

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE ENGENHARIAS DA MOBILIDADE
CURSO DE ENGENHARIA NAVAL

PÂMELA LUIZA FREITAS BIZINELLA

**BIOINCRUSTAÇÃO EM COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE VIDRO E SUAS
CONSEQUÊNCIAS NA INDÚSTRIA NÁUTICA**

Joinville
2015

PÂMELA LUIZA FREITAS BIZINELLA

**BIOINCRUSTAÇÃO EM COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE VIDRO E SUAS
CONSEQUÊNCIAS NA INDÚSTRIA NÁUTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Naval da Universidade
Federal de Santa Catarina, Campus de
Joinville.

Orientador: Dr. Rafael Gallina Delatorre
Co-orientadora: Dra. Viviane Lilian
Soethe

Joinville
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bizinella, Pâmela Luiza Freitas

Bioincrustação em compósitos à base de fibra de vidro e suas consequências na indústria náutica / Pâmela Luiza Freitas Bizinella ; orientador, Rafael Gallina Delatorre ; coorientadora, Viviane Lilian Soethe. - Joinville, SC, 2015.

71 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville. Graduação em Engenharia Naval.

Inclui referências

1. Engenharia Naval. 2. Bioincrustação. 3. Incrustação marinha. 4. Materiais compósitos. 5. Fibra de vidro. I. Delatorre, Rafael Gallina. II. Soethe, Viviane Lilian. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Naval. IV. Título.

PÂMELA LUIZA FREITAS BIZINELLA

BIOINCRUSTAÇÃO EM COMPÓSITOS À BASE DE FIBRA DE VIDRO E SUAS
CONSEQUÊNCIAS NA INDÚSTRIA NÁUTICA

Esse Trabalho de Graduação foi julgado e aprovado como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval na Universidade Federal de Santa Catarina, campus de Joinville.

Joinville, 9 de julho de 2015.

Dr. Thiago Pontin Tancredi
Coordenador do Curso

COMISSÃO EXAMINADORA:

Dr. Rafael Gallina Delatorre
Presidente

Dr. Gabriel Benedet Dutra
Membro

Dr. Moisés Luiz Parucker
Membro

Aos meus pais, pelo amor e incentivo,
fundamentais para a conclusão de mais
uma etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças nos momentos difíceis e guiar meu caminho sempre para o bem.

Ao meu pai, Gilberto, minha mãe, Fátima e minha irmã, Marcele pelo amor incondicional, pelo incentivo ao estudo e pelo apoio em todas as decisões que tomei em minha vida.

Ao meu orientador, professor Rafael Delatorre e minha co-orientadora, professora Viviane Soethe, pelo incentivo e pelas contribuições fundamentais para a finalização deste trabalho.

Ao professor Gabriel Benedet Dutra, pela ajuda na fabricação das amostras utilizadas na parte experimental.

À minha tia, Nádia, por disponibilizar parte do seu tempo para me ajudar nesta etapa.

À Universidade Federal de Santa Catarina e aos professores do curso de Engenharia Naval por contribuir, essencialmente, em minha formação profissional.

Ao professor Marcos de Albuquerque e ao marinho Itamar do Laboratório de Moluscos Marinhos da UFSC/Florianópolis, pela ajuda na realização da parte experimental deste trabalho.

Ao Laboratório de Plasma da Universidade Estadual de Santa Catarina campus Joinville, pela parceria no uso dos equipamentos laboratoriais necessários para a conclusão da parte experimental.

Aos meus amigos, colegas de sala e colegas de estágio pelo companheirismo ao longo desta jornada.

A todos que, mesmo indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ser suficiente artista é ter a capacidade
de desenhar a imaginação. A imaginação
é mais importante que o conhecimento.
O conhecimento é limitado. A
imaginação envolve o mundo.
(Albert Einstein)

RESUMO

Para algas e animais sésseis, todo substrato sólido pode significar um possível local de fixação. O fenômeno da bioincrustação ocorre quando micro-organismos se estabelecem em superfícies imersas em meio aquoso. Para o bioma aquático, significa uma possibilidade de habitat, para a indústria, pode significar deterioração do material e prejuízos diversos, como aumento do peso, arrasto, perda de eficiência dos motores e maior consumo de combustível. A indústria náutica enfrenta esse problema, principalmente, em embarcações de recreio e de serviço as quais permanecem, por tempos longos, em meio aquático. O objetivo deste trabalho é estudar o fenômeno da bioincrustação de maneira geral e como afeta a indústria náutica, em particular, além de desenvolver uma metodologia de estudo experimental para a bioincrustação, em materiais compósitos. Esta metodologia experimental envolve a confecção de materiais à base de fibra de vidro e a compreensão das mudanças que ocorrem no material compósito através de amostras inseridas em meio marinho, monitoradas por testes laboratoriais. Neste sentido, foram empregados teste de topografia, rugosidade, molhabilidade e energia de superfície, onde foi possível estudar propriedades relevantes dos materiais e associar com a intensidade de incrustações observada.

Palavras-chave: Bioincrustação. Incrustação marinha. Materiais compósitos. Fibra de vidro. Engenharia Naval.

ABSTRACT

For algae and sessile animals, all solid substrate may signify a place to attach. The biofouling phenomenon occurs when the micro-organisms settle on immersed surfaces in aqueous medium. For the aquatic biome means a possibility for habitat but for the industry, can mean deterioration of the materials and losses such as increased weight, drag, engine efficiency loss and higher fuel consumption. The boating industry is facing this problem, especially in recreational craft and service vessels that remain for long times in water. The objective of this work is to study the phenomenon of biofouling, how it affects the marine industry in particular and to develop an experimental study methodology to biofouling in composite materials. This experimental methodology involve the preparation of glass fiber-based materials and to understand the changes that occur in the composite material by samples inserted in marine and monitored by laboratory tests. In this sense, they employed topography test, roughness, wettability and surface energy, where it was possible to study relevant material properties and associate with the intensity of fouling observed.

Keywords: Biofouling. Marine fouling. Composite materials. Fiberglass. Naval Engineering

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo da bioincrustação na indústria náutica.	17
Figura 2 - Etapas da formação do biofilme.	20
Figura 3 - Esquema de liberação dos biocidas e o gráfico da taxa de liberação com base na liberação mínima eficaz contra a bioincrustação em coberturas a base de (a) matriz insolúvel, (b) matriz solúvel e (c) tintas <i>self-polishing</i>	24
Figura 4 - Pseudo-hermafroditismo em moluscos <i>Stramonita haemastoma</i>	26
Figura 5 - Sistema de ultrassom com três transdutores para veleiro.	27
Figura 6 - Curva de Baier.	31
Figura 7 - Etapa de fabricação das amostras.	34
Figura 8 - Amostras de compósito à base de fibra de vidro com resina (a) poliéster ortoftálica laminada no vidro, (b) poliéster ortoftálica, (c) poliéster isoftálica e (d) epóxi após o corte...	35
Figura 9 - Imagem do goniômetro.	36
Figura 10 - Representação do ângulo de contato (a) maior que 90°, (b) menor que 90° e (c) espalhamento total.	37
Figura 11 - Equilíbrio mecânico de uma gota em um substrato sólido.	38
Figura 12 - Imagem do microscópio ótico confocal.	39
Figura 13 - Imagem da estrutura empregada para a submersão dos corpos de prova em ambiente marinho, evidenciando as amostras na grade metálica.	40
Figura 14 - Ilustração do mapa de posições das amostras.	40
Figura 15 - Microscopia ótica da amostra com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi antes da imersão em ambiente marinho.	42
Figura 16 - Topografia da amostra com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi antes da imersão em ambiente marinho.	43
Figura 17 - Formato da gota nas amostras secas com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi.	44
Figura 18 - Acompanhamento visual da bioincrustação nas amostras submersas.	46
Figura 19 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Ortoftálica laminada no vidro, após o processo de limpeza.	48
Figura 20 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Ortoftálica laminada na fórmica, após o processo de limpeza.	48
Figura 21 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Isoftálica laminada na fórmica, após o processo de limpeza.	49

Figura 22 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Epóxi laminada na fórmica, após o processo de limpeza.	49
Figura 23 - Amostras laminadas no vidro com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.	50
Figura 24 - Amostras laminadas na fórmica com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.	51
Figura 25 - Amostras laminadas na fórmica com resina Isoftálica após a imersão em ambiente marinho.	52
Figura 26 - Amostras laminadas na fórmica com resina Epóxi após a imersão em ambiente marinho.	53
Figura 27 - Amostras laminadas no vidro com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.	54
Figura 28 - Amostras laminadas na fórmica com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.	56
Figura 29 - Amostras laminadas na fórmica com resina Isoftálica após a imersão em ambiente marinho.	58
Figura 30 - Amostras laminadas na fórmica com resina Epóxi após a imersão em ambiente marinho.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores que afetam a adsorção de microrganismo a superfície.	28
Tabela 2 - Relação dos materiais utilizados na fabricação dos materiais.	33
Tabela 3 - Quantidade dos compostos utilizados na confecção dos materiais.	33
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para as medições de ângulo de contato.	36
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para as medições de energia de superfície.	38
Tabela 6 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) das amostras secas.	44
Tabela 7 - Ângulo de contato e molhabilidade nas amostras secas.	45
Tabela 8 - Ângulo de contato e energia de superfície das amostras a partir dos métodos harmônico e geométrico.	45
Tabela 9 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Ortoftálica laminada no vidro.	56
Tabela 10 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Ortoftálica.	58
Tabela 11 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Isoftálica.	60
Tabela 12 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra de Epóxi.	62
Tabela 13 - Ângulo de contato das amostras após a imersão.	62

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFS – *Anti-fouling Systems on Ships*

IMO – International Maritime Organization

LMM – Laboratório de Moluscos Marinhos

MEKP – *Methyl Ethyl Ketone Peroxide* ou Peróxido de metil-etil-cetona

NPG – Neopentil Glicol

SPE – Substância Polimérica Extracelular

TBT – Tributilestanho

TPT – Trifenilestanho

UDESC – Universidade Estadual de Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

USP – Universidade de São Paulo

R_a – Rugosidade média linear

S_a – Rugosidade média superficial

R_{rms} – Rugosidade média quadrática linear

S_{rms} – Rugosidade média quadrática superficial

h – altura entre dois pontos do perfil

θ – Ângulo de contato

ϕ_{LV} – Tensão superficial da interface líquido-vapor

ϕ_{SL} – Energia da interface sólido-líquido

ϕ_S – Energia livre de superfície do substrato

d – componente de dispersão (apolar)

p – componente não dispersiva (polar)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1.	OBJETIVOS	18
1.1.1.	OBJETIVO GERAL	18
1.1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1.	PROCESSO NATURAL DE FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO BIOFILME	19
2.2.	MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A BIOINCRUSTAÇÃO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA NÁUTICA E NAVAL	21
2.2.1.	REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES	22
2.2.1.1.	Revestimentos <i>self-polishing</i> à base de TBT	24
2.2.1.2.	Revestimentos a base de cobre	26
2.2.2.	MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA CONTROLE DE INCRUSTAÇÕES ...	27
2.3.	PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO DE ORGANISMOS	28
2.3.1.	TEMPERATURA DA ÁGUA	28
2.3.2.	RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE	29
2.3.3.	DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES	30
2.3.4.	MOLHABILIDADE	30
2.3.5.	ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE	30
3.	METODOLOGIA	32
3.1.	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	32
3.2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
3.2.1.	ÂNGULO DE CONTATO	35
3.2.1.1.	Molhabilidade	35
3.2.1.2.	Energia Livre de Superfície	37

3.2.2.	TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE	39
3.3.	ENSAIOS DE CAMPO	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	41
4.1.1.	MICROSCOPIA ÓTICA.....	41
4.1.2.	TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE	42
4.1.3.	MOLHABILIDADE.....	44
4.1.4.	ENERGIA DE SUPERFÍCIE	45
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO	45
4.2.1.	ACOMPANHAMENTO VISUAL DA INCRUSTAÇÃO	46
4.2.2.	MICROSCÓPIA ÓTICA.....	50
4.2.2.1.	Amostra com resina Ortoftálica (laminada no vidro).....	50
4.2.2.2.	Amostra com resina Ortoftálica (laminada na fórmica)	51
4.2.2.3.	Amostra com resina Isoftálica (laminada na fórmica).....	52
4.2.2.4.	Amostra com resina Epóxi (laminada na fórmica)	53
4.2.3.	TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE	53
4.2.3.1.	Amostra com resina Ortoftálica (laminada no vidro).....	54
4.2.3.2.	Amostra com resina Ortoftálica (laminada na fórmica)	56
4.2.3.3.	Amostra com resina Isoftálica (laminada na fórmica).....	58
4.2.3.4.	Amostra com resina Epóxi (laminada na fórmica)	60
4.2.4.	ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE.....	62
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	63
	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

O termo incrustação ou *fouling* se refere a formações indesejadas envolvendo substâncias orgânicas e inorgânicas em superfícies imersas (CHARACKLIS, 1981). No caso, a bioincrustação ou *biofouling* envolve a matéria viva que adere a essas superfícies, as quais vão desde organismos formados por uma única célula como bactérias, fungos e algas, até chegar aos organismos mais desenvolvidos como mexilhões e cracas (MELO; BOTT, 1997). Esses organismos se fixam tanto em estruturas naturais como rochas, madeira e outros organismos quanto em estruturas fabricadas pelo homem como boias de sinalização, casco de embarcações, plataformas de petróleo, tubulações, entre outros (GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

Estima-se que mais de 400 organismos, presentes no ambiente marinho, estejam relacionados ao problema da bioincrustação (LEHAITRE; DELAUNEY; COMPÈRE, 2008). Estes organismos estão divididos em micro e macroincrustação. O primeiro, comumente conhecido como biofilme, é composto por bactérias, diatomáceas e substâncias viscosas produzidas pelas mesmas. Já o segundo, é composto por organismos multicelulares como cracas, vermes tubulares e macroalgas (INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION, 2011).

Na indústria náutica, a bioincrustação é responsável por uma série de prejuízos em embarcações à base de fibra de vidro (Figura 1). As embarcações de serviço, barcos de apoio, de patrulha e *yachts* de grande porte estão mais sujeitos ao fenômeno por permanecerem em ambiente marinho por tempos mais longos. Dentre os problemas causados estão o aumento do peso e o aumento da rugosidade superficial do casco, levando a uma maior resistência ao movimento pelo atrito com a água e maior consumo de combustível (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Segundo a Volvo Penta, a perda que ocorre na velocidade de ponta em um casco com incrustações pode chegar a 20% ou mais, o que, em cascos planantes, tal diminuição na velocidade pode dificultar a embarcação a atingir o regime de planeio, necessário para que esse tipo de embarcação navegue e realize manobras.

Figura 1 - Exemplo da bioincrustação na indústria náutica.



Fonte: <http://yachtpaint.ro/>

Assim, no intuito de evitar prejuízos, são realizadas operações de limpeza em docas secas, onde o material de revestimento do casco, também, pode sofrer deterioração com o processo (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). Apesar do casco de fibra de vidro ser duro e resistente, ele não é impermeável à ação do *fouling*. Segundo a Interlux International (2015), alguns organismos se fixam camada mais externa de gel *coat* através de um anel de cola tão resistente que, a ação de tirá-los, pode arrancar, junto, o gel do casco. Além disso, a bioincrustação acarreta em problemas ambientais, onde os micro-organismos, presentes nas paredes do casco, em contato com a água podem ser introduzidos em ambientes que, anteriormente, não estavam presentes, levando a alterações no bioma do local (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Atualmente, existem soluções disponíveis no mercado que diminuem a proliferação de algumas espécies marinhas na superfície do casco que está abaixo da linha d'água. As tintas anti-incrustantes executam esta tarefa e oferecem proteção para a camada mais externa do casco através da liberação de um biocida, o qual adia, por tempo determinado, o processo natural de recrutamento de micro-organismos pelo substrato (SCHIFF; DIEHL; VALKIRS, 2004). Os autores Gama, Pereira e Coutinho (2009) estimam que, em escala global, os revestimentos anti-incrustantes e outros métodos de prevenção ao *biofouling* são responsáveis pelo gasto de 450 milhões de dólares no mundo.

O fenômeno da bioincrustação é um tema ainda sem uma solução definitiva na indústria náutica e naval, onde a solução passa pela investigação de novos materiais anti-incrustantes. Neste sentido, este trabalho se justifica por estar envolvido na busca de uma solução para um problema importante para indústria náutica e naval como um todo.

Neste trabalho, pretende-se investigar teórica e experimentalmente os aspectos mais fundamentais da bioincrustação e as propriedades dos materiais que influenciam no fenômeno da bioincrustação, especificamente para materiais empregados em embarcações de recreio. Desta forma, insere-se nos estudos referentes a uma linha de pesquisa na área de Materiais aplicados à Engenharia Naval do Centro de Engenharias da Mobilidade da UFSC e vai contribuir substancialmente e diretamente com o estabelecimento da pesquisa neste centro de ensino.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Compreender teoricamente e experimentalmente o fenômeno da bioincrustação em materiais empregados em embarcações de recreio e a influência que o fenômeno exerce sobre eles.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar os materiais quanto aos parâmetros relevantes ao fenômeno da bioincrustação;
- b) Confeccionar corpos de prova compostos de materiais empregados em embarcações de recreio;
- c) Estudar as propriedades dos materiais mais relevantes ao fenômeno da bioincrustação;
- d) Estudar a influência de diferentes matrizes poliméricas nos compósitos para o processo de bioincrustação;
- e) Realizar medidas da incrustação em corpos de prova em função do tempo de exposição ao ambiente marinho natural;
- f) Obter a evolução da bioincrustação em função do tempo de exposição para materiais sem revestimento protetor;
- g) Compreender as técnicas experimentais de caracterização de materiais comumente empregadas nas caracterizações de propriedades anti-incrustantes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica deste trabalho aborda aspectos importantes sobre o fenômeno da bioincrustação como a formação do biofilme e seu desenvolvimento, os mecanismos utilizados como proteção contra a absorção de micro-organismos e, por fim, as características do substrato que influenciam a quantidade de incrustações.

2.1. PROCESSO NATURAL DE FORMAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO BIOFILME

Os biofilmes são conhecidos como uma das formas de vida mais primitivas registradas na Terra. Isso porque, podem sobreviver às condições mais adversas como frio excessivo, altas pressões, ambientes quentes, radioativos, soluções altamente salgadas e outros (FLEMMING et al., 2009). Os biofilmes são caracterizados como comunidades de micro-organismos que se mantêm unidos e ligados a uma superfície por meio das chamadas substâncias poliméricas extracelulares (SPE). Suas configurações são definidas em função das características do local e a idade do biofilme (COSTA, 2009; XAVIER et al., 2003).

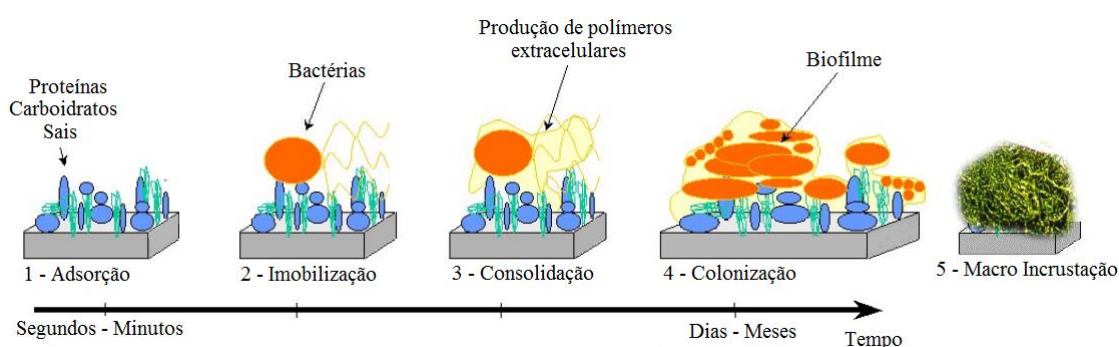
As SPEs são biopolímeros de origem microbiana, onde os micro-organismos do biofilme são incorporados, sendo produzidas por *archaeans*¹, bactérias, micro-organismos eucariontes e afetam os principais parâmetros em que depende a formação do biofilme: porosidade, densidade, hidrofobicidade, carga elétrica, propriedades de absorção, adsorção e estabilidade mecânica (FLEMMING et al., 2009; XAVIER et al., 2003). Os biofilmes são compostos basicamente por SPE e células microbianas. As SPEs podem ser responsáveis por 50 a 90% da massa orgânica, sendo consideradas como o componente principal da matriz do biofilme. São também, altamente hidratados, pois incorporam grandes quantidades de água por ligações de hidrogênio (DONLAN, 2002).

A Figura 2 ilustra as etapas de formação e crescimento do biofilme, típicas de um processo de bioincrustação. A formação do biofilme inicia com a adsorção de moléculas orgânicas dissolvidas pela superfície imersa, resultando em uma superfície condicionada (CHARACKLIS, 1981). Condicionada porque, nos primeiros minutos de imersão, ela se torna

¹ Organismos unicelulares que, junto com as bactérias, formam a categorias dos seres procariontes, ou seja, aqueles que possuem o material genético disperso no citoplasma. MICROBE WORLD. **Archaea**. Disponível em: <http://www.microbeworld.org/types-of-microbes/archaea>. Acessado em: 25 mar. 2015.

coberta por uma camada mais externa de moléculas de proteínas, polissacarídeos, glicoproteínas, íons, entre outros, os quais aderem ao substrato (ANDRADE, 2010; DÜRR; THOMASON, 2010). Essas moléculas podem acarretar modificações em algumas das propriedades do local, como, a tensão superficial, energia de superfície, polaridade e molhabilidade. Além disso, influenciam a adesão posterior dos micro-organismos que ocorrem em duas etapas, sendo a primeira reversível, a segunda, irreversível (LEHAITRE; DELAUNEY; COMPÈRE, 2008).

Figura 2 - Etapas da formação do biofilme.



Fonte: Lehaitre, Delauney e Compère (2008).

Durante as primeiras 24 horas, após a imersão, inicia-se o segundo estágio com a colonização da superfície pelos seres procariontes e algas unicelulares. Entre as forças que promovem a fixação desses micro-organismos estão as interações eletrostáticas e as forças de Wan der Waal. Por serem consideradas ligações fracas, esse estágio ainda é reversível e as células podem ser facilmente removidas com uma lavagem simples (RAILKIN, 2004; LEHAITRE; DELAUNEY; COMPÈRE, 2008; MESSANO, 2007). A partir desta etapa, a superfície se torna mais favorável ao ataque dos microrganismos colonizadores secundários na formação do biofilme, iniciando o terceiro estágio (CHAMBERS et al., 2006; RAILKIN, 2004).

No período após as 24 horas até 1 semana de imersão, a colonização ocorre por seres eucariontes, responsáveis pela liberação das substâncias poliméricas extracelulares (SPE), citadas anteriormente (CHAMBERS et al., 2006). Esse estágio é considerado irreversível, pois as interações entre os colonizadores e o substrato são ligações de alta energia: dipolo-dipolo, forças de Debye (resultantes da interação dipolo permanente e dipolo induzido), íon-dipolo (LEHAITRE; DELAUNEY; COMPÈRE, 2008). As SPE recobrem os micro-organismos no substrato, alteram as características químicas do mesmo, estimulam o

crescimento desses, bem como, recrutam e fixam outros. Isso porque, elas possuem um aspecto viscoso e são compostas por polissacarídeos, lipopolissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos (ANDRADE, 2010; DÜRR; THOMASON, 2010).

Segundo Dürr e Thomason (2010), neste caso, o contato entre micro-organismo, substrato e a sua colonização é possível graças à circulação de água através do movimento browniano², da sedimentação e da convecção que difundem os nutrientes, além dos flagelos que permitem a busca por substratos. Diatomáceas, flagelados, amebas e ciliados são alguns dos organismos que compõem a terceira etapa de formação do biofilme (FLEMMING et al., 2009).

Por último, o quarto estágio envolve o assentamento de larvas de invertebrados marinhos e esporos de algas. Com isso, o ambiente fica totalmente favorável à fixação de pequenos animais marinhos e macroalgas. Os organismos macroincrustantes tem por características o rápido crescimento e adaptação a diferentes ambientes (ANDRADE, 2010; YEBRA; KILL, DAM-JOHANSEN, 2004).

2.2. MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A BIOINCRUSTAÇÃO UTILIZADOS NA INDÚSTRIA NÁUTICA E NAVAL

A fim de minimizar os danos causados pelos organismos macroincrustantes que aderem as superfícies imersas em ambiente marinho, são utilizados tanto os processos de prevenção ao desenvolvimento do biofilme quanto processos de limpeza, isso quando a região já está em situação crítica, alterando consideravelmente os parâmetros da estrutura. Alguns dos métodos mais eficazes de prevenção contra a bioincrustação estão atualmente proibidos por conta dos impactos causados nos ecossistemas marinhos. No caso dos processos de limpeza, além do custo gerado e do tempo envolvido no procedimento de colocação da embarcação em doca seca, também são produzidos inúmeros resíduos tóxicos (ABBOTT et al., 2000; ROUHI, 1998). Portanto, mecanismos de prevenção contra a formação do biofilme são de extrema importância para o setor náutico e naval, sendo um fator preponderante, a proteção do meio aquático.

A seguir, serão mostrados os métodos de proteção utilizados contra a bioincrustação, desde os mais antigos aos mais modernos.

² Movimento aleatório de partículas microscópicas imersas no fluido. Instituto de Física da USP. **Movimento Browniano**. Disponível em: <<http://web.if.usp.br/ifusp/files/Browniano-L.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2015.

2.2.1. REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES

As pinturas anti-incrustantes são apenas uma dentre as formas de proteção que controlam esse fenômeno a partir de biocidas. Essas coberturas surgiram em meados do século XIX, funcionando através do despejo de um agente tóxico (óxido de cobre, arsênio e óxido de mercúrio) a partir de um composto polimérico (YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). Antes disso, era comum usar misturas de alcatrão, gordura e piche para proteger as superfícies de madeira (WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION, 1952).

A partir dos anos 60, compostos de alta toxicidade foram introduzidos neste meio para conter o problema de uma forma mais agressiva. Foram desenvolvidos por Van de Kerk e seus colegas de trabalho, em meados dos anos 50, e ficaram famosos devido a sua eficiência, durabilidade e versatilidade (ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007; YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004; GITLITZ, 1981). Estes compostos deram origem as tintas à base de estanho como tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT), bastante utilizadas entre os anos 60 e 80 para combater a proliferação de organismos nos cascos das embarcações. (MARTINS; VARGAS, 2013; FELIZZOLA, 2005, YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). Há autores que considerem estes compostos os que fizeram mais sucesso no meio naval como anti-incrustante. Em 2004, estes revestimentos, conhecidos como tintas de auto polimento ou *self-polishing* à base de TBT, compunham cerca de 70% da frota mundial (YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). A alta da procura por estas tintas decorre do fato de que dispersam o agente tóxico no ambiente marinho de forma controlada, ao longo do tempo, devido à ligação química que existe entre o componente tóxico e o polímero da matriz principal (MARTINS; VARGAS, 2013; ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007). Segundo Yebra, Kill e Dam-Johansen (2004), as características químicas do agente ligante (polímero) classificam as tintas anti-incrustantes de acordo com a sua solubilidade em água, formando dois grupos: matriz insolúvel e matriz solúvel.

A matriz insolúvel ou matriz de contato contínuo utiliza polímeros de alto peso molecular como agente ligante, os quais são insolúveis na água do mar. Acrílicos, vinílicos, epóxi, polímeros de borracha clorada³são alguns exemplos comerciais utilizados (RASCIO, 2000; CEPE-AWG, 1999). O mecanismo anti-incrustante, neste caso, ocorre quando a matriz, insolúvel em água, é mergulhada e as toxinas são liberadas no ambiente marinho, deixando um espaço vazio na matriz. A água, portanto, penetra nesses poros, que ficaram abertos pela

³ Tipo de borracha que possui o elemento cloro em sua estrutura química. Apresentam alto peso molecular e grande força de coesão entre suas moléculas (ANGHINETTI, 2012).

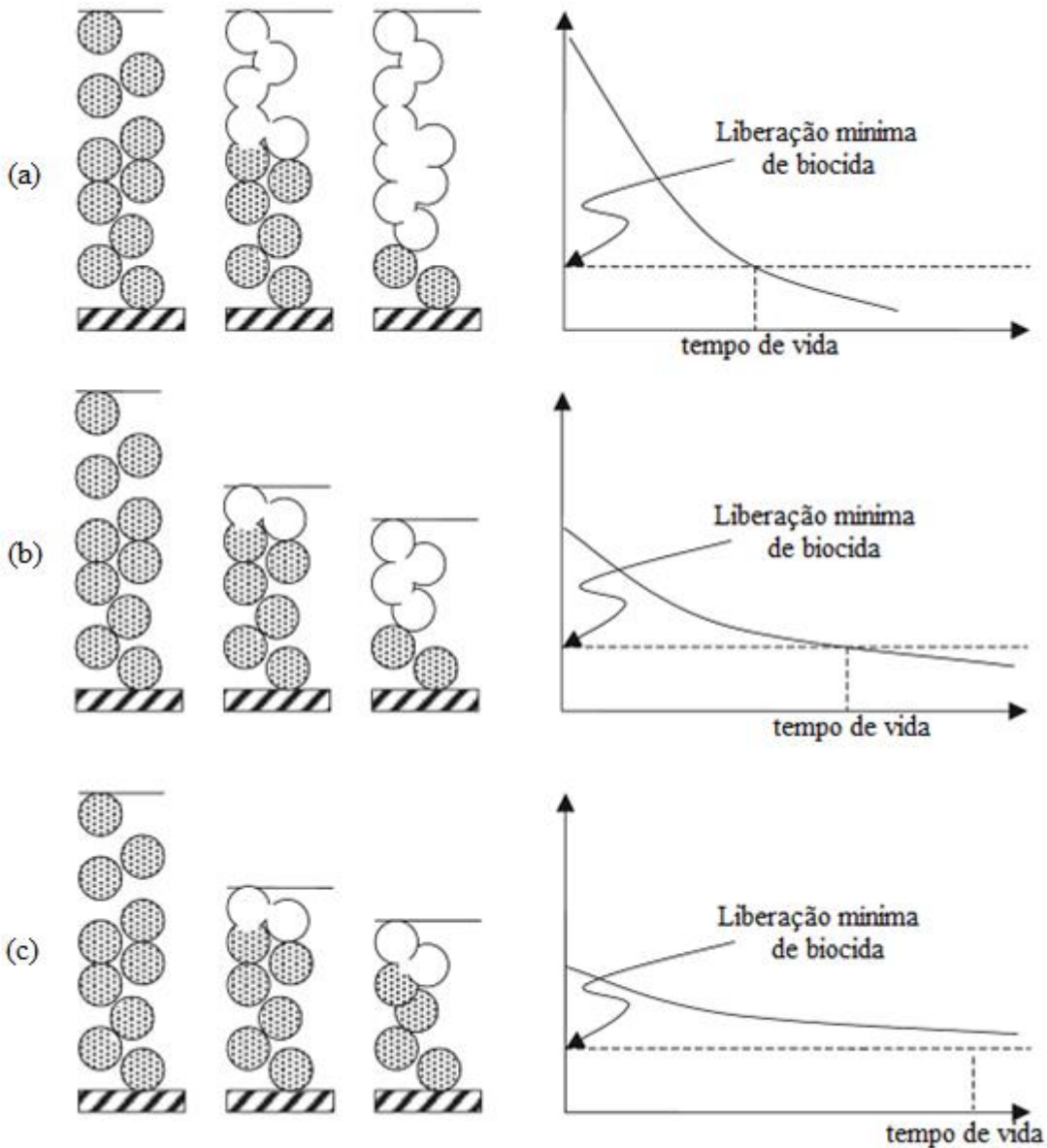
saída dos agentes tóxicos, entra em contato com outras toxinas e continua espalhando-as no meio marinho. Uma vez que o biocida vai ficando mais profundo na película, a sua liberação no ambiente vai diminuindo, gradativamente, como mostra a Figura 3 (a) (ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007; MARSON, 1969). Essas estruturas costumam ter boa resistência mecânica, resistência à oxidação e fotodegradação e um tempo de funcionamento de 12 a 18 meses (CEPE-AWG, 1999; MARSON, 1969).

Na tentativa de minimizar a queda da taxa de liberação das toxinas, as matrizes solúveis utilizam resinas conhecidas como *rosins* ou *colophony*⁴, as quais são solúveis em água do mar (RASCIO; GIÚDICE; AMO, 1988). Segundo Almeida, Diamantino e Sousa (2007), o revestimento de matriz solúvel utiliza como agente tóxico, óxidos de cobre, ferro ou zinco, substituindo os óxidos de arsênio e mercúrio utilizados nos anos 50. A desvantagem deste composto é que, por ser a base de resina natural (*colophony* ou *rosin*), geralmente consiste em cerca de 85 a 90 % de ácidos resínicos⁵, contendo duas ligações duplas e torna a resina oxidável quando exposta ao ar (RASCIO; GIÚDICE; AMO, 1988; ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007). Isso significa o mínimo de permanência da embarcação ao ar livre em docas secas para então revestir o casco com tintas a base de matriz solúvel. Além disso, as tintas solúveis em água possuem baixa resistência mecânica e não permitem altas concentrações de materiais solúveis, levando o filme a ser relativamente fino e fica mais sujeito à erosão que ocorre quando estão em serviço. Por isso, a duração deste tipo de revestimento é de 12 a 15 meses (YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004).

⁴ Resina obtida de pinheiros e outras plantas, principalmente, coníferas (RASCIO, GIÚDICE, AMO, 1988).

⁵ Ácidos encontrados em resinas vegetais em geral (incluindo a madeira, o córtex, pinheiros e outras coníferas). RUY, Fernanda. **Análise e pesquisa da variação de cor Gardner em colofonia líquida tropical**. <<http://www.unimep.br/phpg/mostracademica/anais/8mostra/4/210.pdf>>. Acessado em: 11 abr. 2015.

Figura 3 - Esquema de liberação dos biocidas e o gráfico da taxa de liberação com base na liberação mínima eficaz contra a bioincrustação em coberturas a base de (a) matriz insolúvel, (b) matriz solúvel e (c) tintas *self-polishing*.



Fonte: Yebra, Kill e Dam-Johansen (2004).

2.2.1.1. Revestimentos *self-polishing* à base de TBT

As tintas de auto polimento à base de TBT, em sua maioria, possuem como matriz o metacrilato de metila que diminui de espessura lentamente em água (ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007). No caso, os agentes tóxicos estão ligados à água através das ligações éster, as quais controlam a liberação de biocida no meio marinho, despejando o mínimo necessário para evitar a formação do biofilme em uma velocidade quase que constante por todo período de vida da tinta (Figura 3 (c)) (RAILKIN, 2004). A liberação do tributilestanho ocorre quando a ligação entre a matriz polimérica e a toxina se quebra pela

ação da água (hidrólise), liberando lentamente o TBT em forma de óxido (SOUSA, 2004). As velocidades de dissolução da matriz e do agente são praticamente iguais (RAILKIN, 2004). Isso porque, o metacrilato de metila é hidrofóbico, dificultando que a água penetre nos poros deixados pela dissolução das partículas tóxicas. Isso cria uma camada frágil que pode facilmente sofrer erosão pelo movimento da água do mar, deixando exposta uma nova camada de revestimento (efeito *self polishing*) (ANDERSON, 1993; ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007). Além do efeito de auto polimento, os biocidas permanecem ativos por cerca de cinco anos, o que facilita para as embarcações de grande porte que dependem de muitos recursos para docagem e manutenção.

Essas e outras vantagens das tintas à base de estanho fizeram delas um sucesso durante os anos 60 e 80 em todo o mundo. Porém, na mesma época, começou-se a notar os primeiros efeitos prejudiciais que atingiam tanto os organismos incrustantes como outros importantes para o consumo humano, a exemplo de ostras e mexilhões (GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009). Segundo Dobson e Cabridenc (1990), o tributilestanho é altamente tóxico para os moluscos, pode causar defeitos no crescimento das conchas das ostras *Crassostrea gigas* com concentrações de 20 ng/L e o desenvolvimento de características sexuais masculinas (Figura 4) em fêmeas gastrópodes⁶, quando expostas em concentrações de 1,5 ng/L. Por esses e outros problemas causados pela toxina, a *International Maritime Organization* (IMO) adotou a *AFS Convention*, a qual estabelece que nenhum casco poderá ser pintado com tintas à base TBT, a partir do dia 1º de Janeiro de 2003. E, a partir de 1º de Janeiro de 2008, nenhum casco poderá conter a toxina na composição da sua tinta, ou seja, todos aqueles a contém deverão fazer um processo de raspagem (ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007).

⁶ Classe de animais invertebrados pertencente ao filo *Mollusca*. FAUTH, Gerson; FAUTH, Simone. **Gastrópodes**. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/paleodigital/Moluscos_gastropodes.html>. Acesso em: 23 abr. 2015.

Figura 4 - Pseudo-hermafroditismo em moluscos *Stramonita haemastoma*.



Fonte: <http://cienciahoje.uol.com.br/>

2.2.1.2. Revestimentos a base de cobre

O Cobre é um elemento que pode ser naturalmente encontrado na natureza e, atualmente, é o biocida mais comum entre as tintas venenosas (MARTINS; VARGAS, 2013). Tanto na indústria naval, em navios mercantes, navios cruzeiros quanto na indústria náutica, em veleiros e barcos de passeio encontram-se esses tipos de revestimento. Podem ser usadas, também, em embarcações que navegam em água marinha e nas que navegam em água doce, variando, apenas, a concentração do agente: 0,03 a 0,23 $\mu\text{g/L}$ no mar e 0,2 a 3,0 $\mu\text{g/L}$ em água doce (SRINIVASAN; SWAIN, 2007, SCHIFF; DIEHL; VALKIRS, 2004). Segundo Andrade (2010), o cobre é encontrado nas tintas, geralmente, em forma de óxido cuproso (Cu_2O), que se dissolve em água, liberando Cu^{+2} , principal espécie biocida encontrada no Cu_2O . A toxicidade do cobre é relativamente baixa, comparado a outras toxinas, isso porque os íons presentes na água se ligam ao cobre, diminuindo a concentração do mesmo (SANDBERG et al., 2007). Além disso, estudos mostram que 99% do cobre total na pintura está fortemente conectado aos ligantes orgânicos da matriz fazendo, também, com que a concentração de Cu^{+2} não seja suficientemente tóxica para muitos organismos (YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). Porém, alguns estudos, na Austrália, comprovaram que onde o metal estava presente, as comunidades incrustantes, presentes no ambiente marinho, apresentavam menor quantidade de espécies do que nos locais que havia baixa concentração (PIOLA; JOHNSTON, 2006). Trata-se de um metal extremamente letal para as formas de vida primárias (larvas). Para invertebrados marinhos, a concentração de Cu que pode ser fatal, segundo Hodson, Borgmann, Shear (1979), varia de 5 a 25 $\mu\text{g/L}$. O fato de ser letal ou não para a espécie depende de alguns fatores relativos ao revestimento como a porcentagem de cobre, que fica

entre 20 a 76% da composição, dependendo do fabricante, o tipo de matriz (discutido anteriormente) e os fatores ambientais do local (SCHIFF; DIEHL; VALKIRS, 2004).

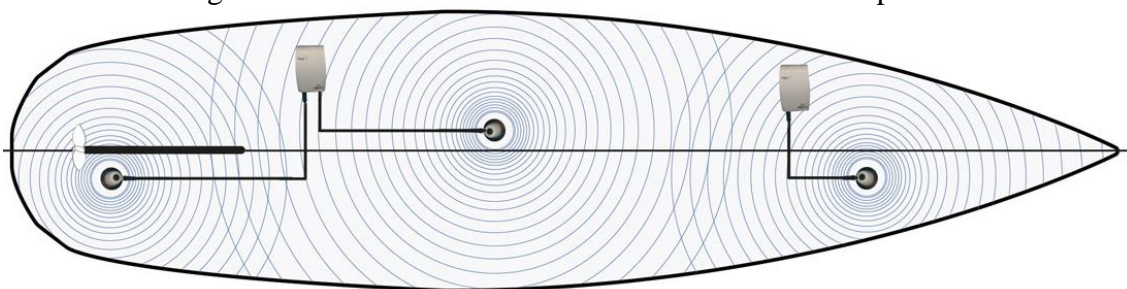
2.2.2. MÉTODOS ALTERNATIVOS PARA CONTROLE DE INCRUSTAÇÕES

Além dos revestimentos anti-incrustantes, utilizados para controlar a formação do biofilme, existem métodos alternativos para o controle de incrustações. Segundo Li (2013), escova de aço e jatos de água/ar de alta pressão podem ser métodos muito invasivos, danificando a superfície do casco e aumentando a rugosidade do mesmo. Além desses, existem outras maneiras menos invasivas de se combater os micro-organismos marinhos.

A radiação ultravioleta é muito estudada por pesquisadores que concluíram que ela consegue eliminar cerca de 85% de algumas bactérias associadas a bioincrustação (MUNSHI et al., 2005). Além disso, esse processo possui pouca geração de resíduos e oferece poucos riscos à saúde humana (WRIGHT; CAIRNS, 1998). Não obstante, ainda não é um método muito efetivo para grandes problemas de bioincrustação, pois não o elimina completamente.

Para estes, existem métodos mais modernos como os tratamentos com ultrassom que mostraram bons resultados no controle de micro-organismos marinhos e são ecologicamente corretos (AL-JUBOORI, 2012). Esse tratamento funciona em altas frequências (acima de 16 kHz), provocando cavitação acústica no ambiente aquático e, por consequência, a retirada dos organismos da embarcação nele inserida (GIBSON et al., 2008). O ultrassom, quando emite as ondas através do líquido (Figura 5), provoca a queda da pressão local abaixo da pressão de vapor do líquido saturado, dando origem ao fenômeno (AL-JUBOORI, 2012). Neste caso, se formam bolhas que crescem e colidem violentamente com a superfície, arrancando os micro-organismos presentes (GIBSON et al., 2008). Esse fenômeno gera, no local, tensões de cisalhamento e turbulência por conta do choque das partículas e aumento da temperatura em alguns pontos devido ao colapso da bolha (AL-JUBOORI, 2012).

Figura 5 - Sistema de ultrassom com três transdutores para veleiro.



Fonte: <http://www.ultrasonic-antifouling.com/products/sailboats/>

2.3. PROPRIEDADES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO DE ORGANISMOS

Na indústria náutica e naval, as bioincrustações são observadas de forma bastante diversificada. O grau de adsorção depende de uma série de variáveis, mostradas na Tabela 1, relacionadas aos tipos de microrganismos, das características da superfície imersa e das condições que o líquido se encontra (FLEMMING et al., 2009).

Tabela 1 - Fatores que afetam a adsorção de microrganismo a superfície.

Microrganismos	Superfície	Líquido
- Espécies	- Composição Química	- Temperatura
- Composição da População Mista	- Carga da Superfície	- pH
- Densidade Populacional	- Tensão Superficial	- Substâncias Orgânicas Dissolvidas
- Fase de Crescimento	- Hidrofobicidade	- Substâncias Inorgânicas Dissolvidas
- Quantidade de Nutrientes	- Filme Condicionado	- Matéria Suspensa
- Hidrofobicidade	- Rugosidade	- Viscosidade
- Carga da Superfície	- Porosidade	- Pressão
- Resposta Fisiológica		- Forças Cisalhantes
Devido a Aderência (SPE)		- Camada Limite
		- Forças Verticais (Fluxo)

Fonte: Adaptado de Flemming e Schaule (1988).

Alguns desses fatores são mais influentes na formação do biofilme. A seguir, a influência de alguns destes fatores será descrita com mais detalhes, especialmente aqueles relacionados aos materiais e estruturas empregados na construção náutica e naval, evidenciando de que forma influenciam o desenvolvimento dos primeiros organismos responsáveis pela incrustação biológica.

2.3.1. TEMPERATURA DA ÁGUA

A temperatura é um fator determinante na formação do biofilme, pois a atividade microbiana é muito sensível a mudanças de temperatura (MELO; BOTT, 1997). Alguns estudos nessa área mostraram que a atividade do biofilme aumenta com o aumento da temperatura. Hallam et al. (2001) constataram, em seu estudo, que a formação microbiana em 17°C foi 50% maior do que em 7°C. Já Melo e Bott (1997), observaram que a temperatura ótima para o máximo crescimento de bactérias em sistemas de refrigeração foi de 40°C, temperatura habitualmente observada nesses sistemas aquáticos no verão.

2.3.2. RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE

A rugosidade da superfície submersa é uma característica conhecida por influenciar a capacidade das espécies responsáveis pela incrustação marinha aderirem à superfície (LI, 2013). Alguns autores realizaram experimentos com materiais de superfície rugosa e lisa para comparar a deposição de microrganismos. Mott (1991), comprovou que o aço inoxidável com tratamento de polimento obteve 35% menos deposições de microrganismos que o aço inoxidável comum. Como as incrustações aumentam significativamente a rugosidade da superfície e oferecem proteção as células contra efeitos de cisalhamento provocados pelo fluido, o ambiente fica mais propenso a adesão posterior de outros microrganismos (BARTON et al., 2007; FLEMMING et al., 2009).

Alguns parâmetros mensuráveis fornecem informações quantitativas sobre a intensidade da rugosidade, podendo ser utilizados para estudar a influência desta propriedade. Estes parâmetros são: a rugosidade média linear (R_a), definida como a média aritmética da altura “h” em um perfil linear de uma superfície; a rugosidade média superficial (S_a), definida como a média aritmética da altura para uma área inteira; rugosidades médias quadráticas (R_{rms} e S_{rms}), definidas como médias quadráticas das alturas para um perfil e uma área, respectivamente (KUMAR; SEETHARAMU; KEMARAJ, 2014; OLIVEIRA, 2012). As relações matemáticas que definem estes parâmetros a partir do valor “h” estão mostradas nas equações (1) a (4) (KUMAR; SEETHARAMU; KEMARAJ, 2014). Nestas definições, a altura “h” é a medida com referência ao valor médio do perfil ou da superfície.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad (1)$$

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_0^A |h(x, y)| dx dy \quad (2)$$

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |h(x)^2| dx} \quad (3)$$

$$S_{rms} = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_0^A |h(x, y)^2| dx dy} \quad (4)$$

2.3.3.DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES

Segundo Flemming et al. (2009), a disponibilidade de nutrientes é a propriedade do ambiente mais importante para o crescimento do biofilme, uma vez que o desenvolvimento do biofilme depende principalmente da conversão de nutrientes dissolvidos em biomassa que se acumula na superfície. Melo e Bott (1997), em seu experimento, aumentaram o nível de nutrientes (basicamente glicose) de 4 mg/L para 10 mg/L em um sistema de recirculação, o que gerou um aumento de 400% na espessura do biofilme. Segundo os autores, uma grande concentração de nutrientes produz uma estrutura de biofilme “aberta” que facilita a difusão das partículas, do contrário, uma baixa concentração produz uma estrutura compacta.

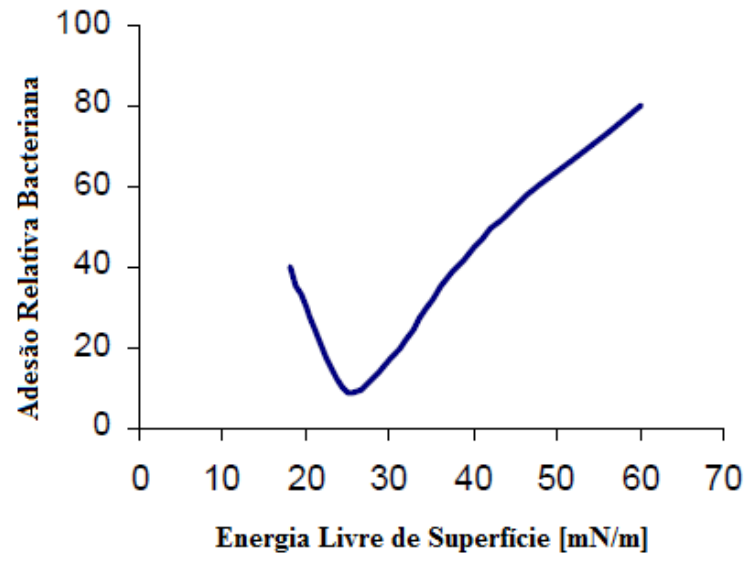
2.3.4.MOLHABILIDADE

Molhabilidade é a tendência de um substrato em induzir a propagação de um líquido em sua superfície (MIHM; BANTA; LOEB, 1981) Alguns autores mostram, em seus estudos, uma forte dependência da molhabilidade da superfície à adesão de microrganismos. Fletcher e Marshall (1982) concluíram que bactérias marinhas e de água doce se mostraram ter mais preferência pelas superfícies de baixa energia (hidrofóbicas) do que as de alta energia (hidrofílicas). Também, Lakshmi et al. (2012) estudaram a influência das características hidrofóbicas e hidrofílicas do substrato na bioincrustação em polímeros imerso no mar da Índia. Eles concluíram que a densidade bacteriana foi maior em superfícies hidrofóbicas.

2.3.5.ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE

A energia livre de superfície fornece uma medida direta das forças atrativas intermoleculares ou interfaciais que existem quando a superfície é imersa em meio aquoso e acontece a interação molecular entre o fluido e o material (ZHAO et al., 2005). Alguns trabalhos nessa área mostram que a diminuição da energia de superfície diminui a adesão de bactérias, enquanto outros mostram um aumento da adesão de bactérias com a diminuição da energia de superfície. Robert Baier estabeleceu, em 1980, uma relação entre a energia livre de superfície e a adesão de bactérias conhecida com a Curva de Baier (Figura 6), onde podemos observar um valor ótimo de energia de superfície (aproximadamente 25 mN/m) para uma menor adesão bacteriana (ZHAO et al.,2005).

Figura 6 - Curva de Baier.



Fonte: Zhao et. al (2005).

3. METODOLOGIA

Nesta seção será descrita a metodologia empregada no estudo experimental realizado para a bioincrustação em compósitos náuticos. Para este estudo, corpos de prova à base de compósitos de fibra de vidro foram confeccionados e colocados em ambiente marinho para avaliar o processo de incrustação ao longo do tempo. Medidas de ângulo de contato, energia de superfície, topografia da superfície e rugosidade foram realizadas para caracterizar as amostras antes e após a incrustação, referentes a parâmetros relevantes ao fenômeno da bioincrustação, acompanhando a evolução do processo. A seguir, serão descritas todas as etapas da parte experimental deste trabalho, desde a confecção dos materiais e dos corpos de prova até o ensaio de campo, bem como as técnicas empregadas para as caracterizações.

3.1. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova, utilizados nos estudos experimentais, foram confeccionados segundo os processos, normalmente, empregados na indústria náutica. Os materiais foram compostos por fibra de vidro em uma matriz de resina, recobertos por uma camada protetora de gel *coat*. Optou-se por amostras em quatro configurações, variando a resina utilizada como matriz e a superfície moldante (Tabela 2), visando avaliar a influência do tipo de material no fenômeno da bioincrustação. O material de reforço em todas as configurações é fibra de vidro, sendo três das configurações laminadas sobre uma mesa de madeira fórmica com matrizes de resina poliéster ortoftálica, resina poliéster isoftálica, resina epóxi e a quarta configuração, composta por resina poliéster ortoftálica laminada em uma placa de vidro. A fabricação das amostras foi realizada no Laboratório de Materiais e Processos na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville, em um período total de 9 dias. A laminação ocorreu durante os dois primeiros dias, o desmolde e corte, uma semana depois.

Tabela 2 - Relação dos materiais utilizados na fabricação dos materiais.

Produto	Descrição
Manta - Fibra de Vidro	Gramatura de 450 g/m ²
Resina Poliéster	Ortoftálica
Resina Poliéster	Isoftálica com NPG
Resina Epóxi	RenLam LY 1553 BR
Endurecedor	Aradur 956-2
Gel Coat	Isoftálico com NPG branco
Iniciador	MEKP - Peróxido de metil-etil-cetona
Acelerador	Naftaleno de cobalto

Fonte: Autor (2015).

A proposta de laminar duas configurações com a mesma matriz variando o molde tem o objetivo de fabricar corpos de prova com diferentes rugosidades, pois este é um importante parâmetro que influencia a incrustação marinha, tendo em vista que a rugosidade da superfície do material depende da rugosidade do molde empregado. O volume e o tipo de gel coat utilizado foram os mesmos para as quatro configurações, tal como a proporção de resina e fibra, a quantidade de catalizador, o número de camadas e a gramatura da manta. Vale acrescentar que o dia da laminação, estava quente e seco, portanto, optou-se por colocar 1% de iniciador na resina. Na Tabela 3, podem ser observadas as quantidades de material utilizadas e a descrição de cada configuração de placa.

Tabela 3 - Quantidade dos compostos utilizados na confecção dos materiais.

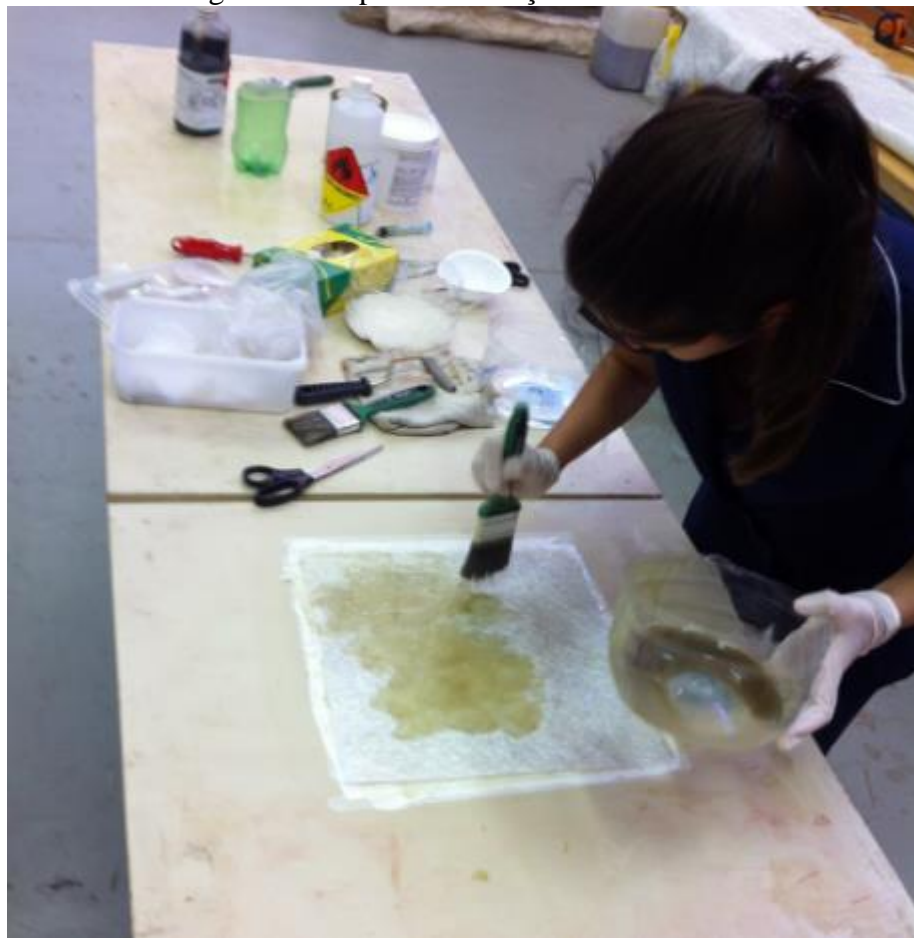
	Resina Poliéster Ortoftálica [vidro]	Resina Poliéster Ortoftálica	Resina Poliéster Isoftálica	Resina Epóxi
Área da placa	900 cm ²	900 cm ²	900 cm ²	900 cm ²
Número de Camadas de Manta	3	3	3	3
Porcentagem de Resina (matriz)	70%	70%	70%	70%
Porcentagem de Fibra (reforço)	30%	30%	30%	30%
Espessura de Gel Coat	0,8 mm	0,8 mm	0,8 mm	0,8 mm
Volume de Gel Coat	72 cm ³	72 cm ³	72 cm ³	72 cm ³
Porcentagem de Iniciador no gel coat	1,2%	1,2%	1,2%	1,2%
Porcentagem de Iniciador na resina	1%	1%	1%	1%
Porcentagem de Acelerador	-	-	0,50%	-

Fonte: Autor (2015).

O procedimento de laminação manual das amostras obedeceu à fabricação de compósitos na indústria náutica, seguindo a ordem - a primeira etapa foi limpar as superfícies

que funcionaram como molde: a mesa de fórmica e a placa de vidro. Com uma fita adesiva, marcou-se a área de 30 X 30 cm e aplicou-se desmoldante em toda a superfície demarcada. A etapa seguinte foi espalhar a primeira camada de gel *coat* catalisado e esperar a cura do material por cerca de 20 minutos. Após isso, a resina foi pesada para obter uma gramatura correspondente à 70% do peso total do compósito e catalisada para, então, ser utilizada na confecção do compósito junto com a manta de fibra de vidro sobre a superfície do gel curado. A impregnação da resina na manta foi feita com o auxílio de roletes e trinchas, sempre cuidando para se obter um laminado uniforme e sem bolhas (Figura 7).

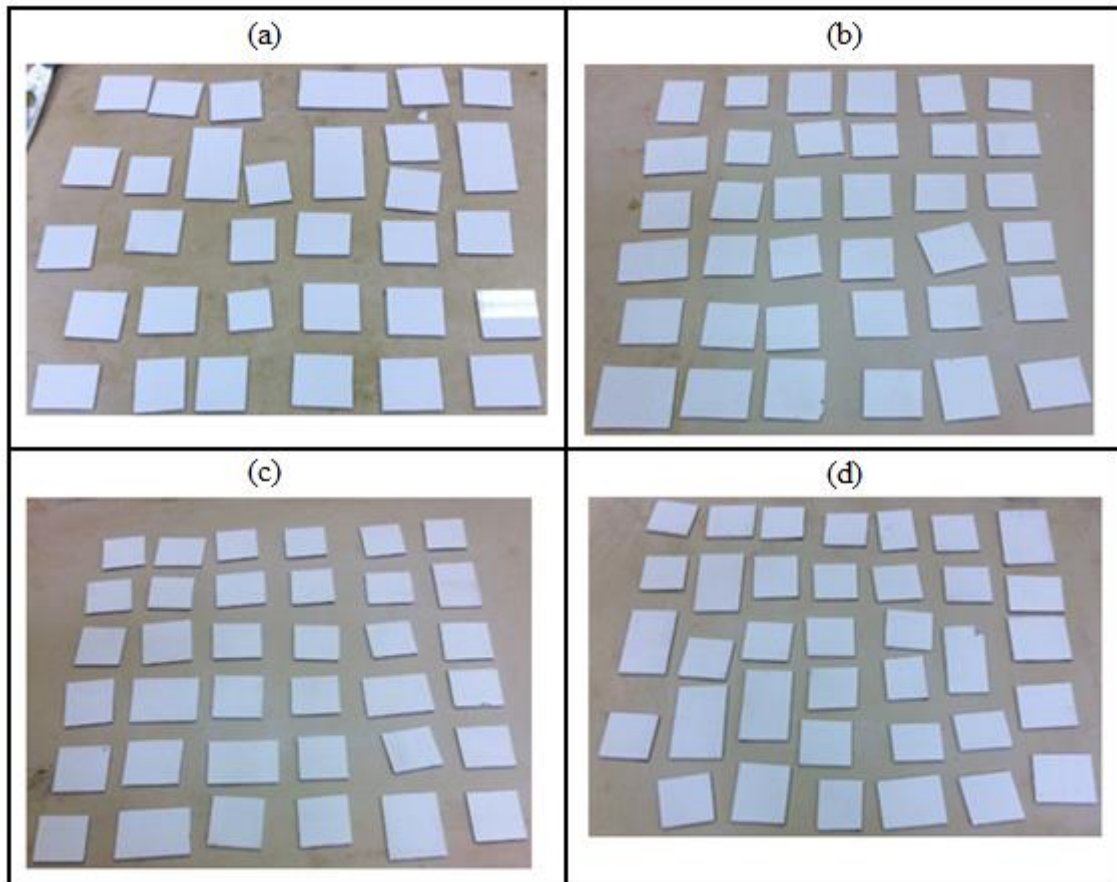
Figura 7 - Etapa de fabricação das amostras.



Fonte: Autor (2015).

Ao final do processo de laminação, em um período de uma semana de cura, as placas foram desmoldadas e cortadas em corpos de prova de 5 X 5 cm, conforme mostrado na Figura 8 abaixo. As placas foram, por fim, furadas em dois pontos para a fixação na estrutura que será imersa em ambiente marinho.

Figura 8 - Amostras de compósito à base de fibra de vidro com resina (a) poliéster ortoftálica laminada no vidro, (b) poliéster ortoftálica, (c) poliéster isoftálica e (d) epóxi após o corte.



Fonte: Autor (2015).

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os corpos de prova foram caracterizados com uma série de testes laboratoriais, os quais fornecem informações sobre o material e a superfície relevantes à bioincrustação, bem como, o acompanhamento do desenvolvimento da bioincrustação e a análise da relação entre a bioincrustação e as características do material. Foram realizadas caracterizações de molhabilidade da superfície, energia de superfície, topografia e rugosidade, descritas com maiores detalhes a seguir.

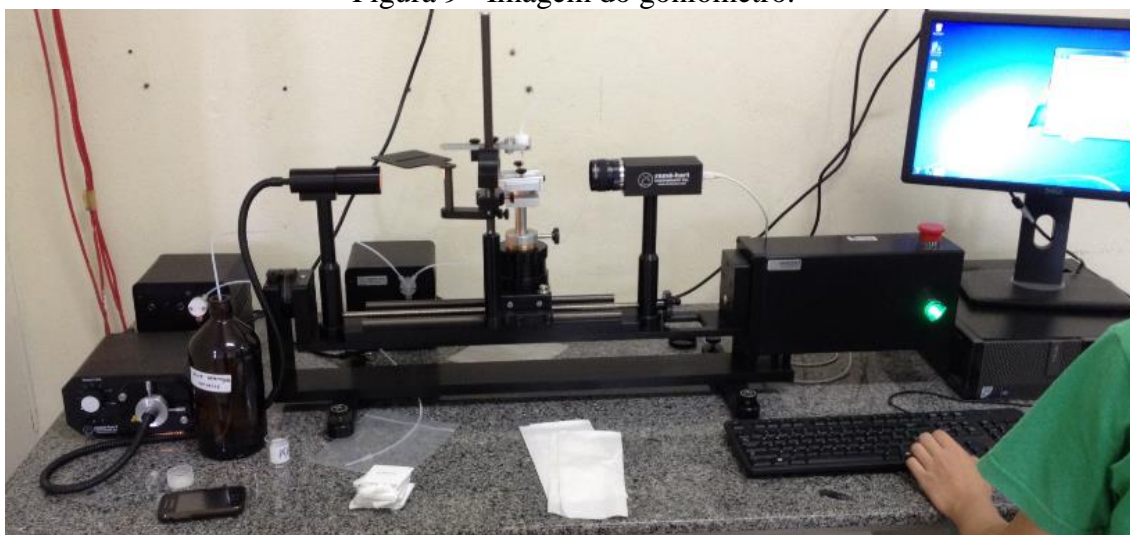
3.2.1. ÂNGULO DE CONTATO

3.2.1.1. Molhabilidade

Para caracterizar a molhabilidade das amostras foram utilizadas medidas de ângulo de contato (θ), que representam de maneira quantitativa a capacidade do líquido em se espalharem um substrato sólido (PEREIRA, 2010; LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008).

Com o apoio do Laboratório de Plasma no departamento de Física da UDESC, as medições foram feitas através de um equipamento chamado goniômetro (Figura 9). O equipamento é composto por uma micro seringa que funciona como conta-gotas e uma câmera de alta resolução.

Figura 9 - Imagem do goniômetro.



Fonte: Autor (2015).

Na caracterização da primeira leva de amostras, os parâmetros do equipamento foram ajustados para a realização das medições de ângulo de contato, de forma que todas as medições seguintes sejam feitas sobre as mesmas condições (Tabela 4).

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para as medições de ângulo de contato.

Líquido	Água Deionizada
Volume da Gota	2 μL
Volume da Seringa	250 μL
Método	Círculo
Número de Medições	10
Intervalo entre medições	1 segundo
Opções de ângulo	Direito e Esquerdo

Fonte: Autor (2015).

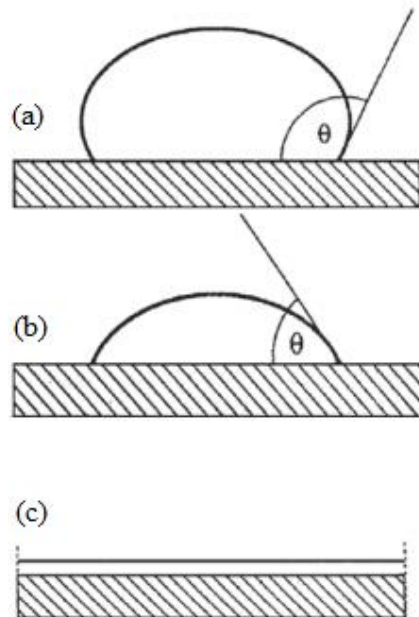
O primeiro passo para a realização das medições é nivelar o suporte de apoio da amostra, manualmente, com o auxílio da câmera para que a superfície a receber a gota esteja totalmente na horizontal. Após isso, uma gota de água deionizada é submetida à superfície da amostra com o auxílio da micro seringa. A câmera, por sua vez, captura a imagem do perfil da gota que deve ser focalizada. Com a imagem da gota, ajustam-se, manualmente, as coordenadas para o programa fazer as medições do ângulo de contato com o auxílio do

software DROP Image Advance. Foram feitas, ao total, 20 medições, sendo 10 medidas do lado direito da gota e 10 do lado esquerdo. A partir das medições, pode-se chegar a um valor médio de θ , permitindo, desta forma, que a amostra seja caracterizada quanto à molhabilidade.

A figura C ilustra o ângulo θ para uma gota líquida sobre uma superfície sólida, que é o ângulo de contato, medido no experimento com o goniômetro. A molhabilidade do substrato, portanto, pode ser obtida através do ângulo de contato, cujos resultados podem ser separados em três características (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008):

- θ maior que 90° (Figura 10 (a)): não há o molhamento da superfície pelo líquido (superfície hidrofóbica);
- θ menor que 90° (Figura 10 (b)): há o molhamento da superfície pelo líquido (superfície hidrofílica);
- θ aproximadamente igual a 0° (Figura 10 (c)): o molhamento da superfície pelo líquido é total.

Figura 10 - Representação do ângulo de contato (a) maior que 90° , (b) menor que 90° e (c) espalhamento total.



Fonte: Luz, Ribeiro e Pandolfelli (2008).

3.2.1.2. Energia Livre de Superfície

A medida da energia de superfície é realizada através das medidas de ângulo de contato com líquidos padrão de características polar e apolar. Com o ângulo de contato medido na caracterização da molhabilidade, utilizando água deionizada que é polar, a energia de superfície foi obtida apenas alterando o líquido para o di-iodometano, um líquido apolar, e

realizando novas medições. O experimento ocorreu da mesma maneira que a caracterização da molhabilidade: a seringa conta-gotas do equipamento submeteu uma gota de di-iodometano sobre a superfície do compósito e o programa iniciou novas medições de ângulo de contato. Os parâmetros utilizados nas medições estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para as medições de energia de superfície.

Líquido	Di-iodometano (Apolar)
Volume da Gota	2 μL
Volume da Seringa	250 μL
Método	Círculo
Número de Medições	10
Intervalo entre medições	1 segundo
Opções de ângulo	Direito e Esquerdo

Fonte: Autor (2015).

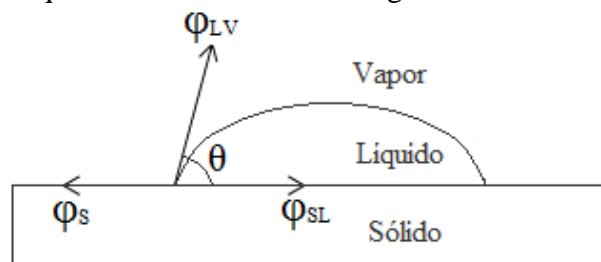
Para obter a energia de superfície, o programa realizou operações matemáticas com base nas medições de θ com o líquido polar, feito anteriormente, e com o líquido apolar. Há duas maneiras de se calcular a energia de superfície: pelo método geométrico, proposto por Owens e Wendt (1969), e o método harmônico, proposto por Wu (1971), mostrados nas equações (5) e (6), respectivamente (HEJDA; SOLAR; KOUSAL, 2010).

$$(1 + \cos \theta)\varphi_{LV} = 2 \left(\sqrt{\varphi_{LV}^d \varphi_S^d} + \sqrt{\varphi_{LV}^p \varphi_S^p} \right) \quad (5)$$

$$(1 + \cos \theta)\varphi_{LV} = 4 \left(\frac{\varphi_{LV}^d \varphi_S^d}{\varphi_{LV}^d + \varphi_S^d} + \frac{\varphi_{LV}^p \varphi_S^p}{\varphi_{LV}^p + \varphi_S^p} \right) \quad (6)$$

Nas equações (5) e (6), φ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, θ é o ângulo de contato entre a interface líquido-ar e a superfície, φ_S é a energia da superfície do substrato sólido, os quais são ilustrados na Figura 11. No caso, os índices “d” e “p” são as componentes de dispersão (apolares) e não dispersivas (polares), respectivamente.

Figura 11 - Equilíbrio mecânico de uma gota em um substrato sólido.

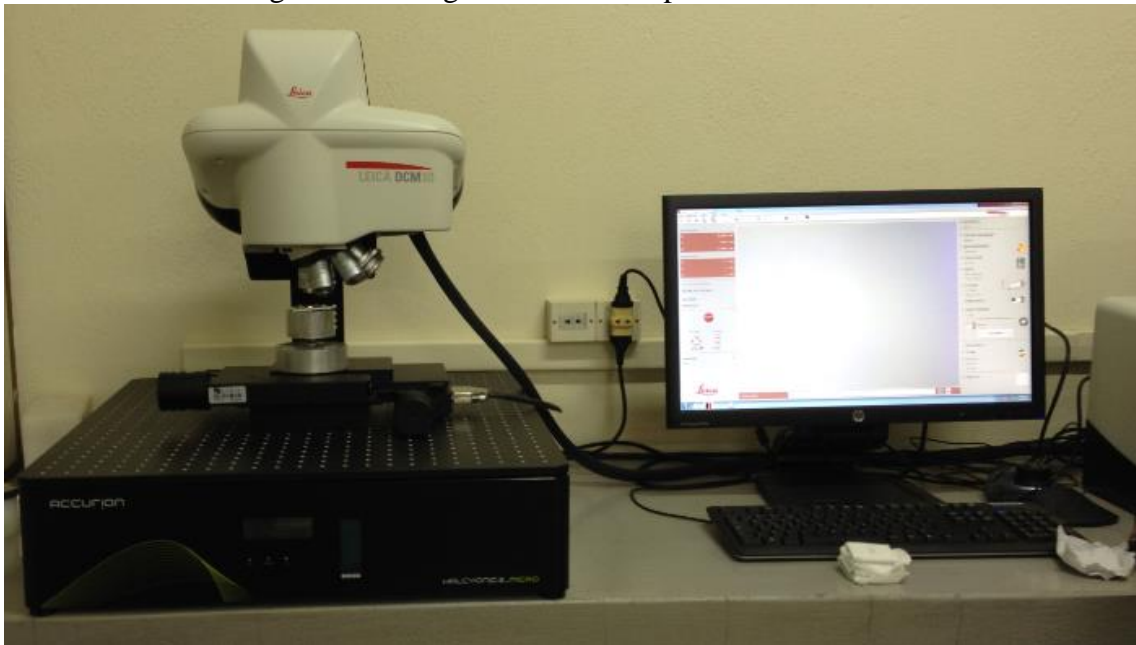


Fonte: Chaudhury (1996).

3.2.2. TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE

Na caracterização da topografia e rugosidade das amostras foi utilizada a técnica de Microscopia Ótica Confocal, com o equipamento da marca Leica modelo DCM3D (Figura 12), no Laboratório de Plasma (UDESC). Através desta técnica é possível obter imagens óticas convencionais e de topografia em 3D. O equipamento disponibiliza lentes de aumento de 5X, 10X, 20X, 40X e, a partir dos mapas topográficos é possível determinar parâmetros de rugosidade das amostras como a rugosidade média do perfil (R_a), a rugosidade média da superfície (S_a) e a rugosidade média quadrática do perfil e da superfície (rms).

Figura 12 - Imagem do microscópio ótico confocal.



Fonte: Autor (2015).

3.3. ENSAIOS DE CAMPO

Os ensaios de campo foram realizados em parceria com o Laboratório de Moluscos Marinhos (LMM) da UFSC, na praia de Sambaqui, em Florianópolis/SC, o qual dispõe de uma balsa flutuante a, aproximadamente, 500 metros da praia. As amostras foram fixadas em uma grade de metal (Figura 13), bem como os cantos da grade com corda e um peso, no centro, para garantir que a estrutura fique na horizontal e totalmente submersa.

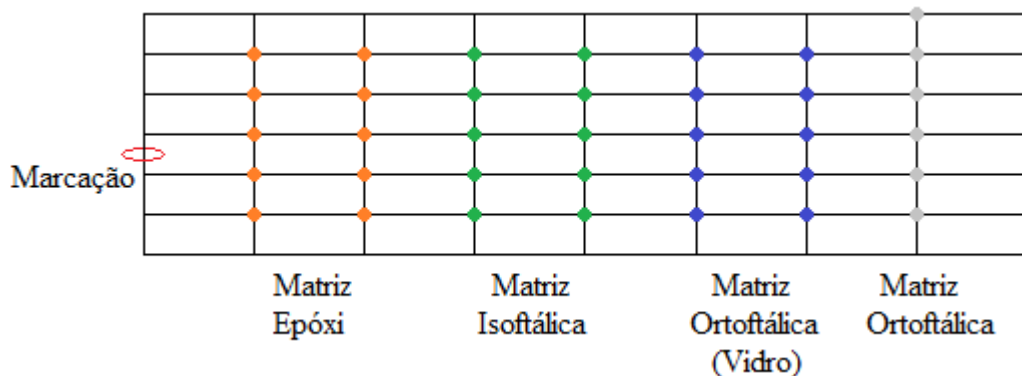
Figura 13 - Imagem da estrutura empregada para a submersão dos corpos de prova em ambiente marinho, evidenciando as amostras na grade metálica.



Fonte: Autor (2015).

A disposição das placas na água está representada na Figura 14 e, para não haver confusão no momento da retirada, foi utilizada uma marcação do lado esquerdo da grade.

Figura 14 - Ilustração do mapa de posições das amostras.



Fonte: Autor (2015).

As amostras foram inseridas na água no dia 9 de março e, a partir deste dia, as placas foram monitoradas, periodicamente, acompanhando o processo de bioincrustação. Aproximadamente, a cada 15 dias, uma amostra de cada configuração foi retirada do meio marinho e submetida a um procedimento de limpeza para remover o excesso de lodo e outras partículas. Esse material foi levado ao laboratório para as caracterizações, discutidas anteriormente, acompanhando a evolução da incrustação nos materiais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados encontrados no estudo do processo de bioincrustação, em acordo com que foi a Metodologia estudada. A seção atual foi dividida em duas partes - na primeira, serão apresentados resultados da caracterização dos materiais preparados que serviram de substratos para as incrustações; a segunda parte expõe os resultados das análises feitas nos materiais após os ensaios em meio marinho, objetivando a caracterização do processo de incrustação biológica.

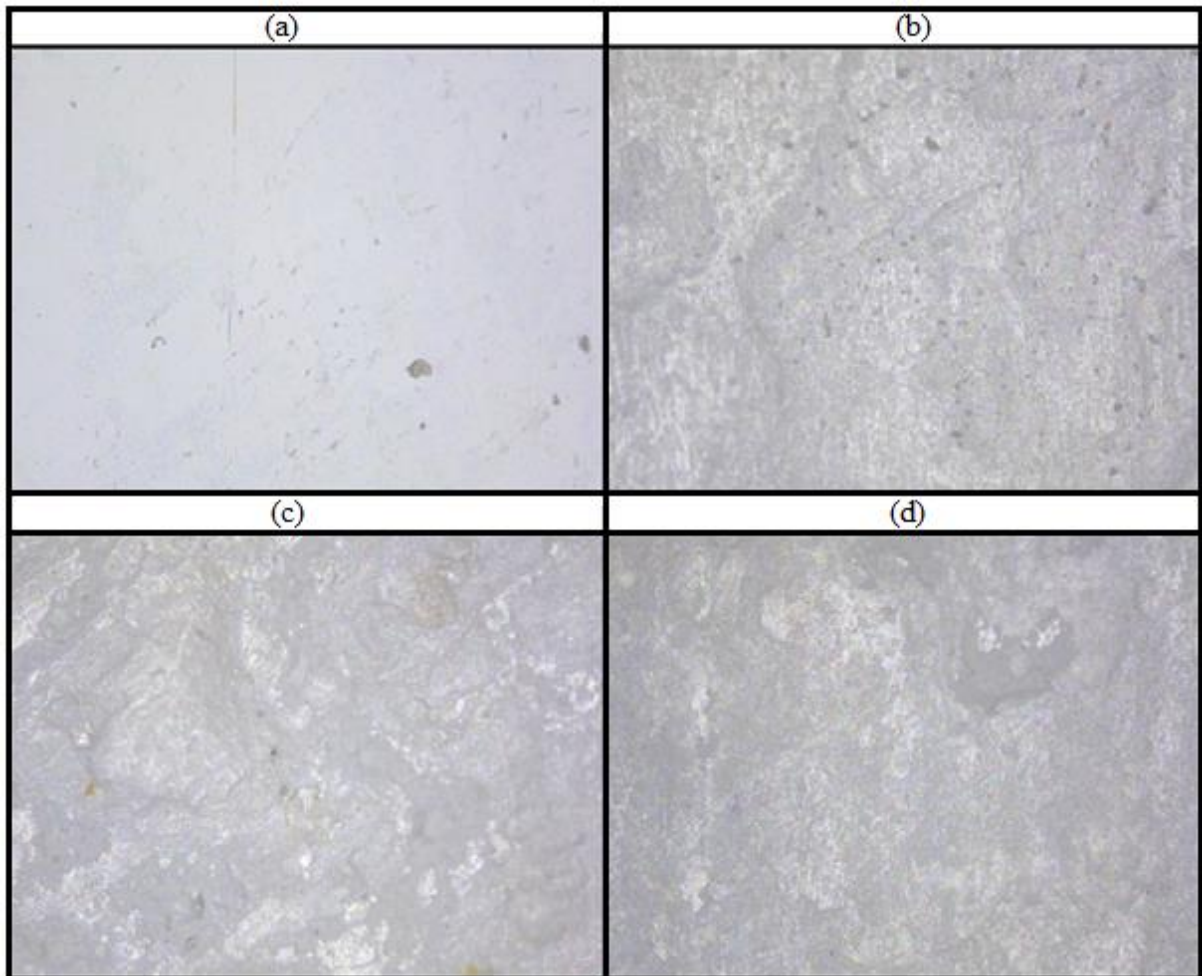
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais compósitos preparados para o estudo da bioincrustação foram caracterizados através de imagens de microscopia ótica convencional, microscopia ótica confocal, molhabilidade e energia de superfície. Este estudo visa relacionar parâmetros relevantes do substrato sólido com o processo de incrustação.

4.1.1. MICROSCOPIA ÓTICA

A microscopia ótica convencional é fundamental na visualização de manchas, falhas e outras características macroscópicas do material. A Figura 15 mostra imagens de microscopia com aumento de 10X para as quatro configurações de materiais preparados para os testes de bioincrustação. As imagens mostram diferenças de rugosidade, principalmente, para a amostra laminada no vidro, a qual apresentou uma superfície mais lisa que as demais. Já as amostras laminadas na mesa de fórmica apresentaram rugosidades, aparentemente, semelhantes.

Figura 15 - Microscopia ótica da amostra com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi antes da imersão em ambiente marinho.



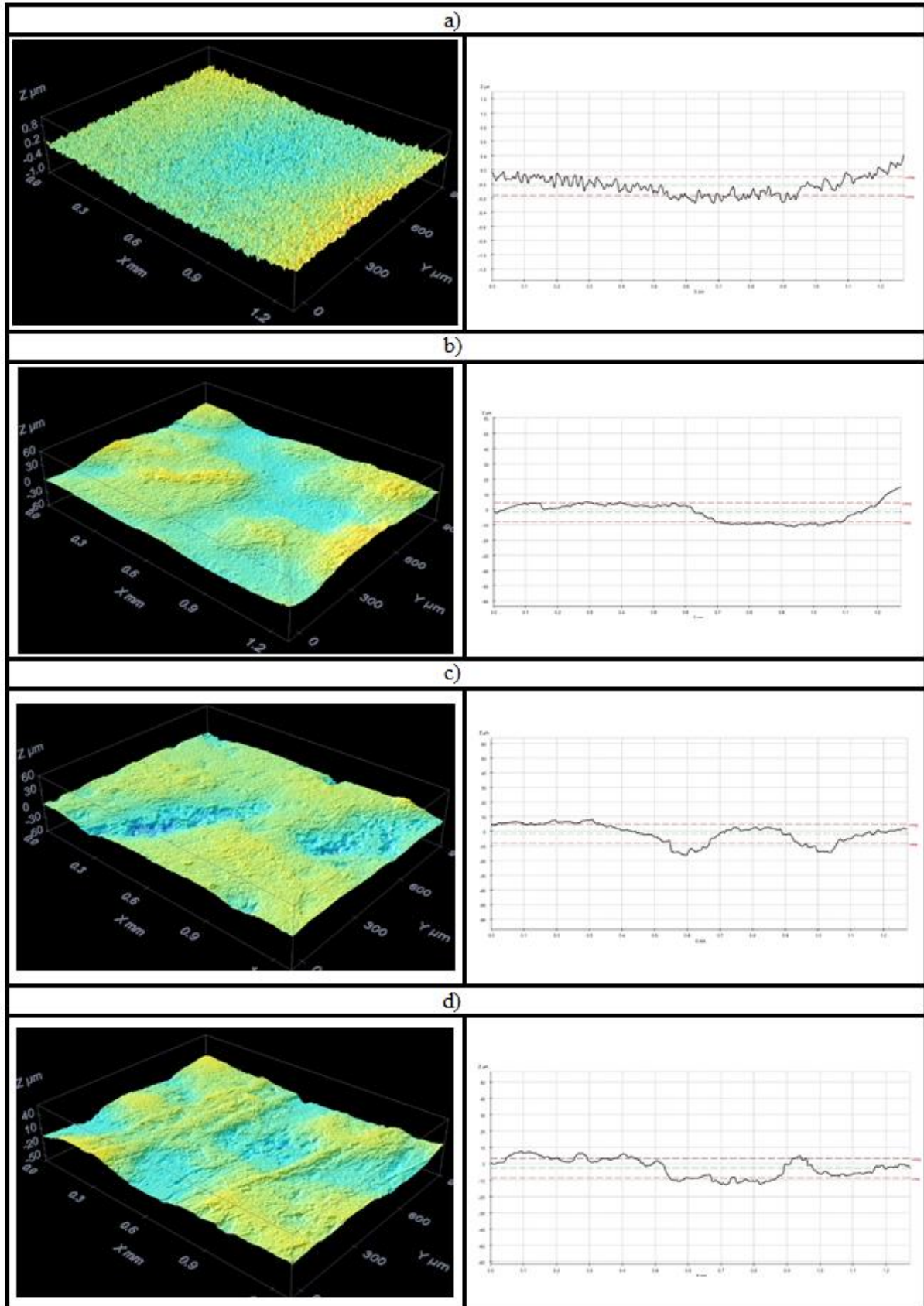
Fonte: Autor (2015).

4.1.2. TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE

Imagens de topografia das amostras e medidas de rugosidade foram realizadas com Microscopia Ótica Confocal, usando a lente de 10X, a qual fornece imagens topográficas de regiões com $1,2 \mu\text{m} \times 0,9 \mu\text{m}$. A Figura 16 apresenta, à esquerda, imagens da topografia e, à direita, imagens do perfil de uma linha desta superfície para cada configuração de substrato.

A partir das imagens de topografia da Figura 16, o equipamento calcula os valores de rugosidade, segundo as imagens geradas e as equações de (1) a (4), apresentados na Tabela 6. A amostra laminada sobre o vidro possui uma rugosidade média na ordem de $0,1 \mu\text{m}$, enquanto as amostras laminadas sobre a mesa de fórmica, as rugosidades ficam na ordem de $6,0 \mu\text{m}$ (Tabela 6). Com base na literatura vista na seção 2.3.2, espera-se determinar uma dependência entre o volume incrustado e parâmetros como a rugosidade.

Figura 16 - Topografia da amostra com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi antes da imersão em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2015).

Tabela 6 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) das amostras secas.

	Superfície		Perfil	
	S_{rms}	S_a	R_{rms}	R_a
Ortoftálica (vidro)	0,11 μm	0,92 μm	0,13 μm	0,11 μm
Ortoftálica	6,0 μm	5,1 μm	6,1 μm	5,4 μm
Isoftálica	6,0 μm	4,7 μm	6,5 μm	5,3 μm
Epóxi	5,9 μm	5,1 μm	5,8 μm	5,2 μm

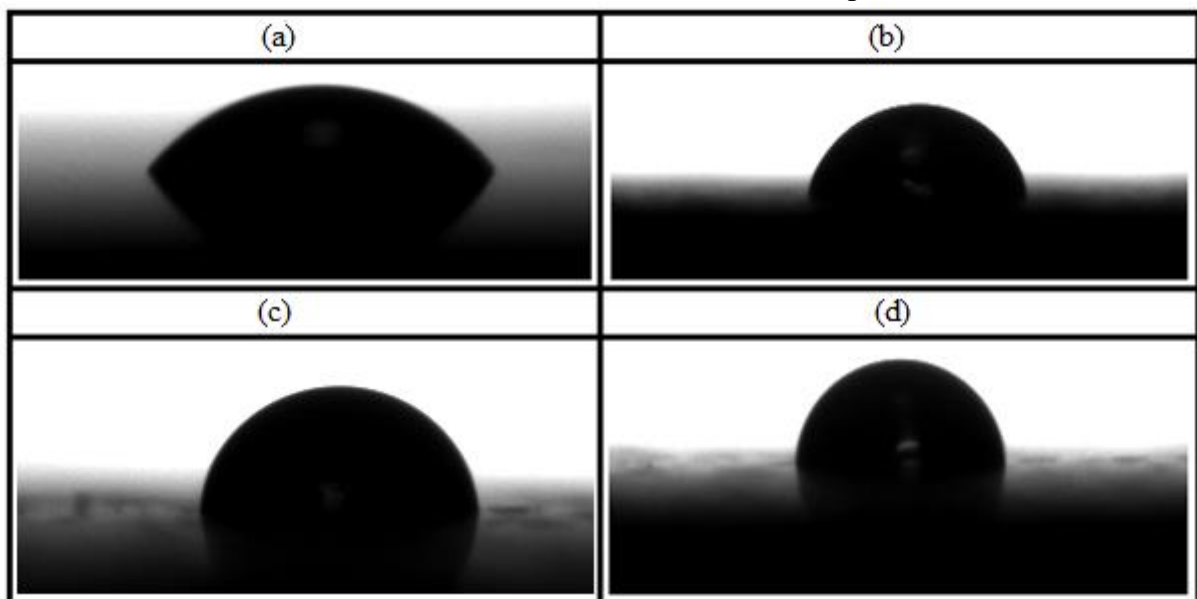
Fonte: Autor (2015).

4.1.3. MOLHABILIDADE

A molhabilidade foi estudada a partir de medições do ângulo de contato entre a superfície e a gota do teste. A figura 17 apresenta o perfil, capturado pela câmera, da gota formada sobre a superfície dos substratos.

Observa-se que a amostra laminada no vidro (Figura 17 (a)) possui a gota mais espalhada do que as demais amostras, demonstrando uma característica mais hidrofílica.

Figura 17 - Formato da gota nas amostras secas com resina (a) Ortoftálica (laminada no vidro), (b) Ortoftálica, (c) Isoftálica e (d) Epóxi.



Fonte: Autor (2015).

A partir do perfil da gota, capturado pela câmera do goniômetro, o *software* realiza as medições de ângulo de contato para cada substrato. São feitas, ao total, dez medições do ângulo direito, dez dos ângulos esquerdos e dez ângulos médios, apresentados na Tabela 7, como uma média entre os dez valores. A amostra laminada no vidro possui os menores valores de ângulo, pois é a amostra mais hidrofílica, como visto na Figura 17.

Tabela 7 - Ângulo de contato e molhabilidade nas amostras secas.

	Ângulo Esquerdo	Ângulo Direito	Ângulo médio
Ortoftálica (laminada no vidro)	54,8°	56,3°	55,53°
Ortoftálica	87,6°	92°	89,83°
Isoftálica	89,5°	89,1°	89,3°
Epóxi	88,5°	88,5°	88,52°

Fonte: Autor (2015).

4.1.4. ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Para as medidas de energia de superfície, o *software* calcula o valor baseado nas medições de ângulo de contato do substrato com líquidos padrão de caráter polar e apolar, no caso, água deionizada e di-iodometano, respectivamente. Tanto no método harmônico como no geométrico, a energia de superfície é um cálculo feito a partir das componentes polar e dispersiva e os valores estão mostrados na Tabela 8. Como se pode observar, a energia de superfície é maior para a amostra laminada no vidro e, aproximadamente, igual para as demais.

Tabela 8 - Ângulo de contato e energia de superfície das amostras a partir dos métodos harmônico e geométrico.

	Ortoftálica (Vidro)	Ortoftálica	Isoftálica	Epóxi	Unidade
Água Deionizada	55,52	89,83	89,34	88,52	Graus
Di-iodometano	47,29	49,23	60,95	45,64	Graus
Método Harmônico					
Componente Polar	20,9	5,19	6,52	5,40	mN/m
Componente Dispersiva	36,72	35,78	30,01	37,52	mN/m
Energia de superfície	57,62	40,97	36,53	42,91	mN/m
Método Geométrico					
Componente Polar	16,58	1,59	2,87	1,61	mN/m
Componente Dispersiva	35,77	34,70	28,03	36,67	mN/m
Energia de superfície	52,35	36,29	30,90	38,28	mN/m

Fonte: Autor (2015).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO

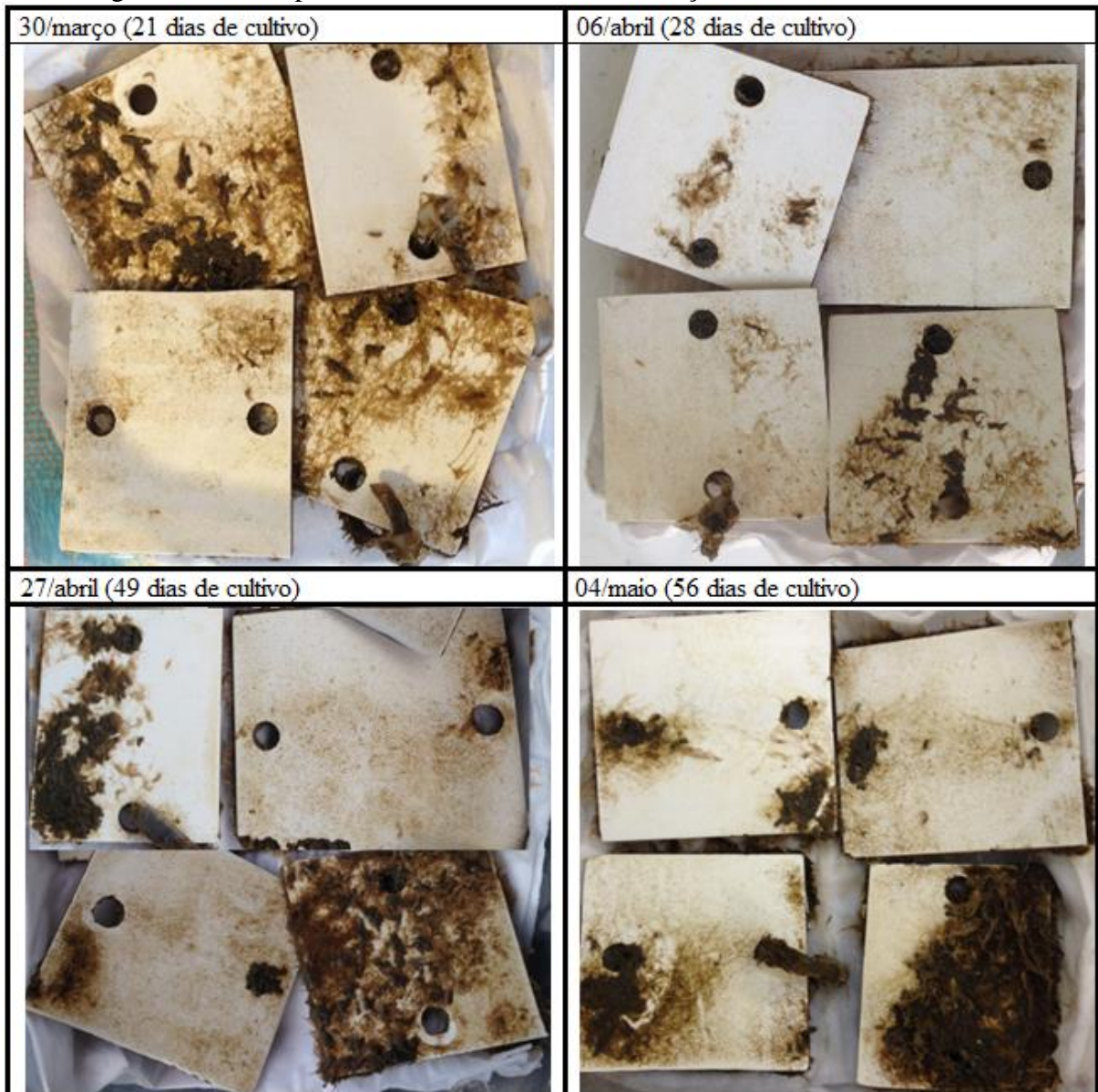
As amostras dos materiais, nas quatro configurações preparadas, foram inseridas em ambiente marinho com o objetivo de acompanhar e caracterizar a evolução da incrustação biológica. A cada período aproximado de 15 dias, uma amostra de cada tipo foi retirada no

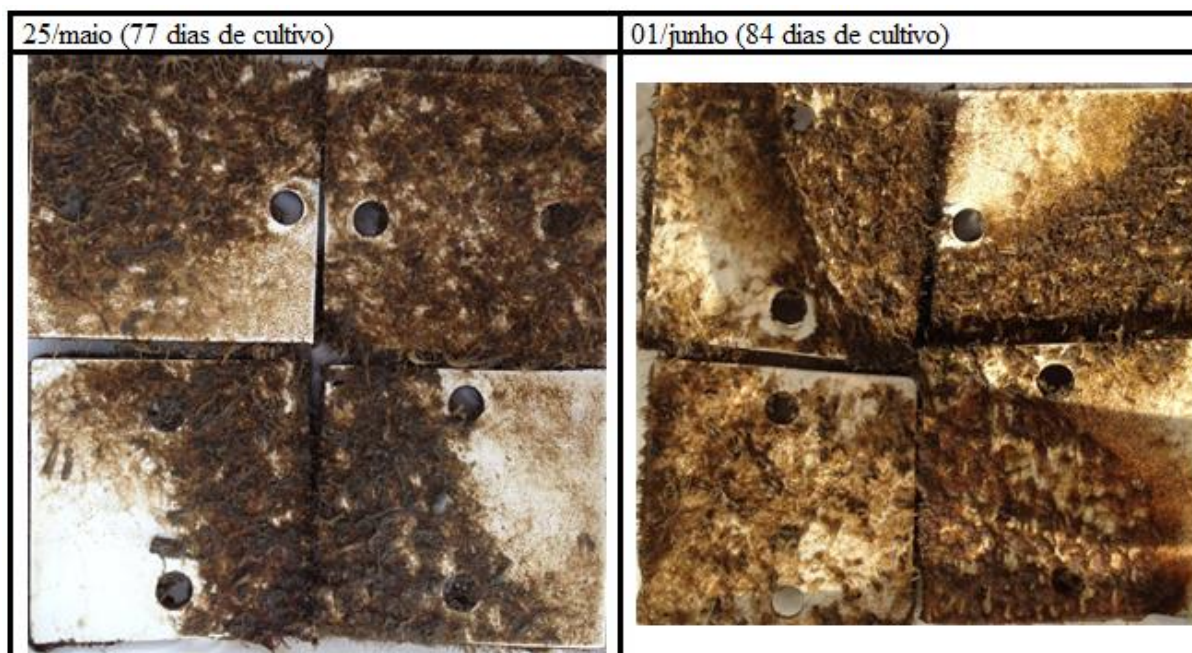
ambiente marinho e caracterizada quanto à quantidade de incrustações e quanto à forma, através de microscopia ótica, imagens de topografia e molhabilidade.

4.2.1. ACOMPANHAMENTO VISUAL DA INCRUSTAÇÃO

A análise da bioincrustação foi realizada, periodicamente, retirando do ambiente marinho uma amostra de cada configuração: resina Ortoftálica (laminada no vidro), Ortofálica, Isoftálica e Epóxi. Na Figura 18 estão apresentadas as amostras logo após a retirada do ambiente marinho em seus respectivos tempos de cultivo. Pode-se observar muita sujeira, lodo, alguns pequenos animais e incrustações, cujas quantidades dependem do tempo de exposição e do tipo de material.

Figura 18 - Acompanhamento visual da bioincrustação nas amostras submersas.

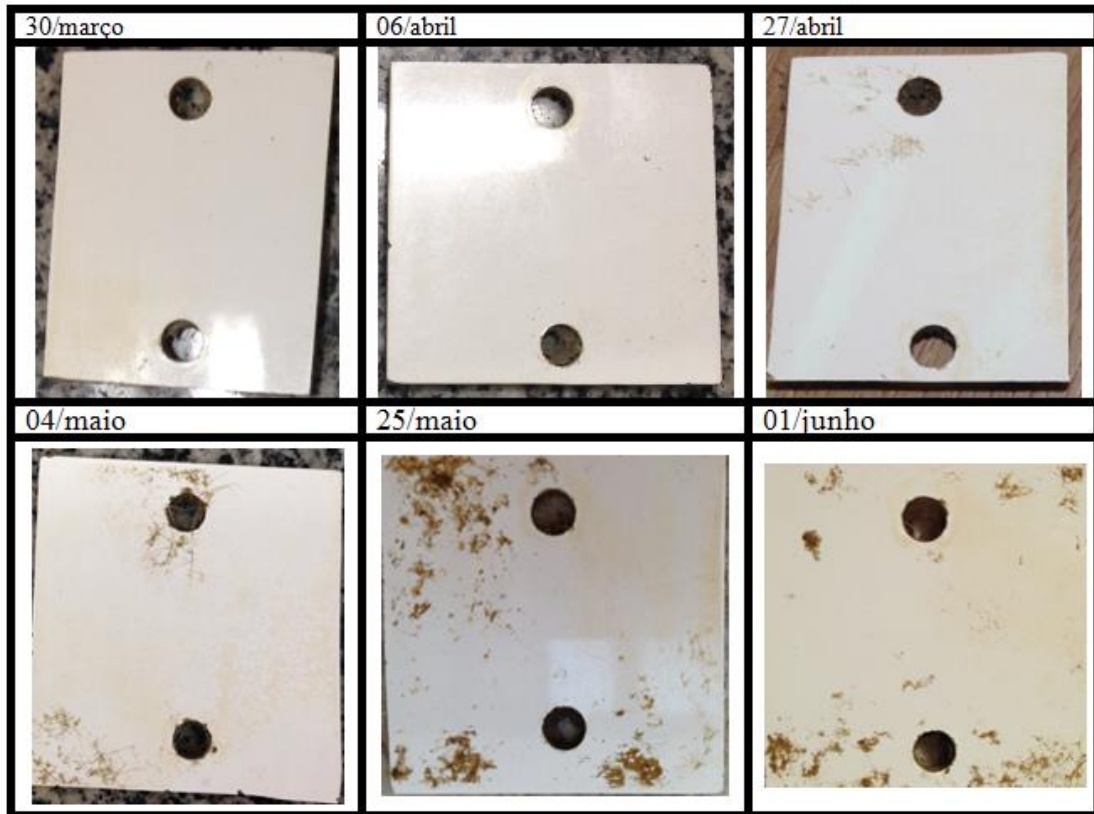




Fonte: Autor (2015).

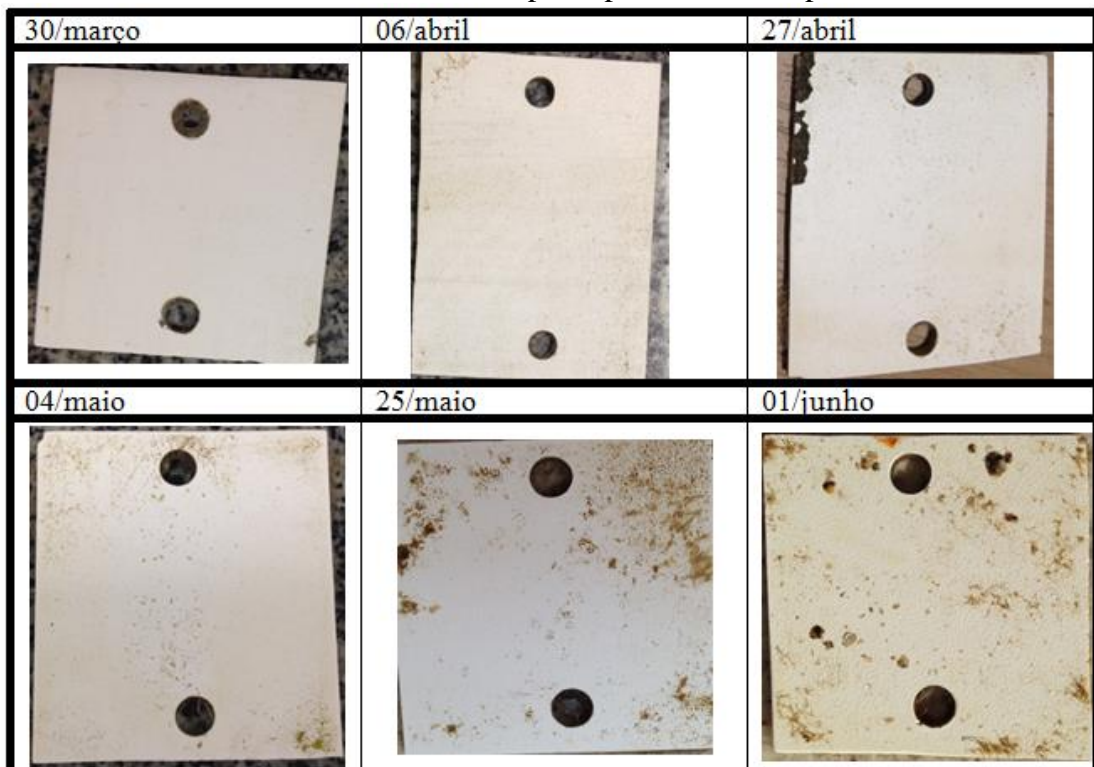
Após serem retiradas do ambiente marinho, as amostras passaram por um processo de limpeza com água e uma esponja não abrasiva para retirar o excesso de lodo e pequenos animais. As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram que, apesar do nível aparente de incrustações, o qual variou de forma inconstante com o passar do tempo, o processo de limpeza foi se tornando cada vez mais difícil de ser realizado, desde o primeiro dia até o último. Na primeira remessa, as quatro configurações de amostras obtiveram um aspecto limpo perto de 100% após a lavagem. Porém, as últimas remessas obtiveram resquícios de incrustações que tomaram quase a superfície inteira, com exceção da amostra laminada no vidro que apresentou partes limpas de material. Pode-se observar que, apesar da dificuldade de obter um valor quantitativo sobre a incrustação, em geral, a amostra laminada sobre o vidro apresenta sempre uma quantidade menor de volume incrustado. Segundo Mott (1991) e Barton et al. (2007), isto, a princípio, está relacionado com o fato da rugosidade, na amostra de vidro, ser menor que nas demais, como visto na seção 2.3.2.

Figura 19 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Ortoftálica laminada no vidro, após o processo de limpeza.



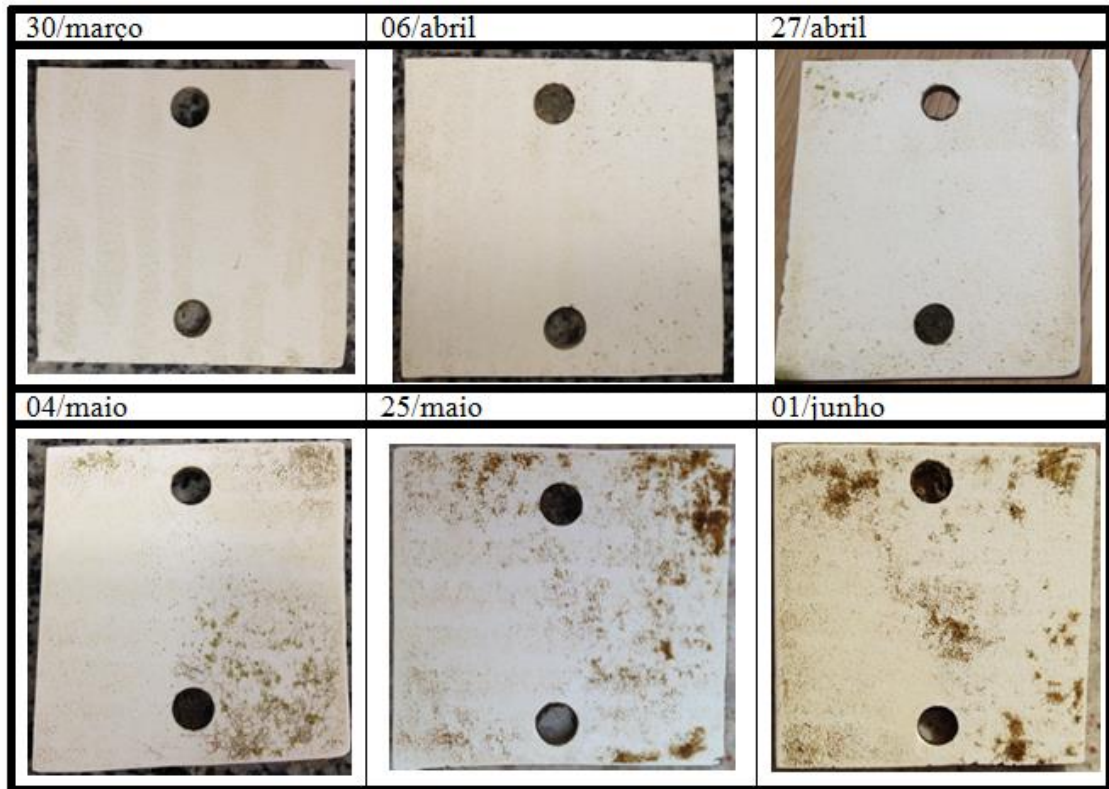
Fonte: Autor (2015).

Figura 20 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Ortoftálica laminada na fórmica, após o processo de limpeza.



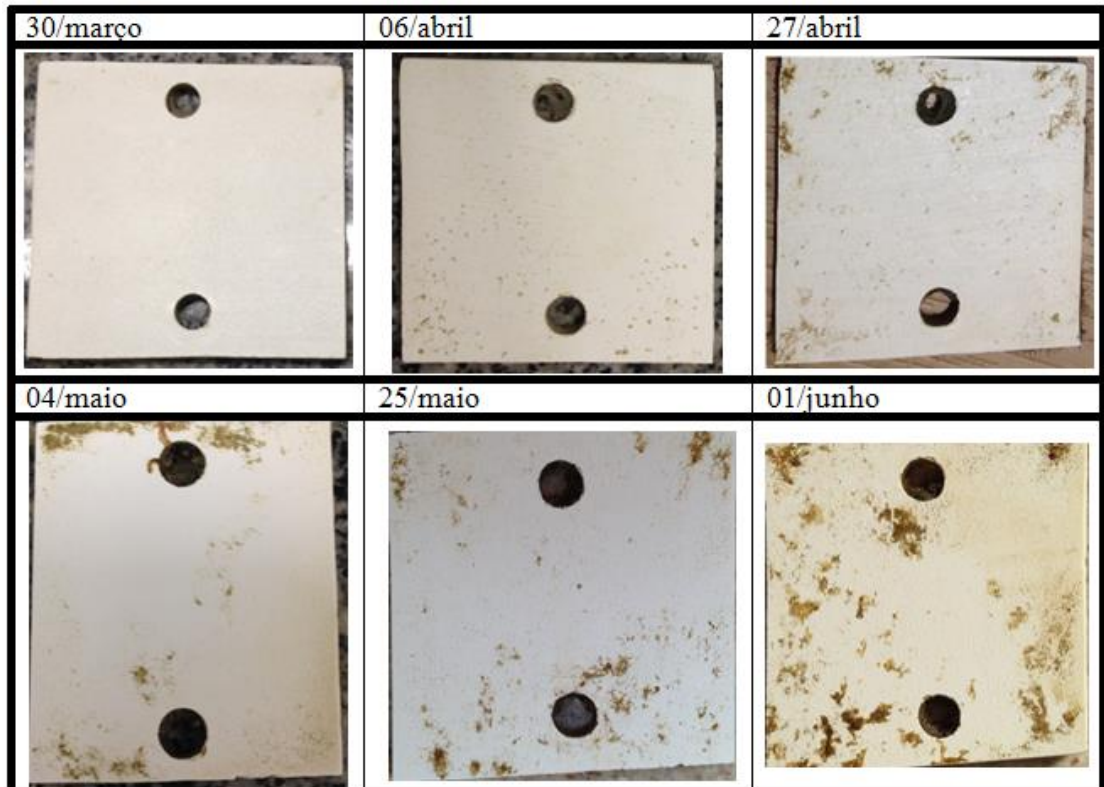
Fonte: Autor (2015).

Figura 21 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Isoftálica laminada na fórmica, após o processo de limpeza.



Fonte: Autor (2015).

Figura 22 - Acompanhamento visual da bioincrustação na amostra com resina Epóxi laminada na fórmica, após o processo de limpeza.



Fonte: Autor (2015).

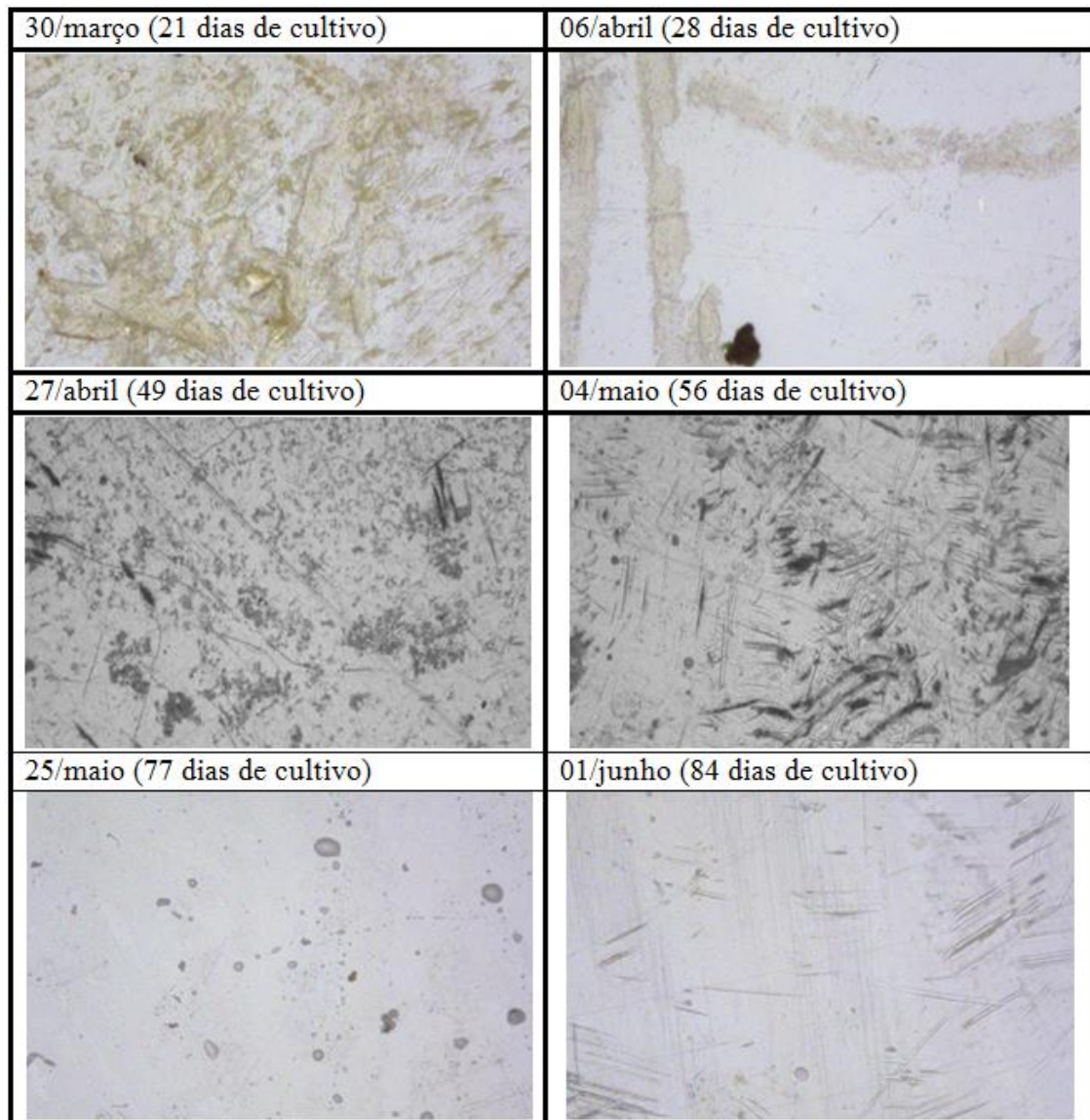
4.2.2. MICROSCÓPIA ÓTICA

A seguir serão apresentadas imagens com microscopia ótica convencional, com aumento de 10X, das amostras incrustadas, após o processo de limpeza, em seus respectivos tempos de cultivo. Esse teste é importante para visualizar o material, a região incrustada e determinar o ponto a ser analisado nos testes de topografia.

4.2.2.1. Amostra com resina Ortoftálica (laminada no vidro)

Nas amostras laminadas no vidro, são observados restos de incrustações, pontos de falha no gel *coat* e alguns riscos que se devem ao processo de limpeza (Figura 23).

Figura 23 - Amostras laminadas no vidro com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.

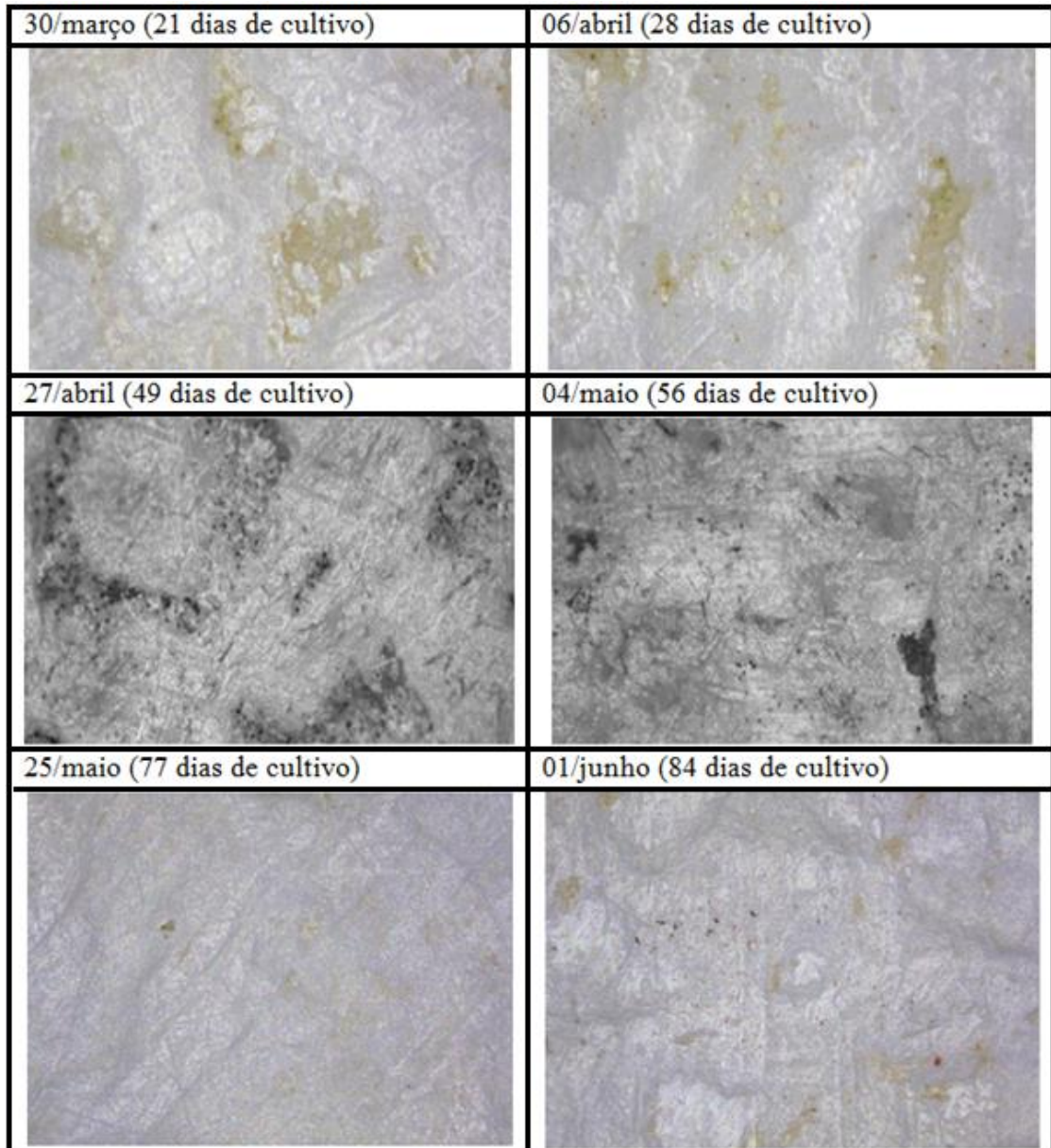


Fonte: Autor (2015).

4.2.2.2. Amostra com resina Ortoftálica (laminada na fórmica)

Nas amostras laminadas na fórmica, apresentadas a seguir, não se observam riscos devido ao processo de limpeza, porém, há restos de incrustações e pontos de falha no gel *coat* (Figuras 24, 25 e 26).

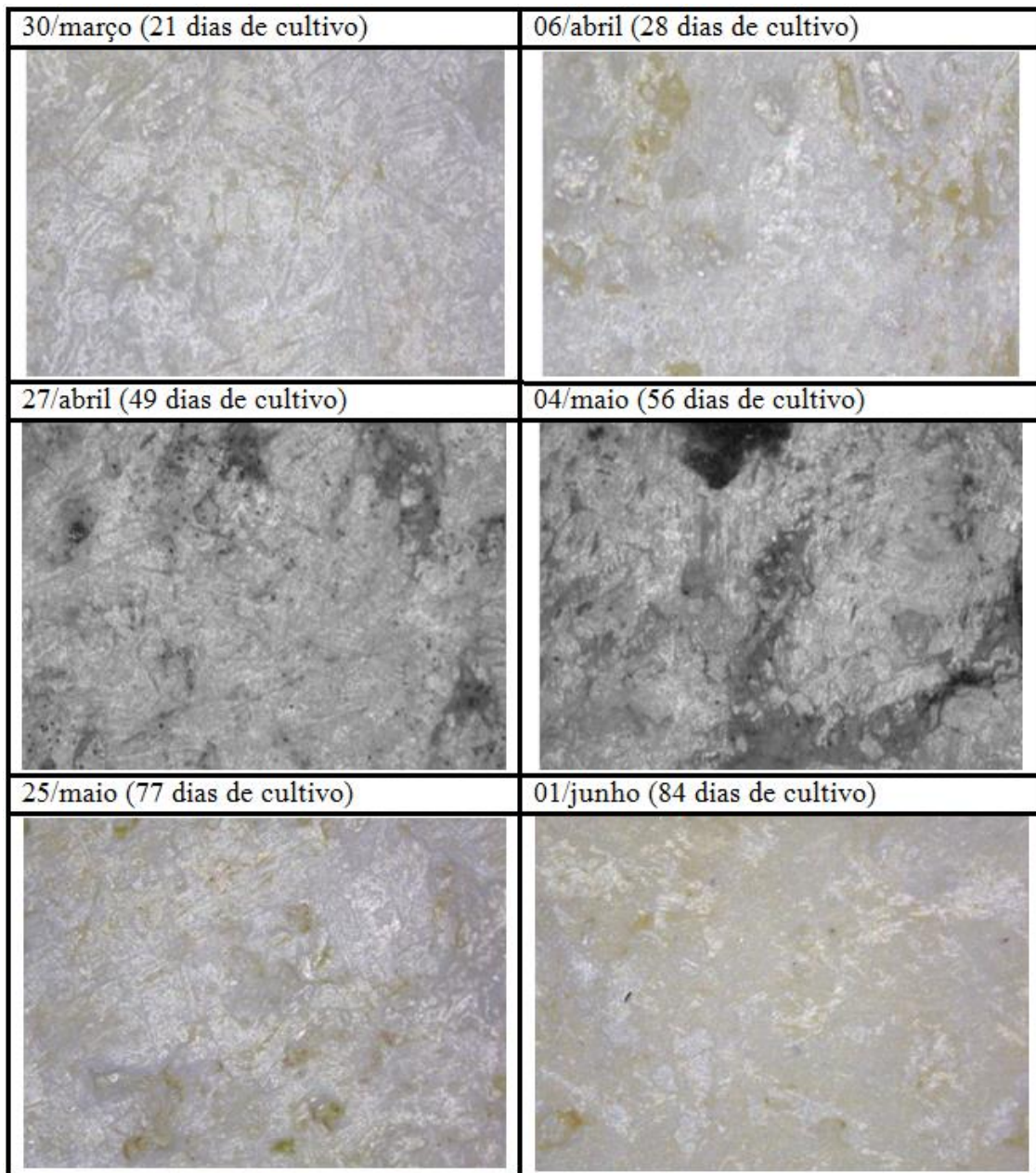
Figura 24 - Amostras laminadas na fórmica com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2015).

4.2.2.3. Amostra com resina Isoftálica (laminada na fórmica)

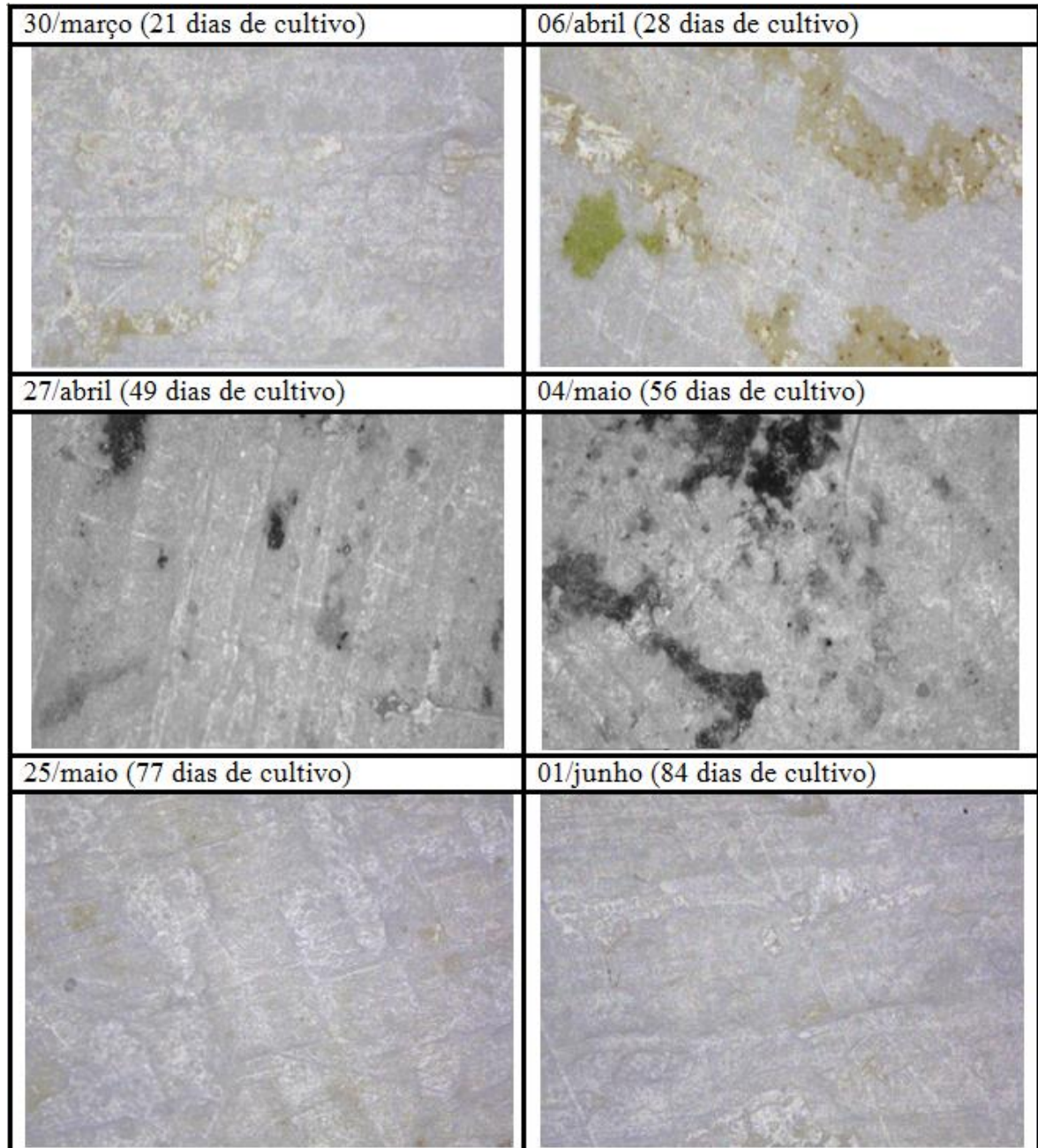
Figura 25 - Amostras laminadas na fórmica com resina Isoftálica após a imersão em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2015).

4.2.2.4. Amostra com resina Epóxi (laminada na fórmica)

Figura 26 - Amostras laminadas na fórmica com resina Epóxi após a imersão em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2015).

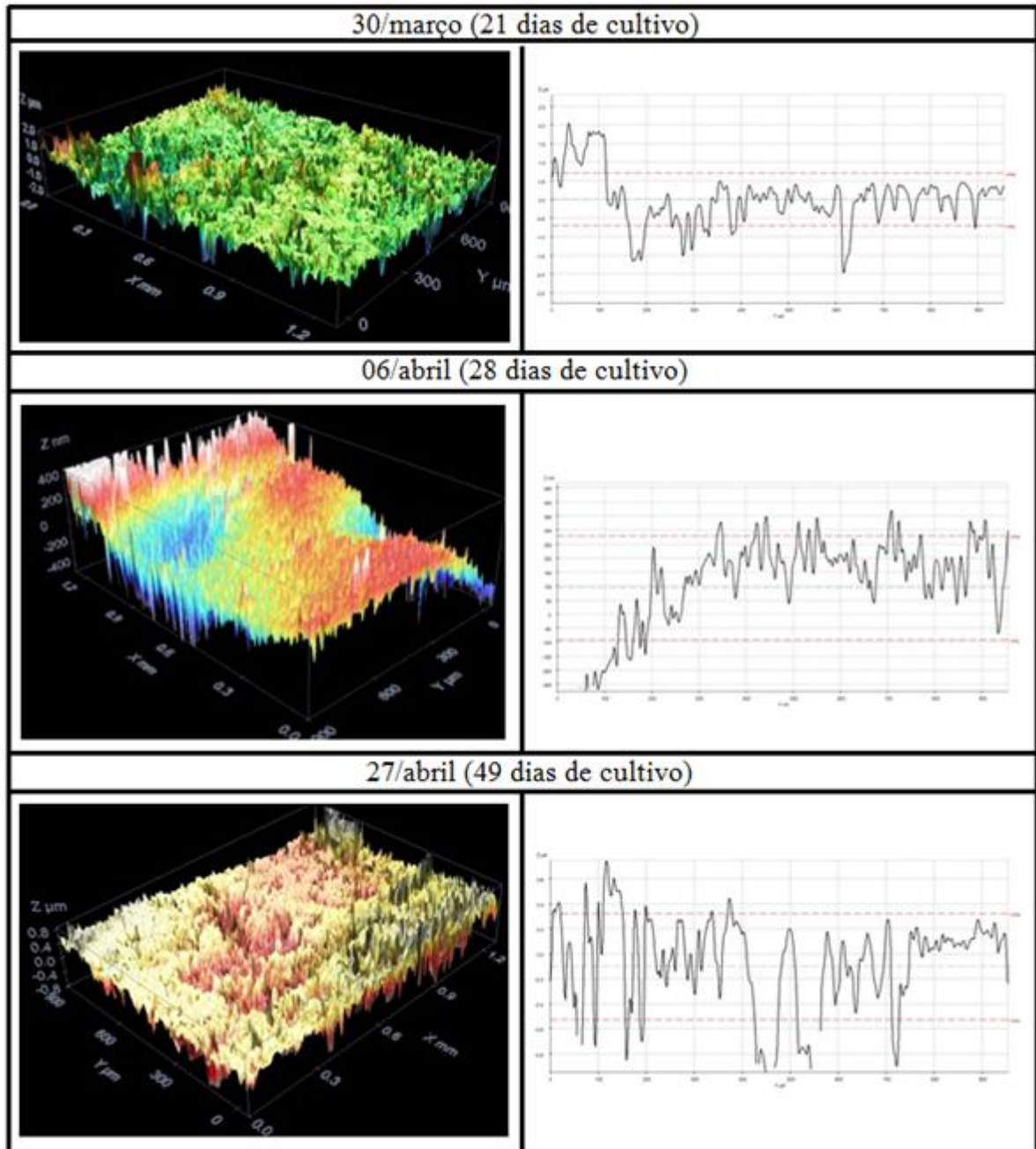
4.2.3. TOPOGRAFIA E RUGOSIDADE

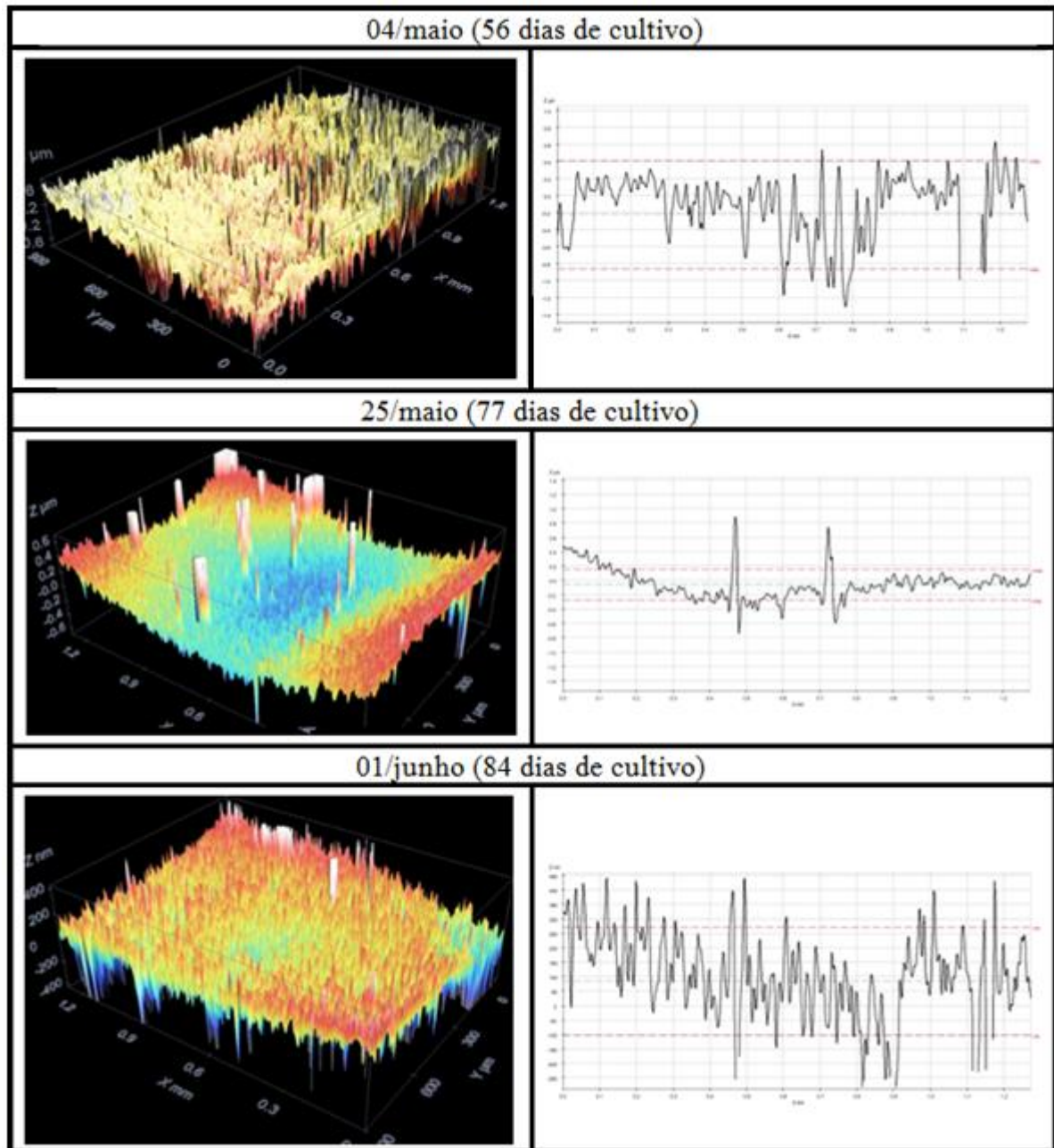
O microscópio ótico confocal foi utilizado para a análise de topografia, também com a lente de 10X de aumento. A metodologia estabelecida foi optar por um ponto que estivesse próximo da região mais crítica da incrustação, porém, que não apresentasse restos aparentes de material biológico.

4.2.3.1. Amostra com resina Ortoftálica (laminada no vidro)

A Figura 27 apresenta as imagens de topografia à esquerda, e, à direita, o perfil de uma linha da superfície na amostra com resina Ortoftálica, laminada no vidro em função do tempo que ficou exposta ao ambiente marinho.

Figura 27 - Amostras laminadas no vidro com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.





Fonte: Autor (2015).

Tomando como base a Tabela 9, construída com valores medidos a partir da Figura 27, pode-se observar que a amostra laminada no vidro apresentou um aumento significativo na rugosidade média após a inserção em ambiente marinho. Durante o experimento, a rugosidade das amostras variou, porém apresentaram valores médios maiores quando comparados com a amostra seca.

Tabela 9 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Ortoftálica laminada no vidro.

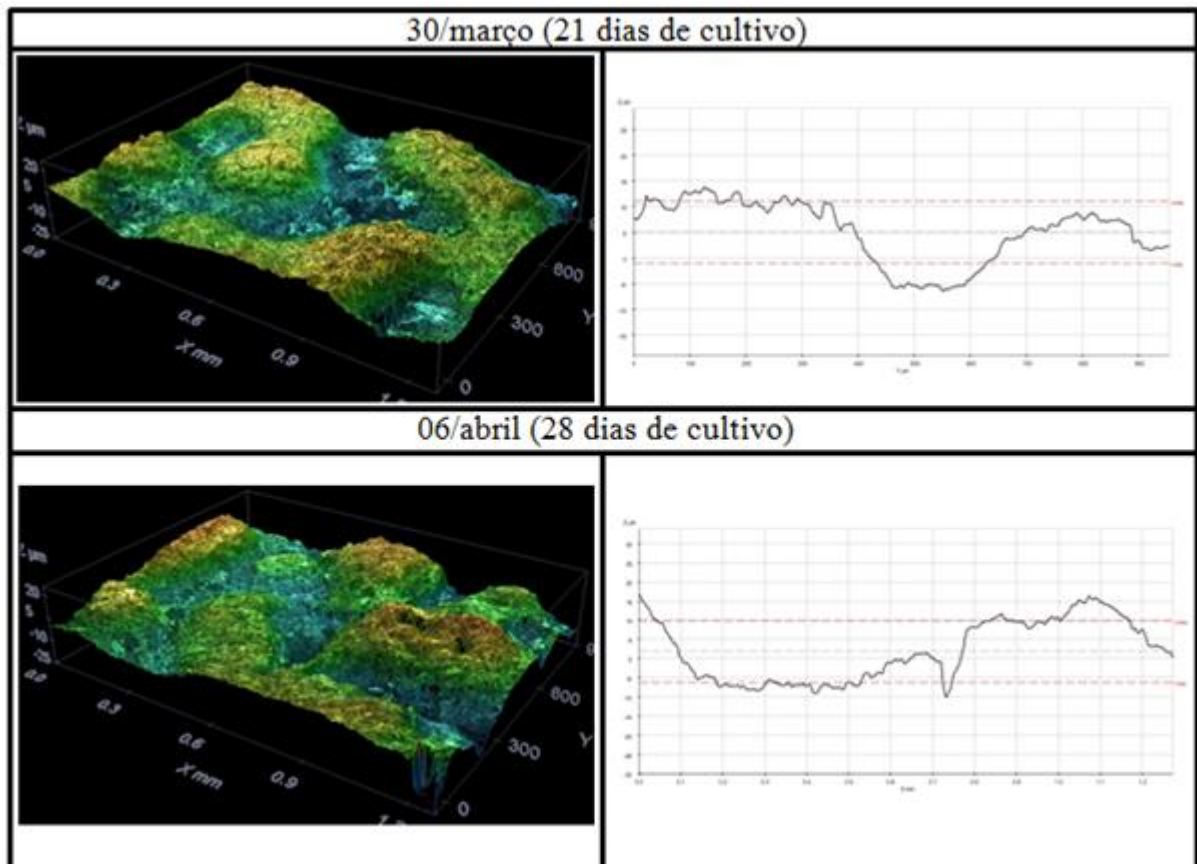
	Superfície		Perfil	
	S_{rms}	S_a	R_{rms}	R_a
Inicial	115,3 nm	92,1 nm	133,1 nm	110,2 nm
30/março	542,5 nm	388,2 nm	699,5 nm	490,7 nm
06/abril	233,5 nm	157,0 nm	185,9 nm	143,1 nm
27/abril	419,0 nm	305,8 nm	423,7 nm	319,9 nm
04/maio	388,8 nm	260,8 nm	637,2 nm	412,0 nm
25/maio	310,7 nm	169,5 nm	212,8 nm	152,0 nm
01/junho	215,9 nm	128,5 nm	187,2 nm	127,8 nm
Valor Médio	351,7 nm	234,9 nm	391,0 nm	274,2 nm

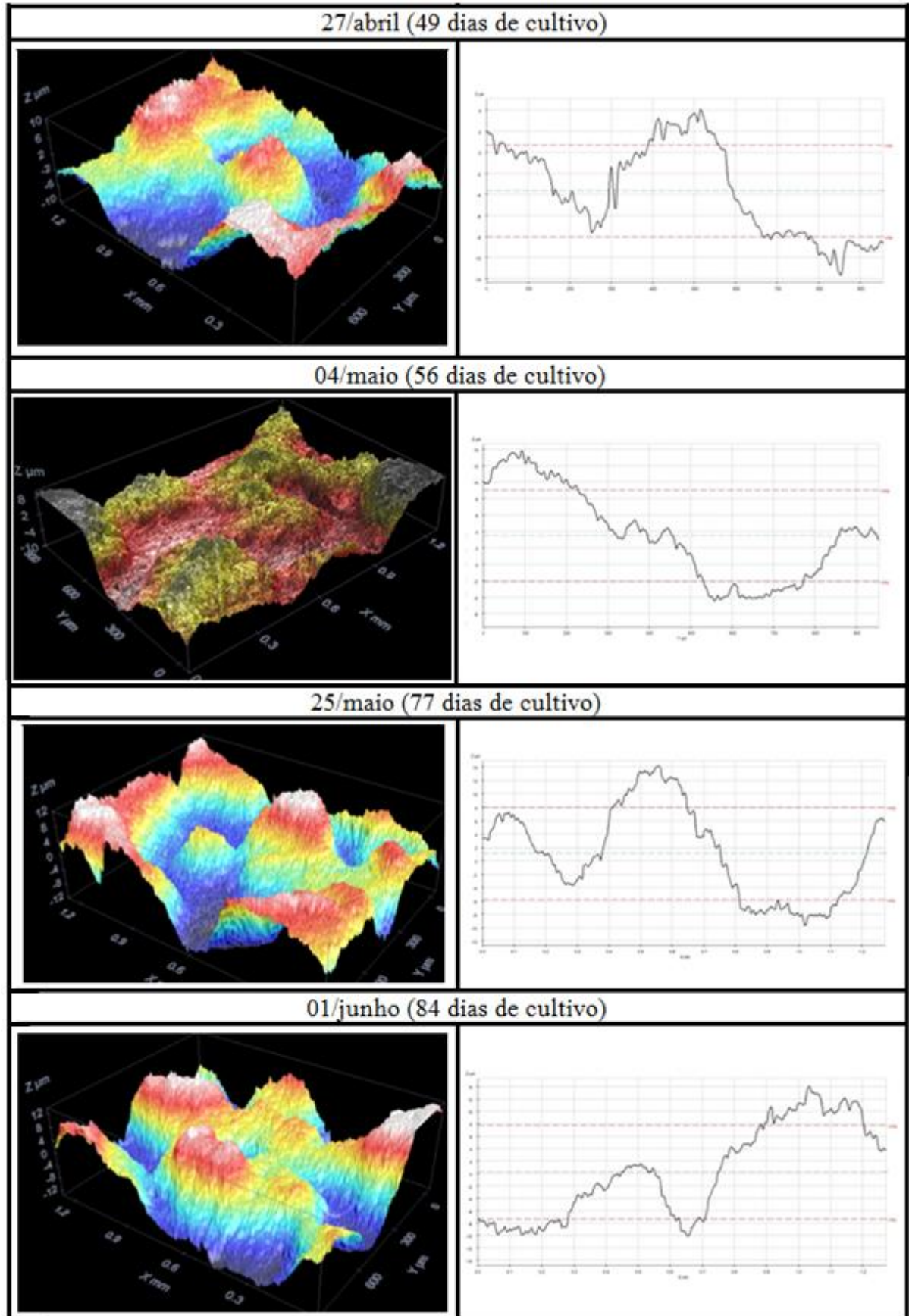
Fonte: Autor (2015).

4.2.3.2. Amostra com resina Ortoftálica (laminada na fórmica)

Da mesma forma, as imagens de topografia e perfil da superfície são mostradas a seguir para as amostras laminadas sobre a mesa de fórmica (Figuras 28, 29 e 30).

Figura 28 - Amostras laminadas na fórmica com resina Ortoftálica após a imersão em ambiente marinho.





Fonte: Autor (2015).

Na amostra de resina Ortoftálica laminada na fórmica, não se observou mudança significativa na rugosidade média com o passar do tempo (Tabela 10). Tanto o perfil como a superfície mantiveram valores próximos aos das amostras secas.

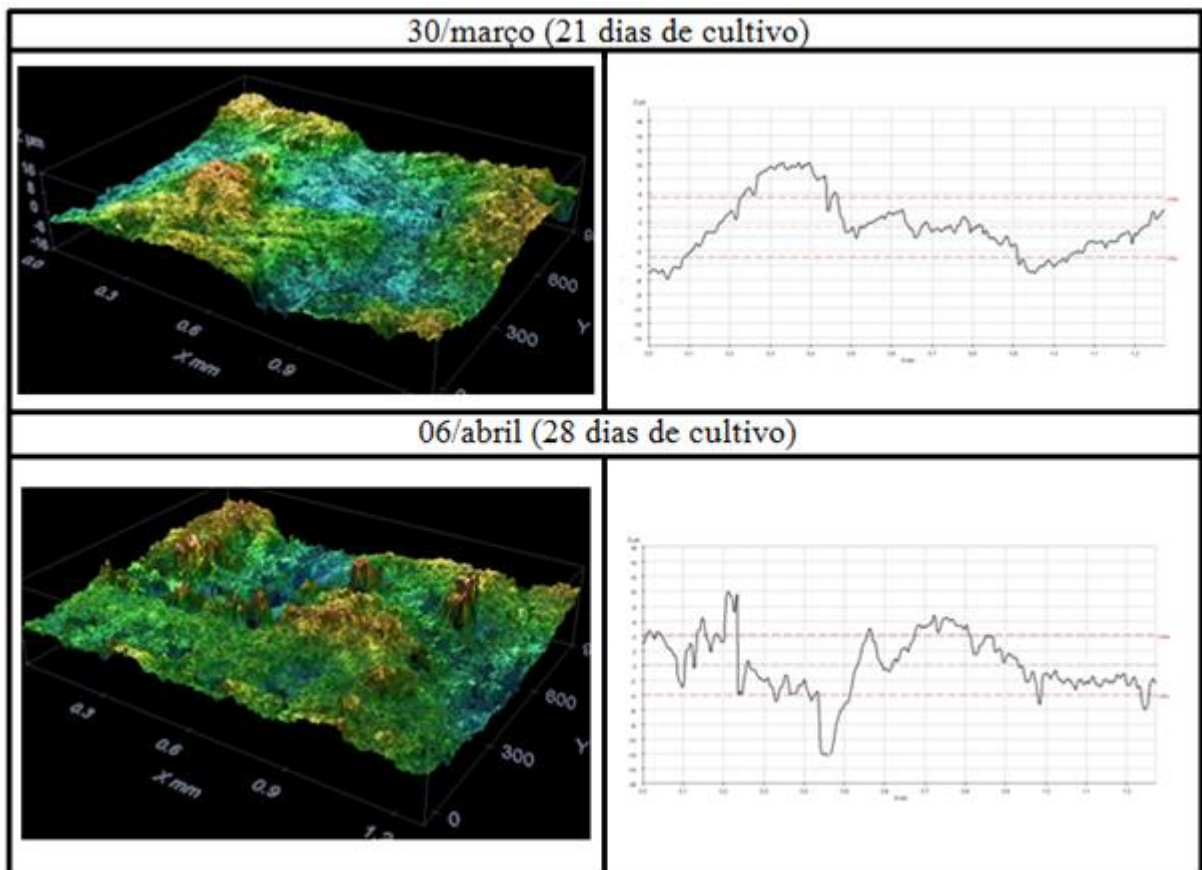
Tabela 10 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Ortoftálica.

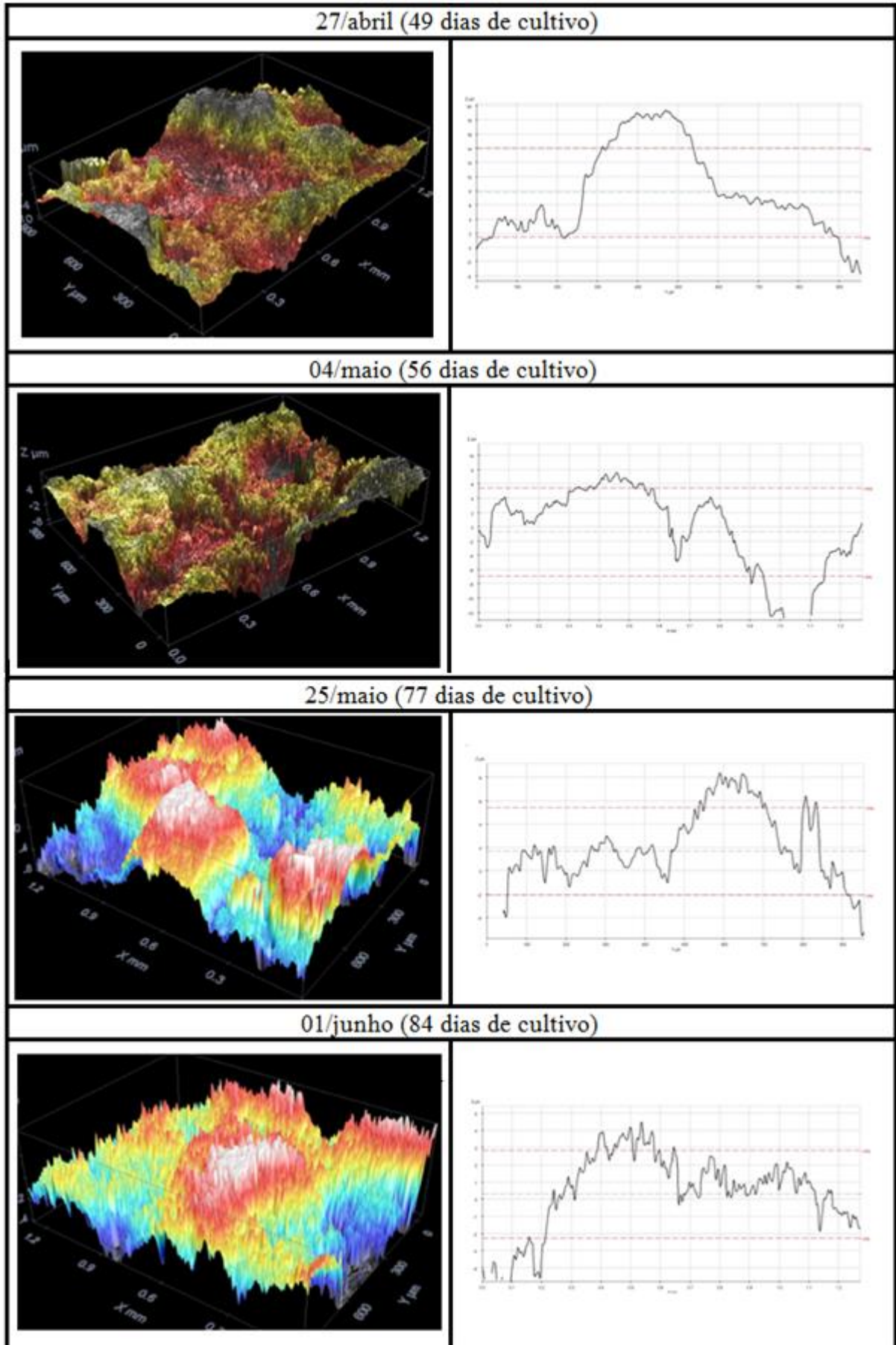
	Superfície		Perfil	
	S_{rms}	S_a	R_{rms}	R_a
Inicial	6,0 μm	5,1 μm	6,1 μm	5,4 μm
30/março	6,5 μm	5,5 μm	6,0 μm	5,1 μm
06/abril	6,4 μm	5,2 μm	7,9 μm	7,2 μm
27/abril	5,4 μm	4,6 μm	4,3 μm	3,9 μm
04/maio	5,0 μm	4,1 μm	5,5 μm	4,5 μm
25/maio	6,0 μm	5,0 μm	6,9 μm	5,9 μm
01/junho	6,8 μm	5,6 μm	7,5 μm	6,6 μm
Valor Médio	6,02 μm	5,0 μm	6,35 μm	5,53 μm

Fonte: Autor (2015).

4.2.3.3. Amostra com resina Isoftálica (laminada na fórmica)

Figura 29 - Amostras laminadas na fórmica com resina Isoftálica após a imersão em ambiente marinho.





Fonte: Autor (2015).

A Tabela 11 mostra os valores de rugosidade encontrados nas amostras com resina Isoftálica durante o experimento. Pode-se observar que os valores variam bastante, chegando a diminuir e aumentar durante o tempo de exposição. A rugosidade média, no final, ficou menor que a inicial, antes da amostra ser imersa.

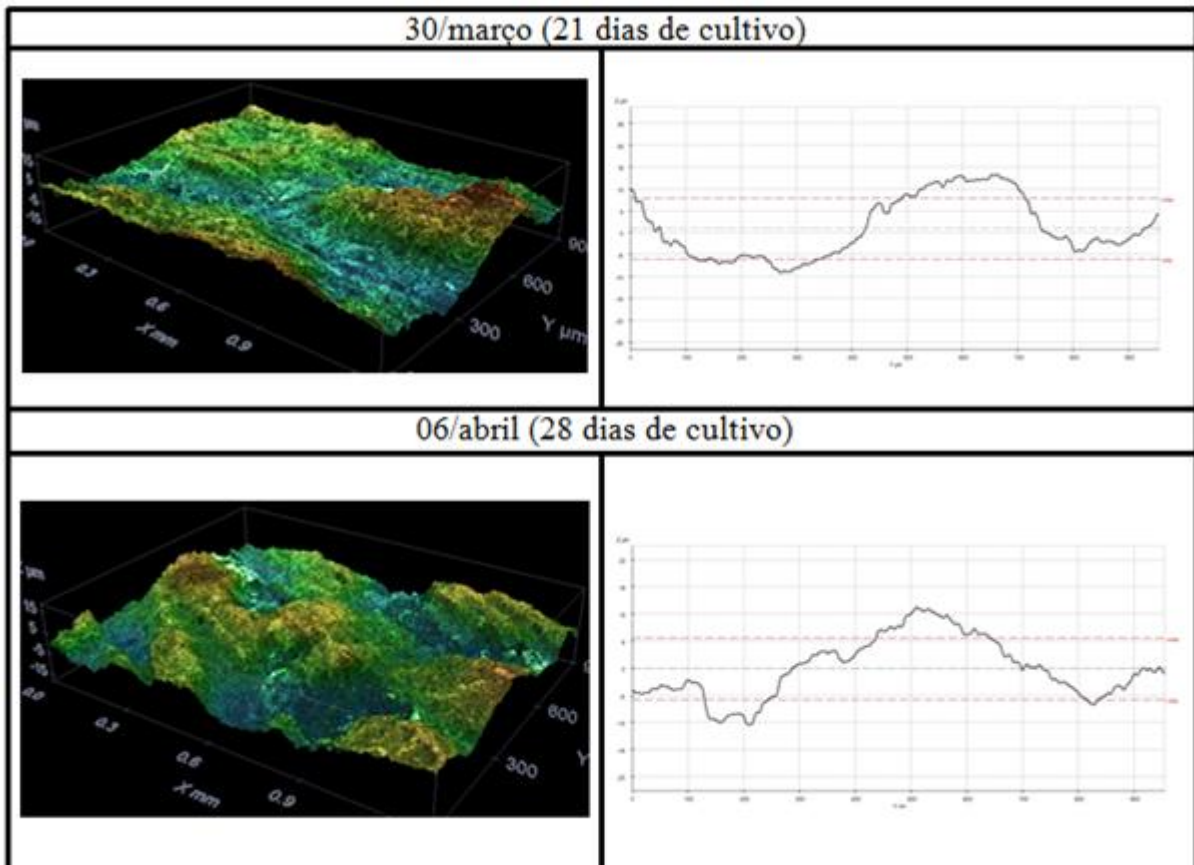
Tabela 11 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra Isoftálica.

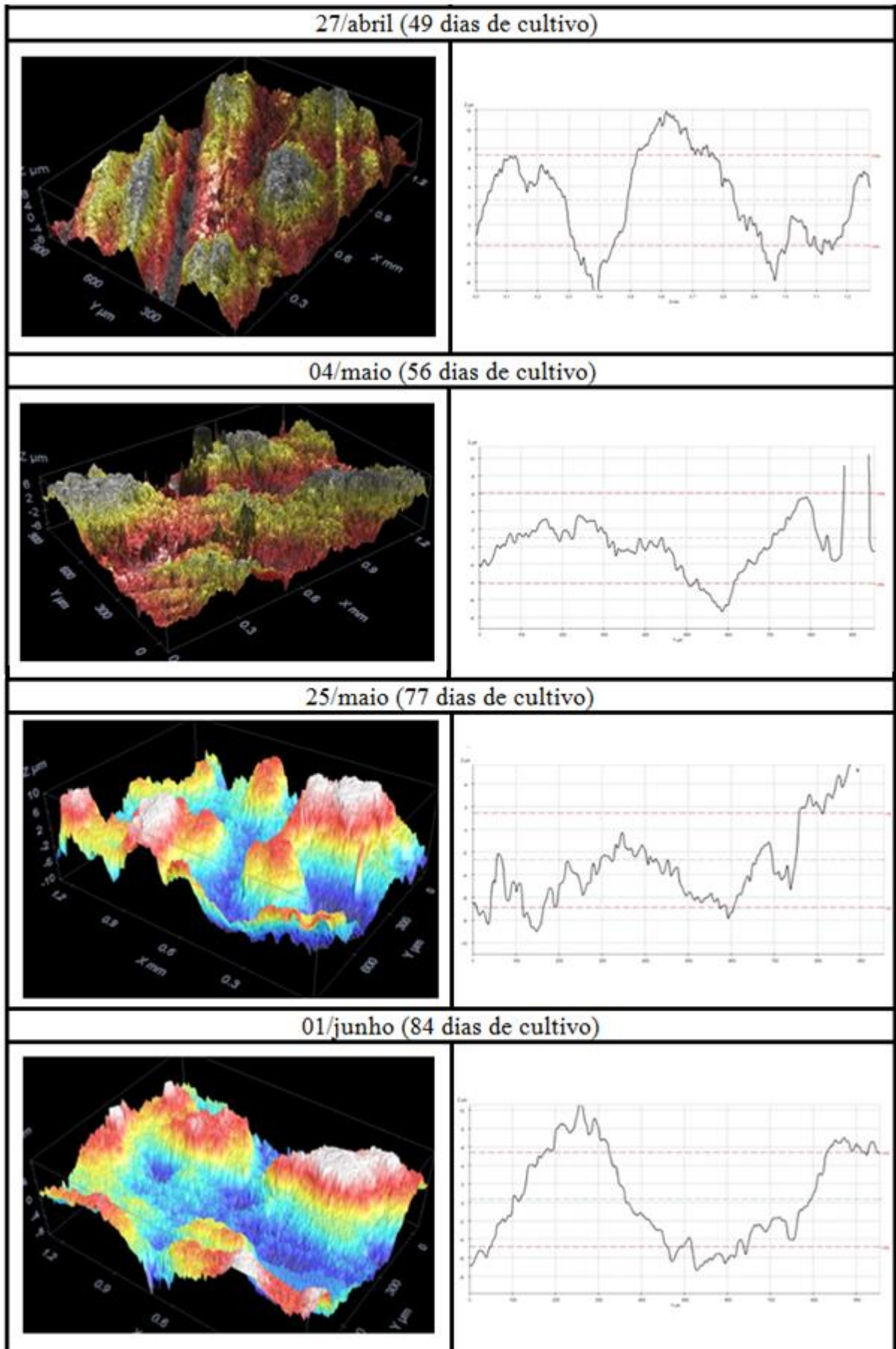
	Superfície		Perfil	
	S_{rms}	S_a	R_{rms}	R_a
Inicial	6,0 μm	4,7 μm	6,5 μm	5,3 μm
30/março	4,0 μm	3,4 μm	4,1 μm	3,1 μm
06/abril	3,6 μm	2,7 μm	4,0 μm	3,2 μm
27/abril	5,6 μm	4,4 μm	6,2 μm	5,2 μm
04/maio	4,8 μm	3,7 μm	6,1 μm	5,0 μm
25/maio	4,1 μm	3,4 μm	3,7 μm	2,6 μm
01/junho	2,0 μm	1,5 μm	2,5 μm	1,8 μm
Valor Médio	4,02 μm	3,18 μm	4,43 μm	3,48 μm

Fonte: Autor (2015).

4.2.3.4. Amostra com resina Epóxi (laminada na fórmica)

Figura 30 - Amostras laminadas na fórmica com resina Epóxi após a imersão em ambiente marinho.





Fonte: Autor (2015).

Nas amostras com resina Epóxi pode-se observar que os valores, também, variaram durante o tempo de exposição. Na Tabela 12, pode-se observar que a rugosidade média, no final, ficou menor que a da amostra seca.

Tabela 12 - Medidas de rugosidade média linear (R_a) e superficial (S_a) e rugosidades médias quadráticas (R_{rms}) da amostra de Epóxi.

	Superfície		Perfil	
	S_{rms}	S_a	R_{rms}	R_a
Inicial	5,9 μm	5,1 μm	5,8 μm	5,2 μm
30/março	4,8 μm	3,9 μm	6,9 μm	6,0 μm
06/abril	4,5 μm	3,7 μm	5,6 μm	4,6 μm
27/abril	4,3 μm	3,4 μm	4,7 μm	4,1 μm
04/maio	3,8 μm	3,0 μm	5,1 μm	3,1 μm
25/maio	5,0 μm	4,2 μm	4,1 μm	3,2 μm
01/junho	4,2 μm	3,5 μm	5,1 μm	4,5 μm
Valor Médio	4,43 μm	3,62 μm	5,25 μm	4,25 μm

Fonte: Autor (2015).

4.2.4. ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

Para estudar a alteração na molhabilidade das amostras após a imersão em ambiente marinho, obteve-se o ângulo de contato das amostras incrustadas, cujos valores médios estão mostrados na Tabela 13. Em todas as amostras houve alteração nos valores de ângulo de contato das amostras secas para as amostras incrustadas. Porém, após a imersão em ambiente marinho, os valores das quatro configurações ficaram muito próximos, inclusive a amostra laminada no vidro, que, anterior a imersão, apresentava um ângulo muito menor que as demais.

Tabela 13 - Ângulo de contato das amostras após a imersão.

	Ortoftálica (Vidro)	Ortoftálica	Isoftálica	Epóxi
30/março	71,07°	79,9°	63,48°	76,48°
06/abril	69,21°	65,61°	79,9°	73,67°
27/abril	65,83°	74,12°	64,64°	66,87°
04/maio	64,5°	64,5°	72,81°	75,95°
25/maio	63,26°	71,38°	77,55°	78,67°
01/junho	67,51°	77,86°	74,04°	84,75°

Fonte: Autor (2015).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho envolveu um estudo experimental a respeito do fenômeno da bioincrustação que ocorre em estruturas submersas. Ao final, chegou-se à conclusão que a bioincrustação afeta a indústria náutica, causando prejuízos e gastos por conta da prevenção e dos tratamentos de limpeza, periodicamente necessários. Neste sentido, o trabalho foi direcionado na caracterização de materiais compósitos à base de fibra de vidro comumente empregados na indústria náutica, em cascos de embarcações de recreio e barcos de serviço. Durante a realização deste estudo foi necessário passar por etapas de um trabalho científico na linha de Ciência e Engenharia de Materiais aplicados à Engenharia Naval, com a análise conceitual do problema, fabricação dos materiais, preparação dos corpos de prova para ensaios, caracterização de propriedades através de técnicas experimentais e discussão dos resultados encontrados. A fundamentação teórica se deu através de livros e artigos científicos com os temas da bioincrustação marinha, análise das propriedades dos substratos e materiais anti-incrustantes, os quais permitiram compreender como o fenômeno acontece e como os parâmetros interferem na quantidade de incrustações do substrato.

Os corpos de prova do experimento foram fabricados com materiais, atualmente, empregados na indústria náutica. Três tipos de resina e dois de superfícies com rugosidade diferentes foram empregados para se trabalhar com diferentes parâmetros. Os ensaios no mar se representaram uma etapa fundamental no estudo da bioincrustação marinha. Estes, por sua vez, renderam resultados que comprovam a teoria vista na fundamentação teórica e mostraram quais modificações seriam necessárias na metodologia adotada. Para a realização desses ensaios foi necessário encontrar um local para inserir as amostras e determinar a forma e o arranjo dos materiais submersos. Neste ponto, a incrustação nas amostras ficou prejudicada por conta do arranjo, pois, por estarem enfileiradas, a proximidade entre as amostras influenciou a fixação de micro-organismos. Isto ficou claro no acompanhamento visual da incrustação, onde as amostras que estavam à frente apresentaram a superfície completamente coberta por uma camada de lodo e algas, enquanto as demais obtiveram somente uma porção da superfície com o mesmo encobrimento. Os resultados dos ensaios no mar impossibilitaram uma avaliação mais concreta a respeito da quantidade de área recoberta por incrustações, em função do tempo de exposição ao ambiente marinho, um dos resultados que se esperava com o experimento.

Este trabalho permitiu o emprego de técnicas de caracterização das superfícies como ângulo de contato, microscopia ótica convencional e confocal. Os testes com o goniômetro mostraram a forte relação que existe entre a rugosidade e os parâmetros de molhabilidade e energia de superfície. Isso porque, a amostra laminada no vidro apresentou valores de ângulo de contato menores que as demais, as quais apresentaram valores muito próximos entre si. Da mesma forma, os valores de energia de superfície foram maiores na amostra no vidro com relação às outras. Além disso, pode-se observar a relação da rugosidade com o volume de incrustações no acompanhamento visual das amostras; as laminadas no vidro, ao final do processo, apresentaram áreas maiores de superfícies sem incrustações.

A bioincrustação, em estruturas submersas, é um problema antigo para indústria, o qual necessita de soluções mais efetivas que produzam pouco impacto ambiental. O controle do fenômeno proporcionado pelos mecanismos de redução das incrustações é a característica mais fundamental na busca pela solução deste problema com o mínimo de biocidas possível. Neste sentido, uma linha importante na busca por soluções é a pesquisa de novos materiais com propriedades anti-incrustantes ou a modificação dos já existentes, capazes de impedir a adesão de micro-organismos em sua superfície. Portanto, este trabalho propôs uma metodologia de estudo experimental da bioincrustação em materiais compósitos, de modo que as propriedades sejam estudadas, determinando sua relevância no controle deste fenômeno.

Com base no conhecimento adquirido durante a realização desta pesquisa, propõem-se para o futuro algumas sugestões para o estudo da bioincrustação em materiais compósitos. Tais modificações são propostas com base nos resultados encontrados no decorrer do experimento. Dentre elas, dispor as amostras em grades de forma que fiquem uma ao lado da outra sem que interfiram na adsorção de micro-organismos da amostra vizinha; quantificar com maior precisão a área coberta com incrustações em função do tempo de exposição ao ambiente natural; realizar a laminação de todas as amostras sobre uma placa de vidro; testar diferentes coberturas ao invés de diferentes resinas, como por exemplo, diferentes tipos de gel *coat* ou tintas anti-incrustantes e realizar medições de ângulo de contato com água marinha.

REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. et al. Cost-benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach. **Science Total of the Environment**, v. 258, n. 1-2, p. 5-19, ago. 2000.
- AL-JUBOORI, R. A. **Ultrasound technology as a pre-treatment for biofouling control in Reverse Osmosis (RO) system**. 2012. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Arquitetura, University of Southern Queensland, Queensland, 2012.
- ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T.; SOUSA, O. Marine Paints: the particular case of antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 2-20, abr. 2007.
- ANDERSON, C. D. **Self-polishing antifouling: a scientific perspective**. In: Proceedings of Ship Repair & Conversion 93, London, nov. 1993.
- ANDRADE, J. M. **Desenvolvimento de pigmento não convencional à base de extratos vegetais para aplicação em tintas antifouling**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- ANGHINETTI, I. C. B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. 2012. 62 f. Monografia (Especialização) - Curso de Curso de Especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BARTON, A. F. et al. **A Force Balance to Measure the Total Drag of Biofilms on Test Plates**. In: Australasian Fluid Mechanics Conference, 16, 2007, Gold Coast, p. 819-824, 2007.
- CEPE-AWG. **Utilization of more 'environmentally friendly' antifouling products. EC project No 96/559/3040/DEB/E2**. Phase 1 - final report. CEPE Antifouling Working Group, jul. 1999.

CHAMBERS, L. D. et al. Modern approaches to marine antifouling coatings. **Surface and Coating Technology**, v. 201, n. 6, p. 2642-2652, dez. 2006.

CHARACKLIS, W. G. Bioengineering report: Fouling biofilm development: A process analysis. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 23, n. 9, p. 1923-1960, set. 1981.

CHAUDHURY, M. K. Interfacial interaction between low-energy surfaces. **Materials Science and Engineering**, v. 16, n. 3, p. 97-159, mar. 1996.

COSTA, A. C. M. **Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações**. 2009. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

DOBSON, S.; CABRIDENC, R. Tributyltin Compounds. **Environmental Health Criteria**; 116, Gênova: International Programme on Chemical Safety. 1990.

DONLAN, R. M. Biofilms: microbial life on surfaces. **Emerging Infectious Diseases**, v. 8, n. 9, p. 881-890, set. 2002.

DÜRR, S.; THOMASON, J. (Ed.). **Biofouling**. Chichester: Wiley-blackwell, 2010.

FAUTH, G.; FAUTH, S. **Gastrópodes**. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/paleodigital/Moluscos_gastropodes.html>. Acesso em: 23 abr. 2015.

FELIZZOLA, J. F. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FLEMMING, H. C. et al (Ed.). **Marine and Industrial Biofouling**. Heidelberg: Springer-verlag, 2009.

FLEMMING, H. C.; SCHAULE, G. Biofouling on membranes: a microbiological approach. **Desalination**, v. 70, p. 95-119, 1988.

FLETCHER, M.; MARSHALL, K. Bubble contact angle method for evaluating substratum interfacial characteristics and its relevance to bacterial attachment. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 44, n. 1, p. 184-192, jul. 1982.

GAMA, B.; PEREIRA, R.; COUTINHO, R. Bioincrustação Marinha. In: PEREIRA, R.; SOARES-GOMES, A. (Ed.). **Biologia Marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. p. 299-318.

GIBSON, J. H. et al. A literature review of ultrasound technology and its application in wastewater disinfection. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 43, n. 1, p. 23-35, jan. 2008.

GITLITZ, M. H. Recent developments in marine antifouling coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 53, n. 678, p 46-52, jul. 1981.

HALLAM, N. B. et al. The potential for biofilm growth in water distribution systems. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4063-4071, dez. 2001.

HEJDA F.; SOLAR P.; KOUSAL J. **Surface free energy determination by contact angle measurements: a comparison of various approaches**. In: WDS'10 Proceedings of Contributed Papers: Part III – Physics, Praga, p. 134-137, 2010.

HODSON, P. V.; BORGMANN, U.; SHEAR, H. Toxicity of copper to aquatic biota. In: NRIAGU, J. O. (Ed.). **Copper in the Environment Part II: Health Effects**. Nova Iorque: John Wiley And Sons, p. 307-372, 1979.

INTERLUX INTERNATIONAL. **Antifouling 101**: a comprehensive guide from Interlux. Disponível em: <http://www.yachtpaint.com/LiteratureCentre/antifouling_101_usa_eng.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2015.

INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION. **2011 Guidelines for the control and management of ships' biofouling to minimize the transfer of invasive aquatic species**. Disponível em:

<[http://www.imo.org/blast/blastDataHelper.asp?data_id=30766&filename=207\(62\).pdf](http://www.imo.org/blast/blastDataHelper.asp?data_id=30766&filename=207(62).pdf)>.

Acesso em: 17 mar. 2015.

KUMAR, R. K.; SEETHARAMU, S.; KAMARAJ, M. Quantitative evaluation of 3D surface roughness parameters during cavitation exposure of 16Cr-5Ni hydro turbine steel. **Wear**, v. 320, p. 16-24, dez. 2014.

LAKSHMI, K. et al. Influence of surface characteristics on biofouling formed on polymers exposed to coastal sea waters of India. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 91, p. 205-211, mar. 2012.

LEHAITRE, M.; DELAUNEY, L.; COMPÈRE, C. Biofouling and underwater measurements. In: BABIN, Marcel; ROESLER, Collin; CULLEN, John (Ed.). **Real-time coastal observing systems for marine ecosystem dynamics and harmful algal blooms**. Valência: Unesco, 2008. p. 463-493.

LI, X. L. **Conditions Favouring Growth of Fresh Water Biofouling in Hydraulic Canals and the Impact of Biofouling on Pipe Flows**. 2013. 166 f. Dissertação (Mestrado), Universidade da Tasmania, Hobart, 2013.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174-183, jun. 2008.

MARSON, F. Anti-fouling paints I: theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles. **Journal of Applied Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 93-99, abr. 1969.

MARTINS, T. L.; VARGAS, V. M. F. Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2013.

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

MESSANO, L. V. **Biocorrosão Marinha: a comunidade macroincrustante e seu efeito na corrosão de aços inoxidáveis especiais de alta liga (AISI 316, AISI 904L E ZERON 100).**

2007. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MIHM, J.; BANTA, W.; LOEB, G. Effects on adsorbed organic and primary fouling films on bryozoan settlement. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 54, n. 2, p. 167-179, set. 1981.

MOTT, I. E. C. **Biofouling and corrosion studies using simulated cooling water systems.** 1991. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Birmingham, Birmingham, 1991.

MUNSHI, H. A. et al. **Impact of UV irradiation on controlling biofouling problems in NF-SWRO desalination process.** In: International Desalination Association (IDA) World Congress Conference, 2005, Singapura.

OLIVEIRA, A. R. F. **Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies.** 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

PEREIRA, R. B. **Caracterização por técnicas de análise de superfícies de misturas asfálticas com adição de ácido polifosfórico.** 2010. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PIOLA, R. F.; JOHNSTON, E. L. Differential resistance to extended copper exposure in four introduced bryozoans. **Marine Ecology Progress Series**, v. 311, p.103-114, abr. 2006.

RAILKIN, A. I. (Ed.). **Marine biofouling: colonization processes and defenses.** Londres: Boca Raton, 2004.

RASCIO, V. J. D.; GIÚDICE, C. A.; AMO, B. Research and development of soluble matrix antifouling paints for ships, offshore platforms and power stations: a review. **Corrosion Reviews**, v. 8, n. 1-2, p.87-154, dez. 1988.

RASCIO, V. J. D. Antifouling Coatings: where do we go from here. **Corrosion Reviews**, v. 18, n. 2-3, p.133-154, jun. 2000.

ROUHI, M. The squeeze of tributyltin. **Chemical Engineering News**, v. 27, p. 41-42, abr. 1998.

RUY, F. **Análise e pesquisa da variação de cor gardner em colofonia líquida tropical**. Disponível em: <<http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/8mostra/4/210.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2015.

SANDBERG, J. et al. Release and chemical speciation of copper from anti-fouling paints with different active copper compounds in artificial seawater. **Materials And Corrosion**, v. 58, n. 3, p.165-172, mar. 2007.

SCHIFF, K.; DIEHL, D.; VALKIRS, A. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 3-4, p. 371-377, fev. 2004.

SOUSA, A. C. A. **Estudo do impacto da poluição por tributilestanho (TBT) na costa portuguesa**. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2004.

SRINIVASAN, M.; SWAIN, G. Managing the use of copper-based antifouling paints. **Environmental Management**, v. 39, n. 3, p.423-441, jan. 2007.

USP, Instituto de Física. **Movimento Browniano**. Disponível em: <<http://web.if.usp.br/ifusp/files/Browniano-L.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2015.

VOLVO PENTA OF THE AMERICAS. **Manual de Instruções**. Disponível em: <<http://www.volvopenta.com/volvopenta/brazil/pt-br/pos-vendas/Documents/Manuais-do-Proprietario-02.pdf>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

ZHAO, Q. et al. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 17, p. 4858-4865, set. 2005.

WOODS HOLE OCEANOGRAPHIC INSTITUTION, 1958, Annapolis. **Marine fouling and its prevention**. Menasha Wi: George Santa Barbara Publishing Co, 1952.

WORLD, Microbe. **Archaea**. Disponível em: <<http://www.microbeworld.org/types-of-microbes/archaea>>. Acesso em: 25 mar. 2015.

WRIGHT, H. B.; CAIRNS, W. L. **Ultraviolet Light**. In: REGIONAL SYMPOSIUM ON WATER QUALITY: EFFECTIVE DESINFECTION, 1998, Lima. Disponível em: <<http://bvs.per.paho.org/bvsacg/i/fulltext/symposium/ponen10.pdf>>. Acesso em: 09 mai. 2015.

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

YEBRA, D. M.; KILL, S.; DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 50, n. 2, p. 75-104, jul. 2004.