

## **SiNC-DCOIT-Ag: UM NOVO ANTI-INCRUSTANTE E SEUS IMPACTOS NOS INVERTEBRADOS MARINHOS DE ESPÉCIES NÃO-ALVO**

Paloma Richter Santos<sup>1</sup>Marcos Santos<sup>1</sup>João Vitor Castro<sup>1</sup>Isabela Beverari<sup>1</sup>Denis Moledo de Souza Abessa<sup>1</sup>Caio Cesar Ribeiro<sup>1</sup>

### **RESUMO**

As tintas anti-incrustantes são usadas para diminuir a incrustação nos cascos de embarcações marítimas, tendo como composição no passado o estanho e outros metais pesados como cobre e zinco que foram proibidas devido a sua alta toxicidade. A partir disso outras tintas anti-incrustantes necessitaram de alterações visando uma menor agressão a biota marinha. Utilizando uma nova tecnologia e tendo como objetivo uma menor ação tóxica, tintas anti-incrustantes à base de DCOIT (4,5-Dicloro-2- octilisotiazol-3(2H)-ona) surgiram no mercado, se tornando muito utilizadas até os dias atuais, principalmente em áreas com alto tráfego de embarcações. A sua utilização é considerada um contaminante pseudo-persistente e tóxico para espécies não-alvo, sendo assim o presente estudo visa avaliar a toxicidade do SiNC-DCOIT-Ag, nanopartícula de prata em ensaios ecotoxicológicos com diferentes organismos marinhos, como: artêmias (*Artemia salina*) e mexilhões (*Perna perna*). Com resultado dos estudos foi verificado que o composto SiNC-DCOIT-Ag é tóxico para ambas as espécies analisadas que tiveram os CE50-24h de 38.02 µg/L para *P. perna* e CEO 8 mg/L e CENO 1.6 mg/L para *A. salina*.

**Palavras-chave:** Incrustação. Toxicidade. Nanopartículas.

### **INTRODUÇÃO**

No ambiente marinho, o fenômeno de bioincrustação é referido como a colonização indesejada de organismos marinhos em superfícies naturais ou antropogênicas que são imersas na água do mar. Existem diversos organismos envolvidos no desenvolvimento gradual da incrustação (do termo em inglês *biofouling*), como bactérias, diatomáceas, cracas, vermes tubulares, mexilhões, tunicados e algas marinhas (CHEN *et al.*, 2017). A bioincrustação excessiva nas superfícies de navios gera grandes perdas econômicas, devido ao aumento do atrito no casco e perda de velocidade das embarcações (CHEN *et al.*, 2017).

---

<sup>1</sup> Núcleo de Estudos em Poluição e Ecotoxicologia Aquática (NEPEA), Laboratório; UNESP IB CLP (São Vicente, São Paulo, Brasil). E-mail: [paloma.richter@unesp.br](mailto:paloma.richter@unesp.br).

Visando lidar com esse problema, surgiram as tintas anti-incrustantes, as quais tem a finalidade desejada de impedir ou reduzir essa incrustação. A primeira geração de tintas anti-incrustantes incluía metais na sua composição, mas estas eram pouco eficientes e causavam efeitos tóxicos sobre a biota. Uma segunda geração possuía composição à base de biocidas anti-incrustantes (AF) organoestânicos (COEs), os quais foram posteriormente considerados persistentes e altamente tóxicos para organismos marinhos (ABREU *et al.*, 2020). Estas tintas incluíam substâncias como o tributilestanho (TBT) e o trifenilestanho (TPT). Por fim, uma terceira geração de anti-incrustantes incorporou outros biocidas organoclorados, como Irgarol, Diuron, Clorotalonil, Diclofluanida e o DCOIT (4,5-dicloro-2-octil-2H -isotiazol-3-ona), com o intuito de introduzir no mercado tintas menos tóxicas para a biota aquática e de rápida degradação (FONSECA *et al.*, 2020). No entanto, o DCOIT foi encontrado em água e sedimentos de vários países, e estudos demonstraram a alta toxicidade deste biocida para organismos não-alvo (SANTOS *et al.*, 2020). Recentemente, o DCOIT foi classificado como “muito tóxico para a vida aquática, com efeitos duradouros” pela Agência Europeia de Produtos Químicos (SANTOS *et al.*, 2020).

Um método para tornar o uso de DCOIT mais eficiente e menos prejudicial ao ambiente está na sua associação com nanomateriais, como por exemplo a utilização de nanocápsulas esféricas de sílica mesoporosa (SiNCs), de onde o biocida é liberado gradativamente, principalmente por difusão, sob estímulos pré-definidos (pH, temperatura e concentração de NaCl). A lógica por trás deste método é a prevenção da interação direta do biocida com os componentes do revestimento, o controle da taxa de lixiviação e a diminuição da quantidade absoluta de biocidas necessários para preparar uma formulação com eficácia AF idêntica (FIGUEIREDO *et al.*, 2019).

Esse trabalho visa compreender os efeitos ecotoxicológicos do SiNC-DCOIT-Ag, uma nanopartícula contendo prata para aumentar a ação biocida, em organismos marinhos não-alvo: microcrustáceo (*Artemia salina*) e mexilhão (*Perna perna*).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparação das concentrações e testes de parâmetros**

O SiNC-DCOIT-Ag foi fornecido pela empresa SmallMatek Ltda. Sais foram diluídos em água do mar filtrada e preparada a solução estoque (100 mg/L) SE100, a qual foi homogeneizada em sonificador por 40 min para melhor dispersão coloidal das partículas. As soluções de exposição foram produzidas através do processo de diluição seriada a partir da SE100, considerando um gradiente de concentrações para a execução de ensaios definitivos. Para artemias foram utilizadas concentrações de 0; 0,064; 0,32; 1,6; 8; 40 e 200 mg/L e para mexilhões foram usadas as concentrações 0; 6; 32; 162; 808 e 4040 µg/L.

### **Ensaio de desenvolvimento embriolarval em *Artemia salina***

O ensaio foi conduzido de acordo com o protocolo ISO (2017). Para a realização do teste de toxicidade aguda, cistos de *Artemia salina* adquiridos comercialmente foram preparados para eclosão em água do mar de pH 7,0. A incubação ocorreu em temperatura ambiente e com aeração forte e constante (KOUTSAFTIS; AOYAMA, 2007). Após o período de eclosão (72 h), dez náuplios foram coletados e adicionados a cada tubo de ensaio contendo 10 mL de solução-teste, considerando 4 réplicas para cada concentração testada. O ensaio foi mantido em estufa com fotoperíodo controlado 12h/12h (claro/escuro), a  $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ , por 48 horas. Após o período de exposição, os organismos foram imediatamente verificados sob lupa, de modo a contabilizar os organismos sobreviventes.

### **Ensaio de desenvolvimento embriolarval em *Perna perna***

Os ensaios de toxicidade crônica com embriões de *Perna perna* seguiram a metodologia estabelecida pela norma NBR 16456 (ABNT, 2016). A liberação dos gametas foi obtida por indução térmica (ZARONI *et al.*, 2005; ABNT, 2016). Após a fecundação, 1 mL da solução de ovos foi diluída para o volume final de 100 mL com água de diluição. Foram expostos cerca de 400 embriões em cada réplica de cada concentração das substâncias estudadas. Durante o período de exposição (48h), os tubos foram mantidos em estufa com fotoperíodo de 12h:12h (claro/escuro), e temperatura controlada ( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ). O teste foi encerrado pela adição de formaldeído (4%) tamponado, e foi verificada a taxa de desenvolvimento de larvas D (veliconcha) normais.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os parâmetros físico-químicos foram medidos ao final do teste, no qual a salinidade se manteve a 35, o pH variou de 7,5 a 8,3 e o oxigênio dissolvido de 6,3 a 7,2 mg/L. Para os testes realizados com *A. salina* expostas a concentrações de SiNC-DCOIT-Ag no período de 48h a concentração de efeito (CEO) observada foi de 8 mg/L e a concentração de efeito não observada (CENO) foi de 1.6 mg/L. Para os testes realizados em *P. perna* no período de 24h foi observada concentração efetiva a 50% dos organismos (CE50) de 38.02 µg/L (Figura 1).

Os resultados de *P. perna* obtidos pelo trabalho condizem com os esperados com os analisados pelo trabalho de Santos *et al.*, (2020). Comparando com os resultados de Figueiredo *et al.*, (2019), houve uma divergência nos resultados, quais no presente estudo os microcrustáceos foram menos sensíveis. Estes resultados são esperados, pois *A. salina* é considerada menos sensível do que embriões do mexilhão *Perna perna*.

## CONCLUSÃO

Este estudo demonstra que apesar do encapsulamento do DCOIT em SiNC ser usado para amenizar os impactos sobre a biota marinha, a toxicidade não é totalmente eliminada, havendo efeitos adversos sobre organismos não-alvo. Isto pode acarretar em alterações fisiológicas e comportamentais dessas espécies. Considerando a vulnerabilidade de algumas espécies ao serem expostas ao SiNC-DCOIT-Ag, nota-se ainda a necessidade de dar continuidade aos estudos de biocidas em espécies não-alvo, evitando maiores impactos à biota marinha.

## REFERÊNCIAS

ABREU, F. E. L. *et al.* Legacy and emerging antifouling biocide residues in a tropical estuarine system (Espírito Santo state, SE, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, p. 112255, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS— ABNT. **NBR 16456**: Ecotoxicologia Aquática - Método de ensaio de curta duração com embriões de bivalves (Mollusca -Bivalvae), 2016.

BAO, V. W *et al.* Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species. **Marine pollution bulletin**, v. 62 n. 5, p. 1147-1151. 2011

BASTOS, A. C. *et al.* Mid-to Late-Holocene estuarine infilling processes studied by radiocarbon dates, high resolution seismic and biofacies at Vitoria Bay, Espírito Santo, Southeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 82, p. 761-770. 2010.

CHEN, L.; LAM, J. C. SeaNine 211 as antifouling biocide: A coastal pollutant of emerging concern. **Journal of Environmental Sciences**, v. 61, p. 68-79, 2017.

FONSECA, V. B. *et al.* Efeitos do DCOIT (4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona) nos hemócitos de mexilhões *Perna perna*. **Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology: CBP**, v. 232, 2020.

FIGUEIREDO, J.; LOUREIRO, S.; MARTINS, R. Hazard of novel anti-fouling nanomaterials and biocides DCOIT and silver to marine organisms. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 6, p. 1670–1680, 2020.

ISO, T. S. 20787. **International Organization for Standardization**, 2017.

KOUTSAFTIS, A.; AOYAMA, I. Toxicity of four antifouling biocides and their mixtures on the brine shrimp *Artemia salina*. **Science of the Total Environment**, v. 387, n. 1-3, p. 166-174, 2007.

SANTOS, J. V. N. *et al.* A encapsulação do biocida DCOIT pode afetar a eficácia e a toxicidade anti-incrustantes em bivalves tropicais?. **Ciências Aplicadas**. v. 10 p. 23, 2020

SOROLDONI, S. *et al.* Antifouling paint particles: Sources, occurrence, composition and dynamics. **Water Research**, v. 137, p. 47–56, jun. 2018.

**Manuscrito recebido em:** 07 de julho de 2022.

**Manuscrito Aprovado em:** 10 de julho de 2022.