



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Biociências

Câmpus do Litoral Paulista



Revisão metanalítica do DCOIT/Seanine: antiincrustante de navios

Vítor Facirolli Diogo Martins

São Vicente

2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Biociências
Câmpus do Litoral Paulista



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS
CAMPUS DO LITORAL PAULISTA

Vítor Facirolli Diogo Martins

Revisão metanalítica do DCOIT/Seanine: antiincrustante de navios

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Biociências da UNESP –
Campus do Litoral Paulista para obtenção do
título de Bacharel em Ciências Biológicas,
modalidade Biologia Marinha

Orientador: Dr. Caio César Ribeiro

São Vicente
2023

Instituto de Biociências - Campus do Litoral Paulista
Praça Infante D. Henrique s/no - CEP 11330-900 - São Vicente (SP) - Brasil
Tel. (13) 3569-7100

M386r

Martins, Vítor Facirolli Diogo
Revisão metanalítica do DCOIT/Seanine:
antiincrustante de navios / Vítor Facirolli Diogo
Martins. -- São Vicente, 2023
19 f. : tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
Ciências Biológicas) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, São
Vicente
Orientador: Caio César Ribeiro

1. Toxicidade. 2. DCOIT. 3. SeaNine. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Biociências, São Vicente. Dados fornecidos
pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a toda espiritualidade que me acompanha, meus guias, mentores, pretos velhos, caboclos, exus e pomba giras. Sem vossos conselhos e firmeza eu jamais teria imaginado chegar onde cheguei.

Aos meus pais e familiares que estão sempre presentes, não importa a situação. Isso dá força nos dias mais sombrios.

Às pessoas que decidiram compartilhar um pouco de suas jornadas comigo neste último ano. A Lilly que tanto me ouviu e me apoiou, sendo minha base e companheira de cada dia no primeiro semestre, um dos mais difíceis períodos da minha vida. À Hihi, Cabron e Choris por me fazerem rir e me divertir, vocês tornaram meu último semestre tão leve e prazeroso que pela primeira vez desde que entrei nessa graduação eu estou hesitante em querer terminar.

Ao Caio, meu orientador que me deu uma excelente oportunidade de concluir esse ciclo, que me incentivou e não desistiu de mim quando eu mesmo já tinha desistido. Sou muito grato por tudo isso.

À Thaís Helena, por ser a alma iluminada que é e por me trazer essa luz ao meu dia a dia, você é fantástica

E, por fim, mas o mais importante, eu agradeço a mim por ter segurado as pontas e tomado as escolhas certas. Cada desafio, cada obstáculo serviu para meu crescimento e amadurecimento. Hoje, estou mais orgulhoso de mim do que já estive em toda minha vida.

JANEIRO/2023

"Às vezes ouço passar o vento; e só de ouvir o vento passar, vale a pena ter
nascido."

Fernando Pessoa

RESUMO

Os navios possuem um grande problema conhecido como bioincrustação, este fenômeno cria uma rugosidade no casco, diminuindo a hidrodinâmica e manobrabilidade, elevando o gasto de combustível. Portanto, o uso de tintas anti-incrustantes são necessárias para reduzir este efeito. Contudo, tintas amplamente utilizadas antes dos anos 2000 como o TBT eram altamente tóxicas para o meio ambiente, estes fatores levaram a indústria a criar uma tinta menos nociva, conhecido como SeaNine. Entretanto, estudos mais recentes estão evidenciando que o DCOIT é mais nocivo do que antes pensado. Com isso, foi realizada uma meta-análise para extrair os dados de artigos que abordavam sobre toxicidade do DCOIT, fazendo o uso de métricas de concentração letal e efetiva, e tempo de exposição ao tratamento. Após a extração, utilizou-se do programa OpenMEE para efetuar a meta-análise desses dados baseando-se na média e desvio padrão para estimativa do tamanho dos efeitos em diferentes táxons. Foi mensurado o viés de publicação e o risco de falha de Rosenthal. O resultado da análise aponta que este composto mesmo em pequenas quantidades é tóxico para todos os organismos não alvos, principalmente para aqueles que são filtradores como bivalves. Uma alternativa para um uso menos nocivo do DCOIT é utilizá-lo em conjunto com nanocápsulas de sílica (SiNC), devido a sua capacidade de regular a liberação do composto tóxico. Contudo, mais estudos de meta-análise como este são necessários para afirmar com certeza que o DCOIT é tóxico para a fauna marinha.

Palavras-chave: Toxicidade, DCOIT e SeaNine

ABSTRACT

Ships have a major problem known as biofouling, this phenomenon creates a roughness in the hull, decreasing hydrodynamics and maneuverability, increasing fuel expenditure. Therefore, the use of anti-fouling paints are necessary to reduce this effect. However, widely used paints before the 2000s such as TBT were highly toxic to the environment, these factors led the industry to create a less harmful paint, known as SeaNine. However, more recent studies are highlighting that DCOIT is more harmful than previously thought. With this in mind, a meta-analysis was conducted to extract data from articles that addressed DCOIT toxicity, using metrics of lethal and effective concentration, and exposure time to treatment. After extraction, the OpenMEE program was used to perform a meta-analysis of these data based on the mean and standard deviation to estimate effect sizes in different taxa. Publication bias and Rosenthal's risk of failure were measured. The result of the analysis points out that this compound even in small amounts is toxic to all non-target organisms, especially to those that are filter feeders like bivalves. An alternative for a less harmful use of DCOIT is to use it in conjunction with silica nanocapsules (SiNC), due to their ability to regulate the release of the toxic compound. However, more meta-analysis studies like this one are needed to state with certainty that DCOIT is toxic to marine fauna.

Key-words: Toxicity, DCOIT and SeaNine

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. METODOLOGIA	10
3. RESULTADOS	12
4. DISCUSSÃO	16
5. CONCLUSÃO	18
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. INTRODUÇÃO

A bioincrustação é fenômeno do qual os micro-organismos e organismos, principalmente cracas, mexilhões, macroalgas e biofilme microbianos, se assentam num determinado local para desenvolver seu próximo estágio de vida (Fusetani, 2004; Callow et al., 2002). Este fenômeno acaba criando impactos negativos quando ocorre nos cascos de navios, como o aumento da rugosidade do casco, gerando um arrasto e diminuindo a hidrodinâmica, somados, estes efeitos podem gerar um aumento de até 90% no gasto de combustível, dificultando também a manobrabilidade do navio (Schultz, 2007). Além disso, aumenta o peso do navio e este fator combinado ao arrasto diminui consideravelmente a velocidade máxima que o navio pode atingir (Schultz et al., 2011). Estima-se que em 1 ano o governo estadunidense gasta 1 bilhão de dólares para reparar os danos e prejuízos por conta da bioincrustação (Callow et al., 2002).

Devido a esta ampla gama de problemas e grandes gastos, é necessário o uso de tintas anti-incrustantes a fim de reduzir os efeitos da bioincrustação. O composto mais utilizado pela humanidade durante o século 18 ao 20, para produzir os primeiros modelos de tintas anti-incrustantes foi o cobre (Srinivasan e Stain, 2006; Brady 2000). Na década de 50, surgiu a tinta baseada em tributilestanho (TBT). O uso desta tinta rapidamente disseminou através do mundo devido a sua alta eficácia e duração (Konstantinou, 2006). No entanto, logo foi descoberto que este é um composto químico altamente tóxico para a fauna marinha, principalmente as que estavam presentes perto de portos (Almeida et al., 2007). Tendo ciência desta problemática, a Organização Marítima Internacional (IMO) criou em 2001 a Convenção Internacional sobre o Controle de Sistemas Anti-incrustantes Nocivos em Navios (AFS) para regulamentar e banir compostos tóxicos de tintas anti-incrustantes como o TBT (Gibberth, 2008).

Estes fatores levaram a indústria a desenvolver tintas menos nocivas ao ambiente, isto originou a tinta SeaNine 211 que utiliza o DCOIT como princípio ativo. No início do século a tinta foi bem recebida pelo mercado e foi premiada pela *United States Environmental Protection Agency* com o '*Green Chemistry Challenge Award*' pela sua segurança ambiental. Esta segurança deriva do fato de que a degradação

deste composto ocorre rapidamente em ambientes marinhos e é adsorvido pelo sedimento, deixando os níveis de toxicidade abaixo da linha de risco (Jacobson e Willingham, 2000)

Entretanto, estudos mais recentes como do Lam e Chen (2017), Thomas e Brooks (2011), Onduka (2021), Ferreira (2021), Eom (2019) e Figueiredo (2019) evidenciam que o SeaNine possui efeitos que causam distúrbio no sistema endócrino e reprodutor, aumento no estresse oxidativo, alta toxicidade embrionária e causando alterações comportamentais dos animais não alvo, além de não possuir uma degradação ambiental tão rápida como foi mostrada em estudos mais antigos, gerando efeitos de bioacumulação e biomagnificação.

Portanto, é necessário realizar uma meta análise de dados para entender o comportamento desse contaminante sobre a biota e determinar se o DCOIT é prejudicial aos organismos e poluidor do meio ambiente.

2. METODOLOGIA

2.1 Busca bibliográfica

As pesquisas ocorreram através das plataformas Web of Science e Google Scholar utilizando-se das palavras-chave: “DCOIT”, “SeaNine” e “Ecotoxicology”. Concomitantemente, foram extraídos os dados de concentração letal e efetiva, bem como, o tempo de exposição dos animais ao tratamento e ao controle. A partir dos resultados obtidos foi utilizado o software OpenMEE, software estatístico utilizado para o desenvolvimento de Meta-análises, amplamente difundido para uma ampla gama de áreas científicas. Com isso os resultados, basearam-se em média e desvio padrão para estimativa do tamanho dos efeitos. Foi mensurado o viés de publicação e o risco de falha de Rosenthal.

2.2 Seleção dos dados

Essa primeira busca resultou em 116 publicações. Após a análise do título, resumo ou artigo completo, as publicações com informações sobre a toxicidade do DCOIT com a concentração efetiva a 50% da população (CE50) e letal (CL50) foram adicionados à lista de revisão, e os demais estudos foram excluídos, totalizando 16 publicações, embora o número tenha sido pequeno de publicações foi possível

extrair 82 resultados de experimentos comparando a CE50 e CL50 com o controle, o que resulta em um número significativo de dados para a meta-análise.

2.3 Organização dos dados e metanálise

Para cada estudo selecionado, as seguintes informações foram resumidas: autores, ano de publicação, ano(s) do estudo, tempo de exposição, solução, efeito, grupo taxonômico, métricas de exposição usadas e como as exposições foram avaliadas. Usamos a métrica de dados baseados em média e desvio padrão para estimativa do tamanho dos efeitos, onde o tamanho do efeito é calculado utilizando-se da diferença da média bruta entre os resultados.

A heterogeneidade entre os estudos foi avaliada usando a variância geral, método desenvolvido por Petitti (1998). A heterogeneidade foi também quantificados usando os valores de I^2 apresentados por Higgins et al. e foi calculado usando a equação $I^2 = 100\% (X^2 - df)/X^2$, onde df é os graus de liberdade (número de estudos menos um) e X^2 é o estatística de heterogeneidade qui-quadrado. O valor I^2 descreve a porcentagem da variação total entre estudos devido a entre estudo heterogeneidade ao invés do acaso (Higgins et al., 2003).

Na execução de uma meta-análise é importante levar em consideração a heterogeneidade dos dados, pois, se um conjunto de dados apresentar um valor de heterogeneidade elevado isso pode significar que a variabilidade entre os estudos não é apenas aleatória. Para isso, os valores de heterogeneidade podem ser considerados como: Não importante (0-30%); moderada (31-50%); substancial (51-80%); e alta (81-100%) (Higgins et al., 2006).

Análises de subgrupos/categorias foram realizadas para explorar a potencial heterogeneidade entre os estudos (grupo de efeito, grupo taxonômico e fração solúvel). Esses estudos também foram subdivididos com base no grupo de efeito, e resultaram em outros sub grupos taxonômicos (bivalves, crustáceos, equinodermos e mamíferos).

O viés de publicação foi avaliado usando gráficos de funil e gráficos de Begg. O teste de Egger avalia a assimetria no gráfico de funil com uma regressão linear simples comparando a precisão de cada estudo com seu tamanho de efeito dividido pelo erro padrão. O gráfico de funil é uma apresentação gráfica do tamanho do efeito de cada estudo em comparação com uma estimativa de sua precisão e pode apresentar assimetria se o viés de publicação está presente (Egger et al., 1997).

3. RESULTADOS

Nos 82 dados que foram tratados no OpenMEE foi possível observar o grau de efeito nos diferentes taxa, na figura 1 estão expressos os resultados da metanálise do DCOIT em relação à toxicidade, nele é possível observar o diamante que demonstra o grau de efeito calculado foi de 4,5 (± 0.123), demonstrando que o DCOIT foi tóxico para a maior parte dos experimentos avaliados, no entanto a heterogeneidade foi de 57,4% ($p > 0,05$), demonstrando uma heterogeneidade substancial que pode ser explicada pelos diferentes efeitos avaliados em cada estudo e pela diferença de taxa.

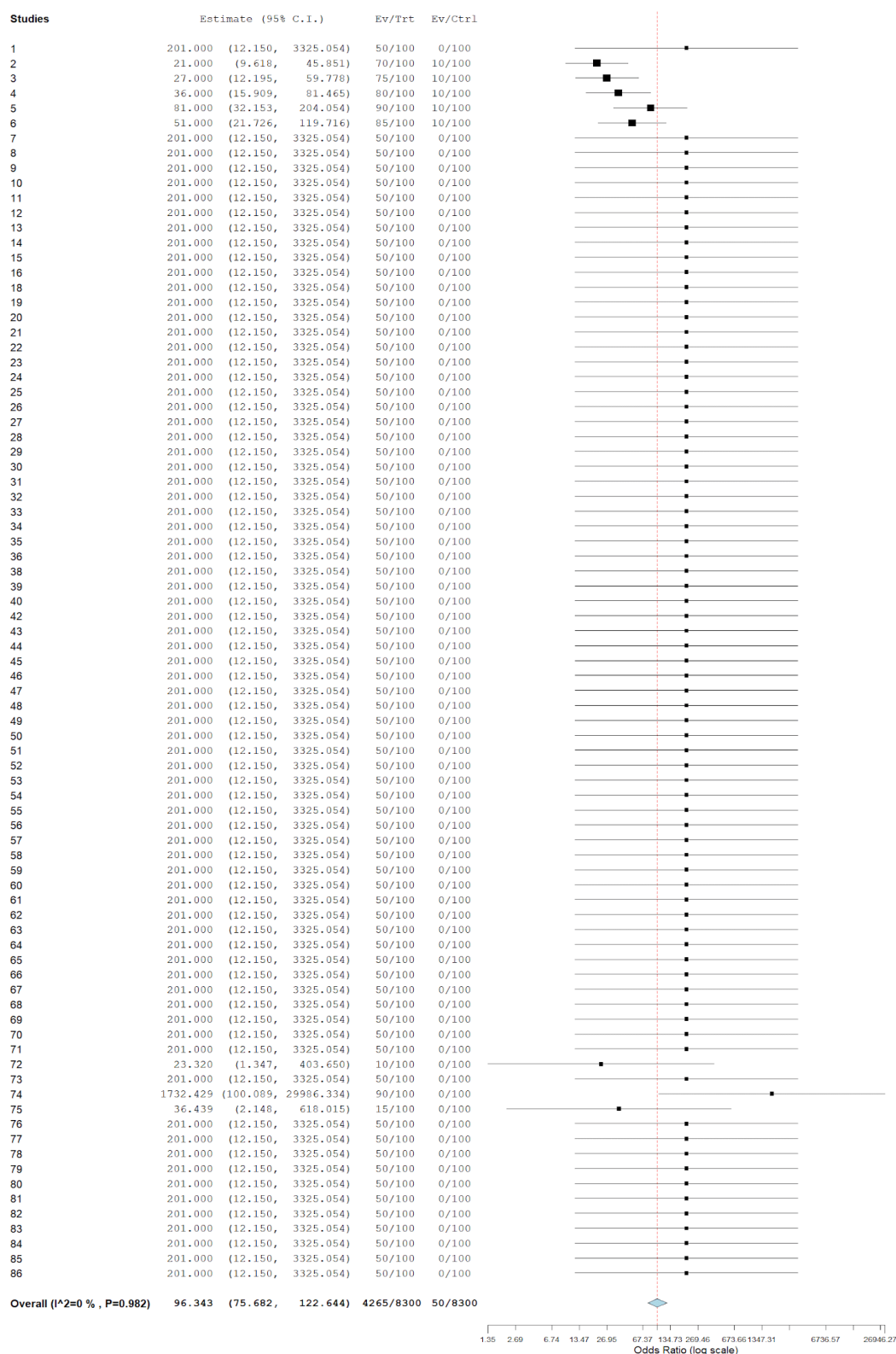


Figura 1. Metanálise da toxicidade do DCOIT/Seanine, demonstrando os tamanhos de efeito. Legenda: Linha vermelha demonstra a média, e o diamante azul demonstra a média dos tamanhos de efeitos.

Na avaliação de efeito por subgrupos em relação aos grupos taxonômicos foi possível observar, segundo a figura 2, que os bivalves foram o grupo mais afetado pelo DCOIT que pode ser explicado pelo seu hábito filtrador, seguido dos roedores que foram avaliados quanto à letalidade celular, o que pode explicar a maior sensibilidade e dos copépodes que são organismos sensíveis e o efeito avaliado nos estudos foi à taxa de reprodução, afetando assim o nascimento de neonatos.

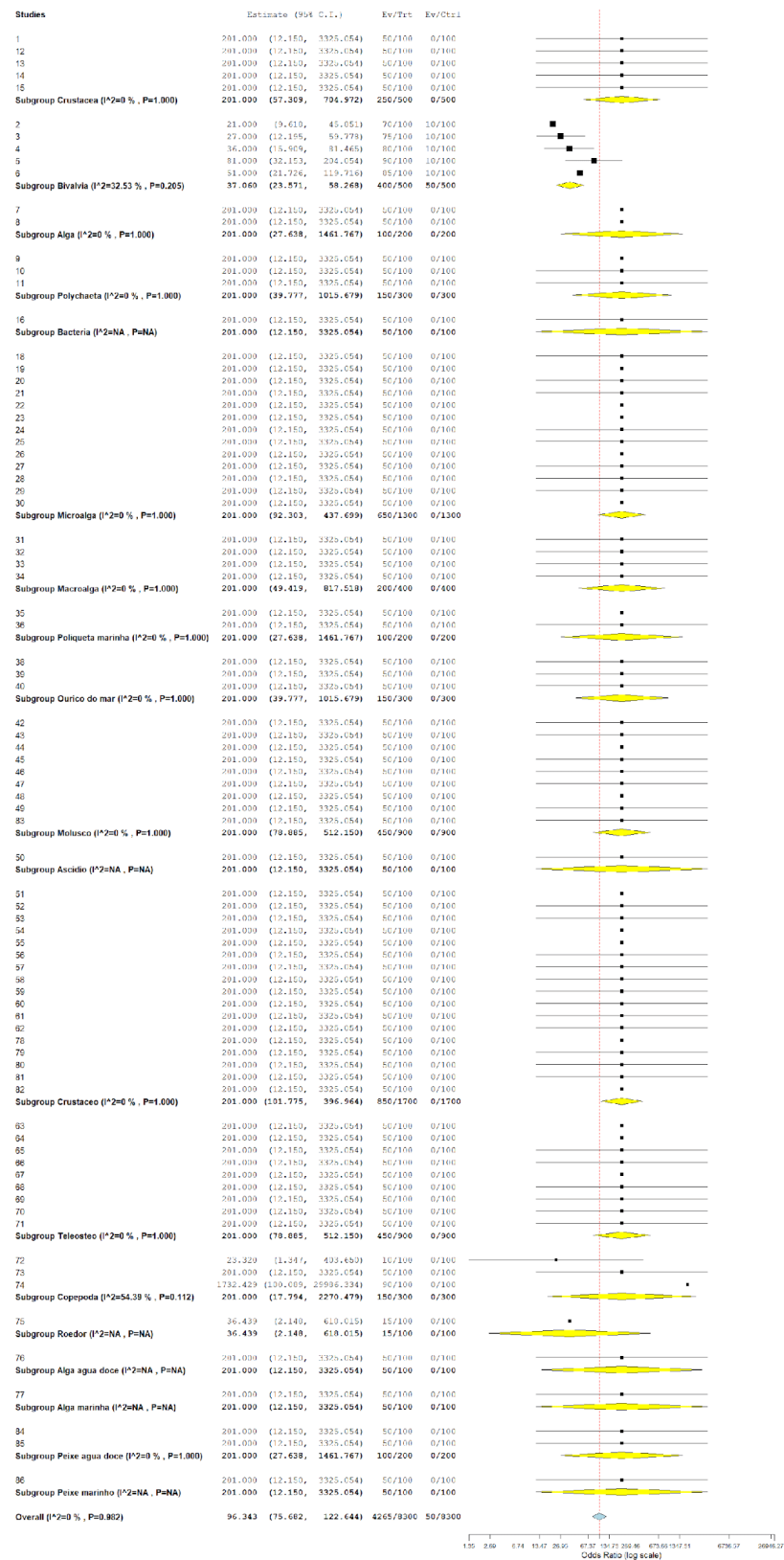


Figura 2. Metanálise de subgrupos Taxa. Legenda: Os diamantes amarelos representam o tamanho do efeito para cada grupo taxonômico, quanto mais a direita menos o efeito.

Quando foi feita a meta regressão da concentração pelo grau de efeito não foi possível observar correlação significativa ($p > 0,05$), que embora quanto maior a concentração espera-se maior efeito, em concentrações baixas como $\mu\text{g/L}$ já foram encontrados efeitos adversos à biota em todos os estudos avaliados.

Na figura 3 é expresso o viés de publicação no gráfico de funil, sendo assim foi possível observar que como há pontos dentro e fora do funil, tanto os dados tóxicos como os dados não tóxicos foram avaliados nessa metanálise, demonstrando que o estudo não foi enviesado. Em relação ao risco de falha de Rosenthal N foi de 40249 ($p < 0,0001$), demonstrando que precisam de mais de 40 mil dados demonstrando que o DCOIT é não tóxico para inverter o diamante no grau de efeito para que o DCOIT não seja considerado tóxico.

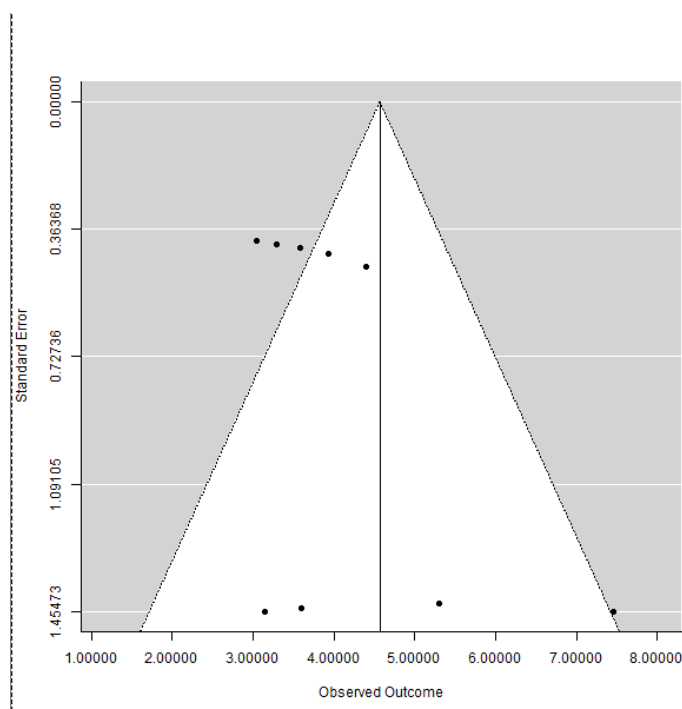


Figura 3. Gráfico de funil expressando o viés de publicação.

4. DISCUSSÃO

Nos últimos anos houve uma crescente preocupação acerca do uso da tinta anti-incrustante SeaNine, mais especificamente seu composto DCOIT. Essa preocupação tem origem no fato de que há poucos artigos que abordam a toxicidade deste composto em organismos não alvo e sua degradação em diferentes ambientes marinhos. Os resultados desta meta-análise evidenciam que mesmo em pequenas

concentrações, o DCOIT possui efeitos deletérios e de alteração nos sistemas reprodutivos e endócrinos nos organismos não alvo, como macro e micro algas, crustáceos e principalmente bivalves como as da espécie *Perna perna*, corroborando o estudo realizado pelo Figueiredo et al. (2019).

Os bivalves, por serem organismos filtradores, são mais sensíveis à contaminação por compostos tóxicos, como DCOIT. Portanto, mesmo em pequenas concentrações, a tinta causa danos ao organismo. Além disto, os bivalves são um dos animais que mais sofrem com a poluição do DCOIT por serem organismos sésseis, habitando principalmente regiões estuarinas, onde se encontra a maioria dos portos industriais e comerciais que são locais com grandes níveis de concentração de poluentes como DCOIT (Figueiredo et al., 2019)

Ademais, de acordo com Do et al. (2018) o SeaNine aparenta diminuir a tolerância e aumentar a sensibilidade nas proles, onde os juvenis são muito mais propensos a ter os efeitos negativos da intoxicação do DCOIT com quantidades ainda menores.

O uso combinado de nanopartículas e DCOIT, na forma do biocida encapsulado, constitui uma alternativa interessante para a composição de tintas anti-incrustantes, especialmente para o desenvolvimento de tintas mais efetivas na inibição das bioincrustações, mais duráveis e de baixo risco ecológico para organismos não-alvo e ecossistemas naturais. Devido à maior exigência da indústria química para aumentar a durabilidade e performance das tintas anti-incrustantes, pesquisadores propuseram muito recentemente o encapsulamento do biocida DCOIT em nanomateriais manufaturados (NM), nomeadamente em nanocápsulas mesoporosas de sílica (SiNCs) com diâmetro médio de 100 nm (Maia et al., 2015; Avelelas et al., 2017). A utilização desta tecnologia visa reduzir a interação dos agentes ativos com a matriz das tintas, controlar a sua liberação para o meio envolvente e reduzir o impacto ambiental dessas tintas.

Pesquisas iniciadas com as nanopartículas “vazias” parecem apresentar toxicidade reduzida e que diversos biocidas (DCOIT; piritionas metálicas) encapsulados nas SiNC tendem a apresentar menor toxicidade aguda que os biocidas livres em solução, em microalgas e bivalves de ambientes temperados do Atlântico Norte (Avelelas et al., 2017; Figueiredo et al., 2019, 2020). No entanto, ainda estão por avaliar efeitos agudos em outros grupos ecologicamente relevantes, efeitos sub-letais e os riscos de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica.

5. CONCLUSÃO

Tintas anti-incrustantes para serem consideradas boas devem inibir a ação de incrustação das espécies alvo, ser de rápida degradação no ambiente e não tóxica para os organismos não alvo. Após seu surgimento, o DCOIT se encaixava nestas categorias, sendo considerado um excelente biocida, porém, com o crescente número de estudos publicados sobre a toxicidade deste composto em espécies não alvo podemos ver um apontamento evidenciando que o DCOIT não é tão inofensivo assim.

Portanto, estudos de meta análise como este são de suma importância para definir se de fato o SeaNine é seguro para uso no mundo inteiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, E., Diamantino, T. C., & de Sousa, O. (2007). Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 2–20. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.01.017

Callow, Maureen E., and James A. Callow. "Marine biofouling: a sticky problem." *Biologist* 49.1 (2002): 1-5.

Chen, L., & Lam, J. C. W. (2017). SeaNine 211 as antifouling biocide: A coastal pollutant of emerging concern. *Journal of Environmental Sciences*, 61, 68–79. doi:10.1016/j.jes.2017.03.040

Do, J. W., Haque, M. N., Lim, H.-J., Min, B. H., Lee, D.-H., Kang, J.-H., ... Rhee, J.-S. (2018). Constant exposure to environmental concentrations of the antifouling biocide Sea-Nine retards growth and reduces acetylcholinesterase activity in a marine mysid. *Aquatic Toxicology*, 205, 165–173. doi:10.1016/j.aquatox.2018.10.019

Eom, H.-J., Haque, M. N., Nam, S.-E., Lee, D.-H., & Rhee, J.-S. (2019). *Effects of sublethal concentrations of the antifouling biocide Sea-Nine on biochemical parameters of the marine polychaete Perinereis aibuhitensis. Comparative*

Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology.
doi:10.1016/j.cbpc.2019.05.001

Ferreira, V., Pavlaki, M. D., Martins, R., Monteiro, M. S., Maia, F., Tedim, J., ... Loureiro, S. (2021). Effects of nanostructure antifouling biocides towards a coral species in the context of global changes. *Science of The Total Environment*, 799, 149324. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149324

Figueiredo, J., Oliveira, T., Ferreira, V., Sushkova, A., Silva, S., Carneiro, D., ... Martins, R. (2019). Toxicity of innovative anti-fouling nano-based solutions in marine species. *Environmental Science: Nano*. doi:10.1039/c9en00011a

Fusetani, N. (2004). Biofouling and antifouling. *Natural Product Reports*, 21(1), 94. doi:10.1039/b302231p

Gipperth, L. (2009). The legal design of the international and European Union ban on tributyltin antifouling paint: Direct and indirect effects. *Journal of Environmental Management*, 90, S86–S95. doi:10.1016/j.jenvman.2008.08.013

Jacobson, A. H., & Willingham, G. L. (2000). Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *Science of The Total Environment*, 258(1-2), 103–110. doi:10.1016/s0048-9697(00)00511-8

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2006). *Antifouling paint biocides*. Springer.

Onduka, ., Mizuno, Ki., Shikata, T. *et al.* Assessment of the risk posed by three antifouling biocides to Pacific oyster embryos and larvae in Hiroshima Bay, Japan. *Environ Sci Pollut Res* 29, 9011–9022 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16346-4>

Schultz, M. P. (2007). Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. *Biofouling*, 23(5), 331–341. doi:10.1080/08927010701461974

Schultz, M. P., Bendick, J. A., Holm, E. R., & Hertel, W. M. (2010). Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, 27(1), 87–98. doi:10.1080/08927014.2010.542809

Srinivasan, M., & Swain, G. W. (2007). Managing the Use of Copper-Based Antifouling Paints. *Environmental Management*, 39(3), 423–441. doi:10.1007/s00267-005-0030-8.

Thomas, K. V., & Brooks, S. (2010). The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 26(1), 73–88. doi:10.1080/08927010903216564

Brady R. F. Jr. 2000. No more tin, what now for fouling control. *J Protect Coat Linings*, PCE 5(6):42–46

PARECER FINAL DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Discente: VÍTOR FACIROLI DIOGO MARTINS

Título: "Revisão metanalítica do DCOIT/Seanine: antiincrustante de navios"

Orientador: Dr. Caio Cesar Ribeiro

Curso/Habilitação: Bacharelado em Ciências Biológicas/Biologia Marinha

COMISSÃO EXAMINADORA	CONCEITO
Dr. Caio Cesar Ribeiro	Aprovado
MSC. Gabriela Pustiglione Marinsek	Aprovado.

PARECER:

Aprovado com revisor do texto.

CONCEITO FINAL:

A Comissão Examinadora abaixo assinada conclui que o discente **Vítor Facirolli Diogo Martins** obteve o seguinte conceito:

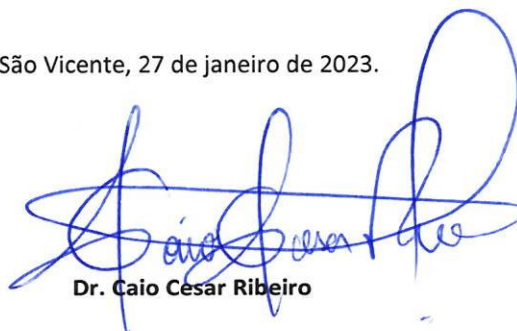


APROVADO



REPROVADO

São Vicente, 27 de janeiro de 2023.


Dr. Caio Cesar Ribeiro


MSC. Gabriela Pustiglione Marinsek