

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA NAVAL

FILIFE RUDOLPHO RENSI

ESTUDO DA MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DE REVESTIMENTOS
POLIMÉRICOS INCORPORADOS COM PARTÍCULAS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO
COMO MATERIAL ANTINCRUSTANTE

Joinville

2018

FILIFE RUDOLPHO RENSI

ESTUDO DA MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DE REVESTIMENTOS
POLIMÉRICOS INCORPORADOS COM PARTÍCULAS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO
COMO MATERIAL ANTINCRUSTANTE

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Naval.

Orientadora: Dra. Viviane Lilian Soethe

Coorientador: Dr. Rafael Gallina Delatorre

Joinville

2018

FILIFE RUDOLPHO RENSI

ESTUDO DA MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DE REVESTIMENTOS
POLIMÉRICOS INCORPORADOS COM PARTÍCULAS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO
COMO MATERIAL ANTINCRUSTANTE

Este trabalho foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro Naval e aprovado em sua forma final pela comissão examinadora e pelo curso de graduação em Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 05 de julho de 2018.

Prof. Luis Fernando Peres Calil, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Viviane Lilian Soethe, Dr^ª.
Orientadora

Prof. Rafael Gallina Delatorre, Dr.
Coorientador

Prof. Moisés Luiz Parucker, Dr.
Membro

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo aos meus pais Roque Rensi Filho e Marcia Maria Rudolpho Rensi, que sempre estiveram ao meu lado me incentivando e acolhendo sempre que precisei de ajuda, que abriram mão de muitas coisas para me proporcionar uma vida de qualidade.

À toda a minha família, que sempre me incentivou e ofereceu toda e qualquer ajuda que precisei. Um agradecimento especial ao meu tio e padrinho João Tarcísio Rech, que partiu no meio dessa caminhada, mas deixou seu legado para todos da nossa família, como um exemplo de pai, de padrinho, de cidadão, de político e de pessoa de bem.

Agradeço à minha namorada Rafaela de Souza Goedert, que no decorrer desse trabalho, guardou seu pouco tempo livre aos finais de semana para me auxiliar. Além de todo carinho, compreensão e companheirismo.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela educação de qualidade e a ajuda em minha formação profissional. Ainda, a toda sua equipe de profissionais, em especial o corpo docente, os quais sempre tive uma boa relação professor-aluno.

À minha professora e orientadora Viviane Lilian Soethe, por todo suporte no desenvolvimento desse estudo, que literalmente abraçou minha causa e me ajudou mesmo fora do seu horário de trabalho.

Aos professores Rafael Gallina Delatorre e Jorge Adriano dos Santos, pela ajuda nos laboratórios, sempre agregando muito conhecimento de diversas áreas.

Agradecer à Marina Cubatão, por disponibilizarem o local para este experimento, e ao pessoal da farmácia Maria Helena por fornecerem os equipamentos necessários para elaboração das amostras.

Ao pessoal do laboratório da UDESC, por me auxiliarem nos experimentos além do fornecimento dos equipamentos necessários.

Aos amigos que me proporcionaram bons momentos durante o curso. Daniel Bianchi, Gabriel Campigotto, Ian Fusi, Alessandro Reis, Liége Götz, Jhonny Gaspar, Marcos Lacerda, Giovanni Martins, Yasmin Oliveira, Rodrigo Oliveira, Carolina Wust, Maria Maçaneiro, entre outros que não se fazem presentes nesta lista.

Um agradecimento especial ao grupo de amigos do curso de Engenharia Naval, Felipe José dos Santos, Gabriel Zilio, Renato Henrique Finoteli e Fernando Henrique Galvan.

RESUMO

A bioincrustação é o acúmulo de matéria viva em estruturas submersas naturais ou materiais de utilidade humana. Esse fenômeno, se não controlado, pode acarretar em uma série de prejuízos ao setor náutico, como por exemplo aumento na resistência ao avanço, degradação de equipamentos e aumento de peso. Estes impactos negativos movimentam bilhões de dólares somente no setor de biocidas. Uma das soluções mais comuns para este problema é a utilização de tintas antincrustantes com o intuito de retardar ou anular este processo. Com o passar dos anos, as entidades normativas ficaram mais exigentes quanto à utilização desses métodos, visto que são extremamente nocivos para os demais organismos vivos do ambiente marinho. Uma das alternativas amigáveis relaciona-se com a adição de substâncias alternativas em revestimentos poliméricos. A utilização de tintas à base de dióxido de titânio (TiO_2) têm se apresentado interessante no ponto de vista de aplicação como antincrustante. Estes materiais, quando excitados por radiação ultravioleta exibem características bactericidas se transformando em superfícies auto-limpantes. Neste sentido, o presente trabalho irá relacionar revestimentos poliméricos com dióxido de titânio com o intuito de retardar o processo natural de bioincrustação. Para isso, foram desenvolvidas misturas com diferentes concentrações de anatase, rutilo, a mistura destas duas fases de TiO_2 , então incorporadas em tinta de poliuretano, com posterior aplicação sobre a superfície de amostras de aço inoxidável. Medidas de ângulo de contato e energia de superfície antes e após a exposição à radiação UV-C, acompanhamento da evolução da bioincrustação nas amostras em ambiente marinho foram alguns dos métodos utilizados para a avaliação dos resultados. Após as análises, verificou-se que mesmo com a incorporação do TiO_2 , um visível processo de bioincrustação ocorreu, entretanto, os materiais apresentaram comportamentos distintos em função da fase de TiO_2 incorporada. Os resultados indicam que as amostras incorporadas com as duas fases misturadas se mostraram mais fotoativas perante suas fases isoladas, evidenciando uma melhor eficiência na fotoativação do TiO_2 quando misturadas as fases, e que neste composto, a atividade fotocatalítica aumenta com o aumento da concentração de rutilo.

Palavras-chave: Bioincrustação. Dióxido de titânio. Tinta antincrustante. Ângulo de contato. Energia de superfície.

ABSTRACT

Biofouling is the accumulation of living material in natural submerge structures or materials of human utility. This phenomenon, if not controlled, can cause affect the nautical sector, for example, increase of resistance, equipment degradation and addition of weight. This negative impacts move billions of dollar only in the biocides sector. One of the most common solution to this problem is using antifouling paints in order to delay or stop this process. Over the years, normative entities have become more demanding about the use of those methods, since they are extremely harmful to others living organisms in the marine environment. One of the friendly alternatives relates to the addition of alternative substances to polymer coatings. The use of titanium dioxide (TiO₂) in paints has been interesting from an application as an antifouling point of view. These materials, when excited by ultraviolet radiation, exhibit bactericidal characteristics and become self-cleaning surfaces. In this sense, the present work will relate polymer coatings with titanium dioxide in order to slow down the natural process of biofouling. For this, mixtures with different concentrations of anatase, rutile, were developed to mix these two phases of TiO₂, then incorporated in polyurethane paint, with subsequent application on the surface of stainless steel samples. Contact angle and surface energy measurements before and after exposure to UV-C radiation, monitoring the evolution of biofouling in samples in the marine environment were some of the methods used to evaluate the results. After the analysis, it was verified that even with the incorporation of TiO₂, a visible biofouling process occurred, however, the materials presented different behaviors depending on the incorporated TiO₂ phase. The results indicated that the samples incorporated with the two mixed phases were more photoactive in their isolated phases, showing a better efficiency in the photoactivation of TiO₂ when the phases were mixed, and that in this compound, the photocatalytic activity increases with the increase of the rutile concentration.

Key-words: Biofouling. Titanium dioxide. Antifouling paint. Contact Angle. Surface Energy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas da formação do microfilme em um processo de incrustação	16
Figura 2 – Ilustração esquemática das estruturas, células unitárias e empilhamento dos octaedros das fases rutilo e anatase	21
Figura 3 – Ilustração da molhabilidade com a variação do ângulo de contato.....	22
Figura 4 – Transição do elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB).	23
Figura 5 – Processo de fotocatalise	24
Figura 6 – Características da superfície das amostras após o processo de pintura pelo método de imersão.....	26
Figura 7 – Esquema representativo das amostras obtidas com incorporação de dióxido de titânio	27
Figura 8 – Balança utilizada nas medidas de dióxido de titânio	27
Figura 9 – Aparato utilizado para deposição de TiO ₂ sobre a superfície das amostras pintadas	28
Figura 10 – Absorção de tinta pelo TiO ₂ após sua sobreposição	29
Figura 11 – Amostras presas ao aparato cilíndrico de fixação	30
Figura 12 – Cronograma de retirada das amostras para avaliação visual.....	31
Figura 13 – Esquema ilustrando as principais etapas para a fixação de microrganismos utilizando a solução Karnovsky.....	32
Figura 14 – Glutaraldeído 25% utilizado no preparo da solução Karnovsky.....	33
Figura 15 – Imagem ilustrativa do goniômetro utilizado nas análises de ângulo de contato ...	34
Figura 16 – Imagem ilustrativa do aparato utilizado para a exposição das amostras à radiação UV-C	35
Figura 17 – Microscópio óptico utilizado para análises morfológicas das amostras	36
Figura 18 – Imagem ilustrando a superfície das amostras após a aplicação da tinta por diferentes métodos– (A) spray simples horizontal, (B) spray simples vertical, (C) imersão, (D) pistola elétrica	38
Figura 19 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com anatase antes da exposição à radiação UV-C	39
Figura 20 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com rutilo antes da exposição à radiação UV-C	40
Figura 21 – Ângulo de contato das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes proporções antes da exposição à radiação UV-C	41

Figura 22 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com anatase após a exposição à radiação UV-C	42
Figura 23 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com rutilo após a exposição à radiação UV-C	43
Figura 24 – Ângulo de contato das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes proporções após a exposição à radiação UV-C	44
Figura 25 – Energia de superfície das amostras incorporadas apenas com anatase	45
Figura 26 – Energia de superfície das amostras incorporadas apenas com rutilo	46
Figura 27 – Energia de superfície das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes concentrações.....	47
Figura 28 - Registros da evolução da incrustação das amostras expostas ao ambiente marinho	48
Figura 29 – Imagem das amostras após o processo de agitação manual para limpeza	50
Figura 30 – Morfologia das amostras "F" utilizando microscopia óptica retiradas em diferentes períodos da exposição ao ambiente marinho – (A) após 2 semanas, (B) após 3 semanas, (C) após 4 semanas, (D) após 5 semanas.....	52
Figura 31 – Morfologia de bactérias do tipo "cocos" – (A) Cocos, (B) Diplococos, (C) Tétrade, (D) Sarcina, (E) Estreptococos, (F) Estafilococos.....	55
Figura 32 – Estruturas microbianas encontradas na amostra "F" retirada na terceira semana .	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perdas devido ao acréscimo da resistência ao avanço	17
Tabela 2 – Relação entre ângulo de contato (θ) e molhabilidade.....	22
Tabela 3 – Análise físico-químicas da água na Marina Cubatão	30

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Anatase

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

C – Carbono

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

H – Hidrogênio

IMO – Organização Marítima Internacional

LABPLASMA – Laboratório de Plasma

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N – Nitrogênio

O – Oxigênio

P – Fósforo

PU – Poliuretano

R – Rutilo

TBT – Tributil Estanho

Ti – Titânio

UDESC – Universidade Estadual de Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
1.1.OBJETIVO.....	13
1.1.1. Objetivo geral.....	13
1.1.2.Objetivos específicos.....	13
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1.BIOINCRUSTAÇÃO.....	15
2.2.PROBLEMAS DEVIDO À BIOINCRUSTAÇÃO NA INDÚSTRIA NAVAL.....	16
2.3.FATORES QUE INFLUEM NO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO.....	17
2.3.1.Rugosidade.....	18
2.3.2.Temperatura.....	18
2.3.3.Salinidade.....	18
2.3.4.Molhabilidade e energia de superfície livre	18
2.3.5.Condições hidrodinâmicas	19
2.3.6.Localização.....	19
2.4.DIÓXIDO DE TITÂNIO	20
2.5.MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO.....	21
2.6.FOTOCATÁLISE	22
3.METODOLOGIA.....	25
3.1.PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
3.2.APLICAÇÃO DA TINTA INCORPORADA COM TiO ₂ NAS AMOSTRAS	25
3.2.1.Aplicação da tinta nas amostras.....	25
3.2.2.Preparação das partículas de TiO₂	26
3.2.3.Deposição das partículas de TiO₂ sob a tinta.....	28
3.3.CONSTRUÇÃO DO APARATO.....	29
3.4.EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO.....	30
3.5.FIXAÇÃO DOS ORGANISMOS NAS AMOSTRAS.....	31
3.5.1.Preparo da solução Karnovsky	32
3.5.2.Desidratação das amostras	33
3.6.AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO	34
3.7.ENERGIA DE SUPERFÍCIE	34
3.8.EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	35
3.9.MICROSCOPIA ÓPTICA.....	36

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1.AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PINTURA	37
4.2.ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO.....	38
4.2.1.Análise do ângulo de contato antes da exposição à radiação UV-C.....	39
4.2.2.Análise do ângulo de contato após a exposição à radiação UV-C.....	41
4.3.ANÁLISE DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	44
4.4.ANÁLISE DAS AMOSTRAS EXPOSTAS AO AMBIENTE MARINHO.....	48
4.5.ANÁLISE MORFOLÓGICA UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA	51
5.CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

Incrustação biológica ou bioincrustação é um processo natural que consiste no acúmulo de matéria viva que pode se fixar em superfícies naturais como rochas, madeiras e materiais de utilidade humana, como plataformas de petróleo, cascos de embarcações, hélices, tubulações, molhes, ou qualquer outra superfície que esteja submersa (DA GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009). Estes microrganismos consistem de seres unicelulares como bactérias, fungos e algas, até organismos mais desenvolvidos como mexilhões e cracas (MELO; BOTT, 1997).

A bioincrustação, se não controlada, pode acarretar uma série de prejuízos ao setor náutico e naval, como aumento na resistência ao avanço, danos a equipamentos devido a processos de biocorrosão e aumento do peso (XAVIER et al., 2003). Estes prejuízos movimentam bilhões de dólares no setor de biocidas, produtos de limpeza e de materiais antincrustantes (FLEMMING, 2011).

Para o combate da bioincrustação, a indústria naval faz uso geralmente de tintas biocidas antincrustantes, principalmente nos cascos. Desde 1960 são utilizados compostos como o de Tributilestanho (TBT) que é citado como um dos biocidas antincrustantes mais eficazes já utilizados. O TBT, embora eficiente no combate e prevenção de cracas, também é uma substância extremamente tóxica para os demais organismos presentes no ambiente marinho. Devido aos efeitos negativos, seu uso foi proibido a partir de 2001, de acordo com as decisões adotadas pela Convenção Internacional sobre o Controle dos Sistemas Antincrustantes Nocivos nos Navios, durante a Organização Internacional Marítima (IMO) (COGNETTI; MALTAGLIATI; PRETTI, 2012).

Considerando que a eficiência de um biocida está diretamente ligada com sua toxicidade, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas para a solução do problema de incrustação que apresentem menor agressão ao meio ambiente. Uma das possibilidades mais amigáveis ao ambiente marinho relaciona-se com a adição de substâncias alternativas aos revestimentos poliméricos.

Neste sentido, a utilização de materiais bactericidas de baixa toxicidade, como o dióxido de titânio (TiO₂), em contato com compostos orgânicos expostos à luz solar, têm se apresentado

como alternativas potenciais interessantes do ponto de vista de aplicação como antincrustantes. Durante os últimos 20 anos, estes materiais ganharam espaço em pesquisas devido, principalmente, ao interesse de remediação do ar e água, superfícies autolimpantes e superfícies autoesterilizantes (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Considerando as características do TiO_2 e seu comportamento bactericida, espera-se, com o desenvolvimento do presente trabalho, obter compostos de tinta naval polimérica incorporados com partículas de TiO_2 em diferentes concentrações, a fim de analisar as propriedades antincrustantes deste material, bem como verificar a influência da exposição à luz solar na prevenção ou retardamento da formação da bioincrustação. Para tal, uma avaliação das características superficiais dos compostos, por meio de análises de ângulo de contato antes e após a incidência de radiação ultravioleta será realizado. Com estas análises será possível investigar a molhabilidade da superfície e correlacionar tais características com a capacidade do material em minimizar a adesão de microrganismos.

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo geral

Avaliar as características superficiais de revestimento poliméricos incorporados com partículas de TiO_2 por meio de análise de ângulo de contato com e sem incidência de radiação ultravioleta a fim de correlacionar tais características com a propriedade antincrustantes do material estudado.

1.1.2. Objetivos específicos

- Produzir amostras com diferentes concentrações e fases de TiO_2 em tinta comum naval;
- Desenvolver um método de incorporação de TiO_2 em tintas poliméricas convencionais de forma a avaliar as propriedades fotocatalíticas da mistura;
- Realizar medidas de ângulos de contato das amostras com e sem incidência de radiação ultravioleta;
- Avaliar as amostras estudadas quanto as suas características de molhabilidade e energia de superfície;

- Realizar análise morfológica dos revestimentos utilizando microscopia óptica;
- Fazer acompanhamento visual da formação de bioincrustação em função do tempo através de ensaio de campo;
- Correlacionar os resultados obtidos nas análises de ângulo de contato com as análises após a imersão em ambiente marinho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos do processo de bioincrustação marinha, os problemas causados devido à sua formação na área naval, a influência de diferentes condições ambientais na formação da mesma, além da apresentação das propriedades do dióxido de titânio, suas utilizações e proposições da sua aplicação como agente antincrustante.

2.1. BIOINCRUSTAÇÃO

Bioincrustação é o resultado do crescimento de microrganismos, plantas e outras formas de vida marinha em superfícies de objetos submersos (YEBRA ET AL., 2004). Aproximadamente 98% das espécies dos animais marinhos vivem em bentos (organismos que vivem ou dependem da associação em uma superfície no ambiente aquático), sendo que 127000 estão em fundos consolidados e apenas 30000 em sedimentos marinhos. As comunidades que formam a incrustação são muito diversificadas, posto que podem ser formadas por diversas camadas constituídas por diferentes organismos (DA GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

Após a imersão de um objeto qualquer em água, uma película composta principalmente por matéria orgânica começa a se formar quase que instantaneamente. Os próximos microrganismos começam a colonizar a superfície em uma fina camada denominada microincrustação. Esses microrganismos incluem fungos, algas, bactérias e diatomáceas e se formam em algumas horas após a imersão da superfície. As larvas de invertebrados marinhos maiores como mexilhões, percevejos e poliquetas também começam a se unir à superfície denominando-se então uma macroincrustação (GUO, 2012).

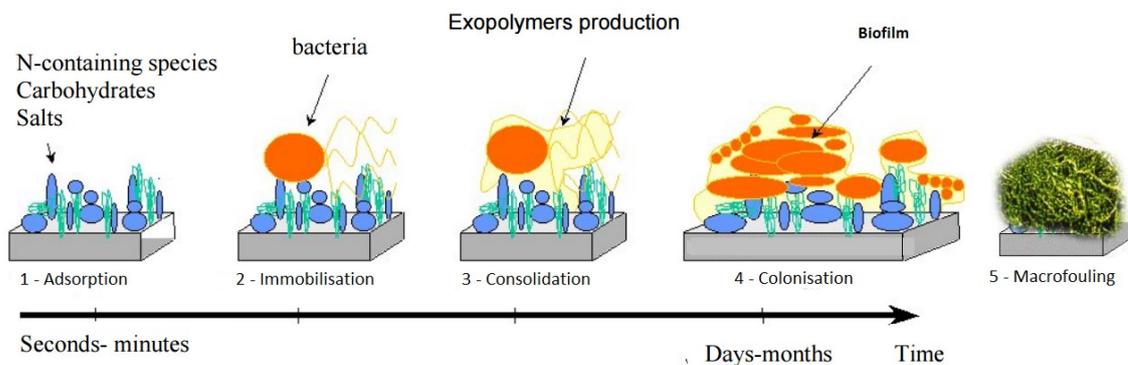
Segundo Delauney et al. (2009), a sucessão dos estados da incrustação é geralmente separada em cinco etapas principais, que incluem:

1. Adsorção de macromoléculas orgânicas e inorgânicas imediatamente após a imersão, formando então o filme primário;
2. O transporte de células microbianas para a superfície e a imobilização de bactérias;

3. Ligação das bactérias ao substrato sendo formada através da produção do polímero extracelular, formando um filme microbiano na superfície;
4. Desenvolvimento de uma comunidade mais complexa com a presença de espécies multicelulares na superfície como, microalgas, detritos, sedimentos etc;
5. Fixação de invertebrados marinhos maiores, como por exemplo, percevejos, mexilhões e macroalgas;

A Figura 1 ilustra de forma esquemática as cinco etapas do processo de formação do microfilme.

Figura 1 – Etapas da formação do microfilme em um processo de incrustação



Fonte: adaptado DELAUNEY et al. (2009)

2.2. PROBLEMAS DEVIDO À BIOINCRUSTAÇÃO NA INDÚSTRIA NAVAL

A bioincrustação marinha gera um custo econômico significativo ao setor naval, como por exemplo, promove o aumento da força de arrasto causada pela água passando pela superfície. Segundo Schultz (2007) a incrustação calcária pesada pode aumentar a potência requerida do eixo de uma embarcação em 86% em comparação a um casco suave em sua velocidade de cruzeiro. É necessário um maior consumo de combustível para compensar esse efeito no arrasto, o que resulta em aumento de custos e poluição.

Conforme estudos do Woods Hole Oceanographic Institute (1952) o acréscimo de resistência friccional gerada pela bioincrustação pode aumentar 0,25% por dia fora de doca em águas temperadas e até 0,5% por dia em águas tropicais. Os resultados obtidos podem ser melhor observados na Tabela 1:

Tabela 1 – Perdas devido ao acréscimo da resistência ao avanço

<i>Tipo de navio</i>	<i>Deslocamento (Toneladas)</i>	<i>Perda de velocidade máxima (nós)</i>	<i>Percentual de acréscimo de consumo de combustível para manter a velocidade de</i>	
			<i>10 nós</i>	<i>20 nós</i>
Navio de guerra	35000	1,5	45%	40%
Porta-aviões	23000	1,25	45%	40%
Cruzeiro	10000	1,25	50%	45%
Destroyer	1850	2	50%	35%

Fonte: WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTE (1952)

Além disso, a bioincrustação pode causar bloqueios de tubos de admissão, permutadores de calor, bem como problemas com corrosão denominados biocorrosão em qualquer superfície submersa. A biocorrosão pode afetar a integridade estrutural de qualquer chapa ou elemento estrutural em contato com a água. Existem custos de manutenção, perda de tempo de operação e produtos tóxicos associados ao tratamento desses problemas (YEBRA et al., 2004; GUO, 2012).

Apesar dos avanços tecnológicos, ainda há muito a melhorar quanto ao desempenho de tintas anticrustantes. Com uma melhora de 10% no desempenho das tintas a economia anual deixaria de desperdiçar perto de 8 milhões de dólares, além de trazer benefícios ecológicos, como menos emissão de gases estufa e menos uso de combustíveis fósseis (DA GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

2.3. FATORES QUE INFLUEM NO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO

O desenvolvimento de incrustações está diretamente relacionado a diversas condições ambientais, tais como: rugosidade, salinidade, luminosidade, temperatura, condutividade, ph, teor de oxigênio, matéria orgânica disponível para alimentação, condições hidrodinâmicas, profundidade e distância da costa (DELAUNEY et al, 2009).

2.3.1. Rugosidade

A rugosidade da superfície é um parâmetro importante, que influencia muito nos mecanismos de incrustação de cristalização e, portanto, a morfologia e a capacidade de deposição na superfície. Quanto maior o nível de rugosidade maior a área de contato efetiva do somente a área de superfície projetada e, portanto, a adesão de microrganismos se torna mais fácil (BOGACZ et al, 2017).

2.3.2. Temperatura

Os resultados obtidos dos experimentos de Yang (2016) mostram que a incrustação aumenta conforme o aumento do fluxo de calor. A razão se deve ao fato de a temperatura da superfície da incrustação aumenta de modo que a taxa de cristalização da incrustação aumenta e sua solubilidade diminui. Os experimentos de Farhat (2016) também mostram que o acúmulo de biofilme é mais rápido conforme aumenta a temperatura.

As estações do ano também têm relevância na composição da incrustação. Nas águas temperadas ou frias, a maior parte do crescimento de incrustação ocorre entre abril e setembro, embora em regiões tropicais isso ocorra durante o ano todo a um nível alto e constante. Algumas espécies marinhas frágeis morrem durante o inverno, todavia algumas espécies com diferentes taxas de crescimento e reprodução em função das estações do ano já estão adaptadas aos fatores ambientais (LEHAITRE et al, 2008).

2.3.3. Salinidade

Segundo Lehaitre et al (2008) a água do mar possui cerca de 35% de sal. Em mares abertos geralmente varia entre 10%, quando se tem bastante entrada de águas fluviais, a 40% quando a evaporação é menor do que a entrada de água doce. Esse fator influencia na biologia das espécies em função da localização geográfica (LEHAITRE et al, 2008).

2.3.4. Molhabilidade e energia de superfície livre

Estudos realizados por Bogacz (2017) demonstram que, no geral, os efeitos da incrustação tendem a diminuir quanto maior o ângulo de contato da superfície com o líquido, ou seja, quanto mais hidrofóbica for a superfície menor a taxa de crescimento da incrustação.

Em geral, quanto menor a energia de superfície livre (correspondente ao ângulo de contato) da superfície, mais fraca é a adesão da deposição de seres incrustantes. Este fato tem também um impacto muito significativo na taxa de remoção de deposições. As superfícies de baixa energia são mais resistentes à acumulação de incrustação e mais fácil de limpar devido à ligação mais fraca na interface substrato-líquido (FÖRSTER; BOHNET, 1999).

2.3.5. Condições hidrodinâmicas

As condições hidrodinâmicas (fluxo de água) e molhabilidade são ligadas. Para um fluxo laminar, a massa cristalina depositada cresce com o aumento do fluxo da solução (BOGACZ et al., 2017).

A fixação de alguns organismos também está fortemente ligada às correntes de água, pois trazem consigo, por exemplo, larvas da costa para o local a serem depositadas. Estudos demonstram a sensibilidade dos hidróides (formas bênticas das espécies de cnidários polipóides coloniais) ao movimento da água (RIEDL, 1971). Os hidróides orientam suas colônias para serem perpendiculares à direção principal da água do mar, permitindo um maior fornecimento de oxigênio e alimentos. Variações morfológicas também são observadas entre colônias em diferentes profundidades devido às diferentes condições de movimento da água (LEHAITRE et al, 2008).

2.3.6. Localização

A incrustação geralmente é maior em regiões tropicais, isso se deve ao fato de como a água do mar apresentar maiores temperaturas nestas regiões, o processo contínuo de reprodução é favorecido. Existem seres que podem se adaptar a condições extremas e se estenderem para outras áreas como em regiões do polo norte até o mediterrâneo, enquanto outros estão limitados a regiões muito restritas (LEHAITRE et al, 2008).

A grande maioria dos substratos naturais e artificiais se concentram nas zonas costeiras e a maioria dos microrganismos e organismos macroscópicos marinhos habitam estes substratos. Segundo algumas estimativas recentes, 99% da biomassa total dos bentos está concentrada próxima à costa e a biomassa viva nesta área é de 10 a 1000 vezes maior que em zonas afastadas da costa (DA GAMA et al, 2009).

2.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO

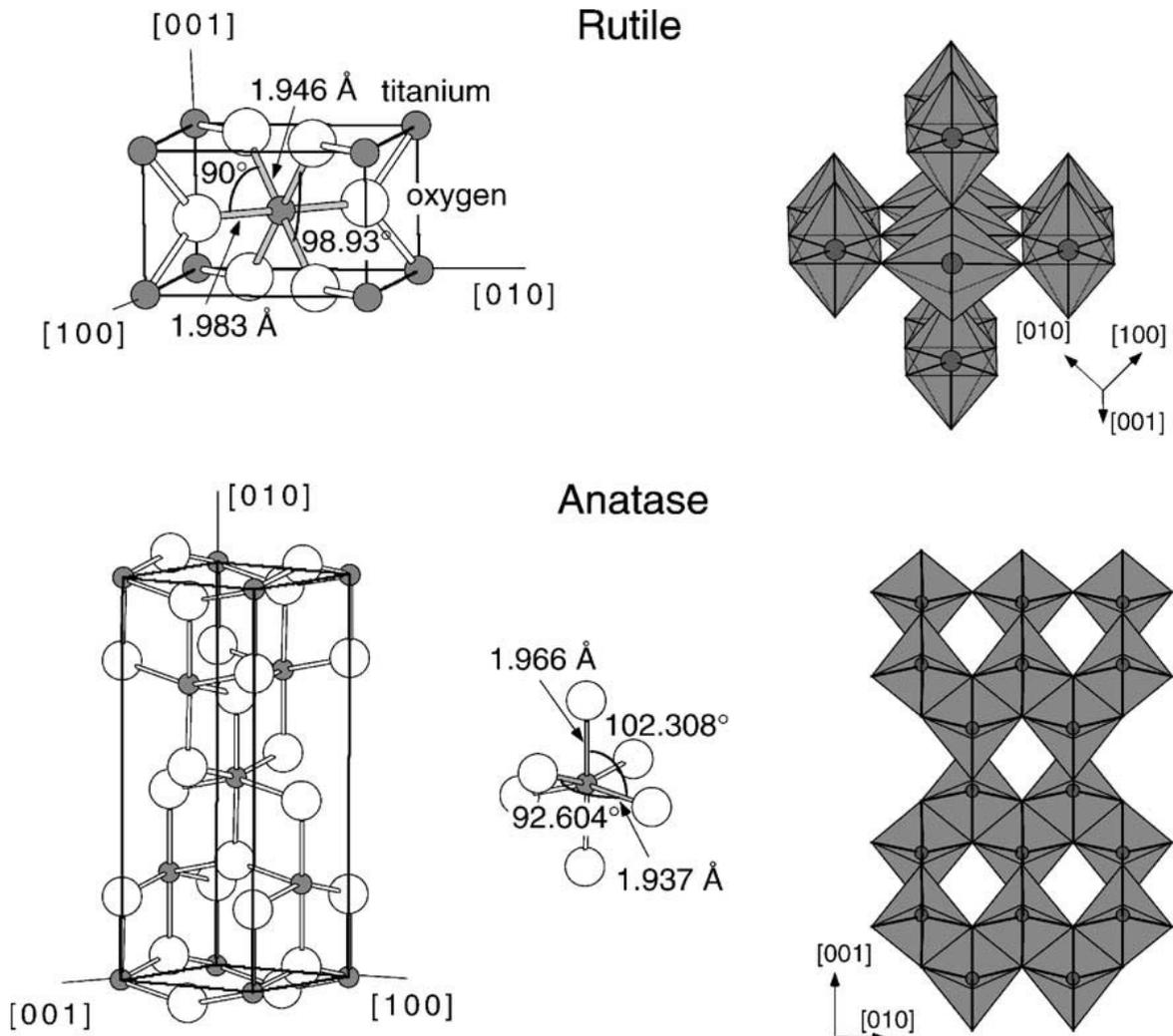
O dióxido de titânio (TiO_2) é estável quimicamente, não apresenta toxicidade, é um material fotoestável e de custo relativamente baixo (SALEIRO, 2010). Devido à sua atividade fotocatalítica induzida por radiação ultravioleta, o dióxido de titânio (TiO_2) é usado em um amplo leque de aplicações que compreendem vários procedimentos ambientais e de saúde (GUZENDA, 2018).

Quando excitado, este material exhibe fortes propriedades anticorrosivas que afetam produtos químicos orgânicos e inorgânicos, e tem um impacto destrutivo sobre bactérias, vírus, algas e fungos. Um efeito simultâneo de foto-molhabilidade que consiste na capacidade de sua superfície se tornar hidrofílica sob uma radiação ultravioleta (UV). Isso resulta na lavagem de todas as partículas sólidas e outros contaminantes da superfície em um processo de autolimpeza, sempre que for aplicado água na superfície excitada com UV (GUZENDA, 2018).

O dióxido de titânio é apresentado em três fases cristalinas principais, denominadas anatase, rutilo e brookita. Dentre as três fases, a brookita é menos encontrada no meio ambiente, enquanto anatase e rutilo são as fases mais procuradas por serem abundantes na natureza e por suas propriedades fotocatalíticas. A anatase é a fase do TiO_2 com melhor desempenho fotocatalítico (ULLAH, 2014).

A estrutura do TiO_2 em ambas as fases cristalinas (anatase e rutilo) consistem de octaedros ligeiramente distorcidos de TiO_6 . A estrutura se define através da maneira em que estes octaedros se conectam e o arranjo espacial entre eles, enquanto no rutilo os octaedros têm compartilhamento de vértices, o anatase compartilha arestas. As distâncias entre moléculas de titânio são maiores no anatase (3,79 e 3,04 Å) do que no rutilo (3,57 e 2,96 Å), enquanto as distâncias entre moléculas de titânio e oxigênio são menores no anatase (1,933 e 1,979 Å) do que no rutilo (1,948 e 1,979 Å). Por consequência, temos diferenças entre as densidades (3,894 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ no anatase e 4,52 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ no rutilo) e de estruturas eletrônica (energia de *band-gap* de 3,2 eV na anatase e 3 eV no rutilo). Estas singularidades diferenciam as propriedades químicas e físicas das duas fases (ULLAH, 2014). Na Figura 2 é apresentada de forma esquemática as características particulares dos arranjos da fase rutilo e anatase do dióxido de titânio.

Figura 2 – Ilustração esquemática das estruturas, células unitárias e empilhamento dos octaedros das fases rutile e anatase



Fonte: DIELBOLD (2003)

2.5. MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO

Molhabilidade é a capacidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida através de interações intermoleculares quando estes são colocados próximos. Para a avaliação da molhabilidade de um líquido se faz o uso das medidas ângulo de contato (θ). Ângulo de contato é o ângulo tangencial formado entre a gota de um líquido que se deseja avaliar e a superfície sólida (BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C, 2015).

A molhabilidade de superfícies pode ser classificada como total ou parcial. Superfícies hidrofílicas têm tendência a ser molhadas pelo líquido e são definidas como superfícies com θ abaixo de 90° , enquanto superfícies hidrofóbicas são definidas por terem θ acima de 90° e tendem a repelir o líquido depositado (SHAFIRI, 2016). Classificações mais específicas são

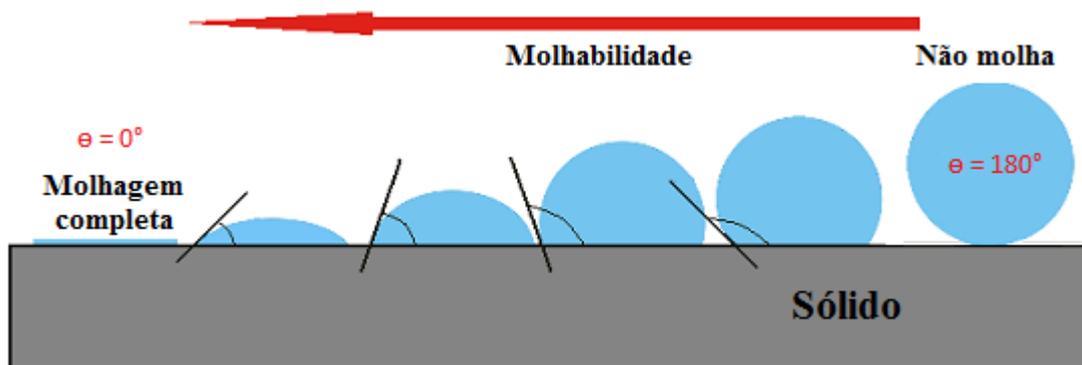
utilizadas para superfícies com ângulos de contato críticos. Superfícies superhidrofílicas têm seu θ menor que 10° , enquanto superfícies superhidrofóbicas têm θ maior que 150° molhabilidade (SHAFIRI, 2016; BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C, 2015). A Tabela 2 demonstra a relação entre ângulos de contato e seu grau de molhabilidade enquanto que na Figura 3 é apresentada uma ilustração da relação entre a molhabilidade e o ângulo de contato.

Tabela 2 – Relação entre ângulo de contato (θ) e molhabilidade

Ângulo de contato (θ)	Molhabilidade
$\theta < 90^\circ$	<i>Hidrofílica</i>
$\theta > 90^\circ$	<i>Hidrofóbica</i>
$\theta < 10^\circ$	<i>Superhidrofílica</i>
$\theta > 150^\circ$	<i>Superhidrofóbica</i>

Fonte: BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. (2015)

Figura 3 – Ilustração da molhabilidade com a variação do ângulo de contato



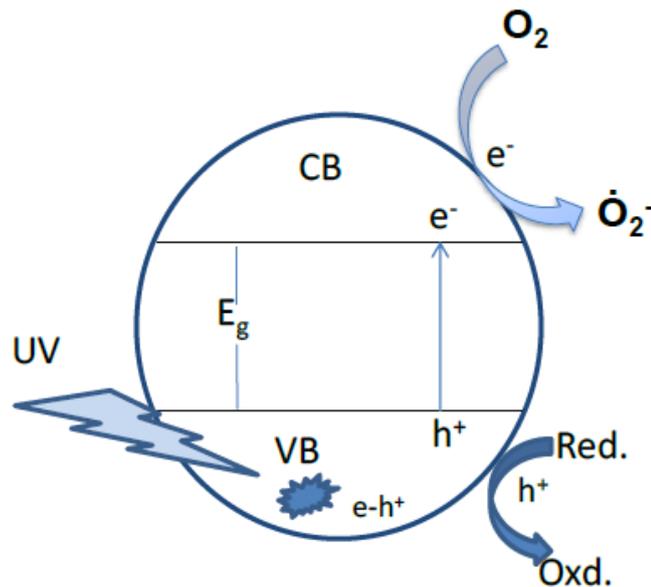
Fonte: adaptado Coelho (2014).

2.6. FOTOCATÁLISE

A fotocatalise no TiO_2 utiliza luz solar para decompor microrganismos ou despegar a sujeira e outras impurezas de uma superfície. Para que o processo aconteça é necessário que a energia absorvida da fonte de excitação seja maior que a energia *band-gap* do material, ou seja, maior que a energia necessária para que o elétron transite da banda de valência BV (onde o elétron não tem liberdade para se movimentar) para a banda de condução BC (onde o elétron é livre para se movimentar), gerando assim pares elétron-buraco (em inglês: *electron-hole*, ou

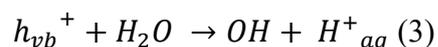
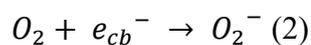
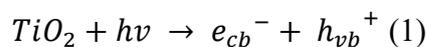
pares $e^- - h^+$) no material. (BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C, 2015; ULLAH, 2014; ZIOLLI, 1998). A Figura 4 ilustra de forma esquemática o processo de transição do elétron da BV para a BC.

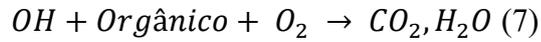
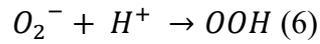
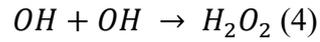
Figura 4 – Transição do elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB)



Fonte: ULLAH (2014)

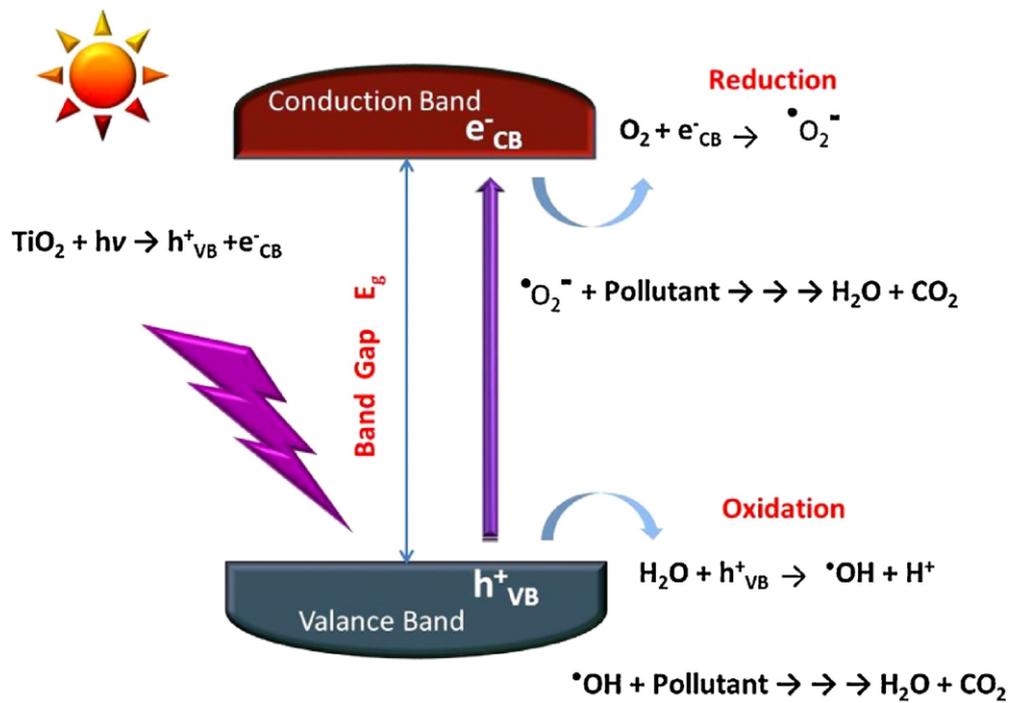
O *band-gap* do TiO_2 na fase anatase é de aproximadamente 3,2 eV, o que efetivamente representa que a sua fotocatalise pode ser ativada por fótons com comprimento de onda abaixo de 385 nm (exemplo, radiação UV). Os buracos h^+ podem ser preenchidos pela migração de elétrons de moléculas adjacentes e esse processo pode se repetir. Assim, os buracos também são móveis. Elétrons e buracos podem se recombinar gerando reações não produtivas, ou quando atingem a superfície reagir formando compostos com oxigênio como O_2 (2) ou OH (3). Estes, em solução podem reagir gerando H_2O_2 (4), mais radicais hidroxila (5) e hidroperoxila (6). A reação dos radicais com compostos orgânicos resulta na mineralização (7), eliminando sua atividade orgânica. A recombinação entre elétrons e buracos reduz a eficiência do processo. As equações envolvidas no processo são mostradas abaixo (FOSTER, H. A. et al, 2011).





O processo desde a excitação até a mineralização de partículas orgânicas (descritas como Pollutant) pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Processo de fotocatalise



Fonte: BANERJEE (2015).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo será abordada a metodologia experimental empregada afim de analisar o comportamento do TiO_2 em diferentes concentrações quanto à sua eficiência como agente antincrustante quando aplicado em tinta naval.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas no presente trabalho têm medidas de 60 mm de comprimento, 30 mm de largura e 1 mm de espessura. Estas amostras foram obtidas de uma mesma chapa de aço inoxidável. Não se viu necessária a utilização prévia de um anticorrosivo, visto que o aço inoxidável tem boa resistência à corrosão.

3.2. APLICAÇÃO DA TINTA INCORPORADA COM TiO_2 NAS AMOSTRAS

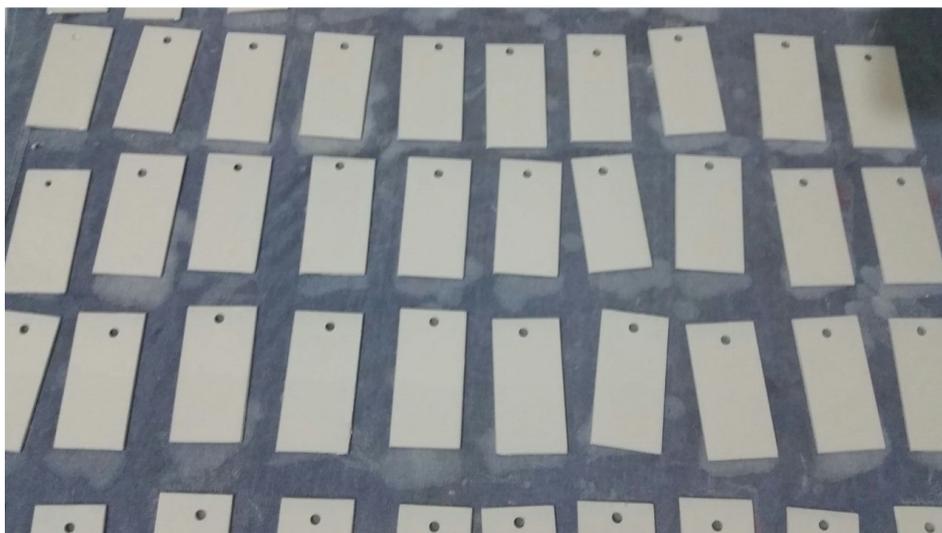
No presente trabalho separou-se a aplicação da tinta incorporada com as partículas de TiO_2 em duas etapas: aplicação de tinta pura sobre amostras e posteriormente a distribuição do dióxido de titânio em pó sobre toda a superfície da amostra previamente pintada.

3.2.1. Aplicação da tinta nas amostras

A tinta utilizada no experimento foi uma tinta branca automotiva de poliuretano (PU) da marca LAZZUDUR[®]. O endurecedor recomendado é 061, da mesma marca da tinta, além de um solvente comum.

Antes da aplicação das partículas de TiO_2 , foram feitos alguns testes com a tinta de poliuretano com a finalidade de obter um método de aplicação com melhor acabamento superficial. Foram avaliados três métodos para aplicação de tinta: spray simples (borrifador), spray com pistola elétrica e imersão. Na Figura 6 é apresentada uma imagem das amostras após o processo de pintura.

Figura 6 – Características da superfície das amostras após o processo de pintura pelo método de imersão

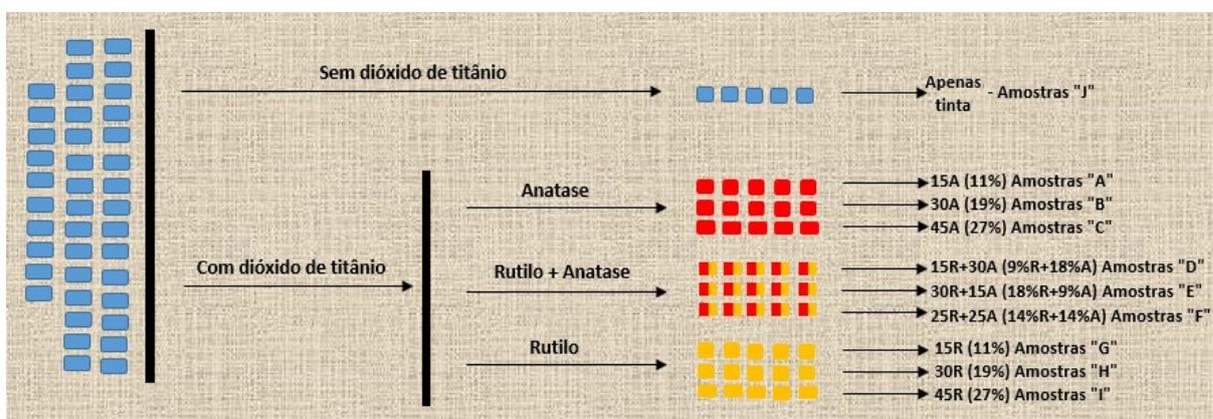


Fonte: Autor (2018).

3.2.2. Preparação das partículas de TiO_2

Inicialmente foram definidas as concentrações de TiO_2 para preparação das amostras. Uma metodologia de incorporação das partículas similar foi utilizada por Zanella (2016), misturando-se as diferentes fases da substância na tinta, enquanto no presente trabalho as partículas de TiO_2 foram dispersas sobre a superfície da tinta previamente colocada sobre as amostras de aço inoxidável. A Figura 7 ilustra esquematicamente o processo de preparação das amostras, onde a nomenclatura utilizada se refere aos valores do teor de TiO_2 em peso (mg), ou seja, 15A representa uma amostra com 15mg da fase anatase, e suas respectivas concentrações (Porcentagem em massa da mistura entre tinta e TiO_2).

Figura 7 – Esquema representativo das amostras obtidas com incorporação de dióxido de titânio



Fonte: Autor (2018)

Inicialmente, foram armazenados os teores de TiO_2 para cada uma das amostras em um envelope de alumínio, utilizando-se uma balança de precisão apresentada na Figura 8. A balança é da marca Gehaka, modelo BG440, com precisão de 10^{-3} g.

Figura 8 – Balança utilizada nas medidas de dióxido de titânio



Fonte: Autor (2018).

3.2.3. Deposição das partículas de TiO_2 sob a tinta

Com o método de pintura e as concentrações definidos, foi preciso elaborar um método de distribuição das partículas de TiO_2 sobre a superfície das amostras pintadas. Neste sentido, foi desenvolvido um aparato de madeira com formato das amostras (60 x 30 mm) com uma espécie de peneira no fundo (Figura 9). Assim todas as partículas foram peneiradas e distribuídas manualmente sobre a superfície de cada amostra.

Figura 9 – Aparato utilizado para deposição de TiO_2 sobre a superfície das amostras pintadas



Fonte: Autor (2018).

Na primeira tentativa, depositou-se dióxido de titânio manualmente sobre apenas uma camada de tinta, ainda não curada, de forma a ficar bem distribuído em toda a superfície. Porém se observou que instantaneamente a tinta foi absorvida pelo TiO_2 deixando a superfície descontínua e, portanto, incapaz de ser feita qualquer análise. O processo de absorção pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Absorção de tinta pelo TiO₂ após sua sobreposição



Fonte: Autor (2018).

Com base neste resultado, decidiu-se realizar o processo de deposição em duas etapas: primeiro pintou-se as amostras esperando-se 12 horas até a cura completa e após este processo, as amostras foram pintadas novamente, sendo então depositadas as partículas sobre a camada de tinta recém pintada.

3.3. CONSTRUÇÃO DO APARATO

Para a fixação das amostras de aço inoxidável pintadas e incorporadas com dióxido de titânio, foi construído um aparato com fios de aço carbono galvanizado em formato cilíndrico de forma a manter as amostras à mesma profundidade. Este aparato ficou submerso durante todo o processo de análise da evolução da bioincrustação. A Figura 11 ilustra o aparato com as amostras fixas antes de serem submersas no ambiente marinho.

Figura 11 – Amostras presas ao aparato cilíndrico de fixação



Fonte: Autor (2018).

3.4. EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO

De forma a observar a evolução da incrustação marinha nas amostras de TiO_2 preparadas no presente trabalho, foi realizada a imersão das mesmas nas águas da Baía da Babitonga, localizada na Marina Cubatão, situada na cidade de Joinville – Santa Catarina. De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n.357, de 17 de março de 2005 a água é classificada como salobra se apresentar uma salinidade entre 0,5‰ e 30‰. A água em que as amostras foram expostas é considerada salobra e está em contínua variação de características físico-químicas como se pode observar na Tabela 3. Estas variações são consequências dos efeitos de maré, clima, e outros processos que também influenciam na formação da bioincrustação (GARCIA, 2015; ZANELLA, 2016).

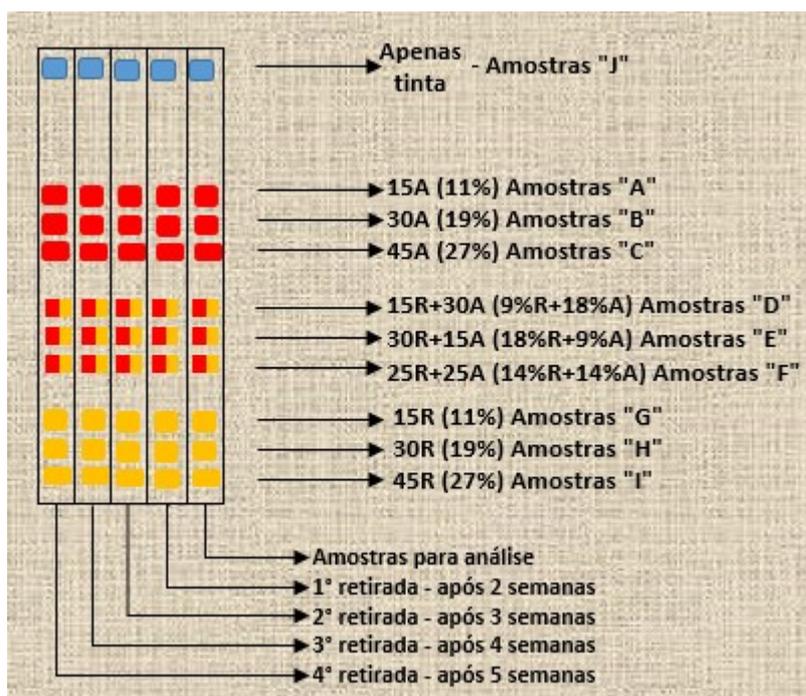
Tabela 3 – Análise físico-químicas da água na Marina Cubatão

Parâmetros Analisados	Datas	
	07/09/2016	12/11/2016
Condutividade [mS/cm]	7,92	1,72
Oxigênio dissolvido [mg/L]	7,56	5,25
pH	6,24	6,64
Salinidade [ppt]	4,40	0,90
Sólidos totais dissolvidos [mg/L]	3878,00	843,00
Temperatura [°C]	19,00	23,00
Turbidez [NUT]	8,00	12,10

Fonte: adaptado ZANELLA (2016).

O aparato ficou submerso cerca de 30 centímetros abaixo da superfície da água, tendo sido inserido no ambiente marinho no dia 09/05/2018. Ao total foram preparadas 50 amostras para análise, 40 para exposição ao ambiente marinho e 10 para análises de laboratório (ângulo de contato e energia de superfície). A Figura 12 informa o cronograma utilizado para retirada das amostras para avaliação visual.

Figura 12 – Cronograma de retirada das amostras para avaliação visual



Fonte: Autor (2018).

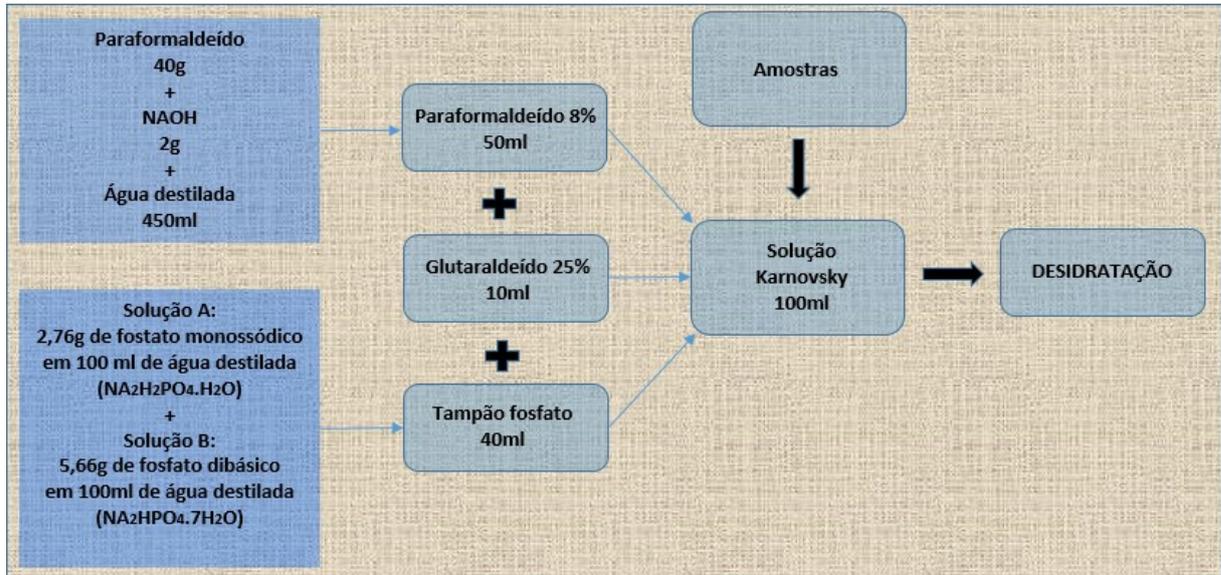
3.5. FIXAÇÃO DOS ORGANISMOS NAS AMOSTRAS

Após a retirada das amostras do ambiente marinho, obedecendo o cronograma apresentado pela Figura 12, as mesmas foram submetidas ao processo de fixação dos organismos incrustantes utilizando um processo químico. Este processo consiste em mergulhar cada amostra em uma solução específica denominada "Solução de Karnovsky" durante 48h e posteriormente promover um processo gradativo de desidratação.

A solução de Karnovsky é uma mistura de aldeídos que tem como objetivo de preservar os microrganismos fixados. Esta solução parte do fundamento de que o paraformaldeído tem ação mais rápida que o glutaraldeído e estabiliza as estruturas provisoriamente até que o glutaraldeído atue fixando-as com mais intensidade. Também foi adicionada à solução Karnovsky a solução tampão fosfato que tem por objetivo manter o pH

constante (KARNOVSKY, 1965; RIEMERSMA, 1968). A Figura 13 ilustra esquematicamente as etapas principais de fixação dos organismos.

Figura 13 – Esquema ilustrando as principais etapas para a fixação de microrganismos utilizando a solução Karnovsky.



Fonte: Autor (2018).

Foram preparados 200 mL da solução Karnovsky, ou seja, foram adicionados 100 mL de paraformaldeído 8%, 20 mL de glutaraldeído com 80 mL da solução tampão fosfato. Após o preparo a solução ficou armazenada em um ambiente refrigerado por 48 horas até a imersão das primeiras amostras.

A metodologia empregada na execução do processo de desidratação foi retirada do protocolo de processamento de amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), porém também serve para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). O preparo da solução do paraformaldeído 8% foi executado por Will (2017) e utilizado no presente trabalho.

3.5.1. Preparo da solução Karnovsky

A solução tampão fosfato é dividida em outras duas soluções que chamaremos de solução A e solução B. A solução A é composta por:

- 2,76g de fosfato monobásico ($\text{NA}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- 100ml de água destilada.

Enquanto a solução B é composta por:

- 5,66g de fosfato dibásico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- 100ml de água destilada;

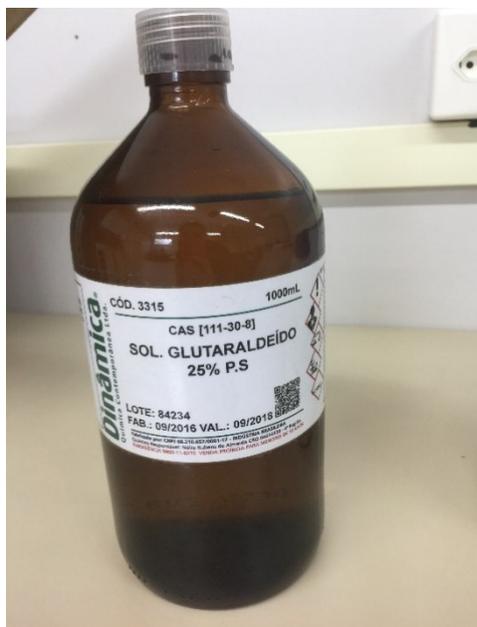
Ou (dependendo do fosfato que se tem em estoque):

- 7,17g de fosfato dibásico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- 100ml de água destilada;

O fosfato dibásico utilizado não continha água em sua solução, portanto, foi recalculada sua concentração através de uma regra de três.

O glutaraldeído 25% utilizado para preparo da solução Karnovsky é ilustrado pela Figura 14.

Figura 14 – Glutaraldeído 25% utilizado no preparo da solução Karnovsky



Fonte: WILL (2017)

3.5.2. Desidratação das amostras

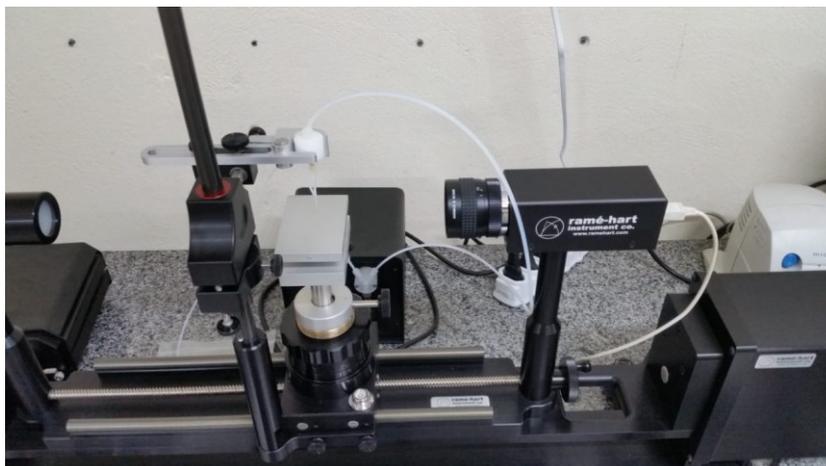
As amostras passaram por um processo gradativo de desidratação até serem armazenadas somente em álcool. O álcool utilizado no processo de desidratação foi um álcool etílico 96° Gay Lussac, ou seja, com concentração de 96% de álcool em seu volume total. O período de tempo para cada etapa foi de 5 minutos e as concentrações utilizadas foram de 25%, 50%, 75% e 100% de álcool.

3.6. AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o objetivo de avaliar o grau de molhabilidade das amostras incorporadas com diferentes concentrações de dióxido de titânio sobre a superfície das amostras. Desta forma, foi possível avaliar o comportamento das amostras após a incidência de radiação UV-C e seu comportamento fotocatalítico.

O aparelho utilizado para estas medidas foi um goniômetro, da marca Ramé-Hart Instrument Co localizado no Laboratório de Plasmas (LABPLASMA) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC), na cidade de Joinville, como pode ser observado pela Figura 15.

Figura 15 – Imagem ilustrativa do goniômetro utilizado nas análises de ângulo de contato



Fonte: Autor (2018).

Os parâmetros utilizados para as análises de ângulo de contato foram:

- Volume de 1 μ L por gota;
- Análise em 3 diferentes pontos das amostras;
- Para cada ponto analisado foram obtidas 10 medidas com intervalo de 1 segundo cada;
- Os líquidos utilizados foram água deionizada e diiodometano;

3.7. ENERGIA DE SUPERFÍCIE

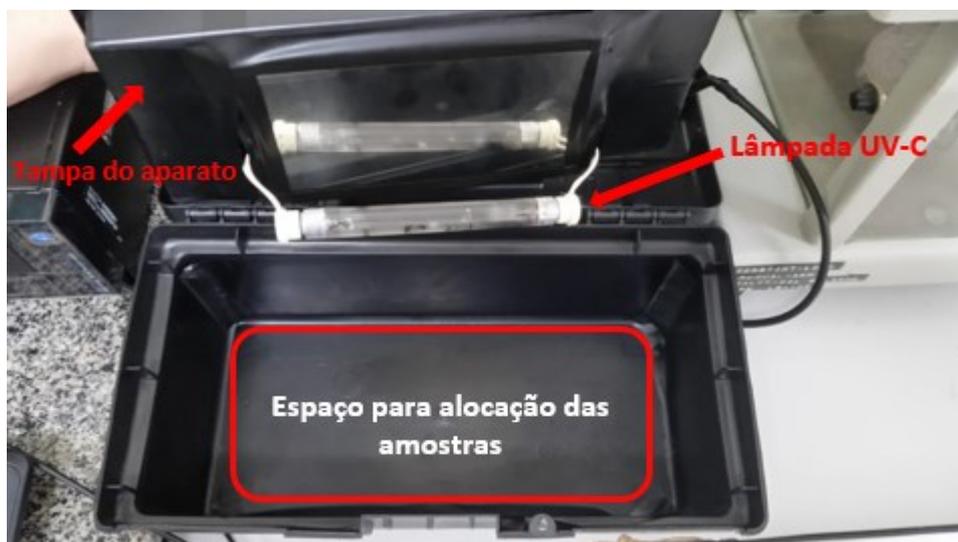
A partir das medidas de ângulo de contato é possível estabelecer um valor de energia de superfície. Quando uma gota líquida é colocada sobre uma superfície sólida, surgem três

interfaces, sendo elas: sólido/ar, líquido/sólido e líquido/ar. A área superficial de toda a gota vai se deformar de acordo com os valores de energia de superfície entre as interfaces citadas. Quando estas deformações atingem o estado natural de equilíbrio é possível determinar um valor final de energia de superfície. O valor da energia de superfície depende, como primeira aproximação, da composição química dos interagentes das interfaces (SHIRTCLIFFE et al, 2010; WILL, 2017).

3.8. EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Com o intuito de avaliar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , as amostras foram submetidas à radiação UV-C durante um período de 24 horas dentro de um aparato que continha uma lâmpada encaixada na sua tampa através de um suporte específico, como pode ser observado na Figura 16. A lâmpada utilizada no experimento emite radiação UV com comprimento de onda de 167 nm e portanto, é classificada como um emissor de radiação UV-C (BALOGH et al, 2011). A figura a seguir ilustra a caixa utilizada no experimento.

Figura 16 – Imagem ilustrativa do aparato utilizado para a exposição das amostras à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

3.9. MICROSCOPIA ÓPTICA

De forma a avaliar morfológicamente a superfície das amostras após o processo de fixação utilizando o procedimento utilizado na seção 3.5, análises por meio de microscopia óptica foram empregadas. Para esta avaliação, as amostras “F”, ou seja, incorporadas com 25 mg de anatase e 25 mg de rutilo, foram selecionadas. Esta escolha se deu por serem amostras que apresentaram maior ativação fotocatalítica entre as estudadas após exposição à radiação UV-C durante as análises de energia de superfície.

Para viabilizar as análises, as amostras foram submetidas a um processo de secagem manual, utilizando-se um secador de cabelo comum, com ar quente a 10 centímetros de distância. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Materiais do Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As lentes disponíveis para ampliação foram de 5x, 10x, 20x e 40x. O microscópio utilizado foi o modelo IM713 da marca Kontrol (Figura 17).

Figura 17 – Microscópio óptico utilizado para análises morfológicas das amostras



Fonte: Autor (2018).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos experimentos de laboratório e as discussões dos mesmos.

4.1. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE PINTURA

Foram avaliados diferentes métodos para aplicação de tinta: spray simples (borrifador), spray com pistola elétrica e imersão. Inicialmente foi utilizado o método de spray simples doméstico para uma primeira análise. Após a aplicação verificou-se por meio de avaliação visual, que este método demonstrou uma baixa qualidade superficial (alta rugosidade) quando a amostra se encontrava na posição horizontal (Figura 18– A). Também foi avaliado realizar a pintura com a amostra na posição vertical. Porém com o efeito da gravidade, pode-se observar uma discrepância na quantidade de tinta depositada entre as extremidades (Figura 18– B). No método de spray utilizando uma pistola elétrica as amostras apresentaram uma grande variação na qualidade superficial, ora com superfície com baixa rugosidade, ora com surgimento de bolhas (Figura 18 – D). Portanto concluiu-se que seria melhor utilizar um método onde a superfícies tivessem características com menor variação da qualidade superficial possível entre as amostras e com menor rugosidade. Neste sentido, o método de imersão mostrou-se o mais eficiente, visto que exibiu um melhor acabamento com a menor rugosidade após uma avaliação visual e com pouca variação entre as amostras (Figura 18– C).

Figura 18 – Imagem ilustrando a superfície das amostras após a aplicação da tinta por diferentes métodos– (A) spray simples horizontal, (B) spray simples vertical, (C) imersão, (D) pistola elétrica



Fonte: Autor (2018).

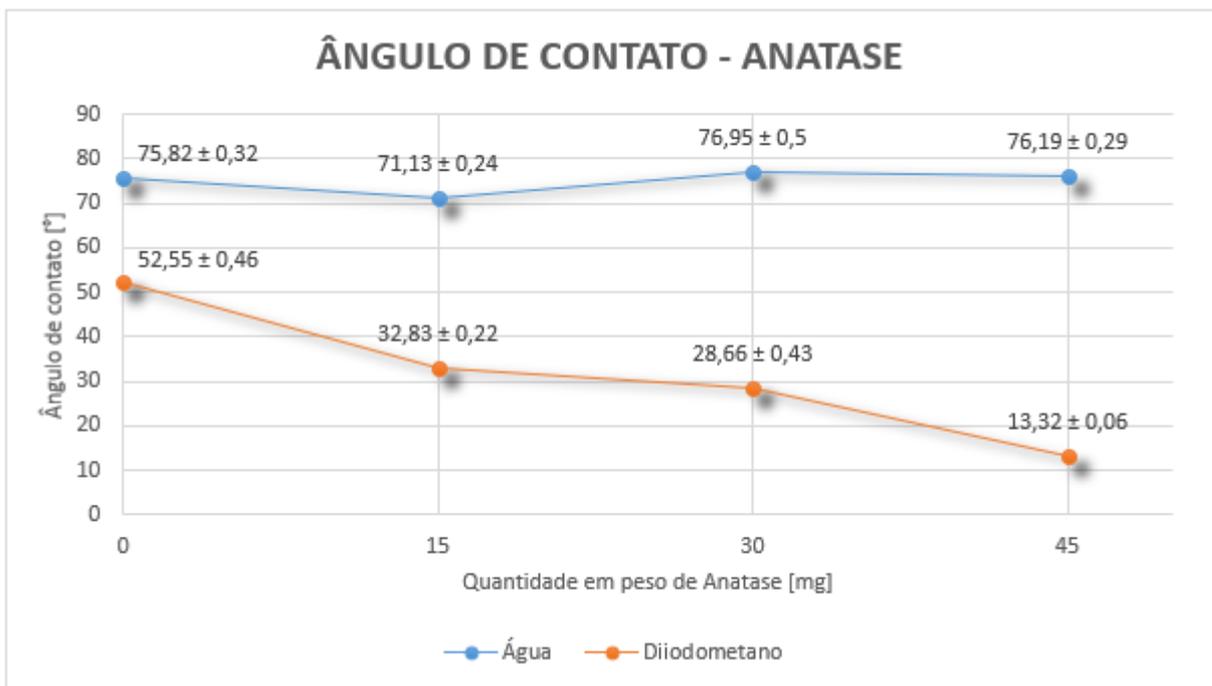
4.2. ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

Os resultados de molhabilidade foram obtidos através das análises de ângulo de contato, que foram medidos antes e após a exposição das amostras à radiação UV-C. De forma a facilitar o entendimento, em todos os gráficos é apresentada a concentrações de 0 mg, que se refere às amostras não incorporadas com partículas de TiO_2 , ou seja, somente com as camadas de tinta.

4.2.1. Análise do ângulo de contato antes da exposição à radiação UV-C

Nas amostras incorporadas apenas com anatase, o ângulo de contato apresentou um comportamento pouco variável quando utilizado água nas análises, como se pode observar na Figura 19. Todavia, quando utilizado o diiodometano, quanto maior a concentração de dióxido de titânio, maior a hidrofiliicidade.

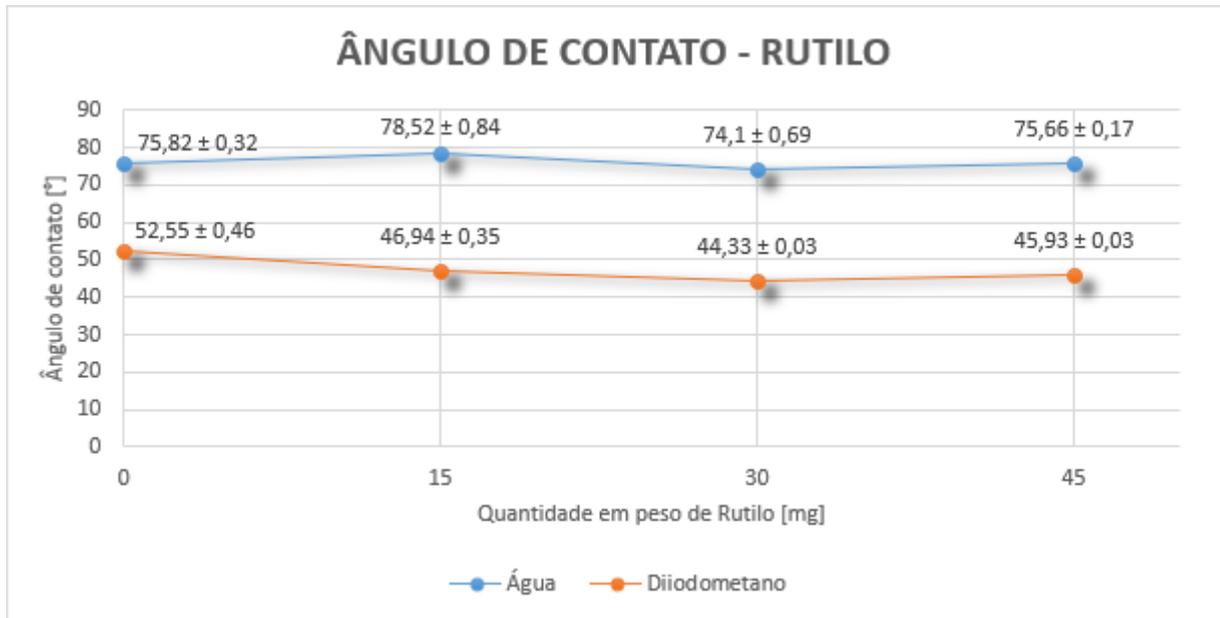
Figura 19 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com anatase antes da exposição à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 20 é apresentado o gráfico do ângulo de contato para água e diiodometano para as amostras incorporadas apenas com rutilo. Pode-se observar que há pouca variação no ângulo de contato, independente da concentração e do líquido utilizado para a análise.

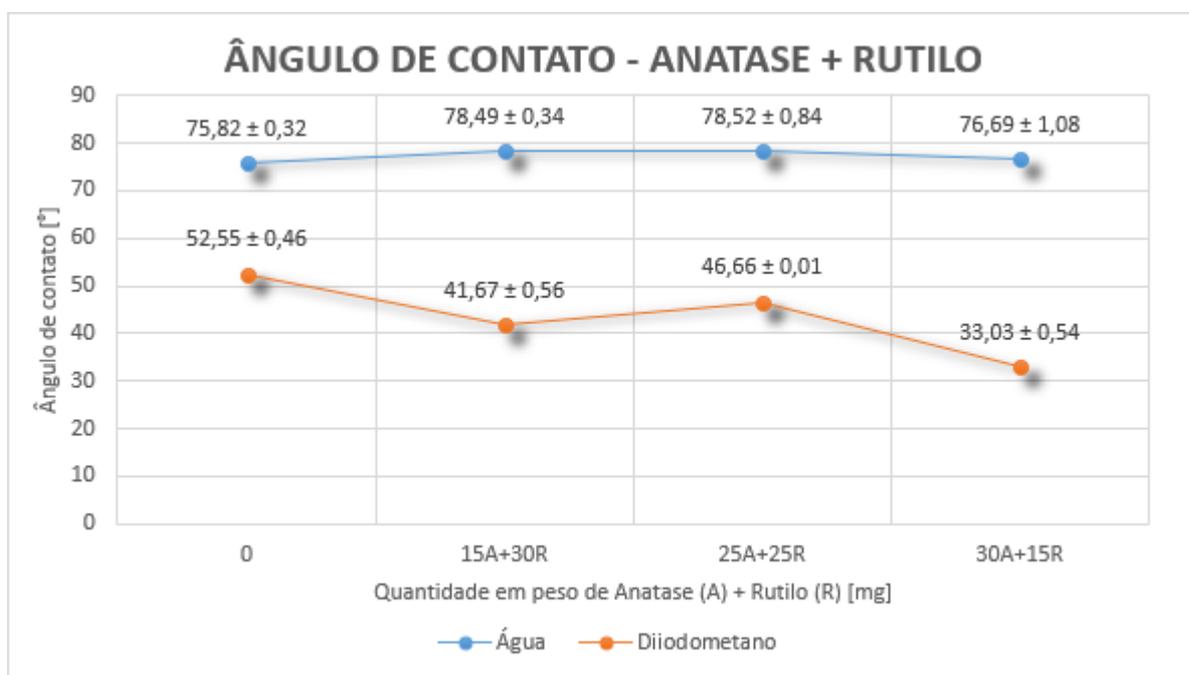
Figura 20 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com rutilo antes da exposição à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

A Figura 21 apresenta o perfil do ângulo de contato em função da composição das amostras incorporadas com anatase e rutilo, nas proporções indicadas Figura 7. De acordo com os resultados verifica-se que com o aumento da proporção de anatase da mistura, ocorre um comportamento aproximadamente constante do ângulo de contato quando utilizado água para análise. Contudo, nota-se uma tendência hidrofílica quando avaliado com o diiodometano, exceto pela amostra 25A+25R. Esse comportamento é condizente com os resultados anteriores (Figura 19 e Figura 20) visto que o único desempenho não constante aconteceu nas amostras anatase quando utilizado diiodometano na mensuração. Essa concordância entre os gráficos antes da exposição à radiação UV-C nos indica que a rugosidade teve pouca interferência nos resultados de ângulo de contato.

Figura 21 – Ângulo de contato das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes proporções antes da exposição à radiação UV-C

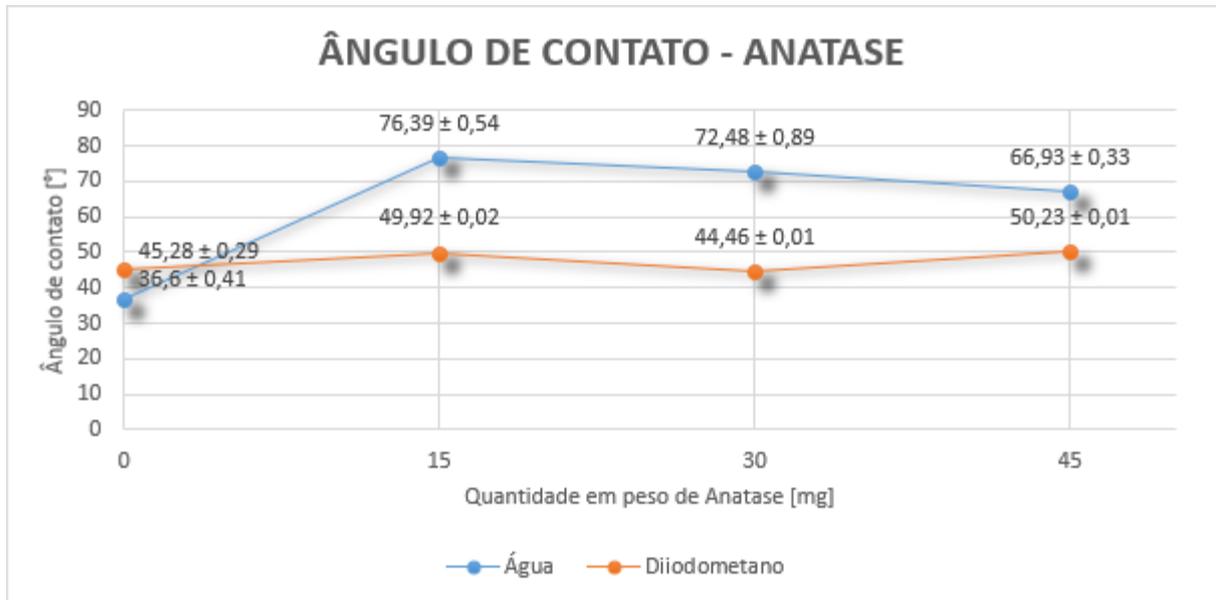


Fonte: Autor (2018).

4.2.2. Análise do ângulo de contato após a exposição à radiação UV-C

Após as amostras serem expostas à radiação UV-C foram feitas novas medidas de ângulo de contato. A Figura 22 mostra que o ângulo de contato decresceu em média cerca de 6,4% com o aumento da concentração de anatase nas análises utilizando água, e teve pouca diferença das análises antes da exposição ao UV-C. Quando utilizado diiodometano, verifica-se um acréscimo no ângulo de contato se comparado à Figura 19 (antes da exposição ao UV-C), mas que se manteve sensivelmente constante, independente da concentração de TiO₂.

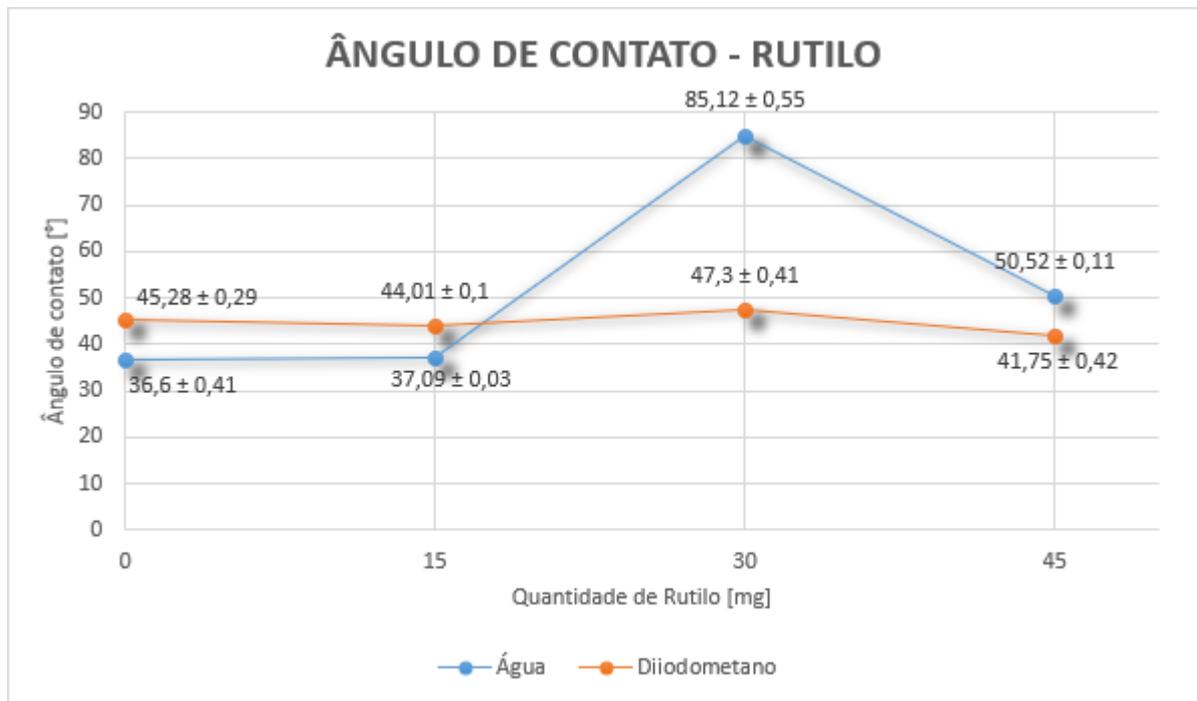
Figura 22 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com anatase após a exposição à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

Quando utilizado o diodo nas mensurações, a molhabilidade das amostras de rutilo se mostrou parecida antes e depois da radiação UV, conforme demonstra a Figura 23, valores de ângulo de contato com pouca variação. Nas análises em quem foi aplicada água, nota-se uma sutil tendência de acréscimo no ângulo de contato, com o aumento da quantidade de rutilo. Com exceção da amostra de 30mg. Nota-se ainda, que a ativação é maior nas amostras com menor concentração de dióxido de titânio. Esse comportamento pode estar relacionado com a fotoativação da própria tinta, ou ainda, que a tinta muda seu comportamento conforme se altera as concentrações de TiO_2 depositadas sobre sua superfície.

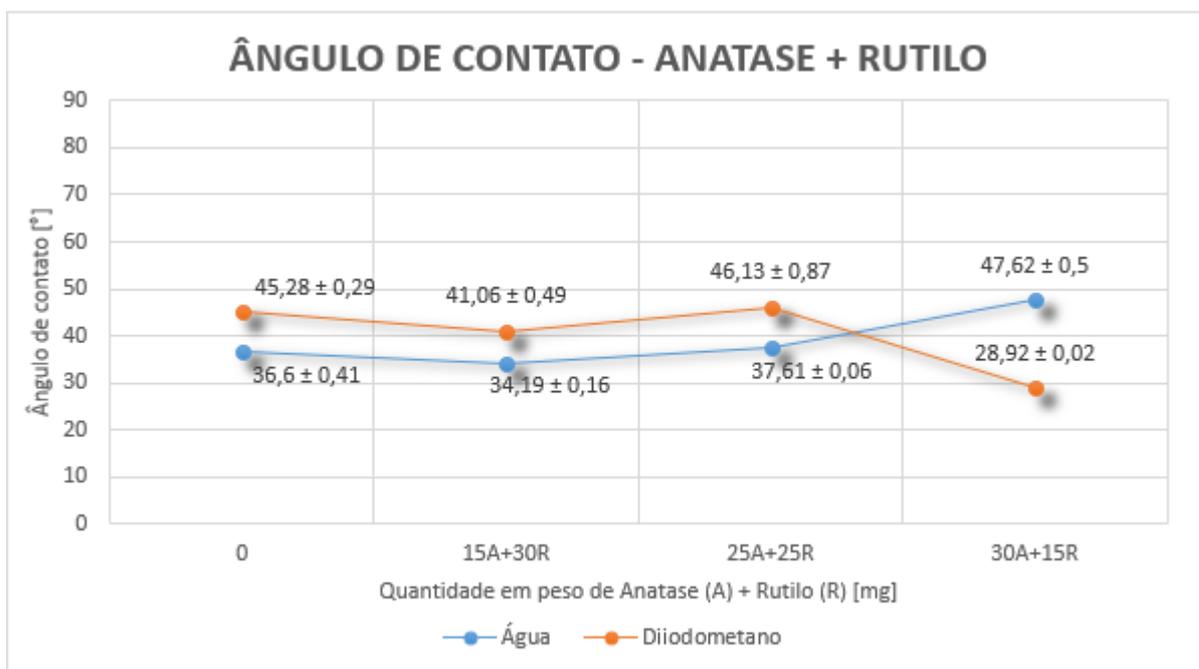
Figura 23 – Ângulo de contato das amostras incorporadas apenas com rutilo após a exposição à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

As amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes proporções (Figura 24) exibiram um comportamento crescente quando aplicada água nas medidas. As amostras utilizando diiodometano apresentaram um comportamento similar antes e após a irradiação por UV-C, ambas evidenciando um decréscimo no ângulo de contato conforme o aumento da concentração de anatase, porém a amostra 25A + 25R novamente evidencia uma divergência neste comportamento.

Figura 24 – Ângulo de contato das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes proporções após a exposição à radiação UV-C



Fonte: Autor (2018).

Nota-se que houve alterações nas medidas de ângulo de contato na maioria das amostras após a incidência de raios UV-C, inclusive nas não incorporadas com TiO₂. Isso demonstra que a própria tinta também pode ter sido fotoativada. Assim, conclui-se que o método de deposição das partículas sobre a superfície se mostrou eficiente no quesito ativação das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio quando utilizado a mistura entre fases.

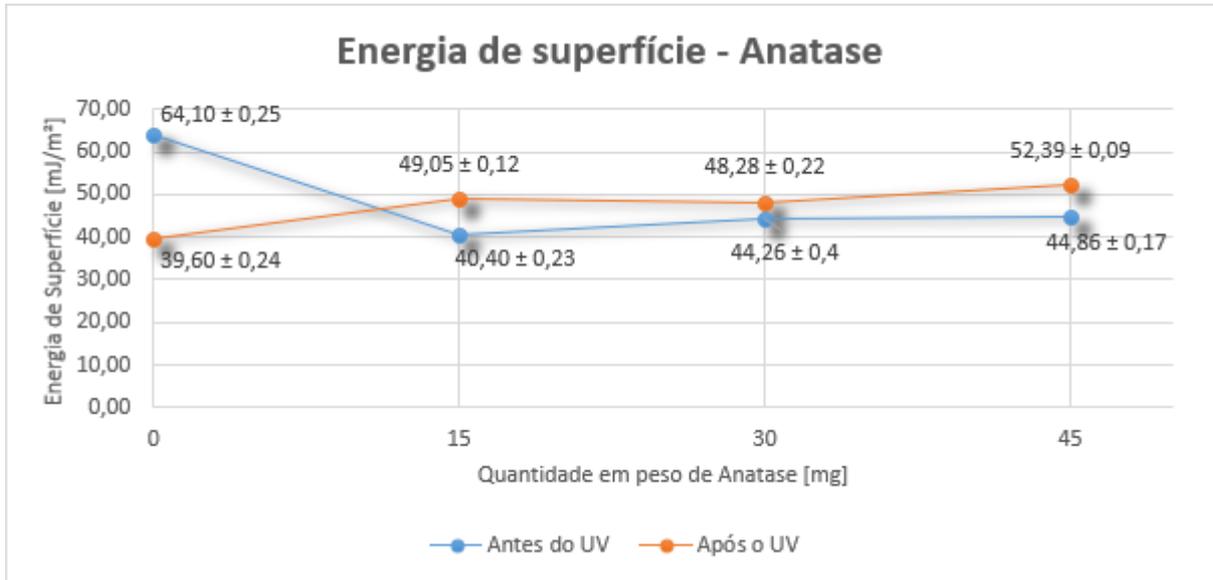
Os resultados indicam que a fase rutilo foi mais fotoativa perante a fase anatase. Porém, os resultados indicam que o aumento na concentração de TiO₂ das amostras incorporadas somente com rutilo, não afeta sua atividade fotocatalítica, mas quando incorporadas junto ao anatase, a fotoatividade do rutilo tem relação diretamente proporcional à sua concentração. Além disso, as amostras incorporadas com as duas fases misturadas se mostraram mais fotoativas perante suas fases isoladas, evidenciando uma melhor eficiência na fotoativação do TiO₂ quando misturadas as fases.

4.3. ANÁLISE DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Assim como nas análises de ângulo de contato, a energia de superfície das amostras foi mensurada antes e após a incidência de raios UV-C.

Na Figura 25, nota-se que há pouca variação na energia de superfície quando alterada a concentração de anatase e que existe um pequeno acréscimo de energia após a incidência de radiação UV-C.

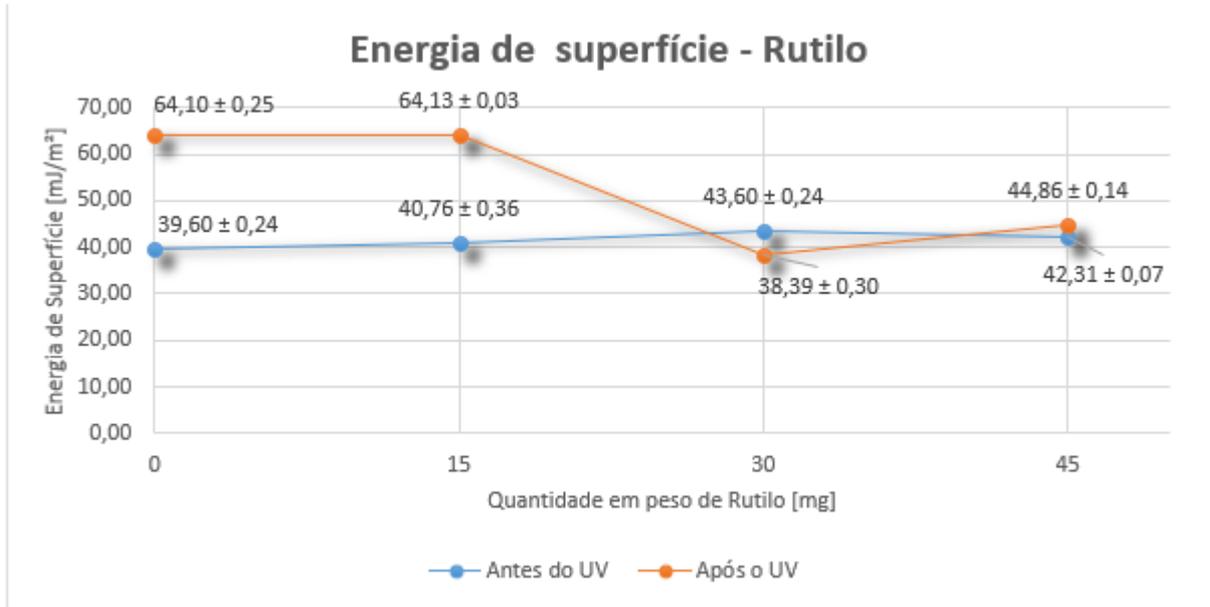
Figura 25 – Energia de superfície das amostras incorporadas apenas com anatase



Fonte: Autor (2018).

A Figura 26 mostra que a energia de superfície das amostras incorporadas com rutilo exibem maior variação em função do aumento da concentração do TiO₂ antes da incidência de radiação UV-C. Verifica-se que teores maiores de TiO₂ de fase rutilo favorecem uma redução na energia de superfície do revestimento. Porém pode-se observar que após serem submetidas a radiação, a energia de superfície é reduzida e torna-se estável para todas as composições utilizadas.

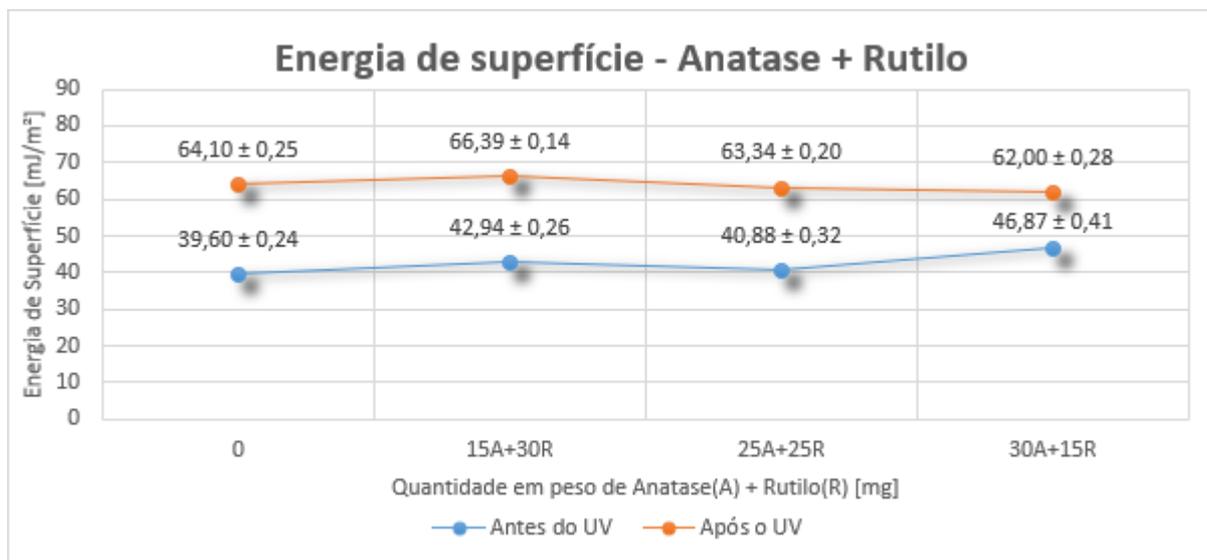
Figura 26 – Energia de superfície das amostras incorporadas apenas com rutilo



Fonte: Autor (2018).

Nas amostras incorporadas com rutilo e anatase em diferentes concentrações (Figura 27) é possível observar que há uma redução da energia de superfície após a incidência de UV-C. Todavia verifica-se que o aumento no teor de TiO_2 pouco influencia no valor de energia de superfície obtido. Estes resultados demonstram que há uma ativação da superfície da tinta com a radiação, no entanto, a eficiência da mesma não é afetada pela elevação dos teores de dióxido de titânio nas proporções empregadas.

Figura 27 – Energia de superfície das amostras incorporadas com anatase e rutilo em diferentes concentrações



Fonte: Autor (2018).

A energia de superfície tem relação inversa com o ângulo de contato em análises feitas com água deionizada, visto que essa é uma molécula polar e mais propensa a formar os radicais hidroxila anteriormente já citados. Uma alta molhabilidade (baixo ângulo de contato) permite a formação de uma película fina de água, que irá atrair as partículas de água e assim, não deixar água distribuída em pequenas gotas (WILL, 2017). Assim, quanto maior o valor de energia de superfície, maior a capacidade da água de executar sua atividade de retirada do substrato e, conseqüentemente, fazer a limpeza da superfície.

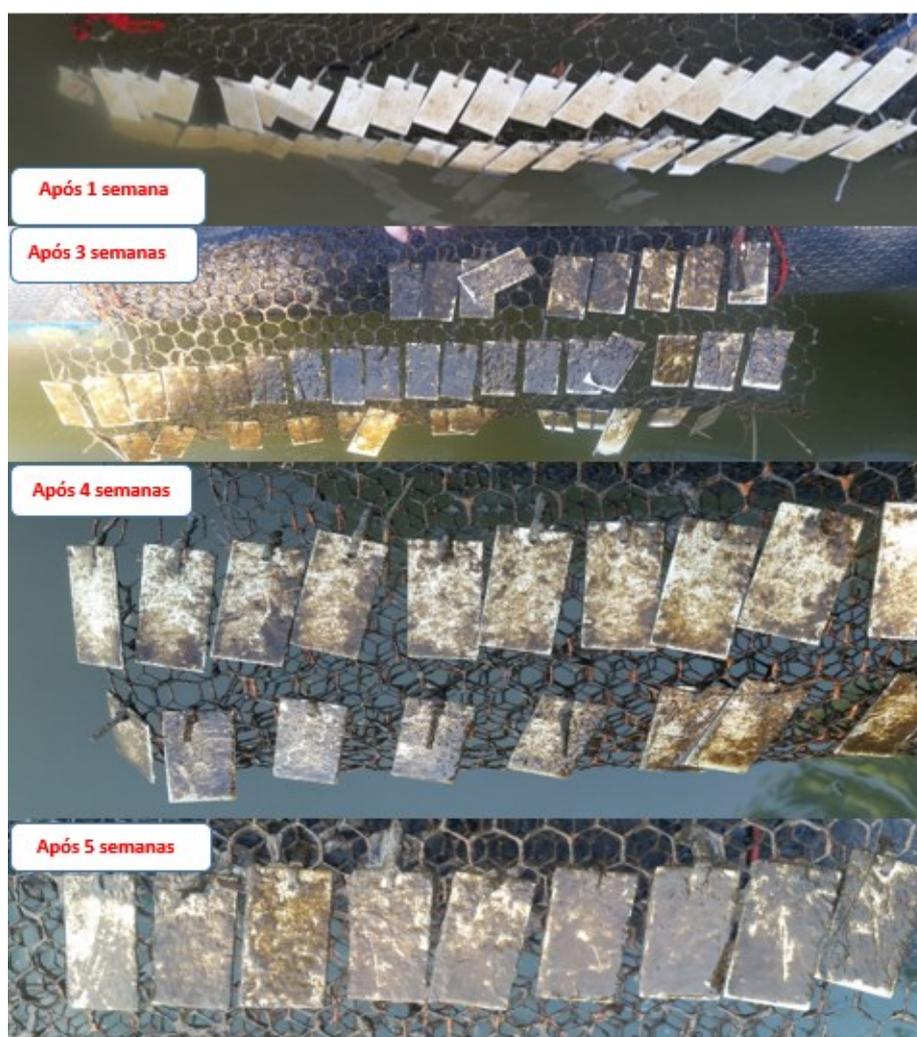
Quando se aumentou a concentração de TiO_2 nas tintas incorporadas com anatase, as amostras exibiram um aumento no valor de energia de superfície e um decréscimo no valor de ângulo de contato do componente polar (água). Nas amostras incorporadas com rutilo, observa-se um comportamento similar ao anatase, ou seja, quanto maior a energia de superfície, menor o ângulo de contato. Nas amostras incorporadas com as duas fases em diferentes concentrações fica evidente o aumento na energia de superfície após a incidência de radiação UV-C, e que também teve seu valor acrescido quanto maior a concentração de rutilo utilizada.

Portanto, é possível dizer que as amostras com a mistura entre as fases exibiram menor tendência a adesão de seres incrustantes, visto que apresentaram uma maior hidrofilicidade após serem expostas à radiação UV-C.

4.4. ANÁLISE DAS AMOSTRAS EXPOSTAS AO AMBIENTE MARINHO

De forma a investigar o comportamento das amostras em ambiente similar ao que seriam aplicadas, realizou-se a imersão das mesmas por um período total de cinco semanas, retirando-as periodicamente de forma a avaliar o processo de fixação dos microrganismos e a consequente bioincrustação. Na Figura 28 pode-se observar uma imagem das amostras após todo o período de exposição, que ocorreu entre 16/05/2018 e 13/06/2018. Pelas imagens se pode observar a evolução da incrustação com o tempo. Pode-se verificar que as amostras tenderam a fixar sujeira e outros organismos em todas as condições estudadas e que este processo foi acumulativo ao longo do tempo de estudo. Uma das hipóteses para esse comportamento é que a alta rugosidade da superfície possa ter contribuído para a fixação e permanência dos resíduos sobre a superfície das amostras.

Figura 28 - Registros da evolução da incrustação das amostras expostas ao ambiente marinho



Fonte: Autor (2018).

Notou-se que as amostras estavam com um grande volume de sujeira e por este motivo, foi necessário um processo de limpeza para viabilizar qualquer outro processo posterior, como por exemplo, o processo de fixação. Neste sentido, cada amostra foi submetida a agitação manual durante 60 segundos em um recipiente que continha água doce.

Após do processo de agitação e fixação dos microrganismos, foi realizada outra análise visual. A Figura 29 ilustra uma imagem das amostras retiradas do ambiente marinho após o processo de limpeza por agitação. Nessa figura é evidenciado o período de retirada das mesmas, conforme o cronograma da Figura 12, bem como as denominações utilizadas, apresentadas pela Figura 7.

Figura 29 – Imagem das amostras após o processo de agitação manual para limpeza



Fonte: Autor (2018).

Nota-se que, durante o período no qual as amostras estavam submersas, houve o processo de fixação e desenvolvimento de organismos incrustantes nas amostras, porém o mesmo não ocorreu de forma similar, visto que nas amostras sem deposição de TiO_2 – com menor rugosidade – o processo ocorreu de forma mais lenta.

Através da análise visual não é possível afirmar se alguma das fases teve melhor eficiência quanto a atividade antincrustante esperada. Porém, é possível constatar que o desenvolvimento da bioincrustação ocorreu de forma mais contínua e distribuída nas amostras incorporadas com a fase rutilo, enquanto nas incorporadas com anatase, a incrustação ocorreu com maior concentração em determinadas regiões dispersas na superfície da tinta. Estas diferenças podem estar associadas às distintas granulometrias entre as duas fases incorporadas nas amostras, sendo que, a fase anatase possui partículas relativamente maiores que as de rutilo. Verificou-se ainda que as amostras incorporadas com rutilo apresentaram melhor distribuição das partículas sobre toda a superfície da tinta.

Na primeira retirada (após 2 semanas), a amostra “A” mostrou-se com pouco avanço no processo de bioincrustação. O fato é que no primeiro período de remoção, esta amostra não se encontrava virada em direção à luz solar. O lento desenvolvimento de bioincrustação nesta amostra em específico, pode estar associado ao fato de a luminosidade interferir diretamente no processo de formação do biofilme (LEHAITRE, 2008).

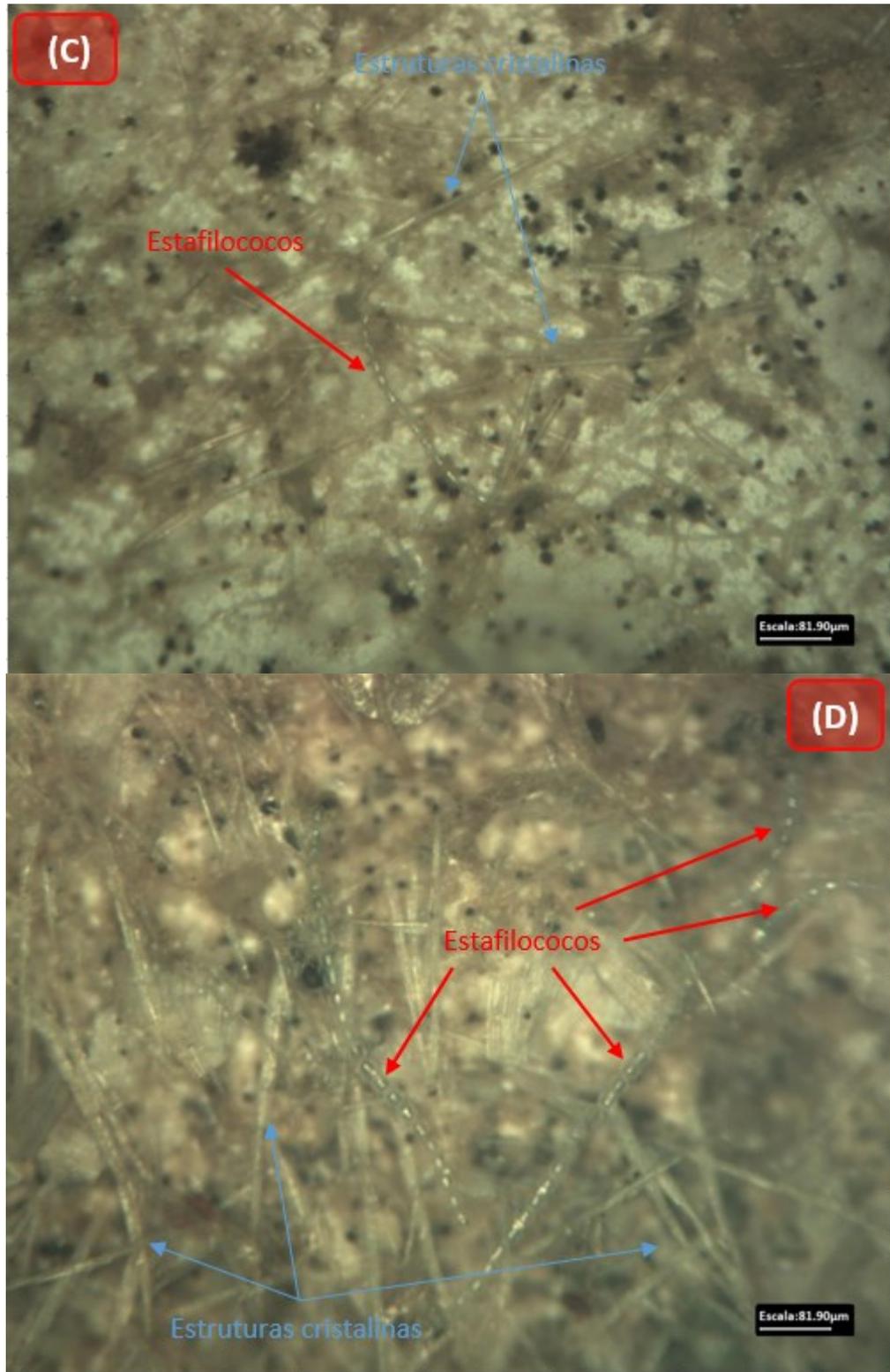
A partir da terceira retirada (após 4 semanas), nota-se o surgimento de organismos mais desenvolvidos na superfície das amostras “B”, “E” e “I”, evidenciando que a fixação de partículas e microrganismos apresentou um comportamento similar entre as amostras de anatase, rutilo, e a mistura entre elas. Além disso, pode-se observar que o processo de fixação ocorreu de forma similar para todas as amostras, independente do teor de TiO_2 empregado na mistura.

4.5. ANÁLISE MORFOLÓGICA UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA

A fim de avaliar a morfologia das superfícies das amostras foi feita a análise através de microscopia óptica. A Figura 30 ilustra os registros obtidos através do microscópio óptico. Ressalta-se que foi utilizado a lente de ampliação de 10x e as escalas indicam 81,90 μm . Nas superfícies em geral é possível observar sujeira acumulada, substâncias puntiformes pretas e diferentes tipos de microrganismos.

Figura 30 – Morfologia das amostras "F" utilizando microscopia óptica retiradas em diferentes períodos da exposição ao ambiente marinho – (A) após 2 semanas, (B) após 3 semanas, (C) após 4 semanas, (D) após 5 semanas.





Fonte: Autor (2018).

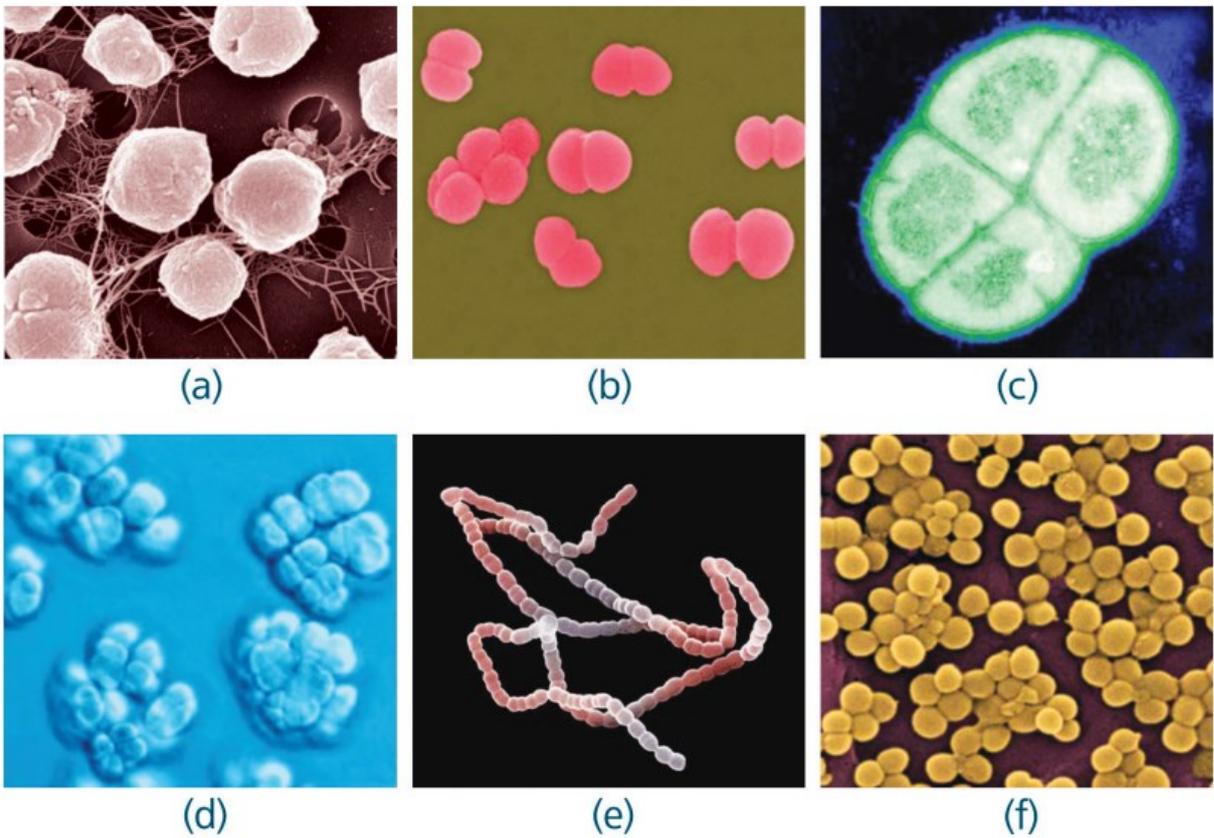
A cada período de retirada percebe-se o aumento de matéria acumulada na superfície, formando estruturas cada vez maiores com o passar do tempo. Em algumas amostras como na primeira e quarta retirada, a superfície se mostra muito suja. Não é possível ter conhecimento

da composição da sujeira acumulada com o microscópio óptico, todavia, o acúmulo destes resíduos pode estar relacionado ao fato de que as amostras, em determinados momentos de maré baixa, estiveram em contato direto com o solo durante o processo de exposição ao ambiente marinho.

As substâncias puntiformes pretas distribuídas por toda a superfície das amostras são supostamente as partículas de TiO_2 sobre a tinta branca, no entanto, somente uma análise química poderia auxiliar nesta informação. Além disso, com o passar do tempo verifica-se que houve o aumento do volume de estruturas transparentes espalhadas de tamanho considerável (indicadas por setas azuis). Conforme a literatura, a formação do biofilme parte da adsorção de macromoléculas pela superfície, portanto, essas estruturas na superfície podem vir a ser os minerais adsorvidos para posterior desenvolvimento de organismos maiores.

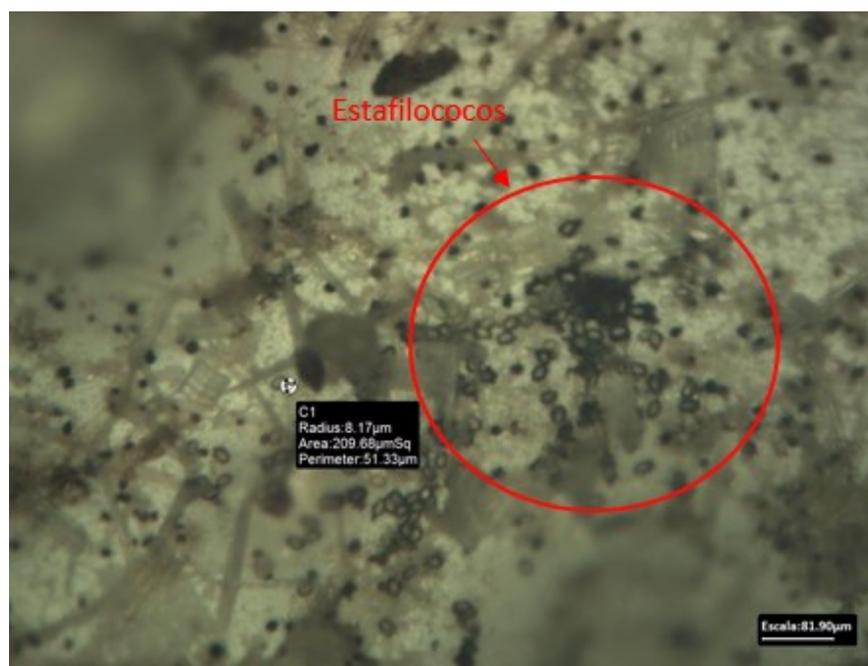
Segundo Tortora (2012), com a utilização de microscópio óptico é possível observar estruturas bacterianas entre 200 nm até 10 mm. Neste sentido, com esta técnica foi possível observar que a partir da terceira semana estruturas em formato esférico interligadas formando uma espécie de cadeia (indicada por setas vermelhas). Estas estruturas esféricas são, possivelmente, células bacterianas muito comuns denominadas cocos. Estas quando interligadas em forma de cadeia denominam-se estreptococos (Figura 31 – E), evidenciando a etapa de fixação de bactérias nos sais adsorvidos. Na Figura 32 nota-se um grande número de unidades em grupos irregulares, lembrando cachos de uva, estrutura característica do grupo estafilococos (Figura 31 – F) (VIEIRA, D. A. P.; FERNANDES, N. C. A., 2012).

Figura 31 – Morfologia de bactérias do tipo "cocos" – (A) Cocos, (B) Diplococos, (C) Tétrade, (D) Sarcina, (E) Estreptococos, (F) Estafilococos



Fonte: VIEIRA (2012).

Figura 32 – Estruturas microbianas encontradas na amostra "F" retirada na terceira semana



Fonte: Autor (2018).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A bioincrustação é o resultado do crescimento de microrganismos, plantas e outras formas de vida marinha em superfícies de objetos submersos (YEBRA ET AL., 2004). Se não controlada, pode acarretar em diversos prejuízos ao setor naval.

Existem diversas maneiras de combate à incrustação utilizadas no mercado, entre elas, faz-se uso de tintas antincrustantes. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver e caracterizar tintas antincrustantes à base de dióxido de titânio.

Para isso, revestiu-se amostras de aço inoxidável com diferentes teores de TiO_2 , utilizando duas fases dessa substância, anatase, rutilo e a mistura destas. As partículas de dióxido de titânio foram distribuídas manualmente sobre a superfície já pintada com o intuito de ficarem diretamente expostas à radiação UV.

Além disso, foi feita avaliação do melhor método de pintura, dentre os quais se estudou os métodos de spray simples (borrifador), spray utilizando uma pistola elétrica e por imersão. As amostras pintadas por imersão exibiram um melhor acabamento superficial perante os demais métodos.

Para acompanhamento da evolução da bioincrustação nas amostras, foi desenvolvido um aparato de fixação, que ficou submerso por um período total de cinco semanas. Foram feitas duas análises visuais das amostras, antes e após um processo de agitação, e a análise morfológica das superfícies através de microscopia óptica.

A fim de avaliar o grau de molhabilidade do TiO_2 , fez-se uso da medida de ângulo de contato antes e após a exposição das amostras à radiação UV-C. Observou-se uma diminuição no ângulo de contato das amostras incorporadas com rutilo após a exposição à radiação UV-C, ou seja, as partículas de rutilo se mostraram mais fotoativadas que as partículas de anatase. Isso pode ser confirmado com os resultados das amostras incorporadas com as duas fases, que diminuiram seu ângulo de contato conforme aumentou a concentração de rutilo. Uma das explicações para o ocorrido foi que as partículas de rutilo eram menores e melhores distribuídas pela superfície da amostra, facilitando sua fotoativação.

Com as medidas de ângulo de contato, obteve-se valores de energia de superfície das amostras e assim foi avaliada a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Notou-se que as amostras

incorporadas com a mistura entre as duas fases obtiveram maior atividade perante as demais. Porém não houve diferença na energia de superfície com o aumento da concentração do dióxido de titânio.

Por fim, esperava-se que as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio fossem ativadas quando expostas ao ambiente marinho, o que aparentemente não ocorreu. O que foi observado é que as amostras exibiram uma evolução rápida da bioincrustação, com exceção das que não tiveram as partículas de TiO_2 na sua composição. A explicação desta diferença foi relacionada à alta rugosidade apresentada pelas amostras incorporadas com dióxido de titânio, pois quanto maior a rugosidade, mais fácil a adesão de microrganismos incrustantes (BOGACZ et al, 2017).

A análise morfológica das superfícies evidenciou a fixação de diferentes estruturas e organismos sobre as amostras. Observou-se a adesão de sujeira sobre a tinta, além de estruturas cristalinas que foram relacionadas com os sais adsorvidos nas primeiras etapas da formação de um biofilme. Nas amostras que ficaram mais tempo submersas, notou-se o aparecimento de estruturas em formatos cilíndricos, ora interligadas formando uma cadeia, ora em grupos dispersos. Estas estruturas foram relacionadas à bactérias fixadas na superfície, caracterizando etapas mais avançadas da formação da bioincrustação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste trabalho se levantou alguns questionamentos, abrindo espaço para sugestões de pesquisas futuras relacionadas ao tema. Sendo assim, algumas sugestões para dar continuidade a este estudo são:

- Utilizar-se de um melhor método para a pintura das chapas de aço, a fim melhorar a adesão da tinta e minimizar a rugosidade das amostras;
- Procurar um meio de diminuir a rugosidade causada pelas partículas de dióxido de titânio sobrepostas à tinta;
- Aplicar um método mais eficiente de dispersão das partículas de TiO_2 sobre a superfície, com a finalidade de distribuir igualmente o pó sobre a tinta;
- Procurar outros meios de fixar os microrganismos nas amostras que não prejudique a adesão da tinta na superfície do aço.

REFERÊNCIAS

- BALOGH, T. S. et al. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An Bras Dermatol**. vol. 86, n. 4 , p. 732-742, 2011.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 176-177, p. 396-428, oct. 2015.
- BOGACZ, W. et al. Impact of roughness, wettability and hydrodynamic conditions on the incrustation on stainless steel surfaces. **Applied Thermal Engineering**, v. 112, p. 352-361, feb. 2017.
- COELHO, K. D. et al. Influência da composição dos gases durante a modificação da superfície por plasma na adesão de células primárias da polpa dental. **Revista Brasileira de Odontologia**, Rio de Janeiro, v. 71, n. 1, p.1-10, jun. 2014.
- COGNETTI, G.; MALTAGLIATI, F.; PRETTI, C. Antifouling coatings and ecological control in marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, p. 175-176, feb. 2012.
- DA GAMA, B. A. P.; PEREIRA, R. C.; COUTINHO, R. 2009. **Bioincrustação marinha**. In: Pereira, R.C. & Soares-Gomes, A. (orgs.) *Biologia Marinha*. 2ª edição, editora Interciência, Rio de Janeiro, p. 299-318.
- DELAUNEY, L.; COMPÈRE, C.; LEHAITRE, M. Biofouling protection for marine environmental sensors. **Ocean Science Discuss**, v. 6, p. 503-511, dec. 2009.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, p. 67, Jan. 2003.
- FARHAT, N. M. et al. Effect of water temperature on biofouling development in reverse osmosis membrane systems. **Water Research**, vol 103, p. 149-159, oct. 2016.
- FLEMMING, H. C. Microbial biofouling: Unsolved problems, insufficient approaches, and possible solutions. **Biofilm Highlights**, Berlin Heidelberg, 2011.
- FÖRSTER, M.; BOHNET, M. Influence of the interfacial free energy crystal/heat transfer surface on the induction period during fouling. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 38, n. 11, p. 944-954, dec. 1999.
- FOSTER, H. A. et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Appl microbiol biotechnol**, vol 90, p. 1847-1868, apr. 2011)
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515-582, dec. 2008.
- GARCIA, J. A. **Estudo da influência das condições do ambiente marinho para validação de reservatório de testes laboratoriais relacionados aos efeitos de bioincrustação**. 2015.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Joinville, SC. 2015.

GUO, S. A Study of Ultrasonic Effects on the Marine Biofouling Organism of Barnacle, *Amphibalanus Amphitrite* (Ph.D. thesis). **Department of Mechanical Engineering**, National University of Singapore, 2012.

GUZENDA, A. S. et al. Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates. **Surface & Coatings Technology**. Institute of Materials Science and Engineering, apr. 2018.

LEHAITRE, M.; COMPÈRE, C.; DELAUNEY, L. **Biofouling and Underwater Measurements**. Real-time observation systems for ecosystem dynamics and harmful algal 58 blooms: Theory, instrumentation and modelling. Oceanographic Methodology Series. UNESCO, Paris, p. 463-493, 2008.

KARNOVSKY, M.J. A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolality for use in electron microscopy. **Journal of Cellular Biology**, v. 27, p. 137-138, 1965.

MELO, L. F.; BOTT, T. R. Biofouling in water systems. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, n. 4, p. 375-381, may. 1997.

RIEDL, R. **Water Movement**. In: O. Kinne (Ed.), *Marine Ecology*, Wiley Interscience, London, 1971.

RIEMERSMA, J.C. Osmium tetroxide fixation of lipids for electron microscopy a possible reaction mechanism. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - Lipids And Lipid Metabolism**, v. 152, n. 4, p. 718-727, jul. 1968.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, Campos dos Goytacazes, v. 56, p.162-167, 2010.

SCHULTZ, P. M. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. Biofouling. **The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research**, v. 23, n. 5, p. 331-341, mar. 2007.

SHAFIRI, N. et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying. **Surface & Coatings Technology**, v. 289, p. 29-36, mar 2016.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 10. ed. Artmed, 2012.

ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise**. 2014. 18 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Faculdade de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP. 2014.

VIEIRA, D. A. P.; FERNANDES, N. C. A. **Microbiologia geral**. 2012. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Inhumas, Goiás. 2012.

WILL, A. **Avaliação da molhabilidade de filme fino de dióxido de titânio com a utilização da água do mar para análise antincrustante**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Joinville, SC. 2017.

WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTE. **The Effects of Fouling**. Marine Fouling and Its Prevention. U. S. Naval Institute, Annapolis, Maryland, 1952.

XAVIER, J. B. et al. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de biotecnologia**, n. 76, p. 2-13, 2003.

YANG, D. et al. Experimental study of composition and influence factors on fouling of stainless steel and copper in seawater. **Annals of Nuclear Energy**, vol. 94, p. 767-772, aug. 2016.

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

ZANELLA, M. R. B. **Avaliação das propriedades antincrustantes de partículas de TiO₂ dispersas em tinta**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Joinville, SC. 2016.

ZIOLLI, R. L; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, jun. 1998.