meio da apresentação de um panorama sobre os usos e desenvolvimentos em torno do cobre como elemento anti-incrustante e atuação no mercado de tintas anti-incrustante.

### 4.2 Obtenção dos dados

A análise bibliométrica deste trabalho foi conduzida usando o ferramenta “bibliometrix” do programa Rstudio (RStudio Team 2010) (ver. 4.2.1) (Aria & Cuccurullo, 2017). Este ferramenta é uma ferramenta de código aberto desenvolvida em R para *Science Mapping* e análises quantitativas em bibliometria. Os gráficos e

figuras foram gerados tanto pelo programa R e Excel, quanto do aplicativo “Biblioshiny” (the shiny app for bibliometrix - <https://bibliometrix.org/Biblioshiny.html>). Este aplicativo é uma interface gráfica em rede que facilita a produção de gráficos e figuras.

Escolhemos como fonte de busca a base de artigos *Clarivate Analytics Web of Science (WoS)*. A escolha da base *WoS* foi devido a ser a única base de periódicos com o índice *KeyWords Plus®* (Palavras-chave Plus). As Palavras-chave Plus, são geradas por um algoritmo único da *Clarivate Analytics*, as quais consistem em palavras ou frases que aparecem frequentemente nos títulos das referências de um artigo referências e não necessariamente no título do artigo ou como Palavras-chave dos autores (GARFIELD; SHER, 1993).

As Palavras-chave *Plus®* são similares as palavras-chave dos autores, no entanto, fornecem uma base mais consistente e contextual de avaliação sobre um campo de pesquisa. As palavras-chave dos autores representam mais o conteúdo de um artigo em específico, enquanto as Palavras-chave *Plus®* descrevem mais amplamente o campo de pesquisa onde ele está inserido. Sendo assim, o uso das Palavras-chave *Plus®* foi o mais adequado para alcançar o objetivo deste trabalho.

A busca pelos metadados na plataforma *WoS* foi estendida a todos os campos pesquisáveis. As palavras-chaves usadas foram: *copper AND toxicity AND (antifouling OR biocide)*.

## 5 RESULTADOS

Os trabalhos mais citados e relevantes para o levantamento histórico foram “*Marine Fouling And Its Prevention*” realizado pelo Instituto Oceanográfico *Woods Hole*, em 1952, em nome do Instituto Naval dos Estados Unidos. “*Modern research on antifouling paints*” de Gardner (1922), em nome da Associação de Fabricantes de Tintas dos Estados Unidos. E, “*The fouling and corrosion of iron ships; their causes and means of prevention, with the mode of application to the existing ironclads*” de Young (1867).

Estes trabalhos foram fundamentais para o levantamento histórico, visto que possuem informações anteriores aos anos 1900, dificilmente encontradas nas plataformas de periódicos usuais. Diferentemente de uma análise sistemática, esta revisão não apresenta análises estatísticas por metanálise e outros métodos de análises quantitativos, o que pode enviesar a análise. Contudo, seguindo esta abordagem metodológica foi possível mapear evidências disponíveis, identificar e analisar lacunas do conhecimento e resumir os resultados.

Na obtenção de dados para a análise bibliométrica, a busca encontrou um total de 365 publicações (Tabela 5) desde 1991 até 2022 (atualizados até 1 de junho de 2022).

Após uma varredura da lista das referências obtidas pelo WoS, 55 artigos foram excluídos da lista e 2 réplicas de artigos.. Devido ao uso marinho e terrestre de biocidas, encontrou-se na lista de artigos, trabalhos relacionados ao uso em terra, não se adequando ao tema proposto, os quais foram retirados da lista. Totalizando 57 exclusões.

Tabela 5 Informação geral dos dados do WoS.

<b>DESCRIÇÃO</b>	
<b>INFORMAÇÕES PRINCIPAIS</b>	
Intervalo de tempo	1991:2022
Fontes	122
Documentos	308
Taxa de crescimento anual	5,95
Média de citação por documento	32,15
<b>CONTEÚDO DOS DOCUMENTOS</b>	
Palavras-chave Plus® (ID)	1092
Palavras-chave do autor (DE)	981

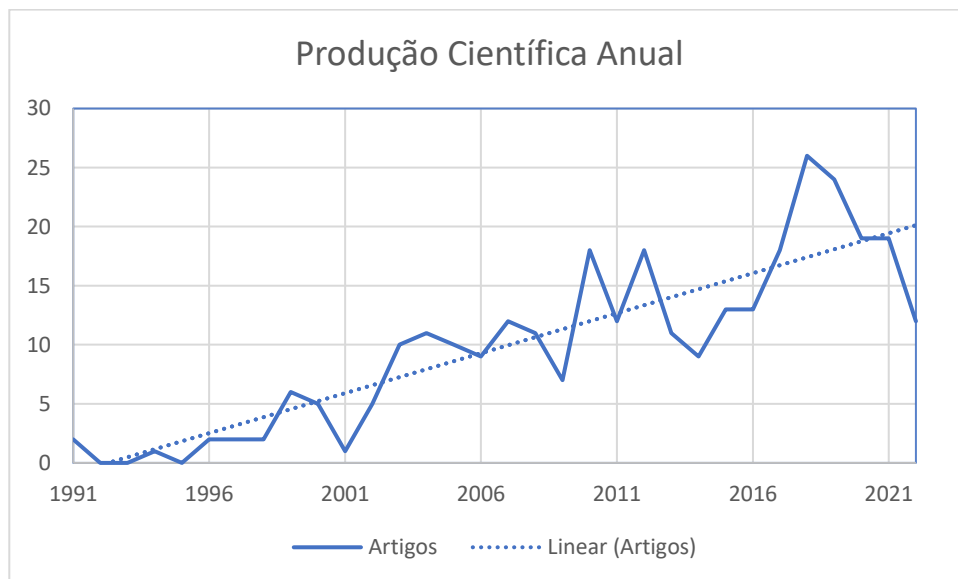


## COLABORAÇÃO ENTRE AUTORES

Co-Autores por documento	4,48
Co-autorias internacionais	21,43
Fonte: O autor, 2022.	

Dentro do período de 1991 a 2022, podemos identificar uma tendência de crescimento anual referente à produção científica (Gráfico 1). O ano com maior número de publicações foi em 2018 (n = 26), enquanto em alguns dos primeiros anos do período considerado, nenhum artigo foi publicado na área. Apesar da tendência de crescimento de 5,95 % ao ano, o aumento da produção não ocorreu de forma contínua, com aumentos e decréscimos no total de publicações em cada ano. A partir de 2018, inicia uma tendência de queda na produção, intensificando-se em 2021. Esta queda na produção em parte pode estar ligada a pandemia por COVID em 2020.

Gráfico 1: Evolução do número de publicações através dos anos (1991-2022).



Fonte: O autor, 2022.

Do total de 308 publicações, 242 (79%) foram realizadas por instituições locais de cada país e 66 publicações (21%) foram realizadas em coautoria com instituições estrangeiras. Na tabela 6 podemos observar os 20 países que mais produziram e colaboraram entre si. Estudos Unidos, China e Japão representam 13 %, 10 % e 9% do número das publicações, respectivamente.

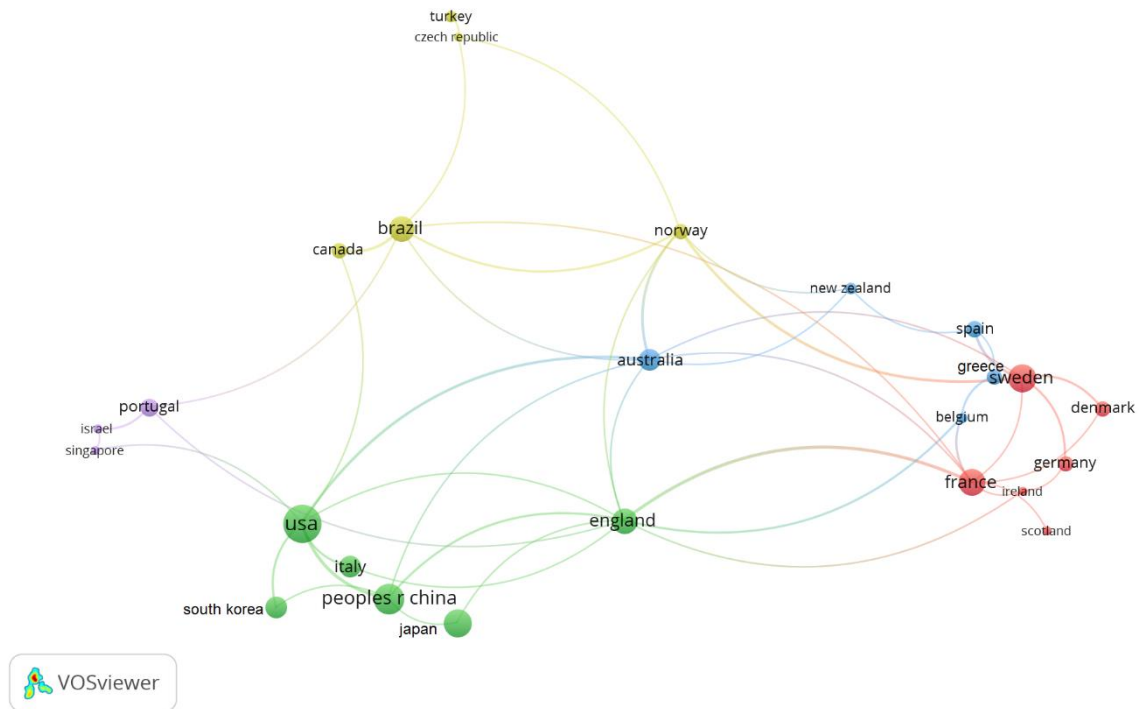
Tabela 6: Países com maior produção científica (1991-2022).

País	Nº de artigos	SCP	MCP
EUA	41	34	7
CHINA	30	27	3
JAPÃO	27	25	2
SUÉCIA	21	15	6
BRASIL	19	15	4
FRANÇA	18	14	4
REINO UNIDO	18	13	5
ITÁLIA	16	12	4
KOREA	16	16	0
AUSTRALIA	12	8	4
GRÉCIA	9	6	3
PORTUGAL	9	7	2
ESPANHA	8	5	3
DINAMARCA	7	6	1
ALEMANHA	6	5	1
ÍNDIA	6	6	0
CANADA	5	4	1
TURQUIA	5	4	1
NORUEGA	4	1	3
ARGENTINA	3	3	0

Legenda: SCP - Publicações de País Único (Single Country Publications); MCP - Publicação de Múltiplos Países (Multiple Country Publications).

A Figura 6 mostra a rede de colaboração entre países. O mapa de rede colaborativa feito pelo software VOSViewer criou uma rede de 25 países, com diferentes cores e agrupamentos representando a rede de colaboração. O tamanho do nó indica a frequência de publicação de cada país e, a distância entre eles indica a relação e ligação. Quanto maior a proximidade entre nós, maior a relação entre esses países. Um país representado por um nó pequeno, mas com muitas ligações, indica, ser um colaborador essencial. Cada agrupamento de países gerado pela análise é representado por uma cor. Os Estados Unidos (EUA) apresentaram maior rede colaborativa, seguidos da Suécia e Reino Unido. Além disso, verifica-se que as redes de cooperação desenvolvidas entre países geralmente surgem entre vários países vizinhos. Com exceção dos Estados Unidos e Brasil com maioria das colaborações com países de outros continentes. Brasil foi o único representante da América Latina.

Figura 6 - Mapa da rede de coautoria entre países.



Fonte: O autor, 2022.

### 5.1 Análise das revistas de publicações científicas

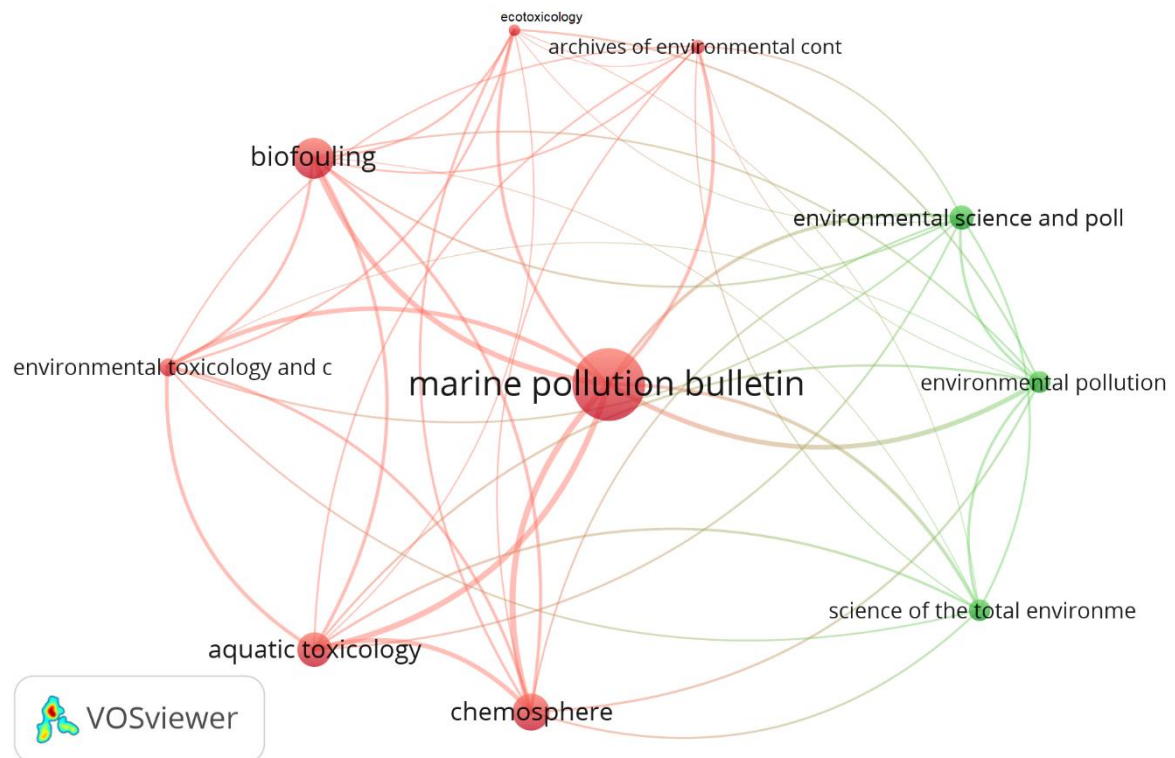
Um total de 122 revista de publicação científicas foram encontradas na pesquisa. Na tabela 7, podemos observar as revistas de publicação científica que mais publicaram artigos sobre o tema proposto entre 1991 e 2022 e o total de citações:

Tabela 7: Revistas científicas com maior número de publicações.

Revista de publicação científicas	Publicações	Citações
Marine Pollution Bulletin	35	1220
Biofouling	20	571
Chemosphere	18	398
Aquatic Toxicology	17	497
Environmental Science And Pollution Research	12	72
Environmental Pollution	11	352
Science Of The Total Environment	11	371
Environmental Toxicology And Chemistry	9	442
Archives Of Environmental Contamination And Toxicology	7	192
Ecotoxicology	6	94

Através do mapa da rede de citações (Figura 8) podemos ver as revistas de publicação científica que maior número de publicações sobre o tema. Estas foram agrupadas em duas categorias baseados nos números de citações de cada uma.

Figura 7: Mapa da rede de citações dos 10 periódicos principais.



Fonte: O autor, 2022.

## 5. 2 Análise das palavras-chaves

A análise de co-ocorrência de palavras-chave é um dos métodos mais eficazes para descobrir tendências e fluxos de pesquisa emergentes. Na Tabela 7 uma comparação entre as palavras-chaves Plus® e as palavras-chaves dos autores. As palavras-chaves Plus® apresentaram menor redundância em comparação com as palavras-chaves dos autores.

Tabela 8: Top 10 Palavras-chaves Plus® e palavras-chave dos autores.

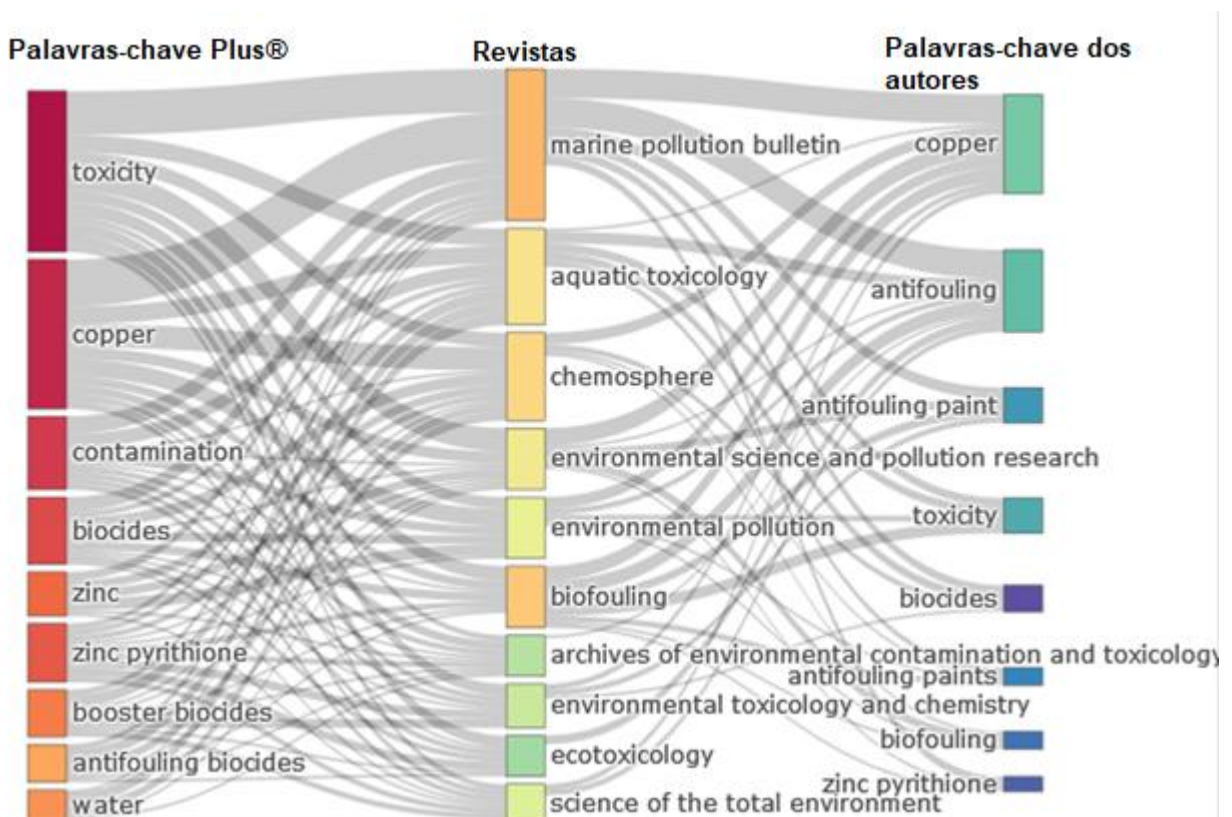
Palavras-chaves Plus®	N°	Author KeyWords	N°
toxicity	135	copper	65

copper	108	antifouling	46
contamination	38	toxicity	28
biocides	37	antifouling paint	25
zinc pyrithione	34	antifouling paints	24
zinc	33	biofouling	19
biocidas de reforço	28	zinc pyrithione	19
water	23	biocides	18
antifouling biocides	22	zinc	16
release	21	pyrithione	14

Fonte: O autor, 2022.

Na Figura 9 também podemos observar a relação das palavras chaves com as revista de publicação científicas mais usadas. Diferente das Palavras-chaves Plus®, nem todas as palavras-chaves dos autores estão relacionadas com os periódicos mais publicados.

Figura 8: Three Fields plot das Palavras-chaves Plus®, Revista de publicação científicas e Palavras-chaves dos autores mais usadas.



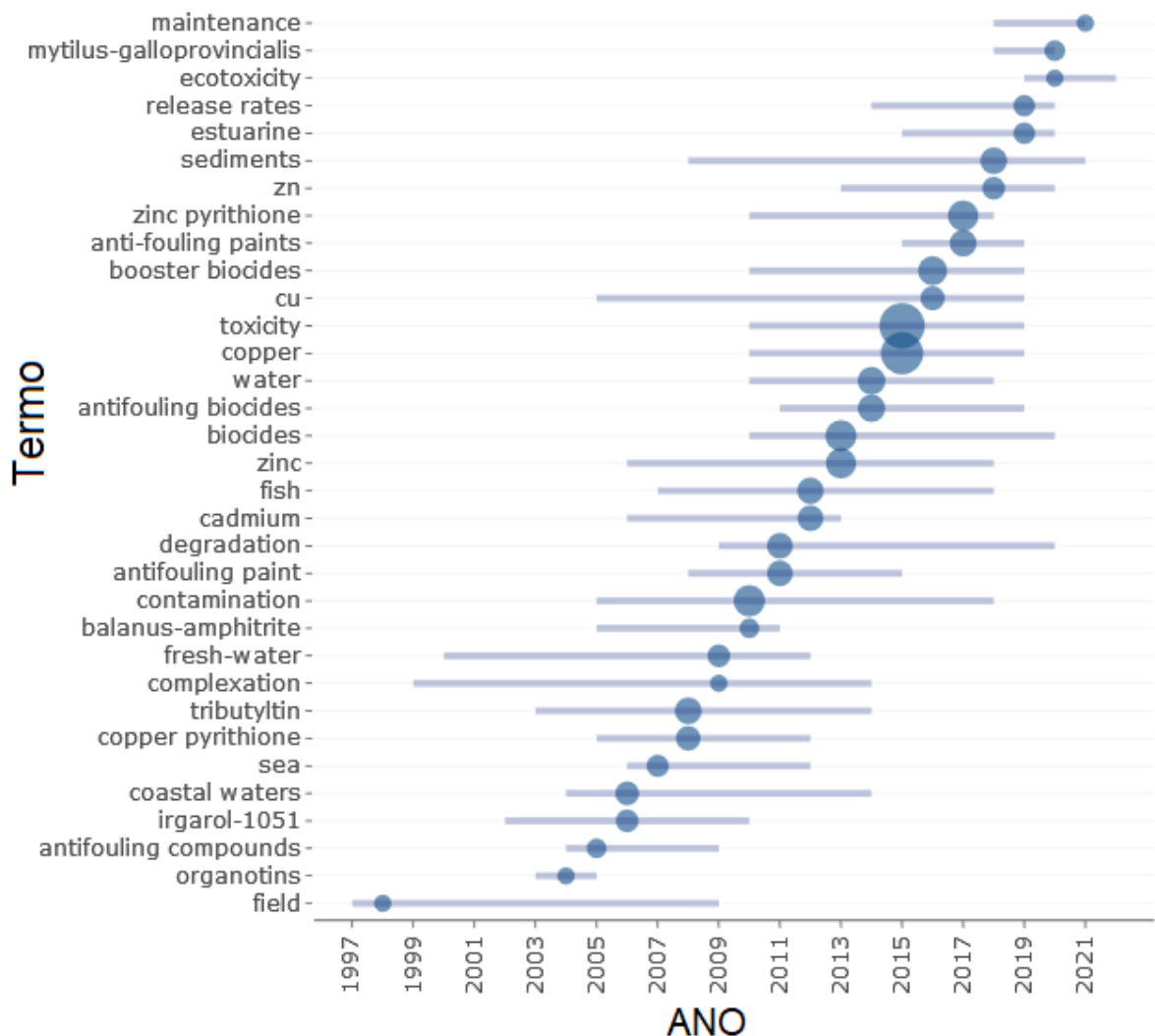
Legenda: O tamanho dos blocos representa a frequência do item e as linhas representam a ligação entre elas.

Fonte: O autor, 2022.

Na análise de tendência (Figura 10) com as Palavras-chaves Plus®, a última palavra a ser apresentada como tendência foi “manutenção” (*maintenance*). Esta

palavra está ligada a publicações relacionadas a limpeza e remoção de anti-incrustantes dos cascos das embarcações. Esta área de estudo está diretamente relacionada com a palavra tendência de 2019, “*release*” (taxa de liberação (de biocidas)). Isso demonstra um foco de estudos voltado para a poluição por embarcações, devido ao uso de biocidas, em áreas costeiras. Também podemos observar biocidas como Irgarol 1051 e TBT, que deixaram de ser o foco das pesquisas, apesar da densidade e relevância que tiveram na década de 2000.

Figura 9: Análise de tendência com as Palavras-chaves Plus®.



Fonte: O autor, 2022

A Figura 11 foi elaborada a partir das 50 Palavras-chaves Plus® mais recorrentes. O tamanho dos agrupamentos no mapa bibliométrico foi determinado

por fatores como a frequência de ocorrência, relação entre as palavras, com cada cor representando um agrupamento. Como resultado, foram obtidos 4 agrupamentos que definem as principais tendências de pesquisa do tema cobre.

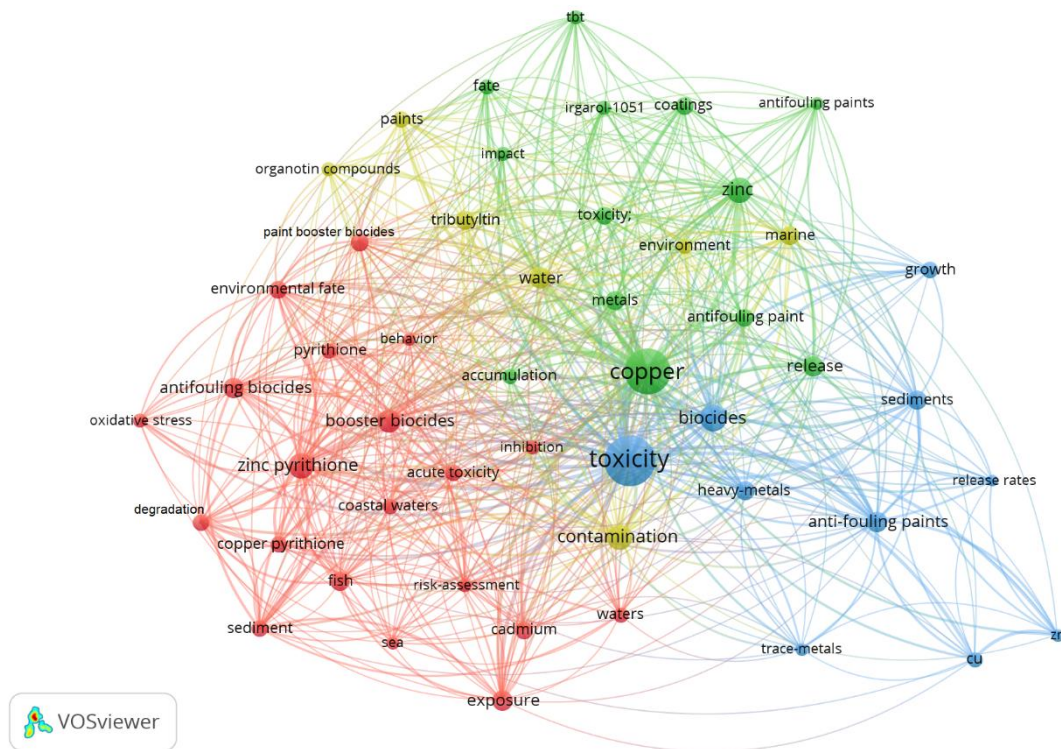
O grupo 1, de cor vermelha inclui 20 termos no total. Os termos com mais força nesse grupo são *zinc pyrithione*, *biocidas de reforço* e *antifouling biocides*. Essa linha de pesquisa é focada no zinco piritiona como biocida, fortemente ligado ao uso de cobre piritiona em conjunto devido ao processo de transquelação de ZnPT em CuPT.

O grupo 2, de cor verde inclui 13 termos no total. Os termos com mais força nesse grupo foram: *copper* e *zinc*. A relação entre os termos desse grupo não difere tanto do grupo 1, contudo, no grupo o foco das linhas de pesquisa é o cobre como principal biocida.

O grupo 3, de cor azul inclui 10 termos. Os termos com mais força nesse grupo foram: *toxicity* e *biocides*. As palavras incluídas neste grupo mostram uma linha de pesquisa semelhante aos últimos anos da análise de tendência (Figura 15). Com estudos com foco nas taxas de liberação de biocidas usados em revestimentos e análise na matriz sedimentar.

O grupo 4, de cor amarela inclui 7 termos. Os termos com mais força nesse grupo foram: *contamination*, *water* e *tributyltin*. Essa linha de pesquisa é focada, na avaliação do TBT, como poluente ou parâmetro de poluição por anti-incrustante. Importante notar que o TBT ainda é tema de pesquisa devido ao legado deste biocida no meio ambiente. O fato de as palavras deste grupo estarem dispersas é devido a importância que elas desenvolvem num contexto geral, sendo em alguns trabalhos usadas periféricamente, mas de suma importância para o desenvolvimento dos temas de pesquisa.

Figura 10: Mapa baseado na co-ocorrência das 50 Palavras-chaves Plus® mais usadas.



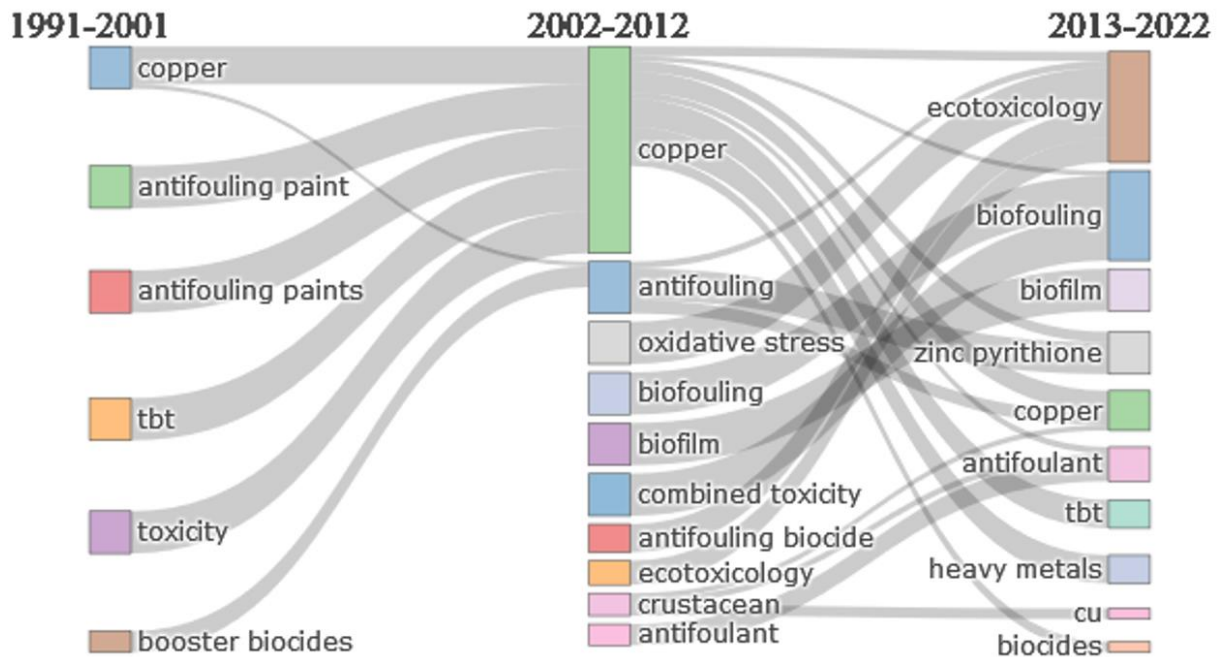
Fonte: O autor, 2022.

Na figura 12, podemos ver que das 50 Palavras-chaves Plus® mais usadas, as tendências foram: *Anti-fouling paints*, *release rates* e *coatings*. Vale notar que a tendência da pesquisa (Figura 10) também focou na linha de pesquisa sobre liberação de biocidas dos revestimentos das embarcações (AMARA et al., 2018; EARLEY et al., 2014; MOLINO et al., 2019; PARKS et al., 2010; SOROLDONI et al., 2017).





Figura 12: Mapa temático da evolução das Palavras-chaves Plus®.



Fonte: O autor, 2022.

### 5. 3. Análise de citação historiográfica

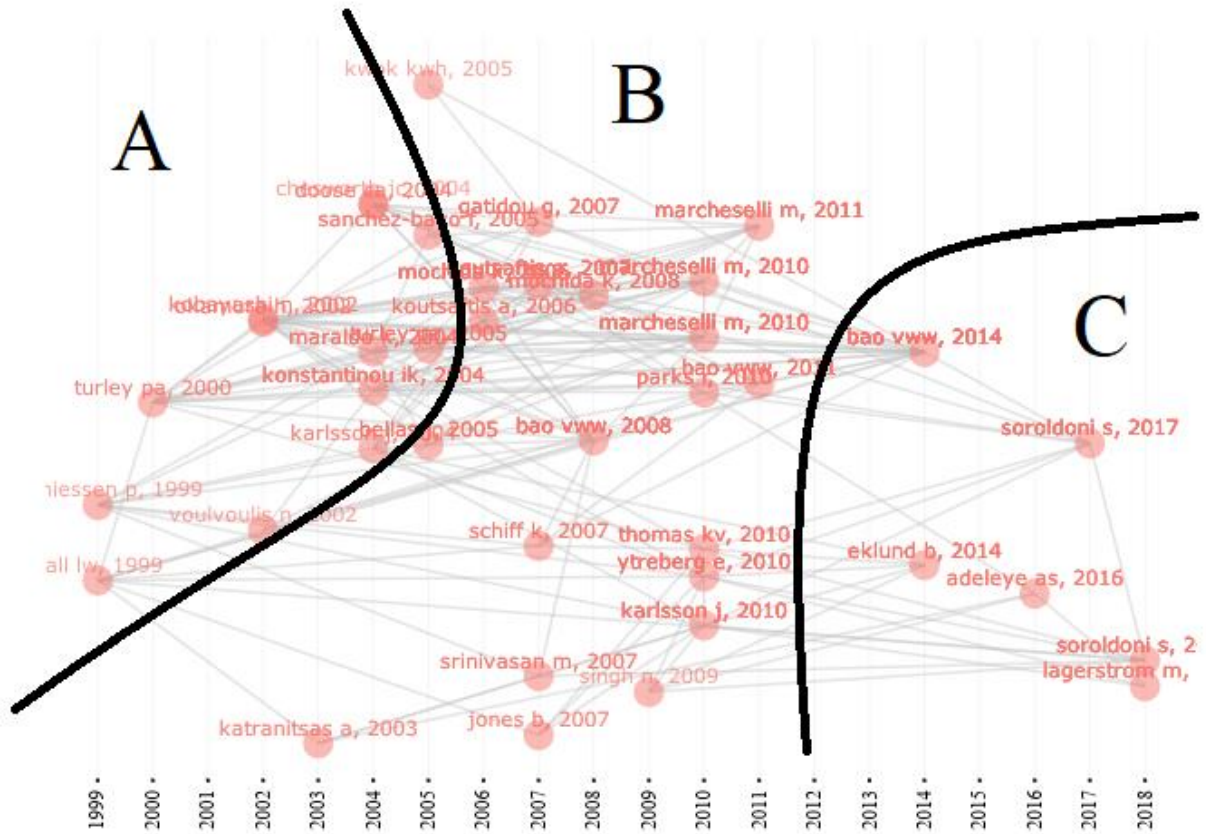
De acordo com a Figura 14, é possível entender a evolução da literatura e o foco das pesquisas. Com o intuito de melhor analisar a citação historiográfica, as citações foram divididas, manualmente pelo autor, de acordo com o conteúdo de cada artigo presente na figura 17. Foi possível separar a citação historiográfica em uma evolução de temas em 3 partes (A, B e C).

A parte A está relacionada a estudos com foco em avaliação de risco ambiental dos biocidas, principalmente o cobre, em ambientes marinhos. Estes estudos incluem: tempo de degradação do cobre e zinco piritiona em ambiente marinho; avaliações de risco e; efeito e ocorrência de *biocidas de reforço*. Os artigos mais citados em nossa lista de referência incluem-se nesta área. É possível dizer que esta área serviu de base para as publicações seguintes.

A parte B é uma área de transição entre os temas, mais voltado à ecotoxicologia. As áreas de pesquisa incluem: efeitos sinérgicos, ecotoxicidade, efeitos enzimáticos e genotoxicidade.

A parte C da citação historiográfica tem como foco principal a taxa de liberação de biocidas de tintas anti-incrustantes.

Figura 13: Mapa da análise de citação historiográfica.



Fonte: O autor, 2022.

Por meio da análise de citações historiográficas, constatamos que as pesquisas sobre tema se desenvolvem por etapas. Pesquisadores tem focado em encontrar as revistas de publicação científica primárias de contaminação. Importante ressaltar que é um processo dinâmico de longo prazo e a partir de perspectivas ecológicas, sociais, econômicas e políticas. Mais importante, o núcleo da pesquisa neste campo mudou de um campo mais amplo como avaliação de risco ambiental para um tema mais específico, como a taxa de liberação dos biocidas por embarcações em ambiente marinho. Esta não é apenas uma mudança na linha de pesquisa, mas também representa o desenvolvimento positivo para tomadas de decisão na regulação de compostos anti-incrustantes. Pode-se prever que pesquisas futuras sobre o tema continuarão a especificar cada vez mais as áreas.

#### 5. 4. Mapa Temático Conceitual

No Mapa Temático Conceitual (Figura 15) podemos identificar 3 temas. A centralidade foi usada para medir a grau de interação entre os temas. Temas com maior centralidade estão mais intimamente relacionados com outros temas e desempenham um papel mais importante no desenvolvimento e evolução deste campo. Densidade foi usada para medir o grau de interação dentro dos temas. Tópicos com valores de densidade mais altos têm relações internas mais fortes e são mais desenvolvidos.

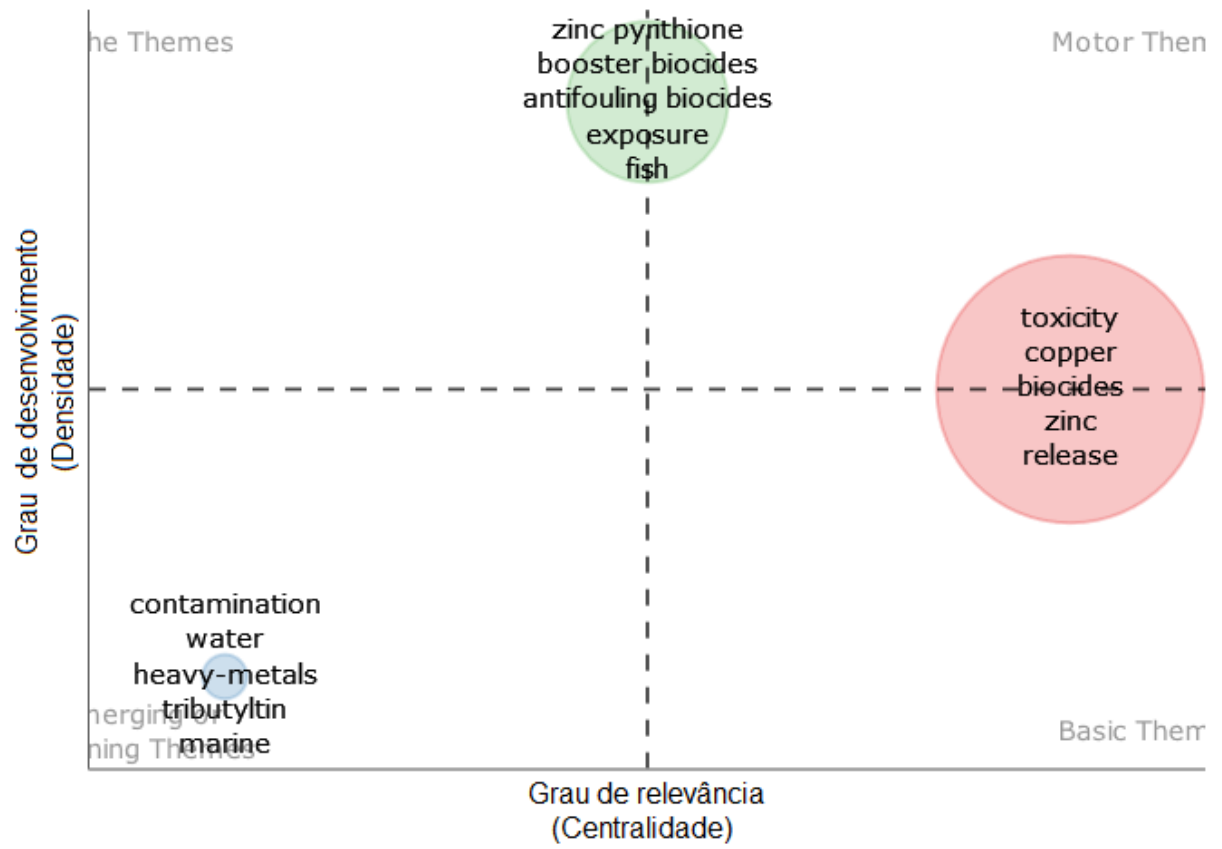
Os temas do quadrante superior direito são bem desenvolvidos e importantes para a estruturação do campo de pesquisa. São conhecidos como tema motriz, visto que apresentam alta centralidade e alta densidade. As palavras “toxicity”, “copper”, “biocides”, “zinc” e “water”, estão nos quadrantes de alta centralidade e média densidade. Esses temas têm um papel fundamental na definição da estrutura deste campo e têm o mais alto grau de relevância.

Temas no quadrante inferior direito seriam temas importantes para um campo de pesquisa, mas não são muito desenvolvidos. Portanto, este quadrante agrupa temas transversais, gerais e básicos. Os temas relacionados com as palavras “toxicity”, “copper”, “biocides”, “zinc” e “release” aparecem dividindo este quadrante, que é o tema geral neste campo e o foco geral de pesquisa. A partir da análise de citações historiográficas, podemos ver também que “toxicity”, “copper” e “biocides” foram a base da pesquisa inicial para chegar no momento atual, focando nas taxas de liberação de biocidas por embarcações.

Os temas do quadrante inferior esquerdo têm baixa densidade e baixa centralidade, principalmente representando temas emergentes ou desaparecidos. “Contamination”, “water”, “heavy-metals”, “tributyltin”, e “marine” aparecem neste quadrante. Esses temas se concentram mais na parte A e B da citação historiográfica. São tópicos de pesquisa emergentes e requerem mais desenvolvimento, de acordo com a leitura desta análise.

Por fim, temos as palavras “zinc pyrethione”, “biocidas de reforço”, “antifouling biocides”, “exposure” e “fish” dividindo quadrantes. Este tema não atua como foco da pesquisa, mas tem papel fundamental e indispensável no desenvolvimento dos trabalhos, devido à sua alta densidade.

Figura 14 – Mapa Conceitual usando as 50 Palavras-chaves Plus®



Fonte: O autor, 2022.

## 6 DISCUSSÃO

As empresas estão investigando se novos materiais podem ser usados para repelir a invasão de pequenos organismos incrustantes. Os últimos anos viram um ressurgimento do interesse na ciência fundamental por trás dos processos envolvidos na bioincrustação e no design de novos revestimentos e outras tecnologias sem revestimento.

Os trabalhos de Young (1867), de Gardner (1922) e, do Instituto Oceanográfico *Woods Hole* (1952) abordam em maior detalhe o uso de anti-incrustantes arcaicos. É evidente que os métodos de prevenção de incrustações nunca foram tratadas como detalhes, mas como algo imprescindível para evitar a condenação de estruturas submersas. Atualmente, devido à resistência dos materiais a que são feitas as estruturas, as incrustações raramente as condenam, mas prejudicam e atrasam operações.

Também é evidente, a partir da revisão bibliográfica, que até o início da segunda geração de anti-incrustante não havia preocupação ambiental. Pois além da falta de estudos sobre a bioincrustação e possíveis impactos dos anti-incrustantes, nem os próprios componentes das tintas surtiam o efeito de proteção esperado contra os organismos. Somente com o advento do componente TBT e seus impactos generalizados que emergiu a devida preocupação ambiental. Fato é, que a partir da segunda geração de tintas anti-incrustantes se estabeleceu uma referência para a poluição causada neste campo.

Devido à natureza cosmopolita da navegação e, conseqüentemente, os impactos advindos destas atividades, a IMO estabeleceu diretrizes para todos os países signatários. Atualmente, o mercado de tintas segue essas diretrizes. No entanto, as regulamentações expedidas pela IMO com intuito de controlar o uso de anti-incrustantes se atualizam vagarosamente, principalmente, em função da falta de estudos.

Com o estudo bibliométrico, foi possível explorar a literatura científica acerca do tema proposto sobre a toxicidade do cobre presente em tintas anti-incrustantes. A análise bibliométrica resumiu e ajudou a entender o desenvolvimento global desta área. Nas últimas três décadas a produção científica tem mostrado expansão com

tendências de crescimento nas publicações, além da evolução dos temas. Contudo, é uma evolução a longo prazo, partindo de temas gerais a temas mais específicos.

De fato, os resultados obtidos pela análise de citação historiográfica (Figura 17) se encaixam no conceito das três diferentes linhas de evidência (ecológica, ecotoxicológica e química) para a obtenção final da Análise de Risco Ecológico (CHAPMAN, 1990; LONG; CHAPMAN, 1985). Nas partes A e B, da figura 17, estão os estudos de ecologia (HALL; ANDERSON, 1999; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; MARALDO; DAHLLÖF, 2004; MATTHIESSEN; REED; JOHNSON, 1999; TURLEY, P. A.; FENN; RITTER, 2000) e ecotoxicologia (BAO et al., 2008; BELLAS; GRANMO; BEIRAS, 2005; KOUTSAFTIS; AOYAMA, 2007; SINGH; TURNER, 2009; SRINIVASAN; SWAIN, 2007; TURLEY, Patricia A. et al., 2005; YTREBERG; KARLSSON; EKLUND, 2010), respectivamente. Na parte C da figura, encontramos estudos voltados para a química (ADELEYE et al., 2016; EKLUND; EKLUND, 2014; LAGERSTRÖM et al., 2018; SOROLDONI et al., 2017; 2018).

Entretanto, a linha de evidência química ainda está com poucos estudos, dentro da busca com as palavras-chave usadas para este trabalho, Porém, sendo atualmente os estudos de maior tendência de acordo com a Análise de Citação Historiográfica (Figura 17) e Análise de tendência com as Palavras-chaves Plus® (Figura 13).

Através do mapa de colaboração entre países podemos ver que a colaboração e atuação em escala global ainda é fraca. É reconhecida a importância que este campo de pesquisa tem recebido. Contudo, vários países não participaram das publicações referentes a este estudo, segundo o estudo bibliométrico, apesar de todos os países costeiros estarem sujeitos a riscos ambientais por tintas anti-incrustantes. Pode ser sugerido por essa observação que apenas os países mais adiantados cientificamente têm uma percepção dos problemas ambientais relacionados aos anti-incrustantes navais.

Como muitas vezes os maiores recursos pesqueiros e as zonas de maior biodiversidade marinha estão localizados nesses países, pode-se imaginar que será muito mais difícil proteger esses recursos sem uma forte cooperação internacional, que hoje apenas se esboça. Como a IMO é um órgão voltado para a segurança das

embarcações maiores, essas áreas estão sob jurisdição e controles a nível nacional apenas, e, portanto, com níveis muito diferentes de efetividade.

Através da bibliometria foi constatada a tendência atual em pesquisas sobre a taxa de liberação do cobre em revestimentos de embarcações. Avaliações mais robustas da contribuição do cobre presente em tintas anti-incrustantes são difíceis de serem feitas, pois a disponibilidade do elemento está vinculada a fatores físico-químicos, os quais afetam a concentração e toxicidade (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

São necessários mais estudos para que se possa entender o comportamento ambiental e toxicológico das diversas espécies de cobre atualmente em uso predominante nos sistemas anti-incrustantes. É possível imaginar que espécies químicas diferentes desse metal produzam respostas diferentes nos organismos, bem como tenham diferenças em aspectos importantes como coeficientes de partição e capacidade de complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos. Tudo isso precisa ser mais bem estudado, e os resultados disponibilizados e incluídos em modelos de dinâmica ambiental. Uma vez isso feito, será possível então que analisando a taxa de liberação deste composto no ambiente, estimar o seu impacto no ambiente e regular mais eficazmente seu uso.

Por fim, pode-se notar que as mudanças nas formulações de *boosters* nos biocidas de terceira geração tem se mostrado positiva, com uma redução significativa da toxicidade das misturas de *boosters* empregadas, inicialmente após o banimento do TBT, e, num futuro próximo, com o banimento do uso do Irgarol 1051. O somatório das unidades toxicológicas no primeiro caso chega em média a 90 UTC, caindo para 20 UTC com o Irgarol nas misturas e para em torno de 3 UTC sem ele (Oliveira, 2019, nosso grupo de pesquisa, dados não publicados). Esses cálculos são apenas preliminares, tendo em vista a limitação das bases de dados disponíveis, mas mostram claramente o progresso lento, mas firme que vem sendo feito nesse campo.

Este estudo mostra claramente que o cobre, embora por si só menos tóxico que os demais biocidas em uso atualmente, poderá responder por uma parte significativa da toxicidade dos futuros sistemas anti-incrustantes e, portanto, deverá



constituir uma prioridade de estudo nesse campo tão importante e ao mesmo tempo tão desconhecido no dia-a-dia das nossas sociedades.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho buscou elucidar o histórico e desenvolvimento das tintas anti-incrustantes e um possível futuro sobre este tema. Diante de toda informação e das lacunas sobre, pudemos entender que a solução encontrada sempre foi a menos impactante. Mesmo com todo o avanço da tecnologia, desde os tempos antigos, o elemento mais usado ainda tem sido o mesmo, o cobre. Apesar de diferentes estratégias e misturas anti-incrustantes, o cobre é o mais usado, mais eficiente, economicamente viável e menos impactante.

A solução mais simples para este problema complexo seria a eliminação de qualquer biocida como anti-incrustante. Mas a que preço? Além da queima de combustível fóssil aumentar consideravelmente, das emissões de CO<sub>2</sub> no ambiente, teríamos de lidar com um aumento significativo de espécies invasoras via incrustação.

Das alternativas estudadas ou propostas nenhuma tem sido ecológica, econômica e tecnologicamente viável. Com esta revisão podemos perceber que a mudança de geração das tintas anti-incrustantes decorreu, principalmente, pela presença de grandes organizações como a IMO, OTAN e instituições internas de cada país.

Uma nova geração de anti-incrustantes é iminente. Podemos ver grandes organizações se mobilizando de acordo com as informações existentes, bem como o foco dos estudos. No entanto, quanto maior a falta de conhecimento sobre o impacto dos biocidas, maior o tempo de resposta dessas organizações. Essa lacuna no conhecimento também nos deixa a pergunta, se o legado deixado por estes biocidas será tão preocupante quanto o legado do TBT.

## REFERÊNCIAS

- ADELEYE, A. S. et al. **Release and detection of nanosized copper from a commercial antifouling paint.** *Water Research*, [s.l.], 2016. ISSN: 0043-1354, DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.056.
- ALMOND, K. M.; TROMBETTA, L. D. **Copper pyrithione, a booster biocide, induces abnormal muscle and notochord architecture in zebrafish embryogenesis.** *Ecotoxicology*, [s.l.], v. 26, n° 7, p. 855–867, 2017a. ISSN: 15733017, DOI: 10.1007/s10646-017-1816-1.
- ALMOND, K. M.; TROMBETTA, L. D. **Copper pyrithione , a booster biocide , induces abnormal muscle and notochord architecture in zebra fi sh embryogenesis.** *Ecotoxicology*, [s.l.], p. 855–867, 2017b. ISSN: 1573-3017, DOI: 10.1007/s10646-017-1816-1.
- ALVARADO, R. U. **A lei de Lotka e a produtividade dos autores.** *Perspectivas em Ciência da Informação*, [s.l.], v. 14, n° 3, p. 233–233, 2009. DOI: 10.1590/s1413-99362009000300016.
- ALZIEU, C. **Environmental impact of TBT: The French experience.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 258, n° 1–2, p. 99–102, 2000. ISSN: 00489697, DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00510-6.
- ALZIEU, C. L. et al. **Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 17, n° 11, p. 494–498, 1986. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/0025-326X(86)90636-3.
- AMARA, I. et al. **Antifouling processes and toxicity e ff ects of antifouling paints on marine environment . A review.** *Environmental Toxicology and Pharmacology*, [s.l.], v. 57, n° October 2017, p. 115–130, 2018. ISSN: 1382-6689, DOI: 10.1016/j.etap.2017.12.001.
- APOLINARIO, M.; COUTINHO, R. **Understanding the biofouling of offshore and deep-sea structures.** *Advances in marine antifouling coatings and technologies.* [s.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2004. 132–147 p. DOI: 10.1533/9781845696313.1.132.
- BAO, V. W. W. et al. **Synergistic toxic effects of zinc pyrithione and copper to**

**three marine species : Implications on setting appropriate water quality criteria.** [s.l.], v. 57, p. 616–623, 2008. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.03.041.

BARBOSA, N. P. U. et al. **Prediction of future risk of invasion by *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) (Mollusca, Bivalvia, Mytilidae) in Brazil with cellular automata.** *Ecological Indicators*, [s.l.], v. 92, n° February, p. 30–39, 2018. ISSN: 1470160X, DOI: 10.1016/j.ecolind.2018.01.005.

BASU, S. et al. **Green biolubricant infused slippery surfaces to combat marine biofouling.** *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 568, p. 185–197, 2020. ISSN: 10957103, DOI: 10.1016/j.jcis.2020.02.049.

BELLAS, J.; GRANMO, Å.; BEIRAS, R. **Embryotoxicity of the antifouling biocide zinc pyrithione to sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and mussel (*Mytilus edulis*).** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 50, n° 11, p. 1382–1385, 2005. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2005.06.010.

BERGMAN, K.; ZIEGLER, F. **Environmental impacts of alternative antifouling methods and use patterns of leisure boat owners.** *International Journal of Life Cycle Assessment*, [s.l.], v. 24, n° 4, p. 725–734, 2019. ISSN: 16147502, DOI: 10.1007/s11367-018-1525-x.

BLABER, S. J. M. **the Occurrence of a Penis-Like Outgrowth Behind the Right Tentacle in Spent Females of *Nucella Lapillus* (L.).** *Journal of Molluscan Studies*, [s.l.], v. 39, n° 2–3, p. 231–233, 1970. ISSN: 0260-1230, DOI: 10.1093/oxfordjournals.mollus.a065097.

BOLTOVSKOY, D. ***Limnoperna fortunei*: The ecology, distribution and control of a swiftly spreading invasive fouling mussel.** *Limnoperna Fortunei: The Ecology, Distribution and Control of a Swiftly Spreading Invasive Fouling Mussel*, [s.l.], p. 1–476, 2015. ISBN: 9783319134949, DOI: 10.1007/978-3-319-13494-9.

BRAITHWAITE, R. A.; MCEVOY, L. A. **Marine biofouling on fish farms and its remediation.** *Advances in Marine Biology*. [s.l.]: [s.n.], 2004. v. 47, 215–252 p. ISBN: 0120261480, ISSN: 00652881, DOI: 10.1016/S0065-2881(04)47003-5.

BRIENT, J. A.; MANNING, M. J.; FREEMAN, M. H. **Copper naphthenate - protecting America's infrastructure for over 100 years and its potential for expanded use in Canada and Europe.** *Wood Material Science and Engineering*,

[s.l.], v. 15, n° 6, p. 368–376, 2020. ISSN: 17480280, DOI: 10.1080/17480272.2020.1837948.

BROOKS, S.; WALDOCK, M. **The use of copper as a biocide in marine antifouling paints.** *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies.* [s.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2009. 492–521 p. ISBN: 9781845693862, DOI: 10.1533/9781845696313.3.492.

BRYAN, G. W.; GIBBS, P. E.; BURT, G. R. **THE DECLINE OF THE GASTROPOD NUCELLA LAPILLUS AROUND SOUTH-WEST ENGLAND : EVIDENCE FOR THE EFFECT OF TRIBUTYL TIN FROM ANTIFOULING PAINTS** The common dogwhelk , *Nucella lapillus ( L .)*, a stenoglossan gastropod , is found on rocky shores on both sides of th. [s.l.], p. 611–640, 1986.

CALLOW, J. A.; CALLOW, M. E. **Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings.** *Nature Communications,* [s.l.], v. 2, n° 1, 2011. ISSN: 20411723, DOI: 10.1038/ncomms1251.

CAO, S. et al. **Progress of marine biofouling and antifouling technologies.** *Chinese Science Bulletin,* [s.l.], v. 56, n° 7, p. 598–612, 2011. ISSN: 10016538, DOI: 10.1007/s11434-010-4158-4.

CARCHEN, A.; ATLAR, M. **Four KPIs for the assessment of biofouling effect on ship performance.** *Ocean Engineering,* [s.l.], v. 217, n° September, p. 107971, 2020. ISSN: 00298018, DOI: 10.1016/j.oceaneng.2020.107971.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. **TINTAS ANTI-INCRUSTANTES DE TERCEIRA GERAÇÃO: NOVOS BIOCIDAS NO AMBIENTE AQUÁTIC.** *Química Nova,* [s.l.], v. 34, n° 6, p. 1021–1031, 2011.

CATALDO, D. et al. **The introduced bivalve *Limnoperna fortunei* boosts *Microcystis* growth in Salto Grande reservoir (Argentina): Evidence from mesocosm experiments.** *Hydrobiologia,* [s.l.], v. 680, n° 1, p. 25–38, 2012. ISSN: 15735117, DOI: 10.1007/s10750-011-0897-8.

CHAMBERS, L. D. et al. **Modern approaches to marine antifouling coatings.** *Surface and Coatings Technology,* [s.l.], v. 201, n° 6, p. 3642–3652, 2006. ISSN: 02578972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.129.

CHAPMAN, P. M. **The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation.** *Science of the Total Environment, The*, [s.l.], v. 97–98, n° C, p. 815–825, 1990. ISSN: 00489697, DOI: 10.1016/0048-9697(90)90277-2.

CHASSE, K. R.; SCARDINO, A. J.; SWAIN, G. W. **Corrosion and fouling study of copper-based antifouling coatings on 5083 aluminum alloy.** *Progress in Organic Coatings*, [s.l.], v. 141, n° August 2019, p. 105555, 2020. ISSN: 03009440, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105555.

CHEN, T. et al. **Effects of copper pyriithione (CuPT) on apoptosis, ROS production, and gene expression in hemocytes of white shrimp *Litopenaeus vannamei*.** *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, [s.l.], v. 256, n° 1, p. 109323, 2022. ISSN: 18781659, DOI: 10.1016/j.cbpc.2022.109323.

COBO, M. J.; HERRERA, F. **An approach for detecting , quantifying , and visualizing the evolution of a research field : A practical application to the Fuzzy Sets Theory field.** *Journal of Informetrics*, [s.l.], v. 5, n° 1, p. 146–166, 2011. ISSN: 1751-1577, DOI: 10.1016/j.joi.2010.10.002.

COOKSEY, K. E.; WIGGLESWORTH-COOKSEY, B. **Adhesion of bacteria and diatoms to surfaces in the sea: A review.** *Aquatic Microbial Ecology*, [s.l.], v. 9, n° 1, p. 87–96, 1995. ISSN: 09483055, DOI: 10.3354/ame009087.

DUPRAZ, V. et al. **Combined effects of antifouling biocides on the growth of three marine microalgal species.** *Chemosphere*, [s.l.], v. 209, p. 801–814, 2018. ISSN: 18791298, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.139.

EARLEY, P. J. et al. **Life cycle contributions of copper from vessel painting and maintenance activities.** *Biofouling*, [s.l.], v. 30, n° 1, p. 51–68, 2014. ISSN: 08927014, DOI: 10.1080/08927014.2013.841891.

EKLUND, B.; EKLUND, D. **Pleasure boatyard soils are often highly contaminated.** *Environmental Management*, [s.l.], v. 53, n° 5, p. 930–946, 2014. ISBN: 0026701402493, ISSN: 14321009, DOI: 10.1007/s00267-014-0249-3.

ELLIS, D. V.; AGAN PATTISINA, L. **Widespread neogastropod imposex: A biological indicator of global TBT contamination?** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 21, n° 5, p. 248–253, 1990. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/0025-326X(90)90344-

8.

FARKAS, A. et al. **Greenhouse gas emissions reduction potential by using antifouling coatings in a maritime transport industry.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 295, 2021. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126428.

FERNANDEZ, M. A. et al. **New approaches for monitoring the marine environment : the case of antifouling paints.** [s.l.], v. 1, nº 3, 2007.

FROTA, M. N. et al. **On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil.** *Experimental Thermal and Fluid Science*, [s.l.], v. 53, p. 197–206, 2014. ISSN: 08941777, DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2013.12.006.

GARFIELD, E.; SHER, I. H. **KeyWords Plus®™—algorithmic derivative indexing.** *Journal of the American Society for Information Science*, [s.l.], v. 44, nº 5, p. 298–299, 1993. ISSN: 10974571, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4571(199306)44:5<298::AID-ASI5>3.0.CO;2-A.

GAZULHA, V. et al. **Grazing impacts of the invasive bivalve *Limnoperna fortunei* (Dunker, 1857) on single-celled, colonial and filamentous cyanobacteria.** *Brazilian Journal of Biology*, [s.l.], v. 72, nº 1, p. 33–39, 2012. ISSN: 1678-4375, DOI: 10.1590/s1519-69842012000100004.

GITTENS, J. E. et al. **Current and emerging environmentally-friendly systems for fouling control in the marine environment.** *Biotechnology Advances*, [s.l.], v. 31, nº 8, p. 1738–1753, 2013. ISSN: 0734-9750, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.09.002.

GRUNNET, K. S.; DAHLLOF, I. **Environmental fate of the antifouling compound zinc pyrithione in seawater.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s.l.], v. 24, nº 12, p. 3001–3006, 2005. ISSN: 07307268, DOI: 10.1897/04-627R.1.

GUEDES, V. L. S.; BORSCHIVER, S. **Bibliometria : Uma Ferramenta Estatística Para a Gestão Da Informação E Do Conhecimento , Em Sistemas De Informação , De Comunicação E De.** *CINFORM - Encontro Nacional de Ciência da Informação*, [s.l.], p. 1–18, 2005.

HALL, L. W.; ANDERSON, R. D. **A Deterministic Ecological Risk Assessment for**

**Copper in European Saltwater Environments.** [s.l.], v. 38, n° 3, p. 207–218, 1999.

HALL, L. W.; SCOTT, M. C.; KILLEN, W. D. **Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay watershed.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s.l.], v. 17, n° 6, p. 1172–1189, 1998. ISSN: 07307268, DOI: 10.1897/1551-5028(1998)017<1172:ERAOCA>2.3.CO;2.

HARINO, H. et al. **Concentrations of booster biocides in sediment and clams from Vietnam.** *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, [s.l.], v. 86, n° 5, p. 1163–1170, 2006. ISSN: 00253154, DOI: 10.1017/S0025315406014147.

\_\_\_\_\_. **Concentrations of antifouling biocides in sediment and mussel samples collected from Otsuchi Bay, Japan.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, [s.l.], v. 52, n° 2, p. 179–188, 2007. ISSN: 00904341, DOI: 10.1007/s00244-006-0087-2.

HARKE, M. J. et al. **A review of the global ecology, genomics, and biogeography of the toxic cyanobacterium, *Microcystis* spp.** *Harmful Algae*, [s.l.], v. 54, p. 4–20, 2016. ISSN: 15689883, DOI: 10.1016/j.hal.2015.12.007.

HELLIO, C.; YEBRA, D. M. **Introduction.** *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, [s.l.], p. 1–15, 2009. ISBN: 9781845693862, DOI: 10.1533/9781845696313.1.

HOLMES, L.; TURNER, A. **Leaching of hydrophobic Cu and Zn from discarded marine antifouling paint residues : Evidence for transchelation of metal pyrithiones.** *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 157, n° 12, p. 3440–3444, 2009. ISSN: 0269-7491, DOI: 10.1016/j.envpol.2009.06.018.

HOWELL, D. J.; EVANS, S. M. **Antifouling materials.** *Encyclopedia of Ocean Sciences*. 3 ed. [s.l.]: Elsevier Ltd., 2019. 236–242 p. ISBN: 9780128130810, DOI: 10.1016/B978-0-12-813081-0.00764-3.

HU, G. R. et al. **In vitro assessment of copper naphthenate against the free-living stages of *Ichthyophthirius multifiliis*.** *Aquaculture Reports*, [s.l.], v. 17, n° 7, p. 100404, 2020. ISSN: 23525134, DOI: 10.1016/j.aqrep.2020.100404.

HUGGETT, R. J. et al. **ES&T Series: The marine biocide tributyltin. Assessing**



**and managing the environmental risks.** *Environmental Science and Technology*, [s.l.], v. 26, n° 2, p. 232–237, 1992. ISSN: 15205851, DOI: 10.1021/es00026a001.

HUNG, O. S. et al. **Effect of ultraviolet radiation on biofilms and subsequent larval settlement of *Hydroides elegans*.** *Marine Ecology Progress Series*, [s.l.], v. 304, p. 155–166, 2005. ISSN: 01718630, DOI: 10.3354/meps304155.

IGNACIO, B. L. et al. **Bioinvasion in a Brazilian bay: Filling gaps in the knowledge of Southwestern Atlantic Biota.** *PLoS ONE*, [s.l.], v. 5, n° 9, p. 1–9, 2010. ISSN: 19326203, DOI: 10.1371/journal.pone.0013065.

JIN, H. et al. **Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future.** *Progress in Materials Science*, [s.l.], v. 124, n° September 2021, p. 100889, 2021. ISSN: 00796425, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100889.

JONES, G. **The battle against marine biofouling: A historical review.** *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*. [s.l.]: Woodhead Publishing Limited, 2009. 19–45 p. ISBN: 9781845693862, DOI: 10.1533/9781845696313.1.19.

KARLSSON, J.; YTREBERG, E.; EKLUND, B. **Toxicity of anti-fouling paints for use on ships and leisure boats to non-target organisms representing three trophic levels.** *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 158, n° 3, p. 681–687, 2010. ISSN: 02697491, DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.024.

KETCHUM, B. W. et al. **Evaluation of A by Leaching etc.** [s.l.], p. 456–460, 1945.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. **Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: A review.** *Environment International*, [s.l.], v. 30, n° 2, p. 235–248, 2004. ISSN: 18736750, DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00176-4.

KOUTSAFTIS, A.; AOYAMA, I. **Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 387, n° 1–3, p. 166–174, 2007. ISSN: 00489697, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.023.

LAGERSTRÖM, M. et al. **In situ release rates of Cu and Zn from commercial antifouling paints at different salinities.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 127, n° October 2017, p. 289–296, 2018. ISSN: 0025-326X, DOI:

10.1016/j.marpolbul.2017.12.027.

LAU, S. C. K.; HARDER, T.; QIAN, P. **Induction of larval settlement in the serpulid polychaete *Hydroides elegans* (Haswell): Role of bacterial extracellular polymers**. *Biofouling*, [s.l.], v. 19, n° 3, p. 197–204, 2003. ISSN: 0892-7014, DOI: 10.1080/08927014.2003.10382982.

LAVTIZAR, V. et al. **The influence of seawater properties on toxicity of copper pyrrithione and its degradation product to brine shrimp *Artemia salina***. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [s.l.], v. 147, n° June 2017, p. 132–138, 2018. ISSN: 10902414, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.08.039.

LEUNG, T. L. F.; POULIN, R. **Parasitism, commensalism, and mutualism: Exploring the many shades of symbioses**. *Vie et Milieu*, [s.l.], v. 58, n° 2, p. 107–115, 2008. ISSN: 02408759.

LI, C. et al. **An experimental investigation into the effect of Cu<sub>2</sub>O particle size on antifouling roughness and hydrodynamic characteristics by using a turbulent flow channel**. *Ocean Engineering*, [s.l.], v. 159, n° January, p. 481–495, 2018. ISSN: 0029-8018, DOI: 10.1016/j.oceaneng.2018.01.042.

LONG, E. R.; CHAPMAN, P. M. **A Sediment Quality Triad: Measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition in Puget Sound**. *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 16, n° 10, p. 405–415, 1985. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/0025-326X(85)90290-5.

LUZ, B. L. P.; KITAHARA, M. V. **Could the invasive scleractinians *Tubastraea coccinea* and *T. tagusensis* replace the dominant zoantharian *Palythoa caribaeorum* in the Brazilian subtidal?** *Coral Reefs*, [s.l.], v. 36, n° 3, p. 875, 2017. ISSN: 07224028, DOI: 10.1007/s00338-017-1578-5.

MACKIE, D. S.; BERG, C. M. G. VAN DEN; READMAN, J. W. **Determination of pyrrithione in natural waters by cathodic stripping voltammetry**. *Analytica Chimica Acta*, [s.l.], v. 511, n° 1, p. 47–53, 2004. ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2004.01.033.

MAGIN, C. M.; COOPER, S. P.; BRENNAN, A. B. **Non-toxic antifouling strategies**. *Materials Today*, [s.l.], v. 13, n° 4, p. 36–44, 2010. ISSN: 13697021, DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70058-4.

MAKI, J. S. et al. **Factors Controlling Attachment of Bryozoan Larvae: A Comparison of Bacterial Films and Unfilmed Surfaces.** *The Biological Bulletin*, [s.l.], v. 177, n° 2, p. 295–302, 1989. ISSN: 0006-3185, DOI: 10.2307/1541944.

MANOJ, S.; MAHESH, S.; SRIKANTH, N. **Review of Biofouling Paints on the Marine Vessel Sekar.** *2018 Asian Conference on Energy, Power and Transportation Electrification (ACEPT)*, [s.l.], p. 1–6, 2018. ISBN: 9781538681367.

MARALDO, K. **Indirect estimation of degradation time for zinc pyriithione and copper pyriithione in seawater.** [s.l.], v. 48, p. 894–901, 2004. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2003.11.013.

MARALDO, K.; DAHLLÖF, I. **Seasonal variations in the effect of zinc pyriithione and copper pyriithione on pelagic phytoplankton communities.** [s.l.], v. 69, p. 189–198, 2004. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.05.006.

MARTÍN-RODRÍGUEZ, A. J. et al. **From broad-spectrum biocides to quorum sensing disruptors and mussel repellents: Antifouling profile of alkyl triphenylphosphonium salts.** *PLoS ONE*, [s.l.], v. 10, n° 4, p. 1–30, 2015. ISSN: 19326203, DOI: 10.1371/journal.pone.0123652.

MARTINS, S. E. et al. **Review: Ecotoxicity of organic and organo-metallic antifouling co-biocides and implications for environmental hazard and risk assessments in aquatic ecosystems.** *Biofouling*, [s.l.], v. 34, n° 1, p. 34–52, 2017. ISSN: 10292454, DOI: 10.1080/08927014.2017.1404036.

MATTHIESSEN, P.; GIBBS, P. E. **Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s.l.], v. 17, n° 1, p. 37–43, 1998. ISSN: 07307268, DOI: 10.1897/1551-5028(1998)017<0037:CAOTEF>2.3.CO;2.

MATTHIESSEN, P.; REED, J.; JOHNSON, M. **Sources and potential effects of copper and zinc concentrations in the estuarine waters of Essex and Suffolk, United Kingdom.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 38, n° 10, p. 908–920, 1999. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/S0025-326X(99)00090-9.

MOCHIDA, K. et al. **Acute toxicity of pyriithione antifouling biocides and joint toxicity with copper to red sea bream (*Pagrus major*) and toy shrimp (*Heptacarpus futilirostris*).** *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s.l.], v. 25, n°

11, p. 3058–3064, 2006. ISSN: 07307268, DOI: 10.1897/05-688R.1.

\_\_\_\_\_. **Comparative Biochemistry and Physiology , Part C Inhibition of acetylcholinesterase by metabolites of copper pyrithione ( CuPT ) and its possible involvement in vertebral deformity of a CuPT-exposed marine teleostean fi sh.** *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, [s.l.], v. 149, n° 4, p. 624–630, 2009. ISSN: 1532-0456, DOI: 10.1016/j.cbpc.2009.01.003.

MOHAMAT-YUSUFF, F. et al. **Acute toxicity test of copper pyrithione on Javanese medaka and the behavioural stress symptoms.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 127, n° December 2017, p. 150–153, 2018. ISSN: 18793363, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.046.

MOLINO, C. et al. **Effect of marine antifouling paint particles waste on survival of natural Bermuda copepod communities.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 149, n° May, p. 110492, 2019. ISSN: 18793363, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110492.

MOREIRA, P. S. da C.; GUIMARÃES, A. J. R.; TSUNODA, D. F. **QUAL FERRAMENTA BIBLIOMÉTRICA ESCOLHER? um estudo comparativo entre softwares.** *P2P E Inovação*, [s.l.], v. 6, p. 140–158, 2020. DOI: 10.21721/p2p.2020v6n2.p140-158.

MOREIRA, T. S. G.; CREED, J. C. **Invasive, non-indigenous corals in a tropical rocky shore environment: No evidence for generalist predation.** *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, [s.l.], v. 438, p. 7–13, 2012. ISSN: 00220981, DOI: 10.1016/j.jembe.2012.09.015.

MUKHTAR, A. et al. **Booster biocides levels in the major blood cockle (Tegillarca granosa L., 1758) cultivation areas along the coastal area of Peninsular Malaysia.** *Water (Switzerland)*, [s.l.], v. 12, n° 6, 2020. ISBN: 6039769661, ISSN: 20734441, DOI: 10.3390/W12061616.

NI, C. et al. **Progress in Organic Coatings Study on the preparation and properties of new environmentally friendly antifouling acrylic metal salt resins containing indole derivative group.** *Progress in Organic Coatings*, [s.l.], v. 148, n° March, p. 105824, 2020. ISSN: 0300-9440, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105824.

OLIVEIRA, D. D. De; ROJAS, E. G.; FERNANDEZ, M. A. dos S. **Should TBT continue to be considered an issue in dredging port areas? A brief review of**

**the global evidence.** *Ocean and Coastal Management*, [s.l.], v. 197, n° July, 2020. ISSN: 09645691, DOI: 10.1016/j.ocecoaman.2020.105303.

ONDUKA, T. et al. **Toxicity of metal pyrithione photodegradation products to marine organisms with indirect evidence for their presence in seawater.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, [s.l.], v. 58, n° 4, p. 991–997, 2010. ISSN: 00904341, DOI: 10.1007/s00244-009-9430-8.

PAAVOLA, M.; OLENIN, S.; LEPPÄKOSKI, E. **Are invasive species most successful in habitats of low native species richness across European brackish water seas?** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, [s.l.], v. 64, n° 4, p. 738–750, 2005. ISSN: 02727714, DOI: 10.1016/j.ecss.2005.03.021.

PAGE, H. M.; DUGAN, J. E.; PILTZ, F. **Fouling and Antifouling in Oil and Other Offshore Industries.** *Biofouling*, [s.l.], p. 252–266, 2010. ISBN: 9781444315462, DOI: 10.1002/9781444315462.ch18.

PARKER, I. M. et al. **Impact: toward a framework for understanding the ecological effects of invaders.** *Biological Invasions*, [s.l.], v. 1, p. 3–19, 1999.

PARKS, R. et al. **Antifouling biocides in discarded marine paint particles.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 60, n° 8, p. 1226–1230, 2010. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.03.022.

PAULA, A. F. DE; CREED, J. C. **Two species of the coral Tubastraea (Cnidaria, Scleractinia) in Brazil: A case of accidental introduction.** *Bulletin of Marine Science*, [s.l.], v. 74, n° 1, p. 175–183, 2004. ISSN: 00074977.

PAZ-VILLARRAGA, C. A.; CASTRO, Í. B.; FILLMANN, G. **Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use.** *Environmental Science and Pollution Research*, [s.l.], v. 29, n° 20, p. 30090–30101, 2022. ISSN: 16147499, DOI: 10.1007/s11356-021-17662-5.

PESTANA, D. et al. **P I (d , 1857) p , b.** *Papéis Avulsos de Zoologia (São Paulo)*, [s.l.], v. 50, n° 34, p. 553–560, 2010. ISSN: 0031-1049.

RALSTON, E.; SWAIN, G. **Bioinspiration - The solution for biofouling control?** *Bioinspiration and Biomimetics*, [s.l.], v. 4, n° 1, 2009. ISSN: 17483182, DOI: 10.1088/1748-3182/4/1/015007.

ROJAS, E. G. **SUBSÍDIOS PARA GESTÃO AMBIENTAL DOS IMPACTOS DAS TINTAS ANTI-INCRUSTANTES NO BRASIL.** *Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo*, [s.l.], p. 188, 2019.

SANTOS, L. A. H. do.; RIBEIRO, F. V.; CREED, J. C. **Antagonism between invasive pest corals *Tubastraea* spp. and the native reef-builder *Mussismilia hispida* in the southwest Atlantic.** *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, [s.l.], v. 449, p. 69–76, 2013. ISSN: 00220981, DOI: 10.1016/j.jembe.2013.08.017.

SARDAIN, A.; SARDAIN, E.; LEUNG, B. **Global forecasts of shipping traffic and biological invasions to 2050.** *Nature Sustainability*, [s.l.], 2019. ISSN: 2398-9629, DOI: 10.1038/s41893-019-0245-y.

SCHIFF, K.; DIEHL, D.; VALKIRS, A. **Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 48, n° 3–4, p. 371–377, 2004. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2003.08.016.

SILVA, E. R. et al. **Eco-friendly non-biocide-release coatings for marine biofouling prevention.** *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 650, p. 2499–2511, 2019. ISSN: 18791026, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.010.

SINGH, N.; TURNER, A. **Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles.** *Environmental Pollution*, [s.l.], v. 157, n° 2, p. 371–376, 2009. ISSN: 02697491, DOI: 10.1016/j.envpol.2008.10.003.

SMITH, B. S. **SEXUALITY IN THE AMERICAN MUD SNAIL SAY.** [s.l.], p. 377–378, 1971.

SOROLDONI, S. et al. **Are antifouling paint particles a continuous source of toxic chemicals to the marine environment ?** [s.l.], v. 330, p. 76–82, 2017.

\_\_\_\_\_. **Potential ecotoxicity of metals leached from antifouling paint particles under different salinities.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [s.l.], v. 148, n° July 2017, p. 447–452, 2018. ISSN: 10902414, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.10.060.

SOUSA, R. et al. **Growth and extremely high production of the non-indigenous invasive species *Corbicula fluminea* (Müller, 1774): Possible implications for ecosystem functioning.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, [s.l.], v. 80, n° 2, p.

289–295, 2008. ISSN: 02727714, DOI: 10.1016/j.ecss.2008.08.006.

SRINIVASAN, M.; SWAIN, G. W. **Managing the use of copper-based antifouling paints.** *Environmental Management*, [s.l.], v. 39, n° 3, p. 423–441, 2007. ISSN: 14321009, DOI: 10.1007/s00267-005-0030-8.

TITLEY-O'NEAL, C. P.; MUNKITTRICK, K. R.; MACDONALD, B. A. **The effects of organotin on female gastropods.** *Journal of Environmental Monitoring*, [s.l.], v. 13, n° 9, p. 2360–2388, 2011. ISSN: 14640325, DOI: 10.1039/c1em10011d.

TURLEY, P. A.; FENN, R. J.; RITTER, J. C. **Pyrithiones as antifoulants: Environmental chemistry and preliminary risk assessment.** *Biofouling*, [s.l.], v. 15, n° 1–3, p. 175–182, 2000. ISSN: 08927014, DOI: 10.1080/08927010009386308.

TURLEY, Patricia A. et al. **Pyrithiones as antifoulants: Environmental fate and loss of toxicity.** *Biofouling*, [s.l.], v. 21, n° 1, p. 31–40, 2005. ISSN: 08927014, DOI: 10.1080/08927010500044351.

TURNER, A. **Marine pollution from antifouling paint particles.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 60, n° 2, p. 159–171, 2010. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.12.004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Reregistration Eligibility Decision for Copper and Zinc Naphthenate Salts.** [s.l.], n° September, 2007.

VALKIRS, A. O. et al. **Measurement of copper release rates from antifouling paint under laboratory and in situ conditions: Implications for loading estimation to marine water bodies.** *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 46, n° 6, p. 763–779, 2003. ISSN: 0025326X, DOI: 10.1016/S0025-326X(03)00044-4.

VETERE, V. F. et al. **Solubility and toxic effect of the cuprous thiocyanate antifouling pigment on barnacle larvae.** *Journal of Coatings Technology*, [s.l.], v. 69, n° 866, p. 39–45, 1997. ISSN: 03618773, DOI: 10.1007/bf02696144.

WAHL, M. **Ecological lever and interface ecology: epibiosis modulates the interactions between host and environment.** *Biofouling*, [s.l.], v. 24, n° 6, p. 427–438, 2008. ISBN: 0892701080, ISSN: 10292454, DOI: 10.1080/08927010802339772.

WELLS, F. E.; MONIQUE, M. **A quarter century of recovery of the whelk *Thais orbita* from tributyltin pollution off Perth, Western Australia** Fred. *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 158, n° July 2019, p. 111408, 2020. ISSN: 0025-326X, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111408.

WHOI. **MARINE FOULING AND ITS PREVENTION**. *Naval Institute, Annapolis, Maryland*, [s.l.], n° 580, 1952.

XIE, Q. et al. **Dynamic surface antifouling: mechanism and systems**. *Soft Matter*, [s.l.], v. 15, n° 6, p. 1087–1107, 2019. ISSN: 1744-683X, DOI: 10.1039/C8SM01853G.

XU, M. et al. **Experimental study on control of *Limnoperna fortunei* biofouling in water transfer tunnels**. *Journal of Hydro-Environment Research*, [s.l.], v. 9, n° 2, p. 248–258, 2015. ISSN: 15706443, DOI: 10.1016/j.jher.2014.06.006.

YAN, S. et al. **A state-of-the-art review on passivation and biofouling of Ti and its alloys in marine environments**. *Journal of Materials Science and Technology*, [s.l.], v. 34, n° 3, p. 421–435, 2018. ISSN: 10050302, DOI: 10.1016/j.jmst.2017.11.021.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K. **Antifouling technology - Past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings**. *Progress in Organic Coatings*, [s.l.], v. 50, n° 2, p. 75–104, 2004. ISSN: 03009440, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2003.06.001.

YOUNG, C. F. T. **The fouling and corrosion of iron ships; their causes and means of prevention, with the mode of application to the existing ironclads**. *The London Drawing Association*, [s.l.], v. vii, p. 212, 1867. ISBN: 3663537137.

YTREBERG, E.; KARLSSON, J.; EKLUND, B. **Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater**. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 408, n° 12, p. 2459–2466, 2010. ISSN: 00489697, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.02.036.

ZHAO, L. et al. **Layer-by-Layer-Assembled antifouling films with surface microtopography inspired by *Laminaria japonica***. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 511, p. 145564, 2020. ISSN: 01694332, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145564.