



UFRJ



Síntese de biocidas com potencial aplicação industrial no combate a bioincrustação marinha, do mexilhão dourado e para o tratamento de águas de lastro de embarcações.

André Luís Mazzei Albert

Claudio Cerqueira Lopes

Esther Faria Braga

Rosangela Sabbatini Capella Lopes

Thiana Santiago Nascimento

William Romão Batista

Plantações de Soja

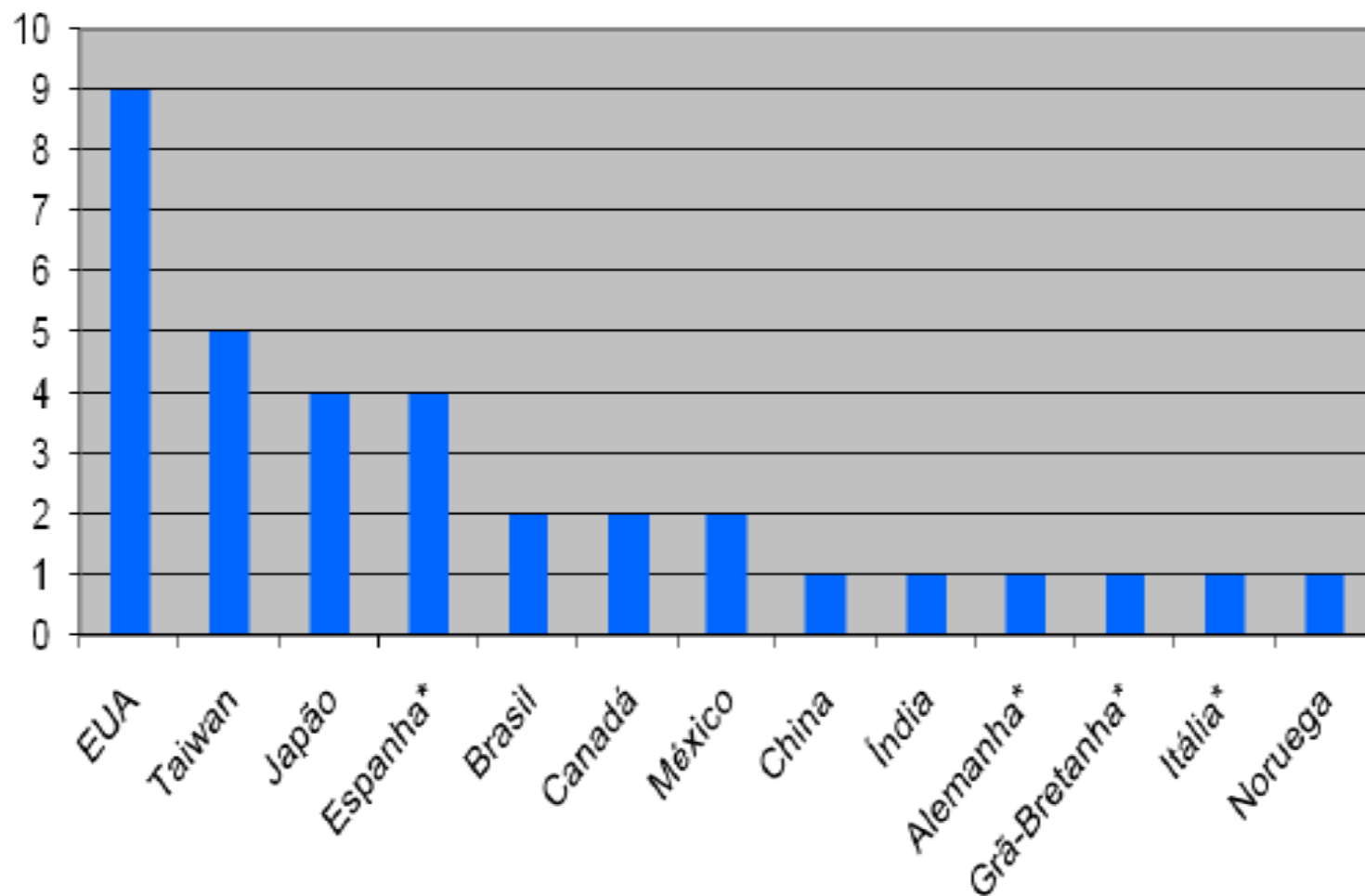


Para cada 1 tonelada de soja se extrai aproximadamente:

- _ 600 kg de farinha desengordurada (deste se extrai a proteína e fibra),
- _ **200 kg de óleo (lecitinas 2-5%),**
- _ 50 kg de casca,
- _ a diferença é o teor de umidade.

LECITINAS DE SOJA

Número de Produtores por País



PAÍSES DE DESTINO DAS EXPORTAÇÕES DE SOJA GRÃO 2018

Exportação de soja em grão
(Agrostat): 68,1 milhões de toneladas -
US\$ 25,7 bilhões

Exportação de farelo (Agrostat): 14,2
milhões de toneladas - US\$ 5,0 bilhões

Exportação de óleo (Agrostat): 1,3
milhões de toneladas - US\$ 1,0 bilhões

Total exportado (Agrostat): US\$ 31,7
bilhões

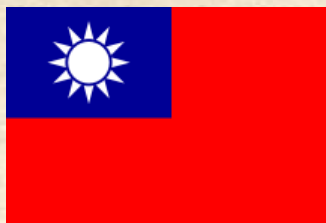
Consumo interno de soja em grão
(CONAB – 05/2018): 59,000 milhões de
toneladas



China 75,3%



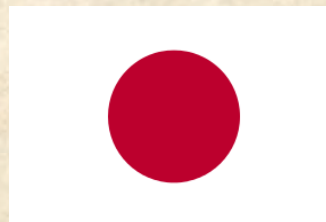
Europa 10,3%



Taiwan 1,8%

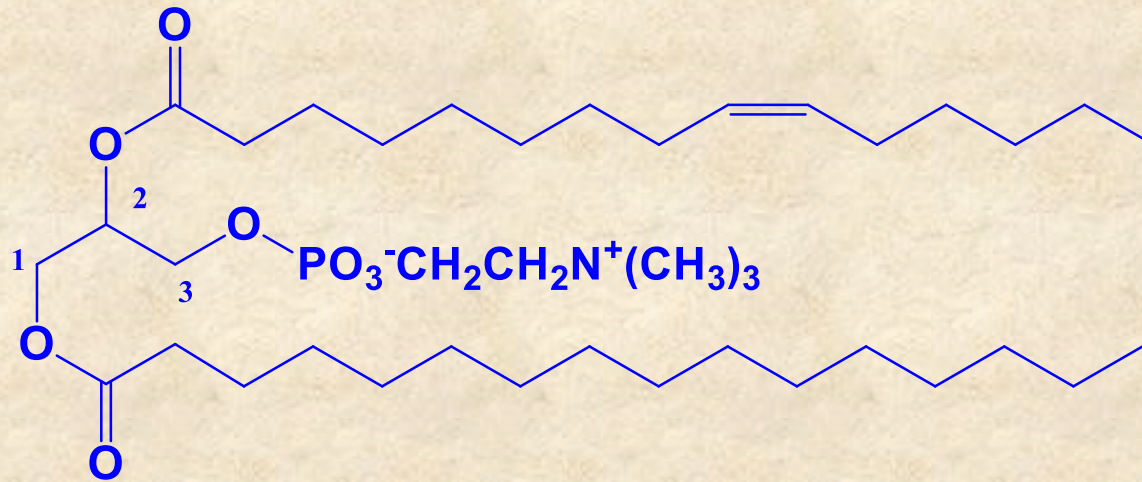


Coreia do Sul 1,3%

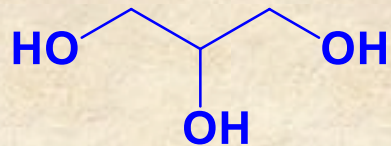


Japão e outros 11,2%

Resíduos da produção de óleo de soja comestível e biodiesel no Brasil.



Lecitinas de soja



Glicerina

Figura 2: Resíduos da produção de óleo de soja comestível e biodiesel.

➤ Demanda da indústria naval

Frota mundial (ano 2015)

- 106 mil unidades operativas

- 3 mil novas unidades
(pedidas em 2015)

Repintura: (2 a 5) anos



➤ Bioincrustação marinha

Processo natural de colonização e desenvolvimento de micro e macro-organismos sobre superfícies submersas.¹⁻²



1 DAFFORN, K.A. *et al.* 2011. Marine Pollution Bulletin, v.62, p. 453-465.

2 MARECHAL, J-P. e HELLIO, C. 2009. Int. Journal of Molecular Sciences, v. 10, p. 4623-4637.

Principais problemas ocasionados

- aumento do arrasto (combustível; velocidade; motor)
- aumento da deterioração (biocorrosão)
- obstruções
- transferência de espécies invasoras
- distorce a configuração inicial da estruturas.

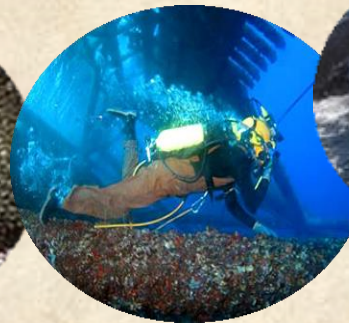


Gastos



➤ Bioincrustação marinha

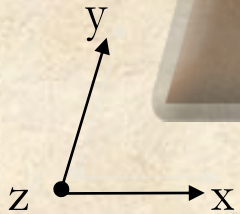
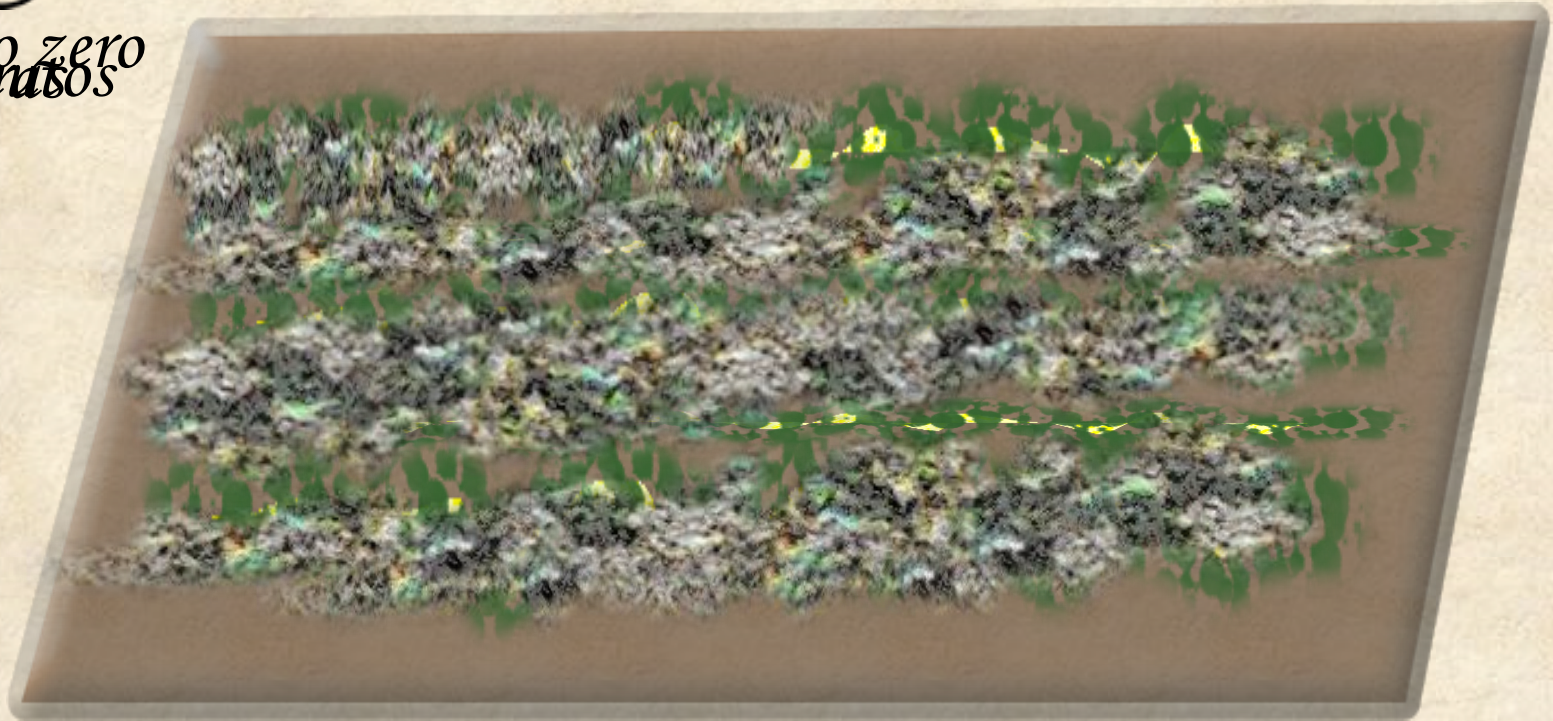
Como ocorre este processo



Adesão e Colonização (bactérias e microalgas)
Condicionamento da superfície
Imersão



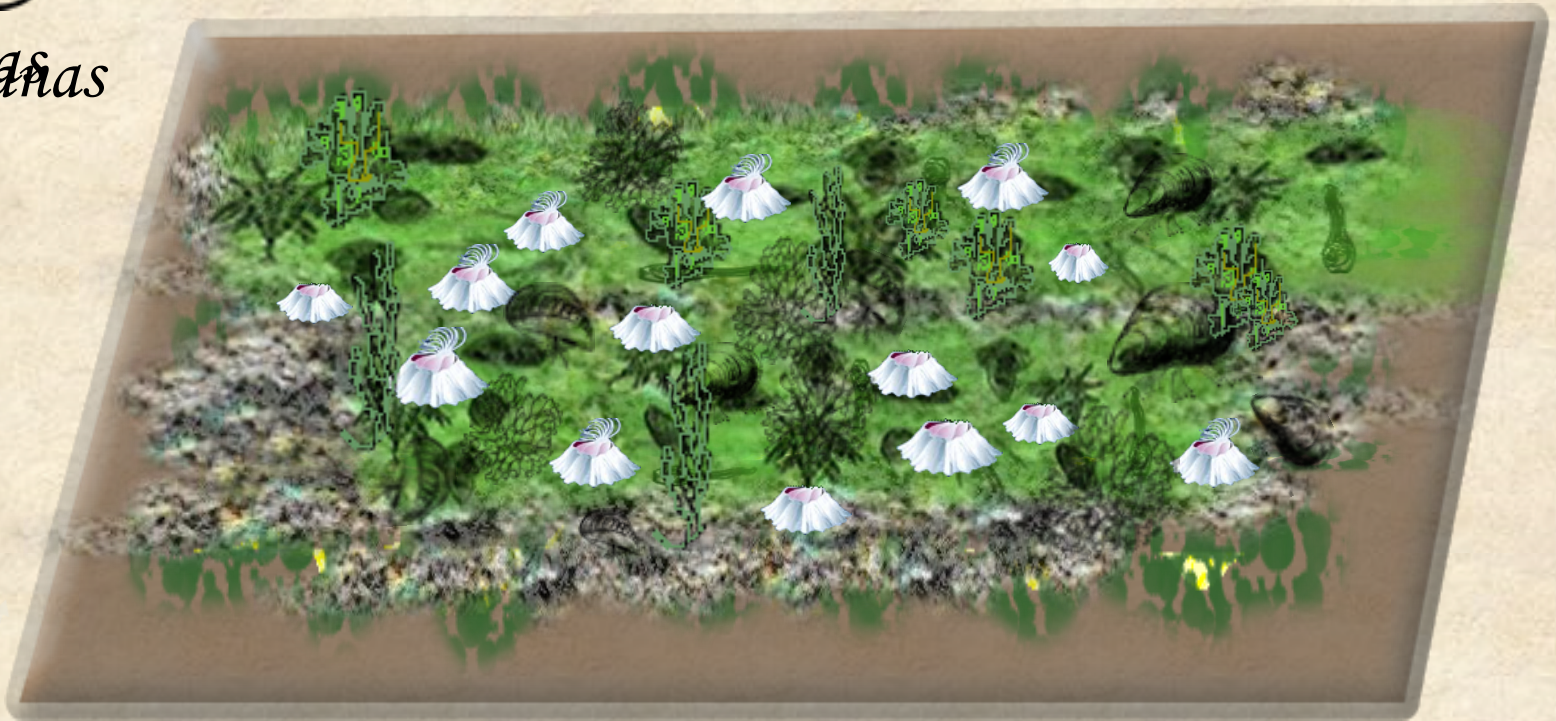
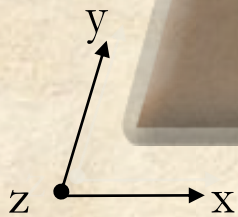
tempo zero
minutos



Crescimento dos macro-organismos
Colonização secundária (esporos e larvas)
Biofilme



Semanas



Bioincrustação consolidada



meses



Bioincrustação consolidada



meses



International Paint- Akzo Nobel
CALLOW, J.A. e CALLOW, M.E. Nature communications. n.244. (2011).
www.nrc.govt.nz
www.hydrex.br

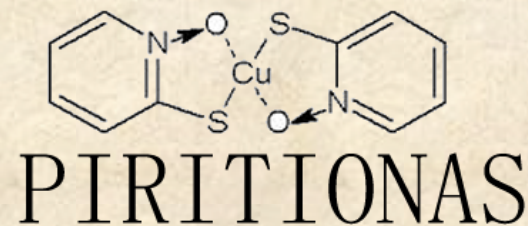
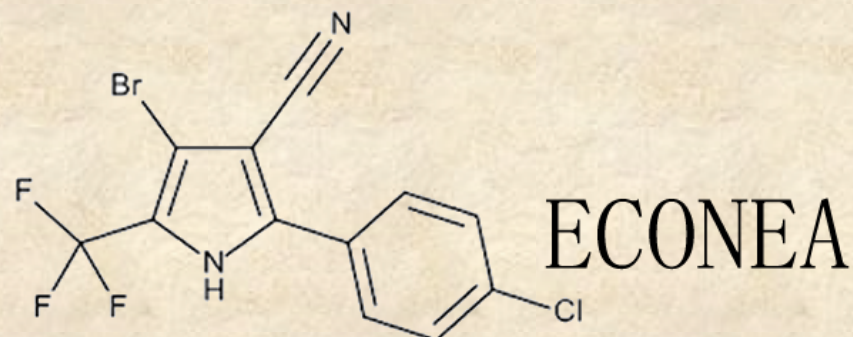
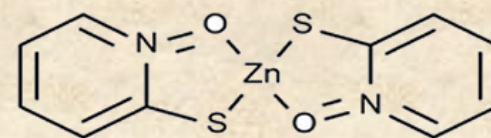
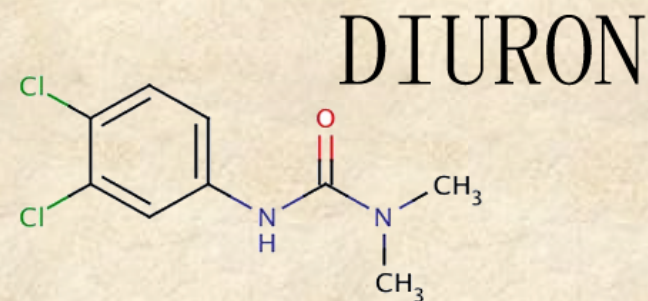
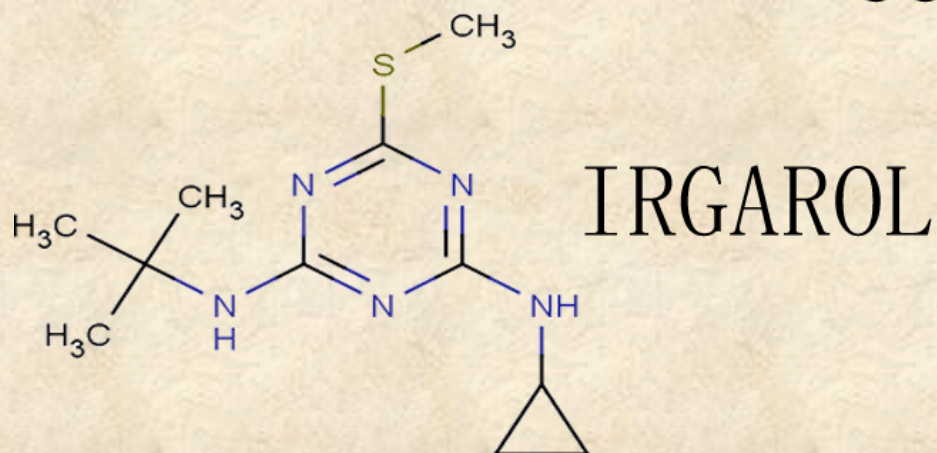
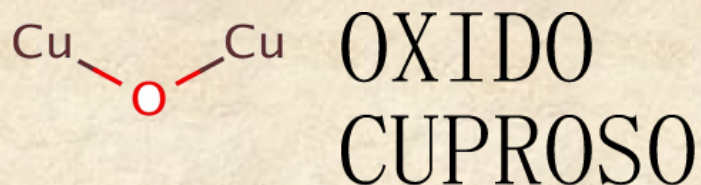
Conjuntura do segmento industrial

Situação

- **banimento do TBT em 2008**
- **início do questionamento sobre o uso do cobre**
- **restrições de alternativas (Regulamentações)
(Regulamento União Européia nº528/2012)**



Biocidas comerciais utilizados no segmento industrial de tintas anti-incrustantes.



✓_Proibição de uso do TBT em tintas marítimas

Bioacumulação – Deformações - Imposex



1974 – Alexander Milne deposita patente em Londres
1978 – Primeiras observações de deformações em ostras
1981 – Primeiras observações de imposex em lesmas
1986 – Primeiras observações de imposex em mexilhões
2003 – Início de ações da IMO contra o uso de TBT
2008 – Banimento total do uso do TBT em tintas marítimas

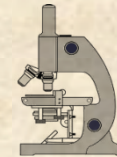


Fonte: http://seme.uqar.qc.ca/02_etude_cas

Conjuntura do segmento industrial

Soluções

- ✓ volta ao uso de compostos de cobre (booster)
- ✓ uso de tintas a base de silicone ou de fluoropolímeros
- ✓ procedimentos sob pesquisa
(Liberação lenta; nanomateriais; proteínas;
polissacarídeos;...)



Conjuntura do segmento industrial

Soluções

- ✓ volta ao uso de compostos de cobre (booster) 
- ✓ uso de tintas a base de silicone ou de fluoropolímeros 
- ✓ procedimentos sob pesquisa
(Lenta liberação; nanomateriais; proteínas; polissacarídeos; etc.) 
- ✓ uso de resíduos de produtos naturais,
obtidos na produção de óleo comestível e
biodiesel (abordagem do nosso grupo de
pesquisa) 

PROPOSTA DO LASAPE

Utilizar como biocidas anti-incrustante as 1-O-hexadecil-glicerofosfocolinas análogos do PAF, sintetizados a partir de matéria-prima natural, nacional, abundante e de baixo custo .



Safra da Soja: 95,631 milhões de toneladas.(2015 / 2016).

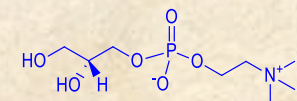
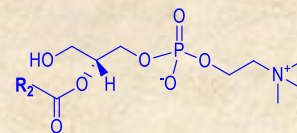
Fonte: www.conab.gov.br

Lecitinas de soja (R\$10,00/tonelada)

Copper I oxide (US\$ 10 por Kg)

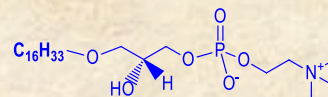
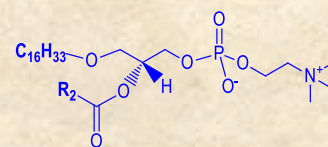
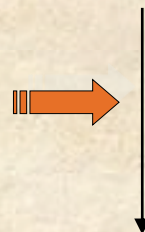
SÍNTESE LABORATORIAL

1ª etapa metanólise



Lipo- derivados

2ª etapa alquilação



Análogos do PAF

Síntese realizada no LASAPE. IQ-UFRJ.

Lopes, C. C.; Braga, E. F.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 2020 (escrita).

Síntese das lisolecitinas e análogos do PAF em via úmida e seca.



**Metanólise das lecitinas
Via úmida**



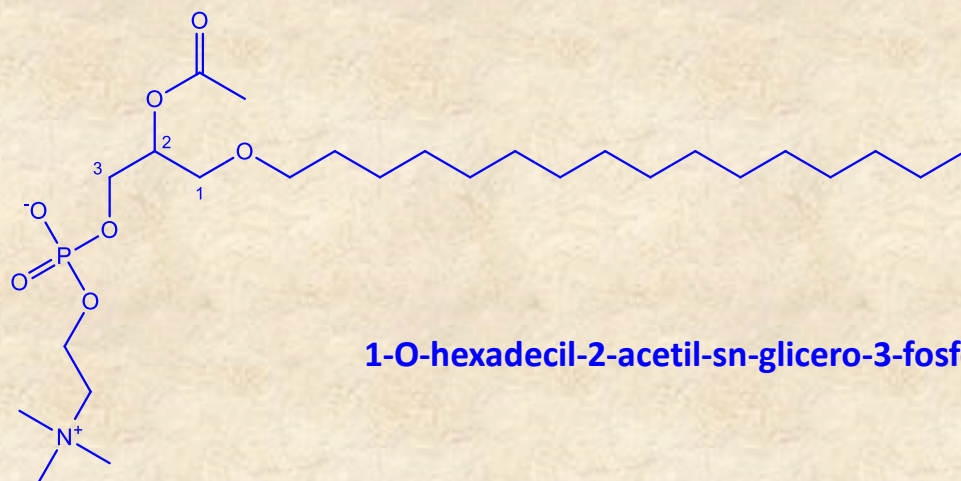
**Alquilação das lisolecitinas
Via úmida**



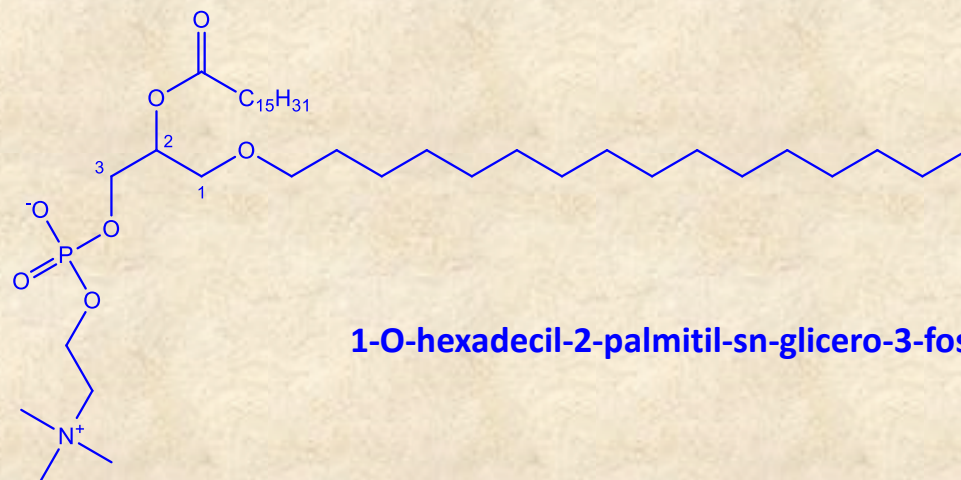
**Alquilação das
lisolecitinas
Via seca**

PAF (*Platelet Activating Factor*)

Mediador biológico multifuncional sinalizador de reações fisiológicas, mesmo em baixíssimas concentrações (10^{-9} Molar)



1-O-hexadecil-2-acetil-sn-glicero-3-fosfocolina



1-O-hexadecil-2-palmitil-sn-glicero-3-fosfocolina



Aplysina fulva



Amphimedon viridis

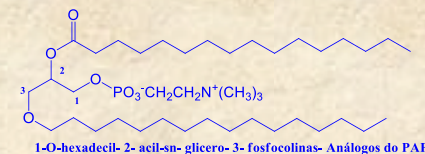


Arenosclera brasiliensis

JUSTIFICATIVAS

- ✓ **Falta de biocidas inovadores**
- ✓ **Grande demanda da indústria naval**
- ✓ **Produto com embasamento natural**
- ✓ **Matéria- prima nacional, abundante e de baixo custo**
- ✓ **Síntese viável e com poucas etapas**

Testes de campo



Micron Premium* + 2% EconeTM



3 Semanas



4 meses

Micron Premium* + 5% Biocida Natural



3 Semanas



4 meses

Testes de campo realizados com o apoio da International Tintas S.A. do Grupo Akzo Nobel.

* Tinta anti-incrustante isenta de cobre. International Tintas S.A.

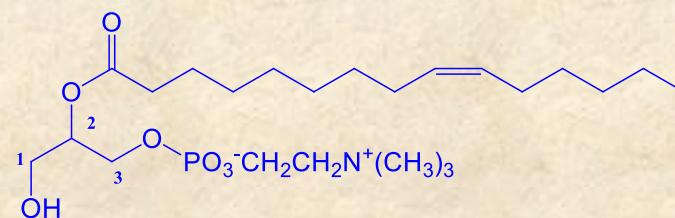
TM - Biocida comercial organo halogenado produzido pela Jansen PMP Company.

Resultados obtidos na preparação de um biocida a partir das lecitinas de soja, para ser utilizado em tintas anti-incrustantes

BIOCIDA com:

- ✓ **Síntese viável a partir de um resíduo (R\$10,00/ tonelada)**
- ✓ **Eficiência anti-incrustante (superior ao Econea)**
- ✓ **Fácil incorporação nas tintas-base existentes (solúvel em xilol)**
- ✓ **Fonte de matéria-prima nacional (primeiro exportador mundial)**
- ✓ **Apelo ambientalmente correto (estrutura semelhante ao PAF)**
- ✓ **Baixo custo (reagentes e processos de síntese viáveis)**

Águas de lastro: Espécie invasora no Brasil, o Mexilhão Dourado.



1-O-hidroxi- 2- acil-sn- glicero- 3- fosfocolinas

SOLÚVEL EM ÁGUA

Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Batista, W. R.; Nascimento, T. S. ; Neves, M. H. C. B.; Fernandes, F. C.; Ruiz, G. M.; Sparks, D.; Soler-Figueroa, B. M.; Fontaine, D. N.; Carney, K. J.; Quinones-Oquendo, L. E. ; Ziegler, G. P., Marine Pollution Bulletin, 2018, v. 137, p. 702-710, 2018

Human effects attributed to *Prorocentrum minimum*, is a toxic species; it produces venerupin (hepatotoxin).

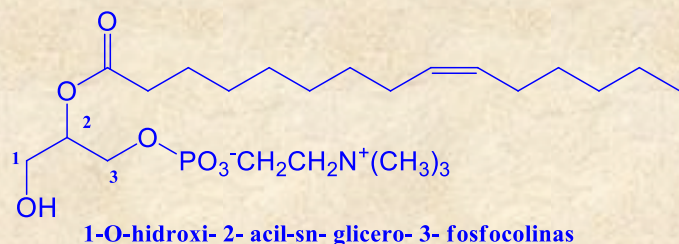
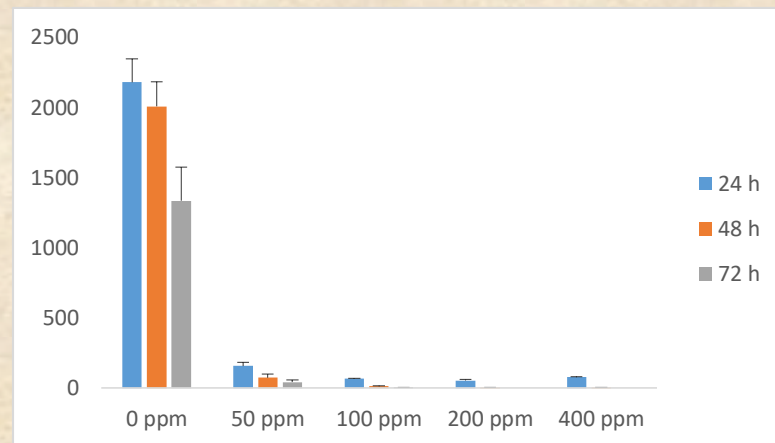
Location and year	Vector	Impact	References
Lake Hamana, Japan, 1942	Oysters (Venerupis semidecussata)	114 deaths	Akiba and Hattori (1949)
	Clams (Tapes japonica)	342 humans effected	Nakajima (1965a,b,c, 1968)
Obidas Lagoon, Portugal	Shellfish	Human poisoning	Silva (1963, 1985) Silva and Sousa (1981)
Norway ^a 1979, 1981	Mussels	Human poisoning	Tangen (1980, 1983) Langeland et al. (1984)
Wadden Sea ^a , Denmark	Mussels	Human poisoning	Kat (1979)
Long Island, USA ^a , 1985	Clams, Mercenaria mercenaria	3 humans affected	Freudenthal and Jijina (1985)

Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Batista, W. R.; Nascimento, T. S. ; Neves, M. H. C. B.; Fernandes, F. C.; Ruiz, G. M.; Sparks, D.; Soler-Figueroa, B. M.; Fontaine, D. N.; Carney, K. J.; Quinones-Oquendo, L. E. ; Ziegler, G. P., Marine Pollution Bulletin, 2018, v. 137, p. 702-710, 2018

Toxicity in these events cannot be definitively attributed to *Prorocentrum minimum* as Dinophysis spp. were present during the P. minimum bloom.

Tabela de Resultados da Inibição de *Prorocentrum minimum* na presença das Lioleucetinas I.

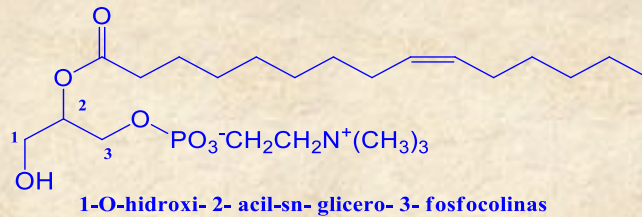
Date	Concentration	R1	R2	R3	Avg	StdDev	s.e.
23/mai/17	0 ppm	1950	2500	2090	2180	285,832	165,025
23/mai/17	50 ppm	134	126	212	157,333	47,5114	27,4307
23/mai/17	100 ppm	71	66	64	67	3,60555	2,08167
23/mai/17	200 ppm	39	47	73	53	17,7764	10,2632
23/mai/17	400 ppm	79	76	80	78,3333	2,08167	1,20185
24/mai/17	0 ppm	1930	1750	2340	2006,67	302,379	174,579
24/mai/17	50 ppm	125	42	53	73,3333	45,0814	26,0278
24/mai/17	100 ppm	21	11	6	12,6667	7,63763	4,40959
24/mai/17	200 ppm	7	3	2	4	2,64575	1,52753
24/mai/17	400 ppm	0	7	2	3	3,60555	2,08167
25/mai/17	0 ppm	1190	1800	1010	1333,33	414,045	239,049
25/mai/17	50 ppm	75	25	24	41,3333	29,1605	16,8358
25/mai/17	100 ppm	5	3	6	4,66667	1,52753	0,88192
25/mai/17	200 ppm	0	0	0	0	0	0
25/mai/17	400 ppm	0	0	0	0	0	0



SOLÚVEL EM ÁGUA

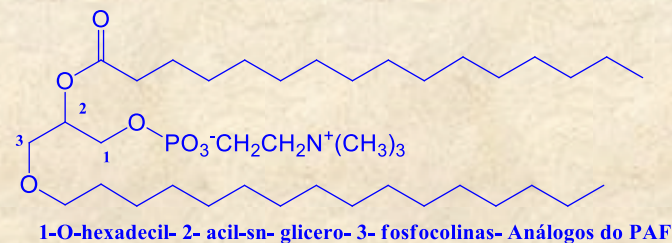
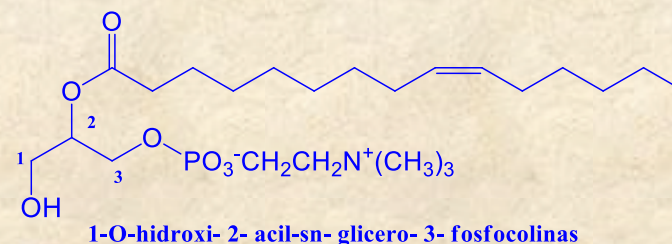
Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Batista, W. R.; Nascimento, T. S.; Neves, M. H. C. B.; Fernandes, F. C.; Ruiz, G. M.; Sparks, D.; Soler-Figueroa, B. M.; Fontaine, D. N.; Carney, K. J.; Quinones-Oquendo, L. E.; Ziegler, G. P., Marine Pollution Bulletin, 2018, v. 137, p. 702-710, 2018

Espécie invasora no Brasil, o Mexilhão Dourado (*Limnoperna fortunei*).



Lopes, C. C.; Braga, E. F.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 2020 (escrita).

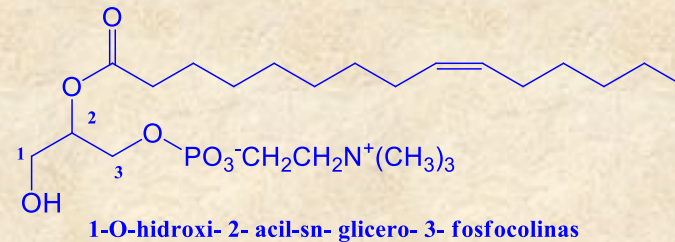
Redes de aço inoxidável (8) revestidas por tintas contendo os biocidas sintetizados, em processo de submersão no rio Paranapanema-SP para posterior avaliação da atividade anti-incrustante.



Lopes, C. C.; Braga, E. F.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 2020 (escrita)



Redes de aço inoxidável no rio Paranapanema-SP



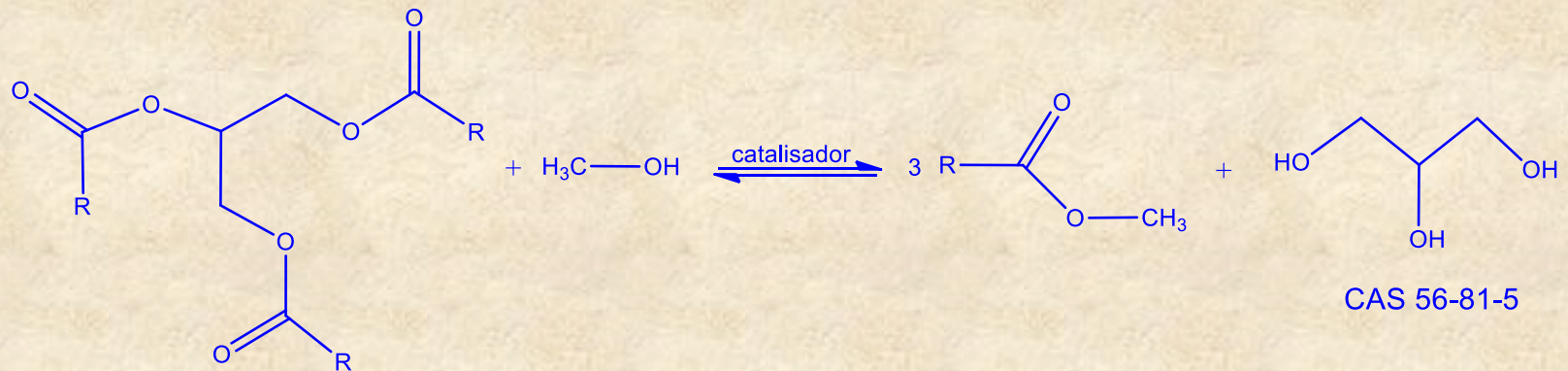
Lopes, C. C.; Braga, E. F.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 2020 (escrita).

Perspectivas de preparação de um biocida a partir das lecitinas de soja, para ser utilizado em tintas anti-incrustantes.

- **BUSCA DE NOVAS PARCERIAS (Investimento do setor privado);**
- **AVALIAÇÃO TAXONÔMICA E ECOTOXICOLÓGICA;**
- **SÍNTESE E DESENVOLVIMENTO EM ESCALA PILOTO;**
- **ESTUDO DO USO DE GLICEROL COMO MATÉRIA-PRIMA.**

Reaproveitando um rejeito da produção do biodiesel: GLICERINA

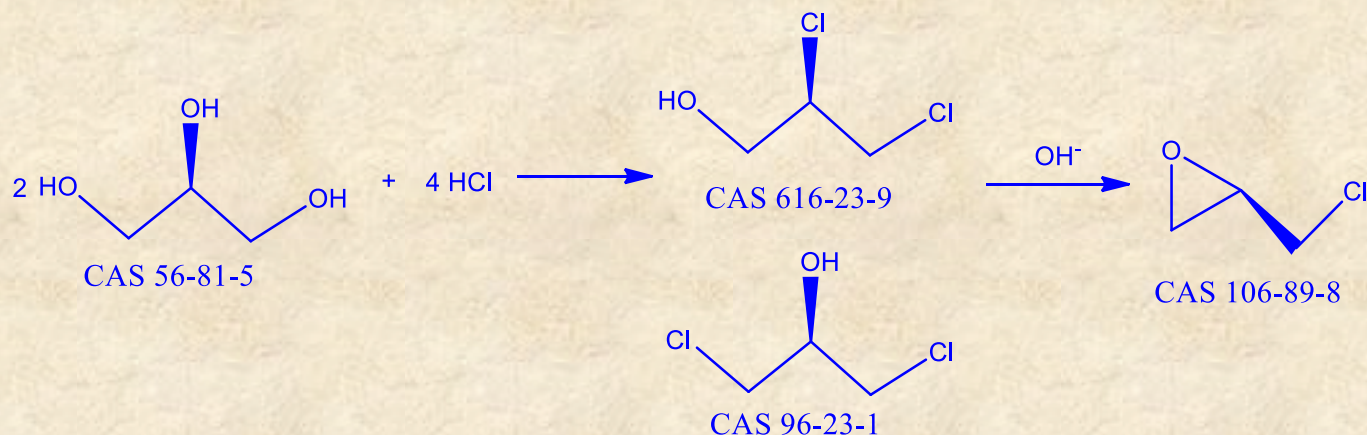
Transesterificação de óleos vegetais para preparação de biodiesel



A cada 90 m³ de biodiesel produzido, são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerina.

Epicloridrina – Reaproveitando um rejeito do biodiesel

Processo industrial de produção da epicloridrina a partir da glicerina (R\$1,02/tonelada).



1-O-alkil-sn-gliceróis na natureza

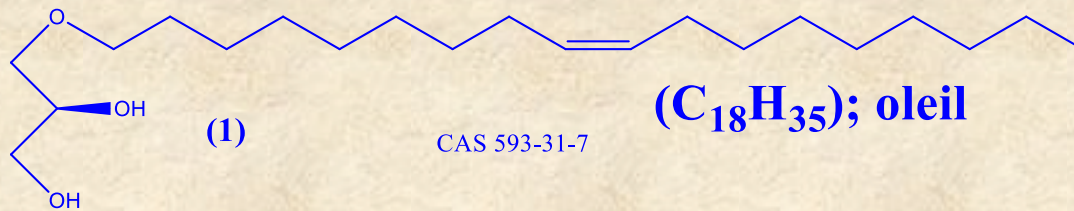
Substâncias bioativas com diversas funções terapêuticas.

São encontradas principalmente na pele e no óleo de fígado peixes do tipo condropterígeo (tubarões, quimeras e arraias).

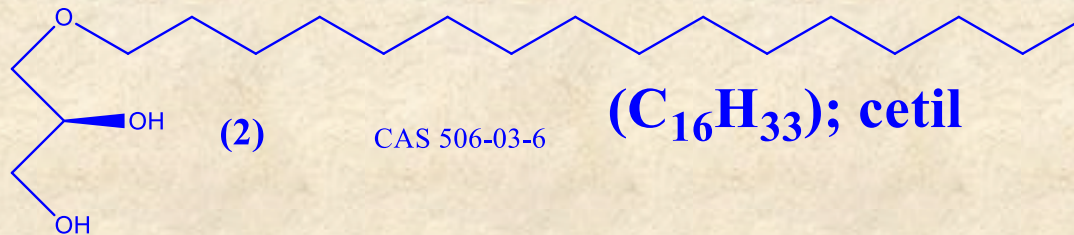


1-O-alquil-sn-gliceróis na natureza

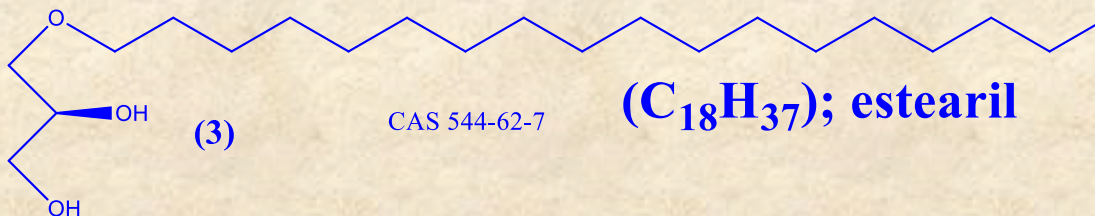
- Álcool selaquil



- Álcool quimil



- Álcool batil



OBJETIVO

Geral

Síntese dos álcoois selaquil (1), quimil (2), batil (3), com o propósito de impedir a formação do biofilme e consequentemente inibir o processo da bioincrustação, em estruturas metálicas de embarcações, dutos submarinos de transporte de petróleo e plataformas de petróleo.

Resultado

Uma via quimiosseletiva para a síntese de 1-O-alkilgliceróis quimil (1), batil (2) e selaquil (3) é relatado. Estes compostos podem ser isolados do óleo de fígado de tubarão e da pele de animais como arraias e quimeras, apresentam potencial atividade anti-incrustante. A abordagem sintética desenvolvida neste trabalho incluiu dois métodos distintos de preparação. O primeiro foi baseado em reações sem solventes catalisada por sais quaternários de onium (N e P) e líquidos iônicos; a segunda metodologia foi baseada em uma série de reações em um único pote.

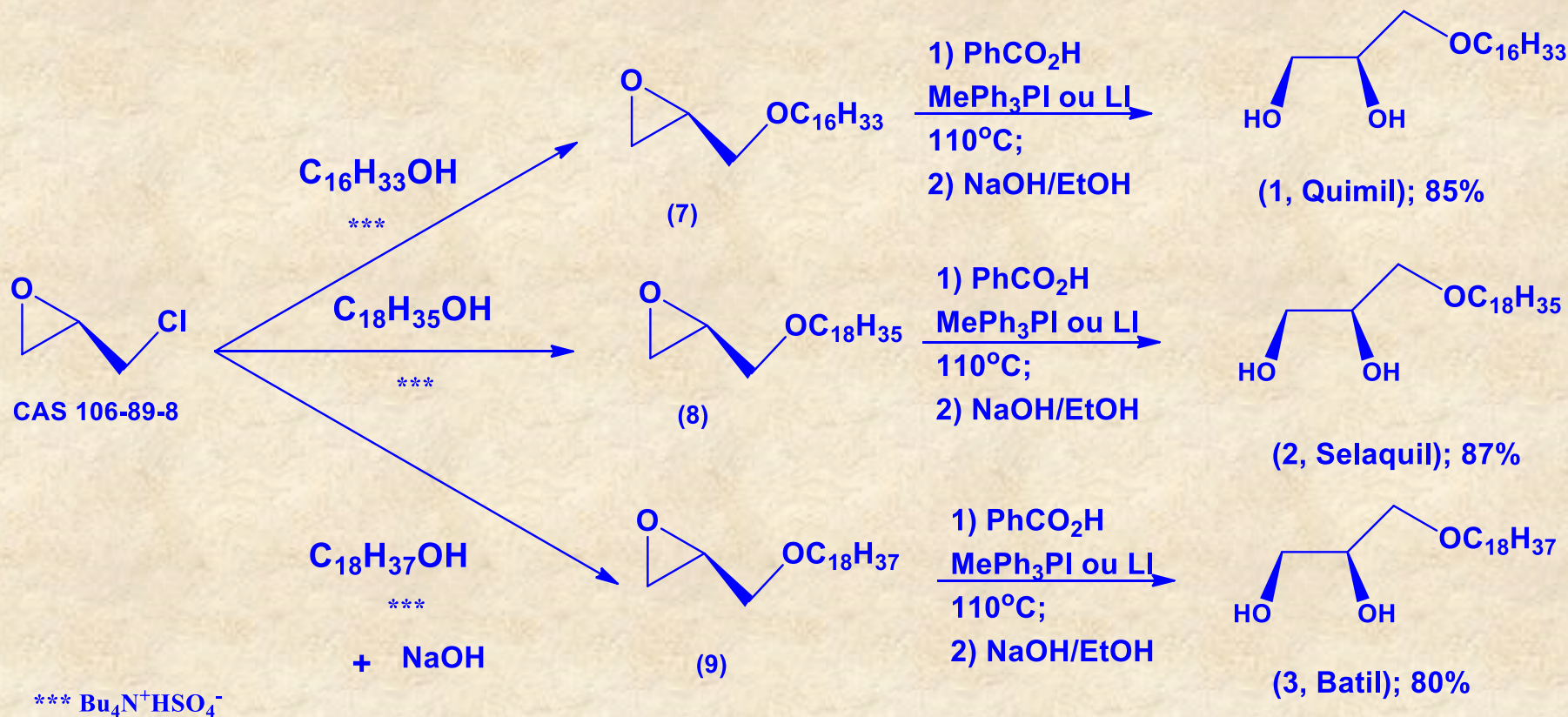
Avaliação da atividade em bactérias do biofilme envolvidas no processo de bioincrustação do álcool quimílico (1), foi realizada em ensaios biológicos no Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, Marinha do Brasil, Arraial do Cabo- RJ.

Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C. ; Nascimento, T. S. ; Braga, E. F. ; Batista, W. R. ; Albert, A. L. M. ; Gomes, G. C. C., Royal Chemical Society, v. 10, p. 1050-1054, 2020

Lopes, C. C.; Nascimento, T. S.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 10 2020 012210 0, 2020

RESULTADOS OBTIDOS

Síntese dos 1-O-alkil-gliceróis naturais (7, 8 e 9)



Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C. ; Nascimento, T. S. ; Braga, E. F. ; Batista, W. R. ; Albert, A. L. M. ; Gomes, G. C. C., Royal Chemical Society, v. 10, p. 1050-1054, 2020

Lopes, C. C.; Nascimento, T. S.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 10 2020 012210 0, 2020

AVALIAÇÃO BIOLÓGICA: RESULTADOS OBSERVADOS

	Bacterias present on biofouling process		
Compounds tested (concentration 100 mg L ⁻¹)	Pseudomonas fluorescens	Pseudoalteromonas elyakovii	Vibrio estuarinus
Chimyl (1)	+++++	+++	+++++
1-O-hexadecylglycero-4-methoxyphenylboronate (5b)	+++	++	+++
1-O-hexadecylglycero-2,3-dimethoxyphenylboronate (5f)	+++	++	+++
1-O-hexadecylglycero-phenylboronates (5a)	+	+	++
1-O-hexadecylglycero-3,4-methylenedioxyphenylboronate (5c)	+	+	+
1-O-hexadecylglycero-3,5-dimethoxyphenylboronate (5d)	+	+	+
1-O-hexadecylglycero-3,4-dimethoxyphenylboronate (5e)	+	+	+
1-O-hexadecylglycero-4-fluorophenylboronate (5g)	+	+	+
CuSO ₄ solution 0,4miliM (main active component of standard commercial antifouling paints)	+++	+++	+++

Figure 2: Representative results of antifouling activity tests realized in laboratory. Degree of inhibition of bacteria growth (++++ = higher; +++ = promising; ++ = acceptable, + = minimum).

Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Nascimento, T. S. ; Braga, E. F. ; Chantre, L. G. F. ; Albert, A. L. M.; Batista, W. R.; Monteiro, L. G. ; Machado, S. P.; International Journal of Advanced Engineering Research and Science, v. 5, p. 326-332, 2018

Publicações de artigos e patentes depositadas e concedidas.

- 1) Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Mazzei, A. L. A., Cardoso, J. N., Neves, M. H. C. B., Batista, W. R., Pesquisa Naval (SDM), v. 19, p. 140-145, 2007;
- 2) Batista, W. R.; Martins, V. A.; Neves, M. H. C. B.; Coutinho, R.; Crespo, R.; Lopes, R. S. C.; Lopes, C. C.; Brazilian patent PI 1004858-8, 2010;
- 3) Batista, W. R.; Martins, V. A.; Neves, M. H. C. B.; Coutinho, R.; Crespo, R.; Lopes, R. S. C.; Lopes, C. C.; Brazilian patent PI 1004585-6, 2010;
- 4) Batista, W. R.; Martins, V. A.; Neves, M. H. C. B.; Coutinho, R.; Crespo, R.; Lopes, R. S. C.; Lopes, C. C.; US patent 8,657,943 B2, 2014;
- 5) Batista, W. R.; Neves, M. H. C. B.; Coutinho, R.; Lopes, R. S. C.; Lopes, C. C.; Brazilian patent 10 2014 014775-6, 2014;
- 6)) Batista, W. R., Neves, M. H. C. B., Coutinho, R., Lopes, C. C., Lopes, R. S. C., Química Nova, 2015, 38, 7, 917-923;
- 7) Batista, W. R.; Neves, M. H. C. B.; Coutinho, R.; Lopes, R. S. C.; Lopes, C. C., The Battle Against Microbial Pathogens: Basic Science, Technological Advances and Educational Programs. 5ed., Badajoz: FORMATEX RESEARCH CENTER, 2015, v. 1, p. 144-150;
- 8) Batista, W. R. ; Fernandes, F. C. ; Lopes, C. C. ; Lopes, R.S.C.; Miller, W. ; Ruiz, G., Environments, 4, 54-66, 2017;
- 9) Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Nascimento, T. S. ; Braga, E. F. ; Chantre, L. G. F. ; Albert, A. L. M.; Batista, W. R.; Monteiro, L. G. ; Machado, S. P.; International Journal of Advanced Engineering Research and Science, v. 5, p. 326-332, 2018;
- 10) Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C.; Batista, W. R.; Nascimento, T. S. ; Neves, M. H. C. B.; Fernandes, F. C.; Ruiz, G. M.; Sparks, D.; Soler-Figueroa, B. M.; Fontaine, D. N.; Carney, K. J.; Quinones-Oquendo, L. E. ; Ziegler, G. P., Marine Pollution Bulletin, 2018, v. 137, p. 702-710, 2018;
- 11) Lopes, C. C.; Lopes, R. S. C. ; Nascimento, T. S. ; Braga, E. F. ; Batista, W. R. ; Albert, A. L. M. ; Gomes, G. C. C., Royal Society Chemistry, v. 10, p. 1050-1054, 2020;
- 12) Lopes, C. C.; Nascimento, T. S.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 10 2020 012210 0, 2020;
- 13) Lopes, C. C.; Braga, E. F.; Lopes, R. S. C., Brazilian patent 2020 (finalizando a escrita).

Laboratório de Síntese e Análise de Produtos Estratégicos – LASAPE, Instituto de Química- UFRJ.



Profa. Rosangela S. C. Lopes



Dr. William R. Batista



MSc. Thiana S. Nascimento



Dr. André L. M. Albert



Msc. Esther Faria Braga

Agradecimentos



UFRJ



IEAPM



Smithsonian Environmental
Research Center

