



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS JOINVILLE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS DA MOBILIDADE
CURSO ENGENHARIA NAVAL

Leonardo Ramthun da Maia

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO NO DESENVOLVIMENTO DE
TINTAS COM PROPRIEDADES ANTIINCRUSTANTES**

Joinville
2024

Leonardo Ramthun da Maia

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO NO DESENVOLVIMENTO DE
TINTAS COM PROPRIEDADES ANTIINCRUSTANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Naval do Campus Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Naval.

Orientador(a): Prof., Dr. Wagner Maurício Pachekoski

Coorientador(a): Prof., Dr. Jean Carlos Hoepfner

Joinville

2024

Ramthun da Maia, Leonardo

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO NO DESENVOLVIMENTO DE TINTAS COM PROPRIEDADES ANTIINCRUSTANTES / Leonardo Ramthun da Maia ; orientador, Wagner Maurício Pachekoski, coorientador, Jean Carlos Hoepfner, 2024.

80 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Graduação em Engenharia Naval, Joinville, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Naval. 2. Bioincrustação. 3. Antiincrustante. 4. Nanopartículas de óxido de zinco. 5. Tinta. I. Pachekoski, Wagner Maurício. II. Hoepfner, Jean Carlos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Naval. IV. Título.

Leonardo Ramthun da Maia

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO NO DESENVOLVIMENTO DE
TINTAS COM PROPRIEDADES ANTIINCRUSTANTES**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Naval.

Local Joinville, 01 de julho de 2024.

Coordenação do Curso

Banca examinadora

Prof.(a) Wagner Maurício Pachekoski, Dr.(a)
Orientador(a)

Prof.(a) Diego Alexandre Duarte, Dr.(a)
Instituição UFSC

Prof.(a) Gabriel Benedet Dutra Dr.(a)
Instituição UFSC

Joinville, 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha noiva, Samanta Finsterbuch, expresse minha profunda gratidão pela paciência e por todo o apoio, tanto emocional quanto técnico. Você foi essencial nessa jornada e sem você, este trabalho não teria sido possível.

Aos meus pais, que me apoiaram incondicionalmente durante todo o curso e confiaram em mim mesmo quando eu mesmo não confiei, meu muito obrigado.

Aos amigos que fiz durante o curso, vocês tornaram essa jornada um pouco mais leve.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski, agradeço por me aceitar como orientando, me guiar nessa jornada e sempre se mostrar disponível para dar suporte quando precisei de esclarecimentos.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Jean Carlos Hoepfner, meu sincero obrigado por estar sempre presente para eventuais dúvidas e esclarecimentos.

À empresa WEG Tintas, por fornecer a tinta base como matéria-prima para o experimento, que foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

À empresa Nório Nanotecnologia, por fornecer as nanopartículas de óxido de zinco, meu sincero obrigado pelo suporte e colaboração.

Agradeço também à Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) por disponibilizar o laboratório e os equipamentos necessários para a realização dos testes e caracterizações.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), todos os docentes e funcionários, minha gratidão pela disponibilização dos recursos e laboratórios indispensáveis para a concretização deste trabalho e durante toda graduação.

A todos que de alguma forma participaram dessa jornada, o meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

O presente trabalho visa estudar o efeito antiincrustante de nanopartículas de óxido de zinco em revestimentos de tinta, em um ambiente marinho propenso à bioincrustação. Devido às propriedades antimicrobianas das nanopartículas de óxido de zinco, que atuam alterando os componentes da membrana celular bacteriana, provocando sua ruptura e levando à morte do microrganismo, este trabalho visa impedir a formação de biofilmes e, conseqüentemente, a bioincrustação. Não somente, a baixa toxicidade dessas nanopartículas as torna promissoras para aplicações na indústria naval. Os resultados das análises de caracterização das nanopartículas e das tintas aditivadas demonstraram propriedades antimicrobianas e estabilidade térmica, não alteraram significativamente as propriedades da tinta base, indicando potencial para aplicação efetiva. Porém, os resultados na faixa Gr4 nos testes de aderência indicaram que nenhuma formulação atingiu resultados satisfatórios para aplicação comercial, sugerindo a necessidade de ajustes adicionais no processo aplicação das tintas. Quanto à prevenção da bioincrustação, os ensaios de campo não apresentaram sinais significativos de incrustação durante o período de estudo, indicando um possível efeito retardador das nanopartículas. No entanto, a falta de incrustação pode ter sido influenciada pelas condições ambientais específicas do local de teste. Portanto, este estudo ressalta a importância de estudos mais prolongados para validar a eficácia da tinta aditivada.

Palavras-chave: bioincrustação; nanopartículas; óxido de zinco; tinta; antiincrustante.

ABSTRACT

The present study aims to investigate the antifouling effect of zinc oxide nanoparticles in paint coatings in a marine environment prone to biofouling. Due to the antimicrobial properties of zinc oxide nanoparticles, which act by altering the components of the bacterial cell membrane, causing its rupture and leading to the microorganism's death, this work aims to prevent biofilm formation and, consequently, biofouling. Additionally, the low toxicity of these nanoparticles makes them attractive for applications in the naval industry. The results from the characterization analyses of the nanoparticles and the additive paints demonstrated antimicrobial properties and thermal stability, without significantly altering the base paint properties, indicating potential for effective application. However, the results in the Gr4 range in the adhesion tests indicated that no formulation achieved satisfactory results for commercial application, suggesting the need for additional adjustments in the paint application process. Regarding the prevention of biofouling, the field tests showed no significant signs of fouling during the study period, indicating a possible retarding effect of the nanoparticles. However, the lack of fouling may have been influenced by the specific environmental conditions of the test site. Therefore, this study highlights the importance of more prolonged studies to validate the effectiveness of the additive paint.

Keywords: biofouling; nanoparticles; zinc oxide; paint; antifouling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Etapas principais do processo de bioincrustação marinha.....	13
Figura 2- Sensores óticos submersos em água salgada por 6 meses	15
Figura 3- Ilustração esquemática de sistemas de biofilme com e sem controle eletroquímico de biofilme	18
Figura 4– Ilustração das principais estratégias e ativos antiincrustantes	21
Figura 5 – Aumento da razão entre área de superfície e volume de um cubo	24
Figura 6– Esquema de produção de nanoestruturas através dos processos “top-down” e “bottom-up”	25
Figura 7– Morfologia das nanoestruturas de ZnO	26
Figura 8 - Teste de atividade antibacteriana das NpZnO em <i>E. coli</i>	27
Figura 9 – Fluxograma ilustrando as etapas do desenvolvimento do trabalho, desde a caracterização das NpZnO até o teste em campo	29
Figura 10– Representação gráfica do processo de obtenção das formulações de tinta antiincrustante	32
Figura 11– Compressor e pistola utilizados na pintura das placas.....	35
Figura 12 – Placas recobertas com a tinta com 0,2%p, 0,5%p, 1,0%p de nanopartículas e a tinta base (‘a’, ‘b’, ‘c’ e ‘d’, respectivamente).....	35
Figura 13– Desenho técnico do dispositivo de corte utilizado no método B.....	36
Figura 14 – Equipamentos utilizados no teste de aderência	37
Figura 15 – Tabela utilizada para classificar o destacamento da área quadriculada	38
Figura 16 - Ângulo de contato entre a gota e a superfície sólida	39
Figura 17 - Classificação da superfície quanto ao grau de molhabilidade a partir do ângulo de contato.....	39
Figura 18 – Aparato montado para realização do teste.....	41
Figura 19 – Localização da Marina Cubatão	42
Figura 20 – Local de fixação no trapiche.....	42
Figura 21 – Aparato fixado no local de estudo	43
Figura 22 – Linha temporal do acompanhamento do estudo da bioincrustação	44
Figura 23 – Espectros de absorvância das nanopartículas de ZnO	45
Figura 24 – Micrografias de MET das nanopartículas de ZnO	46
Figura 25 – Fotos das análises microbiológicas das nanopartículas de ZnO em <i>E. coli</i> comparando o controle nas condições sem diluição (A); 10^{-1} (B); 10^{-2} (C); 10^{-3} (D) com o teste na presença de nanopartículas de ZnO (E, F, G e H).....	47
Figura 26 – Espectros de infravermelho obtidos com a amostra de tinta base	48
Figura 27 - Termogramas de TG e DTG para a tinta base e aditivadas com diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO.....	50
Figura 28 - Termogramas de TG e DTG para as nanopartículas de ZnO em etilenoglicol.....	51
Figura 29- Termogramas de DSC para a tinta base e com diferentes percentuais de nanopartículas de ZnO incorporadas	53
Figura 30 – Relação entre o ângulo de contato médio e a concentração de nanopartículas de ZnO nas tintas.....	54
Figura 31 – Microscopias obtidas durante o teste de aderência a da tinta base (A), com 0,2%p (B), 0,5%p (C) e 1,0%p (D) de NpZnO	56
Figura 32 – Parte da tabela A.3 da NBR 11003	56
Figura 33 – Documentações fotográficas do ensaio da evolução da bioincrustação	58
Figura 34 – Relatório de Ensaio IMA.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados das amostras utilizadas para o estudo de incrustação.....	40
Tabela 2 – Definição dos picos segundo literatura.....	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.3 BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA	13
2.3.1 Impactos na Indústria Naval	14
2.3.2 Mecanismos de proteção antiincrustante	16
2.3.2.1 Ultrassom	16
2.3.2.2 Biomimética.....	17
2.3.2.3 Controle eletroquímico	18
2.3.2.4 Tintas antiincrustantes.....	19
2.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	23
2.4.1 Propriedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	29
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	30
3.1.2 Análise de Ultravioleta-visível – Uv-vis	30
3.1.3 Análise microbiológica das nanopartículas de óxido de zinco	30
3.2 TINTA BASE.....	31
3.2.1 Formulação das Tintas	31
3.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	33
3.2.3 Análise Termogravimétrica - TGA	33
3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	34
3.3 CONFECÇÃO DAS PLACAS.....	34
3.3.1 Teste de aderência	35
3.3.2 Ângulo de contato	38
3.3.3 Ensaio da avaliação da bioincrustação	40
3.3.3.1 Aparato para realizar o estudo de bioincrustação	40
3.3.3.2 Local de execução do estudo.....	41
4 RESULTADOS	45
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS.....	45
4.1.1 UV-vis	45
4.1.2 MET	46
4.1.3 Análise microbiológica das nanopartículas de ZnO	47
4.2 CARACTERIZAÇÕES DA TINTA	47
4.2.1 FTIR	48
4.2.2 TGA	50
4.2.3 DSC	52
4.2.4 Ângulo de contato	53
4.2.5 Teste de Aderência	55
4.3 ENSAIO DA EVOLUÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO	57
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65
APENDICE A – DOCUMENTAÇÕES FOTOGRÁFICAS DO ENSAIO DA EVOLUÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO	74

1 INTRODUÇÃO

A bioincrustação marinha (*biofouling*) é um processo natural no qual organismos aquáticos (como algas, crustáceos e moluscos) se fixam às superfícies submersas, sendo mais evidente em embarcações e plataformas petrolíferas. Embora seja algo costumeiro do ambiente marinho, a bioincrustação pode ter impactos significativos nas operações navais e *offshore*, como no aumento do arrasto, maior consumo de combustível e necessidade de manutenções mais frequentes. Não somente, pode também levar à introdução de espécies invasoras em ecossistemas locais, causando desequilíbrios ecológicos. No âmbito econômico, a bioincrustação gera despesas de até trinta bilhões de dólares por ano, sendo um dos fenômenos que mais afeta a indústria naval atualmente (NEWS HOUND, 2020).

A indústria naval para proteger as embarcações contra a bioincrustação, tradicionalmente, utiliza revestimentos antiincrustantes com substâncias químicas tóxicas para os organismos marinhos, os biocidas. Contudo, muitos desses revestimentos foram banidos em várias partes do mundo por conta dos impactos ambientais associados a eles. Por exemplo, o composto organoestânico tributilestanho (TBT), amplamente utilizado em tintas antiincrustantes, foi proibido devido aos danos que causava à vida marinha e à contaminação dos ecossistemas (CHAMP, 2003; SONAK *et al.*, 2009).

Logo, em busca de alternativas mais sustentáveis, tem-se explorado materiais que combatam a bioincrustação, mas que sejam mais compatíveis com o meio ambiente. Como o óxido de zinco, por exemplo, que é um material amplamente conhecido por suas propriedades antimicrobianas e baixa toxicidade. Além disso, revestimentos com óxidos metálicos oferecem durabilidade e resistência à corrosão, prolongando a vida útil das superfícies submersas. Partículas de óxido de zinco oferecem eficácia comprovada contra uma variedade de organismos marinhos, incluindo bactérias e algas (BASHA *et al.*, 2016; RAJA *et al.*, 2018).

Uma das principais razões do interesse em utilizar nanotecnologia são as propriedades e o comportamento únicos da matéria em nanoescala. Quando as partículas são sintetizadas em nanoescala, suas propriedades mudam. Podendo ser superiores em suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas em relação

aos seus micro ou macro materiais. Não somente, as nanopartículas apresentam uma relação área superficial por peso muito superior quando comparadas às partículas micro/macro. Por si só, esta propriedade permite que uma quantidade reduzida de material seja utilizada na aplicação, poupando recursos, energia e reduzindo custos. (COLORADO *et al.*, 2024; SHATKIN, 2017). Na área naval, a nanotecnologia permite a confecção de superfícies com propriedades específicas para repelir organismos marinhos ou impedir sua fixação. Os revestimentos nanoestruturados podem atuar de três maneiras principais: resistindo ou repelindo à incrustação, liberando substâncias que inibem incrustações ou ainda, degradando-as.

No entanto, apesar dos avanços na pesquisa e desenvolvimento de nanomateriais para combater a bioincrustação, ainda existem obstáculos a serem superados. Um dos principais é a necessidade de testar esses materiais em condições reais de campo para garantir sua eficácia e segurança a longo prazo. Muitas descobertas científicas que funcionam apresentam um bom desempenho em condições laboratoriais podem enfrentar falhas em estudos práticos quando aplicadas em ambientes reais. Não somente, avaliar o impacto ambiental dessas tecnologias é fundamental para garantir que a busca por soluções sustentáveis não desencadeie outros problemas ecológicos, como foi visto no passado. Combater a bioincrustação é uma prioridade não apenas para a indústria naval em si, mas também para a proteção dos ecossistemas marinhos e da biodiversidade global.

Considerando a importância do tema na indústria naval, o presente trabalho busca estudar a obtenção de revestimentos com propriedades antiincrustantes com nanopartículas de óxido de zinco e a avaliar sua eficácia em condições de campo, especificamente em um ambiente marinho propenso à bioincrustação em suas estruturas.

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito antiincrustante de nanopartículas de óxido de zinco em revestimentos de tinta em um ambiente marinho propenso à bioincrustação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as nanopartículas de óxido de zinco em termos de morfologia e efeito antimicrobiano;
- Avaliar o efeito da concentração de NpZnO em tintas, assim como características térmicas, molhabilidade e adesividade de filme;
- Realizar ensaio de campo das NpZnO nas bioincrustação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

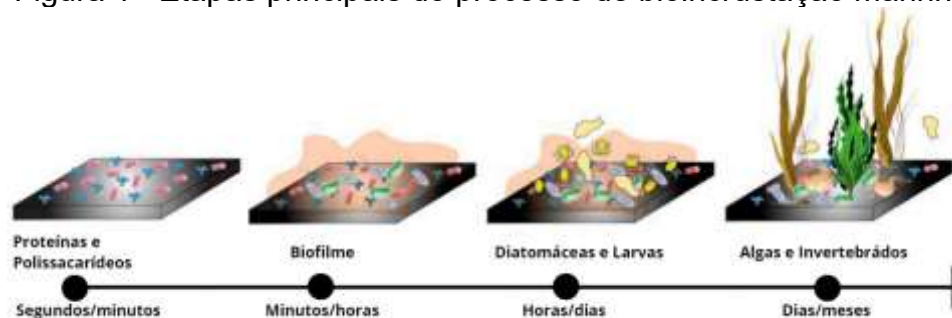
Neste capítulo, são apresentados os conceitos essenciais para o entendimento e desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente, é apresentada uma revisão e definição da bioincrustação marinha, seus efeitos na indústria naval os mecanismos de proteção com ênfase em nanopartículas de zinco.

2.3 BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

O oceano corresponde a aproximadamente 70% da superfície do planeta terra, sendo o meio de transporte de cargas mais utilizado no mundo, destacando a sua importância econômica em diversos setores industriais. Por outro lado, este meio de transporte é fortemente afetado pela bioincrustação, uma vez que, esta reduz significativamente o desempenho das embarcações (FARKAS *et al.*, 2021). A bioincrustação, ou *biofouling*, se trata da matéria viva que adere a superfícies imersas, que compreende desde organismos formados por uma única célula, como fungos, bactérias e algas, até os organismos mais desenvolvidos, como cracas e mexilhões (MELO e BOTT, 1997).

No ambiente marinho, dentre as espécies que podem participar do processo de bioincrustação, existem dois grupos principais classificados de acordo com seu tamanho, os macroorganismos (barnáculos, moluscos e algas) e micro-organismos (bactérias, fungos e protozoários). Estes organismos incrustantes passam por quatro etapas principais: adsorção, consolidação, microincrustação e macroincrustação (ABIOYE *et al.*, 2019). Na Figura 1 está exposta uma representação gráfica das etapas do processo de bioincrustação.

Figura 1– Etapas principais do processo de bioincrustação marinha



Fonte: Adaptado de Li e Ning (2019).

O processo se inicia com a formação de uma película na superfície submersa envolvendo a aglomeração de moléculas orgânicas, como proteínas polissacarídeos e moléculas inorgânicas. Na sequência, é dado o início a segunda etapa, que consiste na formação de um biofilme (ABIOYE *et al.*, 2019).

O processo de desenvolvimento do biofilme ocorre por meio de quatro estágios, sendo o primeiro estágio o transporte de bactérias para a superfície. No segundo estágio ocorre a adesão reversível das bactérias, por conta de fatores físico-químicos como hidrofiliicidade/hidrofobicidade, porosidade e rugosidade da superfície (FLEMMING *et al.*, 2020). Já o terceiro estágio consiste na adesão irreversível, no qual as bactérias interagem com a película já formada e, em questão de minutos, acontece a fixação permanente das células facilitada por compostos adesivos presentes no ambiente, tais como substâncias poliméricas extracelulares (EPS). No último estágio, o crescimento dessas células alcança o ponto de maturação, que ocorre devido a presença de nutrientes no biofilme e proporciona a fixação e o crescimento de algas e invertebrados (ANTUNES *et al.*, 2019).

Continuando o processo de bioincrustação, a terceira etapa, conhecida como microincrustação, envolve o assentamento de organismos maiores como cracas, esporos, larvas e diatomáceas. A quarta, e última etapa, se refere a colonização e desenvolvimento de espécies marinhas maiores de invertebrados como algas, mexilhões, poliquetas e cracas (AGOSTINI *et al.*, 2020). Apesar de ser um processo que ocorra naturalmente, associadas a estruturas produzidas pelo homem a bioincrustação causa diversos impactos econômicos, principalmente quando envolve à indústria naval (PRADHAN *et al.*, 2018).

2.3.1 Impactos na Indústria Naval

A bioincrustação é um dos fenômenos que mais afetam a indústria naval atualmente e, de acordo com News Hound (2020), gera despesas de até trinta bilhões de dólares por ano.

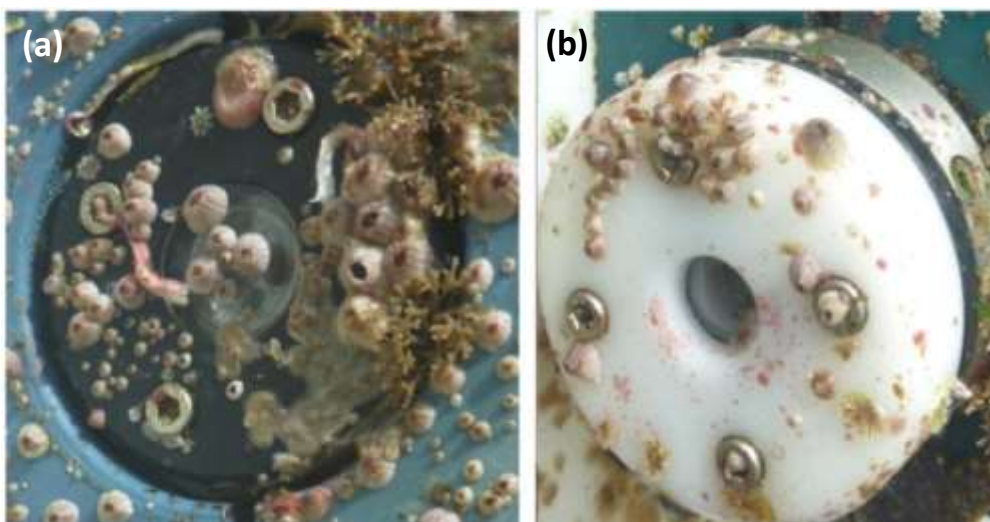
De acordo com Yebra *et al.* (2004), entre os problemas gerados pela bioincrustação estão o aumento da resistência ao avanço em decorrência do aumento da rugosidade na superfície do casco, o que resulta na redução da velocidade e da manobrabilidade da embarcação. Para compensar o aumento

da resistência, é necessário um aumento no consumo de combustível resultando num aumento de emissões de compostos nocivos para o meio ambiente. Além disso, é comum a necessidade de máquinas mais pesadas e menos eficientes em termos energéticos para suprir a potência exigida.

Estudos realizados por Turan *et al.* (2016), envolvendo a impressão 3D e testes hidrodinâmicos de cascos de navios incrustados, demonstraram que os cascos com 20% da superfície coberta por cracas apresentaram uma diferença da potência efetiva de 59,7% a 20 nós. A bioincrustação gera também aumento nas despesas relacionadas com operações em dique seco, devido a maior necessidade de limpeza, ou até de reparos e substituições de revestimentos (BRESSY e LEJARS, 2014).

Instrumentos autônomos de sensoriamento ambiental instalados em ambientes aquáticos também sofrem danos advindos da bioincrustação. Estes que, em sua maioria, tem seu material selecionado com foco em durabilidade, resistência a corrosão e custos, não levam em conta os erros de medição ou até a completa inibição de operação que a incrustação pode ocasionar (REGAN *et al.*, 2017). Na Figura 2 estão expostas imagens do estudo realizado por Laurent *et al.* (2017), no qual dois sensores óticos que foram submersos em água salgada por um período de 7 meses, um sem nenhuma proteção contra bioincrustação (a) e outro com a proteção experimental do estudo (b).

Figura 2- Sensores óticos submersos em água salgada por 6 meses



Fonte: Laurent *et al.* (2017).

Assim como o setor econômico, o meio ambiente também é afetado diretamente pela BI. Segundo Ygit *et al.* (2019), ela contribui para a introdução de espécies invasoras ao transportá-las na superfície do casco e liberá-las no ambiente marinho no momento de limpeza do casco. Tais espécies introduzidas podem competir com as nativas, predando-as e podendo levá-las à extinção, causando um desequilíbrio na cadeia alimentar e reduzindo drasticamente a biodiversidade do ecossistema. Em uma ótica social, esse impacto possibilita uma redução das populações de espécies de interesse comercial, afetando as comunidades que dependem financeiramente desses organismos.

Dessa forma, iniciativas voltadas para a prevenção da bioincrustação são essenciais não apenas para a preservação do meio ambiente, mas também para a sustentabilidade econômica das comunidades locais.

2.3.2 Mecanismos de proteção antiincrustante

Diante dos problemas causados pelo processo de bioincrustação, algumas técnicas foram desenvolvidas para sua interrupção. Dentre essas técnicas, pode-se destacar o ultrassom, a biomimética, controle eletroquímico e, com mais destaque, os revestimentos antiincrustantes.

2.3.2.1 Ultrassom

O ultrassom vem sendo estudado e empregado como método antiincrustante em embarcações, tanques de água de lastro e em canos. A maior parte dos estudos testando o seu potencial antiincrustante apontaram a eficiência das ondas em impedir a formação do biofilme ou do assentamento de organismos macroincrustantes (LEGG *et al.*, 2015). Segundo Laliberte e Haber (2014), a aplicação do ultrassom com regulação de frequência, duração e intensidade para remover bioincrustações ocorre pela vibração das ondas sonoras que agem diretamente nas vesículas de gás das células dos micro-organismos, expandindo-as e contraindo-as, danificando internamente.

No estudo realizado por Mott *et al.* (1998), por exemplo, os autores aplicaram pulsos de ultrassom com frequências de 20, 150 e 300 kHz de curta duração (30s) em tubos de vidro, resultando em uma remoção de mais de 80%

do biofilme para a menor frequência e uma remoção inferior para frequências maiores, porém, continuando eficientes.

Em pesquisas mais recentes, Park e Lee (2018), elaboraram testes em um navio no qual seis transdutores foram alocados a boreste e após um período de quatro meses, foram comparados com a face a bombordo, que foi mantida sem aplicações de ultrassom. Segundo os autores, onde houve a aplicação de ultrassom, nos pontos onde a pressão acústica seria maior, na inserção dos transdutores, a bioincrustação foi mínima, apresentando somente um biofilme na etapa inicial. Em contrapartida, como o período de observação foi curto, os autores alertam a necessidade de mais estudos em campo para conclusões mais precisas.

2.3.2.2 *Biomimética*

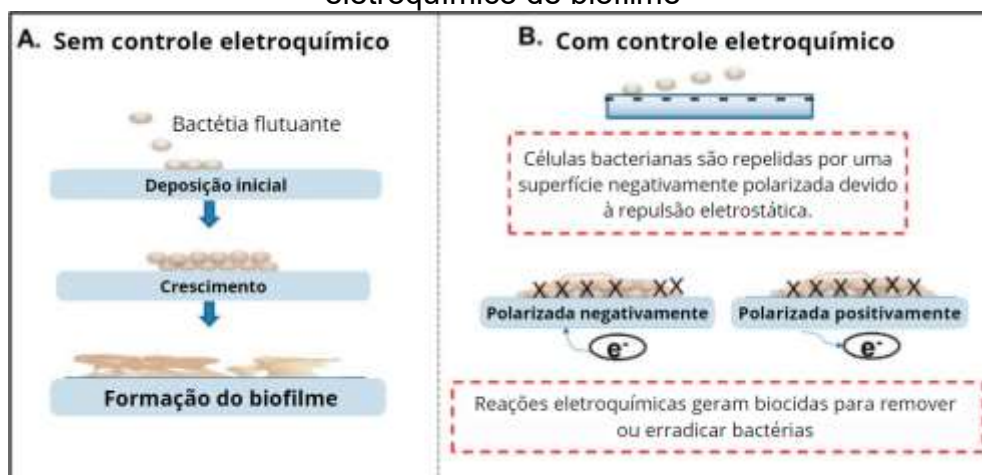
Com base no desenvolvimento de compostos naturais derivados de organismos marinhos e na criação de superfícies com topografias inspiradas em organismos resistentes a incrustações, a biomimética é uma alternativa não tóxica contra a bioincrustação (DAFFORN *et al.*, 2011). Além disso, com os avanços recentes no campo da nanotecnologia, seria possível reproduzir estas microtopografias em materiais sintéticos produzidos em larga escala para o revestimento, por exemplo, dos cascos de embarcações (DA GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

Um estudo feito com pele de tubarão, usada como base para a criação de uma superfície efetiva no impedimento de assentamento de esporos de alga, exemplifica como a biomimética pode ser aplicada para evitar o assentamento de organismos incrustantes (BIXLER e BHUSHAN, 2012). Essa nova abordagem, quando combinada com outros métodos, tem potencial para expandir a proteção contra uma gama mais ampla de organismos, apesar dos desafios relacionados ao custo e à aplicação em larga escala em embarcações (NIR e RECHES, 2016; LEJARS, 2012).

2.3.2.3 Controle eletroquímico

Existem estudos que aplicam pulsos elétricos em superfícies de metal como método para impedir a absorção de compostos orgânicos solúveis presentes na água e, conseqüentemente, a formação do biofilme. A técnica altera as propriedades eletroquímicas da superfície metálica, retardando ou removendo as células que se fixaram. Os pulsos elétricos agem em diferentes níveis: gerando oxidantes na superfície, promovendo migração de íons e gerando oxigênio por eletrólise da água, além de criar forças de repulsão. Ainda que o método venha sendo estudado há décadas, ainda precisa de aprimoramentos para a sua utilização (SULTANA *et al.*, 2015). Na Figura 3 tem-se uma representação gráfica do processo descrito.

Figura 3- Ilustração esquemática de sistemas de biofilme com e sem controle eletroquímico de biofilme



Fonte: Adaptado de Sultana *et al.* (2015).

Na parte “A” da figura, a adesão bacteriana leva à formação de biofilme em uma superfície metálica sem o controle eletroquímico. Já na parte “B”, há o retardo na adesão bacteriana quando a superfície está polarizada negativamente ou quando possui uma carga superficial líquida negativa. As células bacterianas com carga negativa são então repelidas pela superfície. As reações eletroquímicas que acontecem podem gerar biocidas como H_2O_2 , OH^- , $NaOCl$ e $HOCl$.

No estudo realizado por Istanbulu *et al.* (2012), foi avaliado o crescimento de biofilmes idênticos de *P. aeruginosa*, em superfícies não polarizadas e

polarizadas. Os autores constataram que nas superfícies polarizadas negativamente a -600 mVAg/AgCl, o crescimento foi insignificante, já para as superfícies não polarizadas, houve um crescimento significativo de biofilme. Não somente, a geração de H_2O_2 com um fluxo contínuo de oxigênio dissolvido para a superfície polarizada foi identificada como um mecanismo para controlar o crescimento do biofilme.

2.3.2.4 *Tintas antiincrustantes*

O uso de sistemas antiincrustantes na luta contra a bioincrustação marinha é uma prática milenar, tendo início quando os cascos de madeira eram revestidos com chumbo e recobertos com misturas de arsênio, enxofre e óleo de baleia. O emprego de características antiincrustantes às tintas se tornou cada vez mais comum por volta do século XVIII, à medida que a madeira utilizada nos cascos das embarcações foi substituída por materiais metálicos (YEBRA *et al.*, 2004). A navegação comercial e o uso de embarcações de lazer se tornaram cada vez mais populares, resultando em quantidades cada vez maiores de biocidas, provenientes das tintas antiincrustantes, em ambientes aquáticos (YEBRA *et al.*, 2004).

Desde a década de 50, os compostos organoestânicos (COEs), como o tributilestanho (TBT) e o trifenilestanho (TPT), foram largamente adotados em tintas anti-incrustantes devido à sua eficácia, que superava em cerca de cinco vezes a das tintas à base de óxido de cobre, além de não corroerem o alumínio e o aço, se tornando assim, fundamentais para a indústria náutica. Sua solubilidade em lipídios permitia que permeasse facilmente em membranas biológicas, tornando-o um pesticida muito eficaz (KUGLER, 2014; DA GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009). Devido a utilização do TBT, o período entre docagens das embarcações aumentou para cerca de 7 anos, diminuindo significativamente os custos de manutenção (ALMEIDA *et al.*, 2007). Ele se tornou o primeiro composto tóxico de amplo-espectro a ser utilizado em larga escala, alcançando 70-80% das frotas (CHAMP, 2003). Contudo, estudos subsequentes revelaram que, apesar de eficazes, os compostos como o TBT apresentavam elevada toxicidade com efeitos prejudiciais variados no ambiente marinho, incluindo desde a deformação de conchas em moluscos, até a

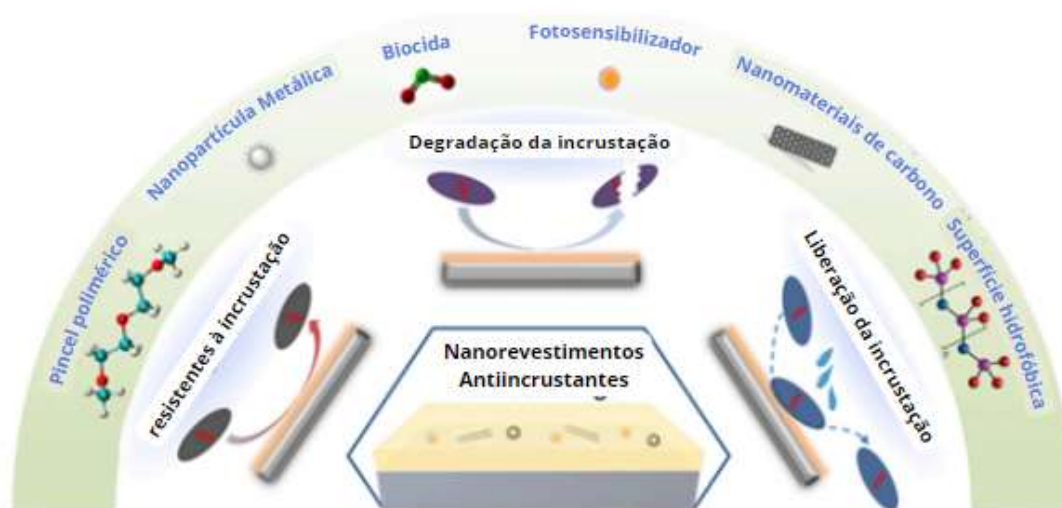
bioacumulação em mamíferos marinhos e problemas imunológicos em peixes (DAFFORN *et al.*, 2011; YEBRA *et al.*, 2004). Essas constatações motivaram a proibição do TBT pela “*International Convention on the Control of Harmful Anti-Fouling Systems in Ships*” (AFS Convention) da Organização Marítima Internacional, firmada em 2001 (CHAMP, 2003). Não somente, foi determinado como prazo final em setembro de 2008 a remoção desses revestimentos das estruturas em operação, assim como o impedimento da circulação de embarcações ainda revestidas com estas tintas à base de COEs (SONAK, *et al.*, 2009). Como resultado, houve um estímulo significativo nas pesquisas por métodos alternativos de combate à incrustação marinha, culminando no desenvolvimento e comercialização de novas estratégias químicas e físicas que associem propriedades antiincrustantes à compatibilidade ambiental (GUIMARÃES, 2019).

Para superar esse dilema, os pesquisadores voltaram a sua atenção para antiincrustantes sem o uso de biocidas, por exemplo, incorporando nanopartículas de óxidos metálicos, em aglutinantes e tintas (YONG *et al.*, 2015; JHAVERI e MURTHY, 2016). Em vista disso, a nanotecnologia engloba a manipulação de materiais em nanoescala, com o intuito de otimizar e conceder novas propriedades aos materiais (HORNYAK, 2008). Em escala nanométrica, os materiais apresentam propriedades únicas que podem variar de acordo com o tamanho, e podem ser exploradas para diversas aplicações, como na área de alimentos (KUMAR *et al.*, 2019), eletrônica (LAH *et al.*, 2018), sensores (ZHU *et al.*, 2014), medicina (USKOKOVIĆ e BERTASSONI, 2010) e tratamento de água (BARUAH *et al.*, 2012).

No campo dos revestimentos antiincrustantes, existem três estratégias que aplicam nanotecnologia atualmente, a “*fouling-resistant*” (resistentes à incrustação), que produz uma superfície altamente hidratada fornecendo uma barreira física e de energia livre para prevenir a adesão de substâncias incrustantes como algas, bactérias ou proteínas (THÉRIEN-AUBIN *et al.*, 2011); a “*fouling release*” (libertação da incrustação), que permitem uma adesão fraca da substância incrustante, que pode ser removida posteriormente por força externa, como a lavagem com água (DAMODARAN e MURTHY, 2016); e a “*fouling-degrading*” (degradação da incrustação), que incorpora grupos antimicrobianos na matriz do revestimento para degradar as bactérias ou

microorganismos depositados através de oxidação ou outras funcionalidades bactericidas (SAKALA e RECHES, 2018). Essas estratégias estão demonstradas na Figura 4. O uso de nanopartículas para inibir a formação de biofilme em superfícies de aço inoxidável foi estudada, e trouxe resultados como a eliminação de até 18 tipos de bactérias (KRISHNAN *et al.*, 2015; GHASEMIAN *et al.*, 2015; ABI NASSIF *et al.*, 2020) e cinco tipos de algas (CAO *et al.*, 2019; GHASEMIAN *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2018). As principais dificuldades nesta tecnologia são a distribuição homogênea das nanopartículas na superfície do substrato e a liberação controlada de íons ativos. Uma vantagem do uso de nanopartículas é a grande área de superfície disponível para interação com os microrganismos, tornando-se mais citotóxica para eles (RAFFI *et al.*, 2010; COUSINS *et al.*, 2007). Isso é possível porque a partícula é muito menor do que os principais compostos que formam a estrutura celular dos microrganismos, facilitando a interação. No âmbito de revestimentos incorporados com nanomateriais, são observadas características de super-hidrofobicidade, repelência à água, alta durabilidade, resistência microbiana, antiaderência, propriedades anticorrosivas e elastoméricas (CALLOW e CALLOW, 2011; YEBRA *et al.*, 2006), que representam abordagens inovadoras para o desenvolvimento sustentável do setor naval.

Figura 4– Ilustração das principais estratégias e ativos antiincrustantes



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2021).

Vários revestimentos antiincrustantes nanocompósitos baseados em nanoestruturas são relatados na literatura. Como o estudo realizado por M.El Saeed *et al.* (2016), no qual os autores investigaram a atividade antibacteriana e antifúngica de revestimentos nanocompósitos de óxido cuproso (Cu_2O) incorporados em uma matriz epóxi nos microorganismos *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Escherichia coli* (*E. coli*), *Bacillus sp.* e *Klebsiella pneumoniae* (*K. pneumoniae*). Os resultados mostraram uma desaceleração no crescimento de organismos na superfície do revestimento, indicando atividade antimicrobiana. Não somente, a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas dos filmes do revestimento foram melhoradas significativamente com a incorporação de nanopartículas de Cu_2O , e a adição dessas nanopartículas também melhorou a resistência mecânica, como resistência a arranhões e abrasão. Segundo os autores, o estudo demonstrou que os revestimentos de nanocompósitos de Cu_2O incorporados em epóxi têm potencial como alternativas eficazes aos compostos antiincrustante proibidos, como os COEs.

No entanto, a decomposição destes revestimentos pode liberar cobre no ambiente sob formas iônicas solúveis ou sob a forma de nanopartículas, sendo que ambas as formas podem ser tóxicas para os organismos aquáticos (PERREAULT *et al.*, 2012), incluindo os peixes (SAISON *et al.*, 2010). Como pode ser visto no estudo realizado por Rossetto (2012), que teve como objetivo avaliar e comparar a toxicidade aquática do óxido de cobre (CuO) na forma de nanopartícula e micropartícula, utilizando testes de toxicidade com o microcrustáceo de água doce *Daphnia magna* e a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri*. No estudo foram realizados testes de toxicidade aguda e crônica, avaliando parâmetros como reprodução, crescimento e longevidade durante 21 dias. Segundo a autora, para ambas as escalas de partículas de CuO (óxido de cobre), foram observados efeitos estatisticamente significativos para os parâmetros reprodução e crescimento, assim como, deformações na morfologia do microcrustáceo. Os resultados mostraram que as nanopartículas apresentaram toxicidade significativamente maior do que as micropartículas para ambos os organismos testados, destacando a importância da consideração dos diferentes tamanhos de partículas na avaliação dos riscos ambientais. Em geral, a maioria dos efeitos tóxicos decorrentes de metais é acentuado devido ao pequeno tamanho das nanopartículas, o que permite

diferentes meios de absorção celular. Uma vez dentro da célula, as nanopartículas podem interagir diretamente com os sistemas biológicos, podendo ser encontradas em diferentes organelas, tais como as mitocôndrias (LYNCH *et al.*, 2006; SMART *et al.*, 2006; ROTHEN-RUTISHAUSER *et al.*, 2006).

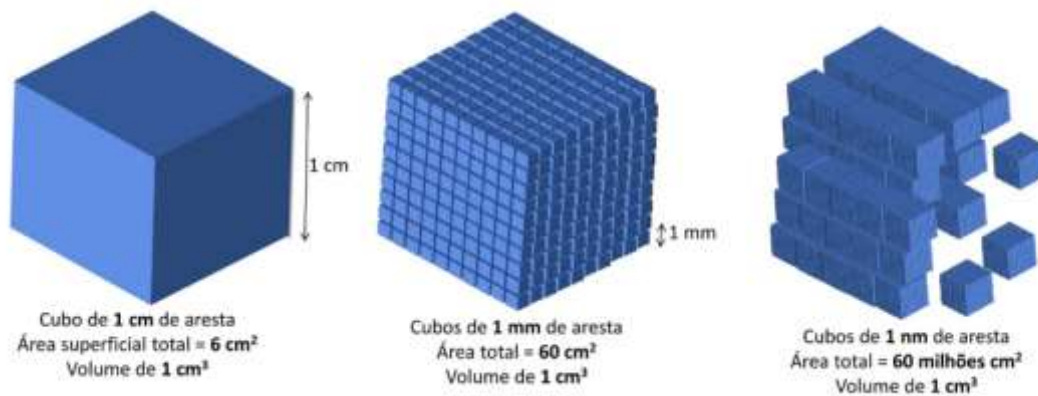
Já as nanopartículas de ZnO (óxido de zinco) têm atraído mais atenção quando comparado aos outros óxidos metálicos devido ao seu baixo custo e baixa toxicidade (WALLENHORST *et al.*, 2018; NASKAR *et al.*, 2018). Conforme as orientações da FDA (Food and Drug Administration, Estados Unidos), o ZnO é considerado seguro para diversas aplicações. As nanopartículas de ZnO são empregadas na indústria de alimentos, desde o processamento até a embalagem de alimentos, e no setor agrícola, devido à sua conformidade com organismos vivos, baixa toxicidade e característica antimicrobiana (GARCIA *et al.*, 2018). Por exemplo, no estudo realizado por Al-Fori *et al.* (2014), nanobastões de ZnO fixados em substratos de vidro mostraram-se eficazes contra a bactéria marinha *Acinetobacter sp.*, a microalga marinha *Tetraselmis sp.* e o briozoário *Bugula neritina*, sob a luz solar artificial. Revestimentos à base de quitosana e ZnO ou TiO₂ (dióxido de titânio) obtiveram resultados positivos contra diversos microrganismos marinhos, incluindo a bactéria formadora de biofilme *Vibrio fischeri*, *Pseudoalteromonas nigrifaciens* e diatomáceas *Navicula sp.* (BANIAMERIAN *et al.*, 2018; AL-NAAMANI *et al.*, 2017). A maioria dos estudos sobre revestimentos antiincrustante de nanocompósitos de nanopartículas ou nanobastões de ZnO foi realizada em condições de laboratório. No entanto, devido à diversidade de espécies de organismos de bioincrustação no campo e à exposição dos revestimentos a vários fatores físicos e biológicos, é crucial testar esses revestimentos em condições reais de campo para validar sua eficácia (KUMAR *et al.*, 2021).

2.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

A principal motivação do estudo da nanotecnologia reside nas propriedades físicas e químicas extraordinárias que materiais já conhecidos podem exibir quando reduzidos à escala nanométrica. Um metal, por exemplo, naturalmente condutor de eletricidade, pode manifestar características isolantes

em tamanho nano (LINDSAY, 2010). Segundo Sanfelice *et al.* (2022), essas alterações nas propriedades ocorrem, em sua maioria, devido ao aumento da razão da área de superfície do material em relação ao seu volume. Na Figura 5 está exposta uma representação gráfica do aumento dessa razão.

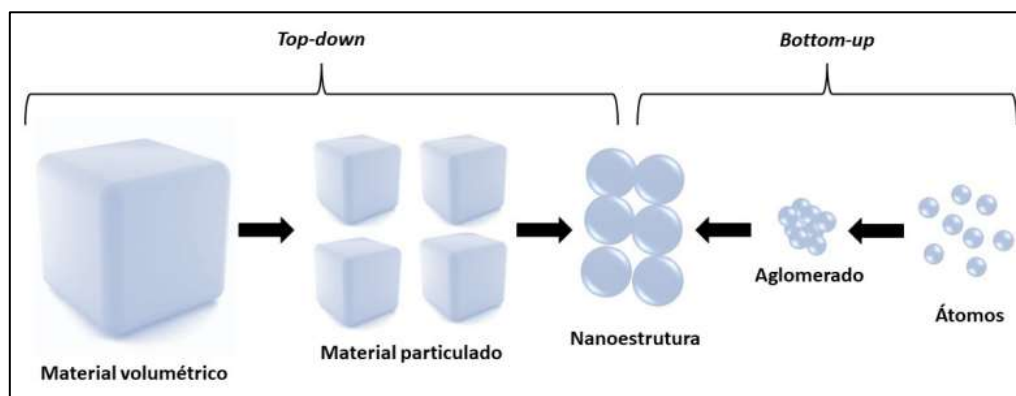
Figura 5 – Aumento da razão entre área de superfície e volume de um cubo



Fonte: Sanfelice *et al.* (2022).

A produção de nanomateriais pode ser realizada a partir de duas abordagens principais, conhecidas como métodos “bottom-up” (de baixo para cima) e “top-down” (de cima para baixo). A “top-down”, consiste em utilizar estruturas com dimensões superiores (macro/micro) e aplicar processos mecânicos (esmagamento/moagem) ou químicos (tratamentos ácidos) para redução do tamanho da partícula. Já a “bottom-up” consiste na confecção de nanoestruturas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou ainda através de aglomerados de átomos ou moléculas através de processos químicos e/ou físicos (VOLLATH, 2013). A Figura 6 apresenta uma imagem que demonstra como estes dois processos acontecem.

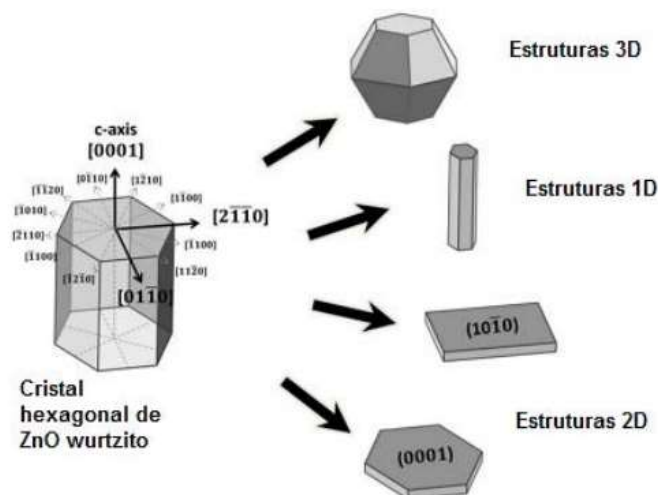
Figura 6– Esquema de produção de nanoestruturas através dos processos “top-down” e “bottom-up”



Fonte: Sanfelice *et al.* (2022).

O ZnO é empregado em produtos de diversas áreas, desde produtos que exijam maior resistência mecânica até em produtos voltados para a área da saúde, como agentes cicatrizantes e antissépticos, na forma de pomada, spray e cremes (MÚÑOZ, 2013). Em escala nanométrica, as partículas de ZnO apresentam uma maior absorção da radiação UV e propriedades antibacterianas ótimas, essas propriedades poder estar mais ou menos presentes de acordo com a morfologia apresentada pela nanoestrutura (PORTO *et al.*, 2018). A morfologia dessas partículas está associada diretamente ao sentido de crescimento das nanoestruturas, podendo elas serem, 1D, 2D ou 3D. As nanoestruturas 1D apresentam uma de suas dimensões em escala nanométrica, englobando as hastes, tubos, fitas e fios (ANASTASESCU *et al.*, 2016). Já as nanoestruturas 2D, em formato de plaquetas, apresentam a sua espessura em escala nanométrica (AJAYAN *et al.*, 2003). Por fim, as nanoestruturas 3D comumente possuem formato esférico ou cúbico e são nomeadas de nanopartículas (PORTO *et al.*, 2018). Na Figura 7 estão apresentadas as morfologias descritas acima.

Figura 7– Morfologia das nanoestruturas de ZnO



Fonte: Adaptado de Leonardi (2017).

A confecção dessas morfologias de ZnO nanoestruturado estão correlacionadas com o método de síntese empregado em sua produção. Dentre os métodos, os processos mais comuns são o da moagem com moinho de bolas (WIRUNCHIT *et al.*, 2021), síntese biológica (MARUTHUPANDY *et al.*, 2017), coprecipitação (PUNEETHA *et al.*, 2020), método sol-gel (MIRKHANI *et al.*, 2019) e precursores poliméricos (PECHINI *et al.*, 1967) e hidrotérmicos (KRAJIAN *et al.*, 2021). Porém, as metodologias que apresentam o maior potencial de aplicação para escalas industriais, são os hidrotermais, com um destaque maior para o método poliol, por proporcionar controle morfológico com utilização de matérias primas de fácil acesso, além de demandarem temperaturas de no máximo 320°C (KRAJIAN *et al.*, 2021).

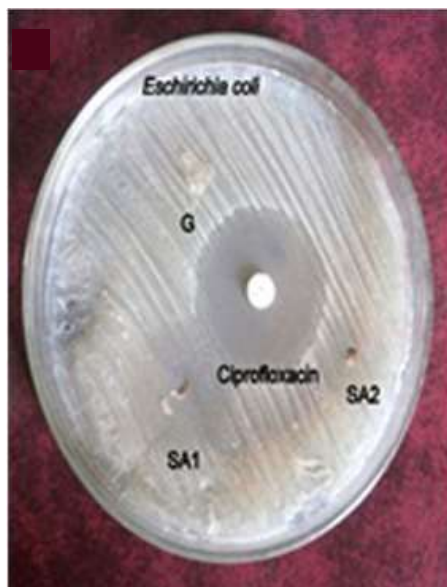
Dentro dos variados materiais nanoestruturados empregados como agentes antimicrobianos, o ZnO vem tendo cada vez mais destaque devido não somente a suas ótimas propriedades fungicidas e bactericidas, mas também por não se tratar de um metal pesado, como é o caso da prata que também é empregada com essa finalidade. Assim como pelo fato de ser um material que apresenta baixíssima toxicidade aos seres humanos, sendo seguro e biocompatível (LIU *et al.*, 2009).

Outro fato que traz destaque as nanopartículas de zinco, levando em consideração a sua aplicação, é a elevada relação entre a área superficial e o volume, que permite que quantidades reduzidas deste material sejam suficientes para conferir ótimas propriedades antibacterianas (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

2.4.1 Propriedades antimicrobianas de nanopartículas de ZnO

Na forma de nanopartículas, o ZnO é excelente no controle de uma grande variedade de microrganismos, pois apresenta a capacidade de alterar os componentes da membrana celular da bactéria, causando sua ruptura, levando à perda do componente intracelular e, por consequência, a morte do microorganismo (BELL, 2014). Basha *et al.* (2016), utilizaram nanoestruturas de ZnO em estudos de atividade antimicrobiana com *E.coli*, uma bactéria gram-negativa. Estes chegaram à conclusão de que a presença das NpZnO (nanopartículas de óxido de zinco) resultou na inibição de proliferação bacteriana de 10 mm de diâmetro para *E. coli*. Raja *et al.* (2018) utilizaram nanopartículas de ZnO com uma variação de diâmetro entre 20 e 50 nm obtidos por síntese verde para avaliar a eficácia do mesmo e, assim como métodos sintéticos convencionais, essas partículas apresentaram eficiência para controle de proliferação bacteriana contra três diferentes cepas, sendo, *S. aureus*, *Salmonella Paratyphi*, e *E. coli*. Sendo que, para as cepas *S. aureus* e *E. coli*, uma maior atividade antibacteriana foi apresentada. Na Figura 8 abaixo, encontra-se as imagens do teste de atividade antimicrobiana com *E. coli* executado no estudo realizado por Basha *et al.* (2016).

Figura 8 - Teste de atividade antibacteriana das NpZnO em *E. coli*



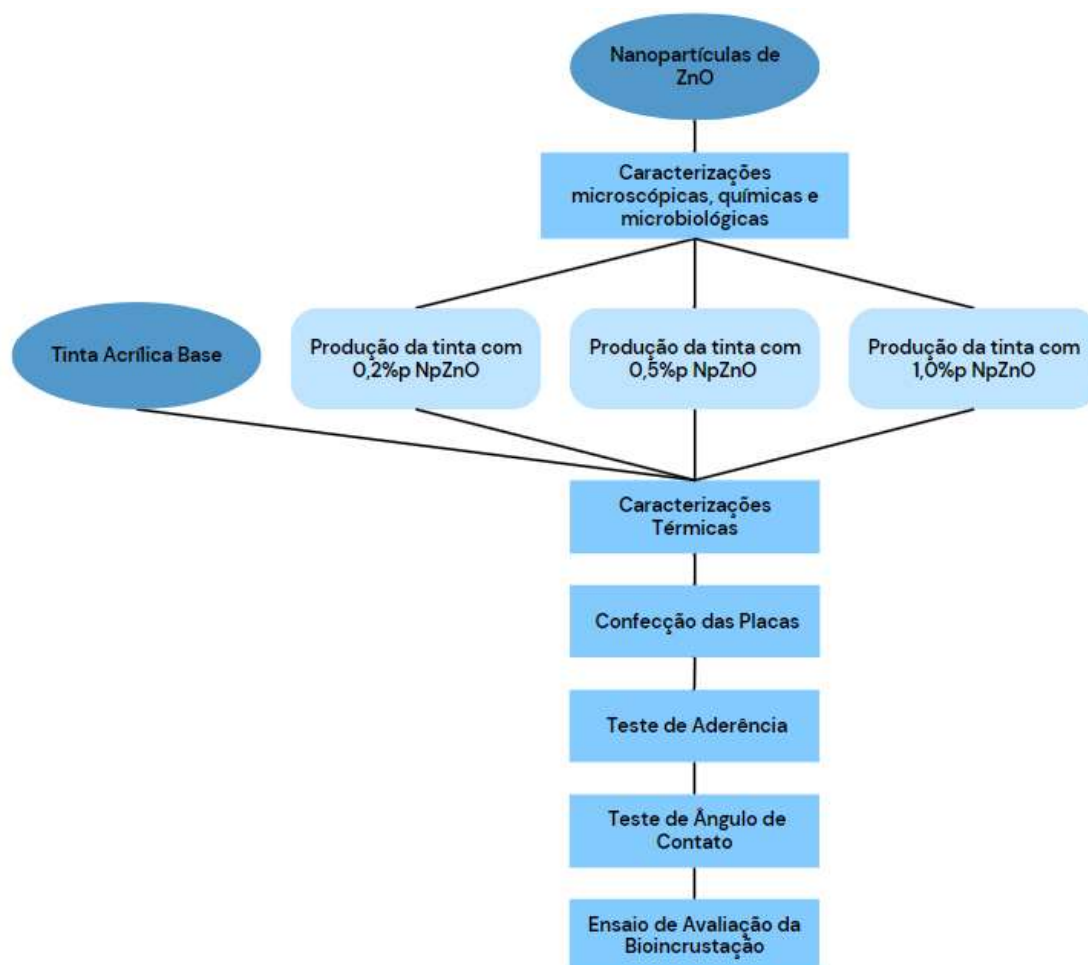
Fonte: Adaptada de Basha *et al.* (2016).

No qual, a imagem 'a' representa o teste realizado com *E. coli* e a imagem 'b', com *S. aureus*. Ao avaliar as imagens, é possível perceber que, em sequência a inibição pelo antibiótico ciprofloxacina, a maior inibição de crescimento dos microorganismos foi causada pelas NpZnO associadas ao alginato (SA1) em comparação com as micropartículas de ZnO (SA2) e o alginato puro (G).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 9 abaixo têm-se um fluxograma que ilustra todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho, fornecendo uma visão geral do processo metodológico adotado.

Figura 9 – Fluxograma ilustrando as etapas do desenvolvimento do trabalho, desde a caracterização das NpZnO até o teste em campo



Fonte: Próprio autor (2024).

3.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As nanopartículas de óxido de zinco utilizadas foram fornecidas pela empresa Nório Nanotecnologia. Segundo a empresa, as amostras foram obtidas pelo chamado “método poli-ol” (PORTO *et al.*, 2018), e estavam suspensas em meio ao etilenoglicol no qual foram sintetizadas, na concentração de 30 g/L. A

amostra passou por análises a fim de caracterizar o material para, em sequência, iniciar o processo de formulação das tintas.

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de analisar a forma geométrica e o tamanho médio das nanopartículas fornecidas. As amostras foram gotejadas em um grid de cobre com malha de 300 Mesh, recoberto por um filme de carbono. As imagens das nanoestruturas foram obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JEM 2100, operado com resolução de 100 kV, localizado nos Laboratórios de Microscopia Eletrônica - CCT/UEDESC. As imagens foram analisadas através do software ImageJ® para a medição dos tamanhos das estruturas formadas, foram medidas 100 nanopartículas para obter os resultados.

3.1.2 Análise de Ultravioleta-visível – Uv-vis

A técnica de Ultravioleta-visível foi empregada para avaliar através do comprimento de onda resultante, se a amostra de nanopartícula era de fato de óxido de zinco. A amostra foi analisada no meio no qual foi fornecido, e o mesmo foi utilizado como baseline para não comprometer a leitura do material. Os ensaios foram realizados no equipamento KASVI modelo K37-UVVIS 190-1100 nm no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento – Nório Nanotecnologia. O software OriginPro 8.5 (versão de teste estudantil – *Learning Edition*) foi utilizado para plotar os resultados e identificar os valores das bandas.

3.1.3 Análise microbiológica das nanopartículas de óxido de zinco

Esta técnica de caracterização será baseada na norma ASTM E2149, com o intuito de avaliar as nanoestruturas produzidas, e verificar sua eficiência quanto a inibição de crescimento bacteriano na presença de tais estruturas.

Os ensaios antimicrobianos foram realizados utilizando um cultivo do microrganismo em caldo nutriente por um período de 24 horas a 35°C. Após 24 horas foi realizada a diluição do micro-organismo *E. Coli* com solução salina 9%

até que a turbidez chegasse em 0,5 da escala McFarland, equivalente a uma concentração de células de $1,5 - 3,0 \times 10^5$ UFC/mL.

Após ajustar a densidade ótica, foram separados 50 mL de solução salina contendo os micro-organismos, essa solução foi vertida em um frasco erlenmeyer com volume de 125 mL, onde foram adicionados 5mL da solução contendo nanopartículas de ZnO (10%).

O recipiente contendo a mistura foi deixado em agitação de 150 rpm com o auxílio de um shaker por um período de 60 min a uma temperatura de 33°C. Os erlenmeyers foram então retirados do shaker e levados para execução da etapa de diluição seriada em tubos de ensaio contendo solução salina 9% (9 mL de solução salina em cada tubo). Uma alíquota de 0,1 mL foi retirada e inoculada em placas de Petri, incubadas por 24 horas a uma temperatura de 33°C. Após a incubação, foram realizadas as contagens de colônias e realizados os cálculos de eficiência antibacteriana.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia – BIOTEC - Universidade UNIVILLE de Joinville/SC.

3.2 TINTA BASE

A tinta base utilizada para produzir as amostras aditivadas com as nanopartículas foi fornecida pela empresa WEG Tintas. Essas amostras consistem na base da tinta antiincrustante W-OCEAN PREMIUM fabricada pela própria empresa, porém sem a adição dos componentes responsáveis pela propriedade antiincrustante.

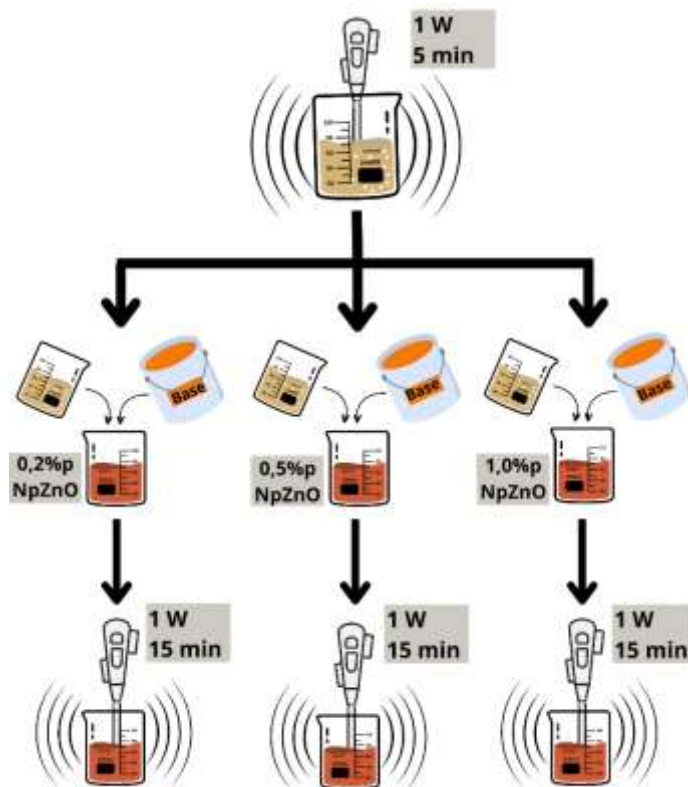
3.2.1 Formulação das Tintas

Foram adotadas neste trabalho as seguintes formulações de tinta base contendo nanopartículas de óxido de zinco: 0% (base), 0,2%, 0,5% e 1% de nanopartículas em peso. Os percentuais foram definidos baseados nos estudos realizados por Mohan *et al.* (2022), que testou e comparou a incorporação de 0,5%p, 1,0%p e 2,0%p de nanopartículas de ZnO com Fe₂O₃ em tintas com resina alquídica e por Tadros *et al.* (2021), que incorporou 0,2%p de

nanopartículas de ZnO à tinta antiincrustante e comparou seu desempenho com o de um biocida natural.

Em um primeiro momento, as amostras de nanopartículas de ZnO em solução de etilenoglicol fornecidas foram colocadas em um sonicador HIELSCHER modelo UP200Ht a uma potência de 1W por 5 min para realizar a dispersão das partículas e dismantelar possíveis aglomerados. Em sequência, utilizando o mesmo equipamento sonicador, as nanopartículas foram incorporadas em 100 ml da base de tinta, nas proporções já especificadas, em uma potência de 1 W por 15 min em temperatura ambiente. Após essa etapa, as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos opacos vedados para proteção da tinta contra a exposição ao oxigênio e aos raios UV, evitando assim uma cura precoce da tinta. Na Figura 10 está uma representação gráfica do processo de obtenção das amostras de tinta antiincrustante.

Figura 10– Representação gráfica do processo de obtenção das formulações de tinta antiincrustante



Fonte: Próprio autor (2024).

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Nório Nanotecnologia situada em Joinville/SC.

A fim de avaliar o efeito das nanopartículas de óxido zinco nas propriedades físicas e químicas da tinta base, foram empregadas algumas técnicas de caracterização descritas a seguir.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar as funções químicas presentes na tinta base fornecida. Essa abordagem permite identificar os grupos funcionais e, conseqüentemente, o polímero empregado na formulação da tinta. A escolha da FTIR se deve à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura molecular dos componentes através da interação da energia radiante do infravermelho com as estruturas da matéria em análise (STUART, 2004).

O equipamento utilizado nesta análise foi um Shimadzu IR-Prestigie-21 e foram coletados espectros na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 62 varreduras. O software Origin 8.0 foi utilizado para plotar os resultados e identificar os valores das bandas. Este equipamento está localizado no Laboratório de Análise Instrumental LAI – CCT/UDESC.

3.2.3 Análise Termogravimétrica - TGA

Para a avaliação da estabilidade térmica dos revestimentos da tinta base e da tinta contendo as nanopartículas de ZnO, foi empregada a técnica de análise termogravimétrica (TGA). Esta técnica está embasada na medida de perda de massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo. Para esta análise foi utilizado o equipamento SDT 2960 da TA Instruments, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio. Este equipamento está instalado no Laboratório de Análises Térmicas – CCT/UDESC.

3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Para avaliação da ocorrência de transições de fases cristalinas em função da temperatura e em função da concentração de nanopartículas de ZnO, foi utilizada a análise térmica de Calorimetria de Exploratória Diferencial (DSC). Esta caracterização possibilita analisar a presença e as transformações de fases cristalinas das tintas, verificando se a presença das nanopartículas atuou como um agente nucleante, por exemplo. A análise foi realizada no equipamento DSC Shimadzu TA 60, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25 a 250°C, sob atmosfera de nitrogênio. Este equipamento está instalado no Laboratório de Análises Térmicas – CCT/UEDESC.

3.3 CONFECÇÃO DAS PLACAS

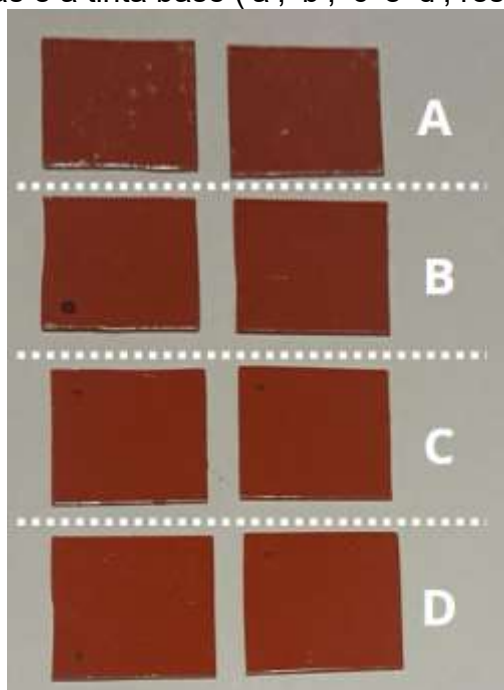
Com o intuito de avaliar o comportamento e desempenho das formulações de tintas estudadas foram confeccionados corpos de prova. Para o substrato desses corpos de prova foi utilizada uma chapa de aço 1020 que foi cortada em pedaços menores com dimensões de 10x10 cm. Essas peças foram previamente higienizadas com a mistura de solventes THINNER®, para remover impurezas que pudessem afetar a aderência da tinta ao substrato. Tanto as amostras de tinta formulada quanto a tinta base fornecida foram aplicadas sobre as placas de aço com o auxílio de um compressor de ar MOTOMIL modelo MAM – 8,5/25 120PSI – 1,5KW – 2HP e uma pistola para pintura pneumática. Foi aplicada apenas uma demão de tinta sobre as placas. Foram confeccionadas peças em triplicatas para cada formulação, de forma que os testes de aderência, ângulo de contato e avaliação de bioincrustação pudessem ser realizados. As Figuras 11 e 12 expõem os equipamentos utilizados para realizar a pintura e alguns dos corpos de prova obtidos ao final do processo, respectivamente.

Figura 11– Compressor e pistola utilizados na pintura das placas



Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 12 – Placas recobertas com a tinta com 0,2%p, 0,5%p, 1,0%p de nanopartículas e a tinta base ('a', 'b', 'c' e 'd', respectivamente)



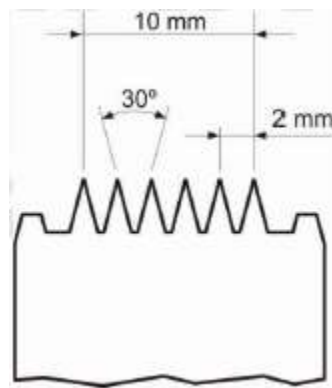
Fonte: Próprio autor (2024).

3.3.1 Teste de aderência

Uma das principais características das tintas é a aderência ao substrato. Quando uma tinta não possui uma aderência adequada, seu desempenho pode ser comprometido, em alguns casos podendo até se destacar prematuramente expondo o substrato ao ambiente (FAZENDA, 2009).

Logo, para avaliar este parâmetro, foi utilizada a norma NBR 11003 “Tintas — Determinação da aderência”. O método empregado foi o “B” (corte em grade), que consiste em utilizar um dispositivo de corte com dimensões padronizadas que estão expostas na Figura 13.

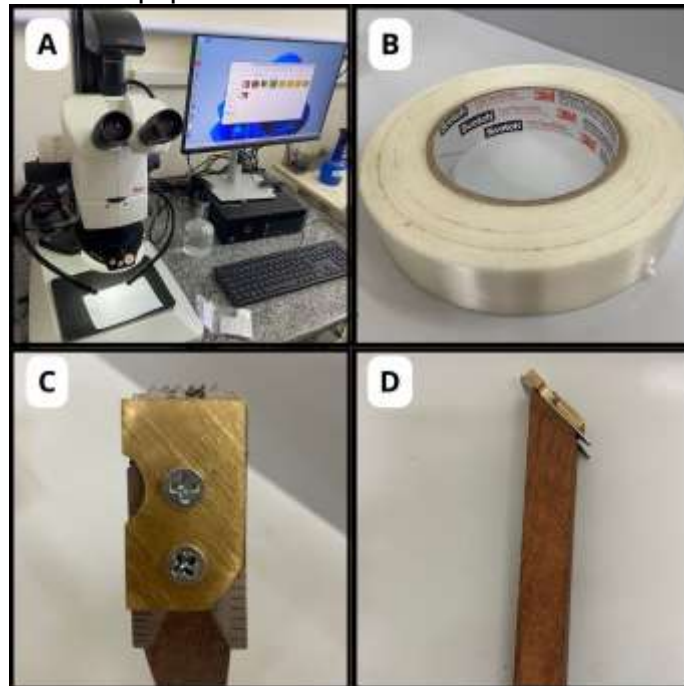
Figura 13– Desenho técnico do dispositivo de corte utilizado no método B



Fonte: ABNT (2009).

O corte em grade que deve ser executado consiste em efetuar cortes na superfície da tinta até atingir o substrato, paralelos entre si, e outros cortes perpendiculares aos primeiros, formando um quadriculado (grade). Em sequência, deve-se remover os resíduos provenientes do corte antes da colocação da fita padrão, com auxílio de um pincel com cerdas macias. E então, após descartar uma volta completa da fita, colou-se a fita sobre os cortes e, após 90 segundos, removeu-se a fita puxando firme e continuamente. Na figura 14 estão as fotografias feitas dos equipamentos utilizados para realizar o teste, sendo eles o microscópio Leica (A), a fita 3M padrão (B) e do dispositivo padronizado pela norma (C e D).

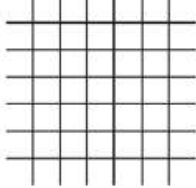
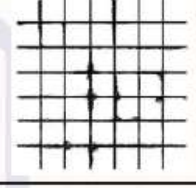
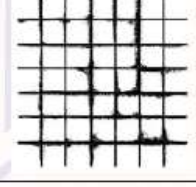
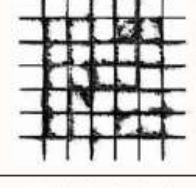
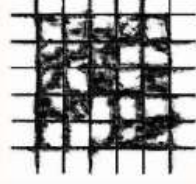
Figura 14 – Equipamentos utilizados no teste de aderência



Fonte: Próprio autor (2024).

Após a remoção da fita, a área ensaiada foi examinada quanto ao destacamento e classificado a aderência de acordo com a Tabela A.3 presente na norma e exposta na Figura 15.

Figura 15 – Tabela utilizada para classificar o destacamento da área quadriculada

Código	Figura
Gr ₀ Nenhuma área da película destacada	
Gr ₁ Área da película destacada, cerca de 5% da área quadriculada	
Gr ₂ Área da película destacada, cerca de 15% da área quadriculada	
Gr ₃ Área da película destacada, cerca de 35% da área quadriculada	
Gr ₄ Área da película destacada, cerca de 65% da área quadriculada	

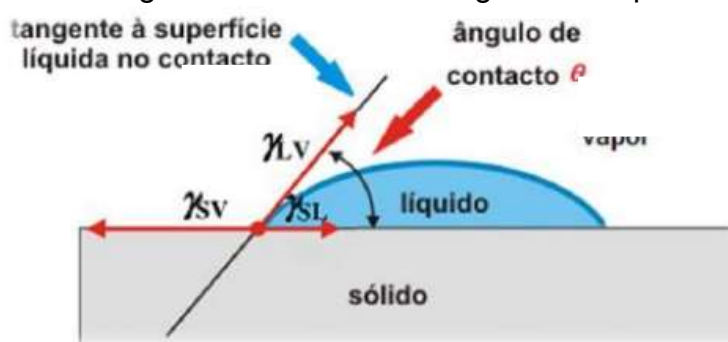
Fonte: ABNT (2009).

3.3.2 Ângulo de contato

Devido ao fato da polaridade dos fluidos expelidos pelos organismos formadores do biofilme, tintas com características hidrofóbicas são uma solução favorável para a indústria naval. Isso pois, a incrustação em superfícies muito lisas e hidrofóbicas poderia ser facilmente removida pelo movimento da água do mar em um processo de autolimpeza (DE MORAES, 2022). Por esta razão, se torna interessante avaliar a molhabilidade em tintas que buscam esse tipo de aplicação.

A molhabilidade de uma superfície, é expressa pelo ângulo de contato estático θ de uma gota de líquido. Quando a gota de determinado líquido é posta sobre uma superfície sólida, forma-se uma interface que depende das forças associadas às tensões interfaciais (LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007; FERREIRA, 2013). Este ângulo é então definido entre a superfície sólida reta e a tangente à superfície da gota. A Figura 16 expõem uma representação gráfica de como é obtido o ângulo de contato.

Figura 16 - Ângulo de contato entre a gota e a superfície sólida



Fonte: Ferreira (2013).

Quando o ângulo for maior que 90° , a superfície é hidrofóbica. Já as superfícies hidrofílicas apresentam ângulos menores que 90° , nas quais o líquido molha a superfície e a gota apresenta um formato espalhado. A Figura 17 mostra uma tabela relacionando o aspecto da gota em cada faixa de θ , desde o extremo super-hidrofílico até o super-hidrofóbico (BHUSHAN; JUNG, 2011; FERREIRA, 2013).

Figura 17 - Classificação da superfície quanto ao grau de molhabilidade a partir do ângulo de contato

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Ferreira (2013).

Para a realização deste teste, foi utilizado o equipamento Goniômetro/tensiômetro automatizado Ramé-Hart modelo 590, o líquido usado no teste foi água deionizada e foi mantido um padrão de 2 μ L para cada gota, 3 gotas e 10 medições por gota para cada amostra. Para que assim fosse possível obter um valor mediano mais preciso. Este equipamento está instalado no Laboratório LabPlasma – CCT/UEDESC

3.3.3 Ensaio da avaliação da bioincrustação

A fim de validar, e comparar, o comportamento prático das formulações das tintas contra a bioincrustação, foi projetado um teste em campo. As etapas de preparação e execução deste ensaio estão descritas e registradas nos subcapítulos a seguir.

3.3.3.1 Aparato para realizar o estudo de bioincrustação

Após a confecção das amostras, 8 delas foram destinadas para a realização do teste em ambiente marinho, sendo 2 de cada formulação. As amostras foram fixadas com abraçadeiras de plástico a uma grade de aço revestido, de dimensão 30x30 cm. Para uma melhor identificação das amostras, elas foram presas próximas às extremidades da grade e cada canto foi marcado com uma cor específica para cada formulação. Na Tabela 1 estão as formulações testadas e as cores escolhidas para identificação e na Figura 18 apresenta-se o aparato montado.

Tabela 1 – Dados das amostras utilizadas para o estudo de incrustação

Formulação	Quantidade	Cor de Identificação
BASE	2	Rosa
0,2%	2	Verde
0,5%	2	Azul
1,0%	2	Roxo

Fonte: Próprio Autor (2024).

Figura 18 – Aparato montado para realização do teste

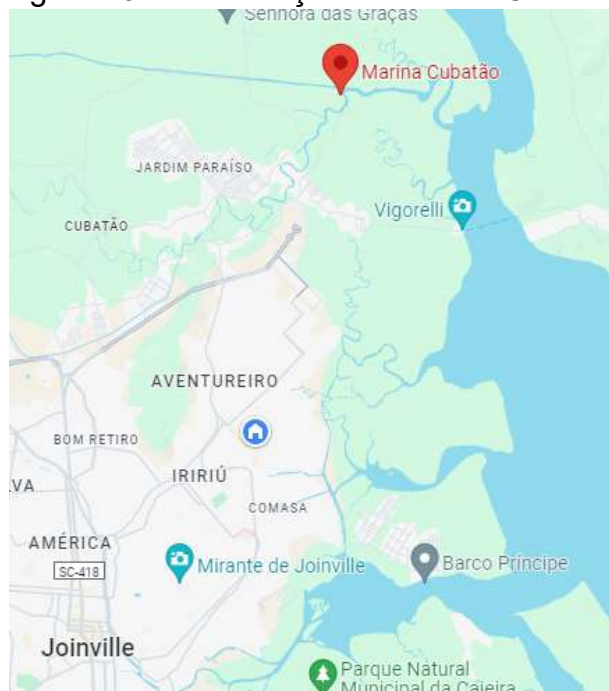


Fonte: Próprio autor (2024).

3.3.3.2 *Local de execução do estudo*

Para a execução deste estudo, foi selecionada a Marina Cubatão, localizada em Joinville, SC. A Marina se encontra na Rua Timbé no bairro Jardim Paraíso, e fica anexa ao Rio Cubatão. Esta marina foi a escolhida por já ser um local costumeiramente utilizado em estudos desenvolvidos na UFSC, inclusive estudos em que a incrustação foi o foco da avaliação, e por ser classificada como salobra pela Resolução Conama 357/05, sendo interessante para aplicação do estudo deste trabalho. Na Figura 19, é apresentada uma imagem do mapa do sítio de exposição das amostras.

Figura 19 – Localização da Marina Cubatão



Fonte: Google Maps (2024).

O aparato foi fixado, segundo recomendações dos próprios funcionários da marina, na extremidade interna de um trapiche flutuante, com coordenadas aproximadas de -26.198577 (latitude) e -48.792536 (longitude), exposto na Figura 20. Isto serviu para que as variações climáticas e de maré não afetassem a exposição das amostras ao ambiente aquático.

Figura 20 – Local de fixação no trapiche



Fonte: Google maps (2024).

Esta fixação foi executada com o auxílio de cordas, de modo que a grade permaneceu na posição horizontal durante todos os períodos de estudo, evitando o contato das amostras com a grade. Na Figura 21 tem-se a foto registrada no momento de fixação do aparato.

Figura 21 – Aparato fixado no local de estudo



Fonte: Próprio autor (2024).

Acompanhamento do estudo de bioincrustação

Através de um acompanhamento periódico, foi realizada a avaliação do comportamento das amostras através de documentação fotográfica. Na Figura 22, tem-se uma representação gráfica da linha de tempo do acompanhamento do estudo da bioincrustação realizada em 2023.

Figura 22 – Linha temporal do acompanhamento do estudo da bioincrustação



Fonte: Próprio autor (2024).

De acordo com os resultados obtidos por Silva (2020), que acusou a presença de incrustação em suas amostras com cerca de 60 dias de imersão, foi então determinado que este seria o período em que seria avaliado o comportamento das amostras deste estudo. E, para poder verificar a evolução de possíveis incrustações, as documentações fotográficas foram executadas com intervalos de 10 dias durante esse período.

4 RESULTADOS

Nesta seção do trabalho estão apresentados os resultados das caracterizações físicas, químicas e microbiológicas, assim como dos testes de desempenho das nanopartículas, tinta base e tintas aditivadas com as nanopartículas de ZnO.

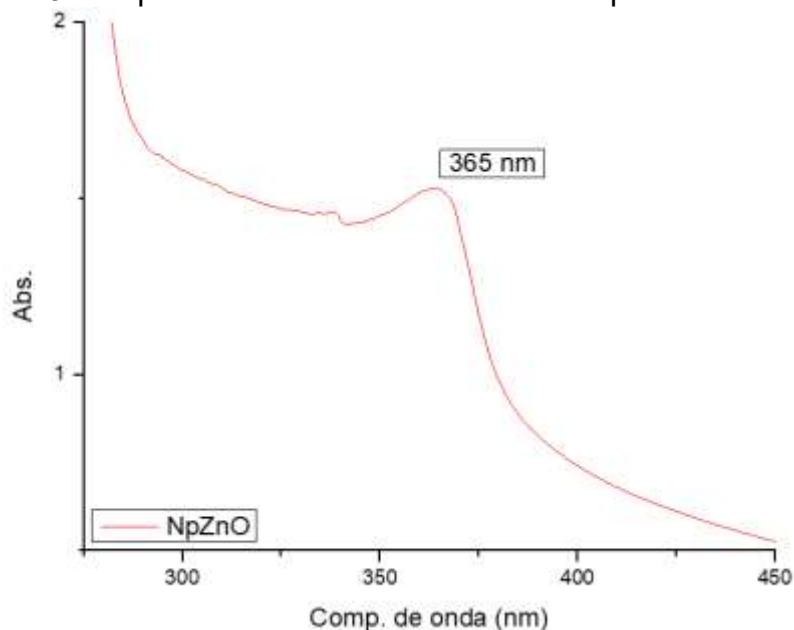
4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS

A seguir estão apresentados os resultados das análises realizadas nas partículas fornecidas pela empresa Nório Nanotecnologia a fim de caracterizar a amostra antes de utilizá-la na aditivação da tinta base.

4.1.1 UV-vis

De acordo com a Figura 23, que apresenta os resultados obtidos na leitura de Uv-vis da amostra fornecida, é possível observar uma pronunciada absorção no comprimento de onda de 365 nm e uma leve em 340 nm.

Figura 23 – Espectros de absorbância das nanopartículas de ZnO



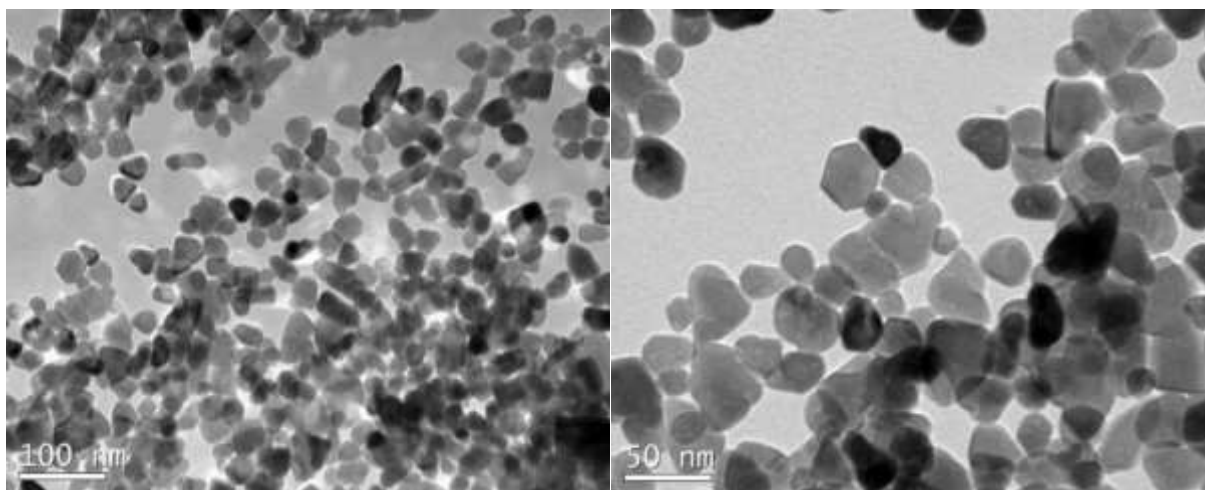
Fonte: Próprio autor (2024).

Estes resultados são condizentes com os valores reportados por Porto *et al.* (2018) de 360 nm, por Basha *et al.* (2016) de 369 nm, por Yedurkar *et al.* (2016) de 340nm e por Singh *et al.* (2012) de 367 nm para nanopartículas de ZnO. Segundo Singh *et al.* (2012), essa variação nos picos de absorção para as nanopartículas de ZnO está relacionado diretamente a variação no tamanho das partículas. Logo, a apresentação de dois picos nos resultados pode estar relacionada a presença de nanopartículas com morfologias distintas.

4.1.2 MET

Seguindo na caracterização da amostra, os resultados das análises de MET estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Micrografias de MET das nanopartículas de ZnO



Fonte: Próprio autor (2024).

É possível observar através das imagens, uma variação nas morfologias das nanopartículas. Ao analisar o tamanho das partículas (maior dimensão) pelo software *ImageJ*, foi constatado que estas apresentam um valor médio de 71 nm, com as partículas variando de 37 a 92 nm. Partículas de ZnO de tamanhos similares foram utilizadas na aditivação de tintas nos estudos desenvolvidos por Kamal *et al.* (2015) e Mohan *et al.* (2022).

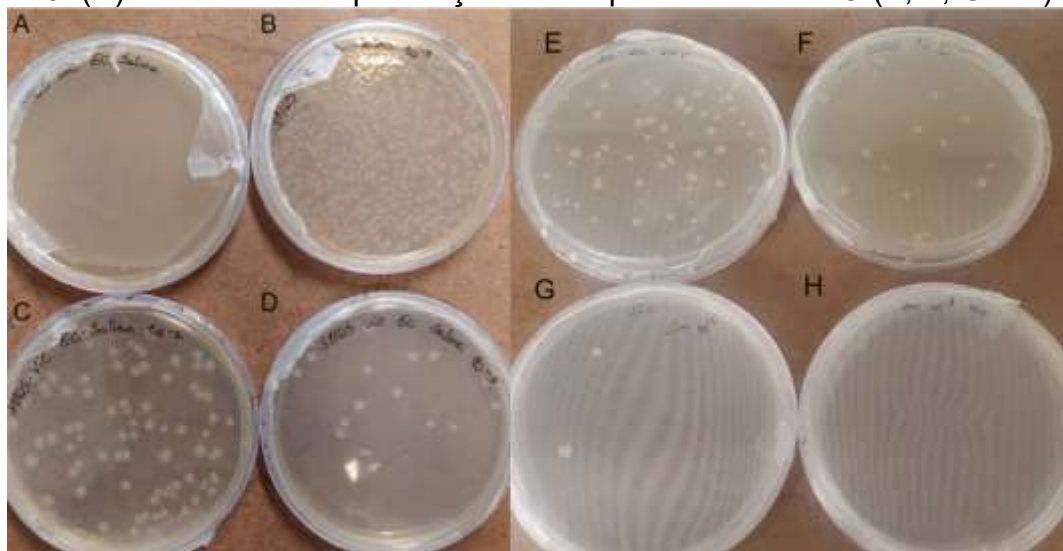
É possível notar ainda, através das imagens, uma aglomeração destas partículas. Este efeito já era esperado pois, segundo Shaw (1992), ele ocorre por causa da elevada capacidade de adesão das nanopartículas, que possuem

elevada área e energia superficial e acabam favorecendo uma maior atração pelo aumento das forças de Van Der Waals. Não somente, as nanopartículas de ZnO possuem elevada polaridade, o que contribui para a formação de estruturas aglomeradas. Fato este que, exalta a necessidade de realizar uma etapa de desaglomeração destas partículas antes de incorporá-las à tinta base.

4.1.3 Análise microbiológica das nanopartículas de ZnO

Na Figura 25 podem ser visualizadas as imagens dos testes realizados com *E. coli* e as nanopartículas de ZnO, seguindo a norma ASTM E2149 adaptada, que mostraram uma redução de quase 100% nas atividades microbianas.

Figura 25 – Fotos das análises microbiológicas das nanopartículas de ZnO em *E. coli* comparando o controle nas condições sem diluição (A); 10^{-1} (B); 10^{-2} (C); 10^{-3} (D) com o teste na presença de nanopartículas de ZnO (E, F, G e H)



Fonte: Próprio autor (2024).

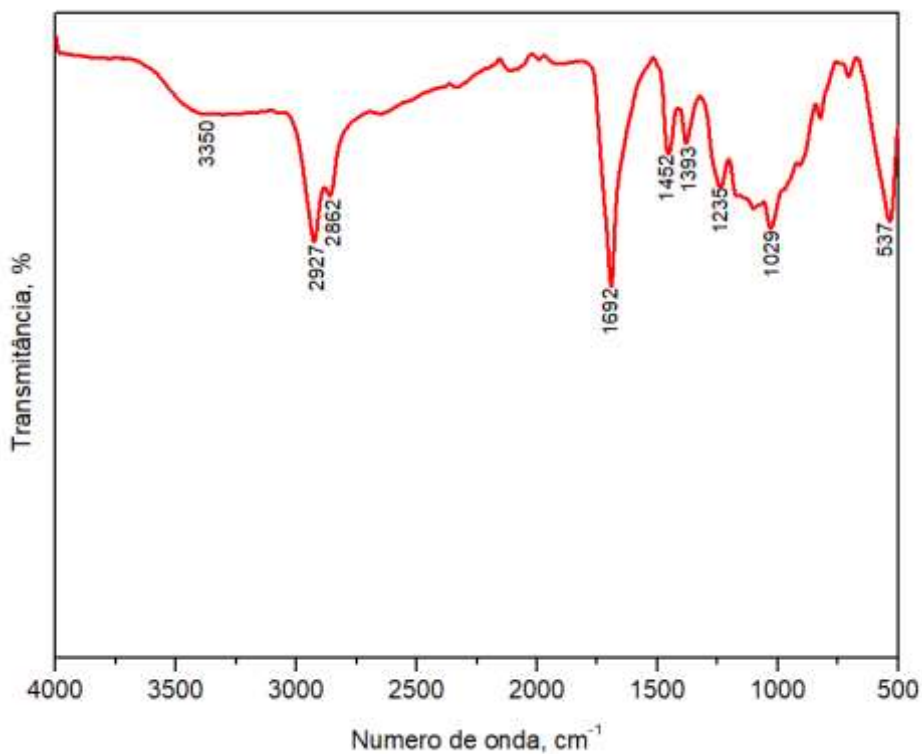
Com base nos resultados obtidos foi possível afirmar que as partículas apresentaram características antimicrobianas desejadas para aplicação em sistemas antiincrustantes. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhang *et al.* (2010), para nanopartículas de ZnO em *E. coli*.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DA TINTA

4.2.1 FTIR

A Figura 26 apresenta o espectro de infravermelho obtido da tinta base fornecida pela empresa WEG Tintas. O espectro resultante permitiu a identificação dos principais grupos funcionais presentes na amostra, fornecendo informações significativas sobre a composição química da tinta. Através da análise detalhada das bandas no espectro, em comparação com informações da literatura apresentadas na Tabela 2, foi possível a encontrar semelhanças no comportamento.

Figura 26 – Espectros de infravermelho obtidos com a amostra de tinta base



Fonte: Próprio autor (2024).

Tabela 2 – Definição dos picos segundo literatura

Valor do pico (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Definição	Material	Referência
3350	3514 - 3329	Estiramentos de O-H dos preenchedores de caulinita	Tinta Acrilica comercial	REDIGOLO, 2018.
2927	2850 - 2930	Vibração C – H	Resina Acrilica	TUGUT <i>et al.</i> , 2018 / ZHENG <i>et al.</i> , 2021
2862	2850 - 2930	Vibração C – H	Resina Acrilica	TUGUT <i>et al.</i> , 2018
1692	1800 - 1700	C = O do grupo éster carbonílico	Resina Acrilica	ZHENG <i>et al.</i> , 2021
1452	1470 - 1450	Ligação CH ₂ / CH ₃	Resina Acrilica	FAIA, 2018
1393	1100 - 1400	Flexão do C – C – O e C– Ligações C = O pertencentes a ésteres na cadeia principal	Resina Acrilica	TUGUT <i>et al.</i> , 2018
1235	1100 - 1400	Flexão do C – C – O e C– Ligações C = O pertencentes a ésteres na cadeia principal	Resina Acrilica	TUGUT <i>et al.</i> , 2018
1235	1270 - 1200	Ligação C – O	Resina Acrilica	FAIA, 2018
1029	1200 - 1000	Ligação C – O	Resina Acrilica	FAIA, 2018
537	552	Compostos inorgânicos (pigmentos ou preenchedores)	Tinta Acrilica comercial	REDIGOLO, 2018.

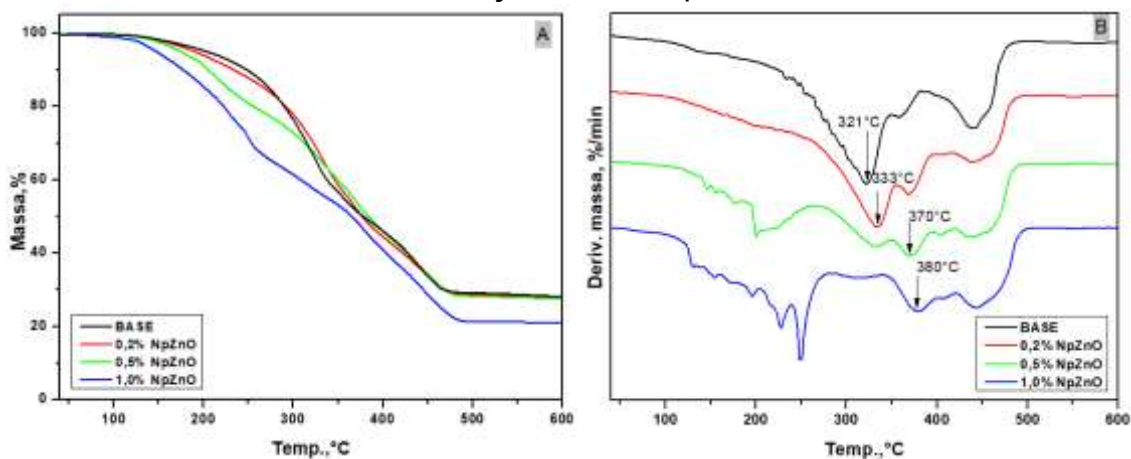
Fonte: Próprio autor (2024).

As análises dos picos e bandas do espectro sugerem que a base da tinta fornecida seja acrílica. Embora não seja possível garantir isso com certeza, o comportamento do gráfico gerado, como o formato das bandas, corrobora a teoria de que se trata de uma resina acrílica. Isto pôde ser observado ao comparar os resultados com os obtidos nos estudos de Zheng *et al.* (2021), Tugut *et al.* (2018) e Faia (2018). Mesmo que alguns picos não sejam característicos de tintas acrílicas, como os picos em 3350 e 537 cm⁻¹ por exemplo, estes podem ser originados de outros componentes comumente adicionados às tintas. As tintas possuem uma composição diversificada de compostos químicos orgânicos e inorgânicos (BATISTA, 2004). A composição de tintas acrílicas é extremamente complexa e pode incluir uma variedade de produtos para atender às demandas do mercado, como maior tempo de prateleira ou redução de custos (REDIGOLO, 2018).

4.2.2 TGA

A Figura 27 mostra os diagramas de perda de massa em função da temperatura das tintas base e aditivadas com diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO. Devido à natureza sigilosa da formulação da tinta base fornecida, não é possível correlacionar diretamente os estágios de degradação observados nos termogramas com os componentes específicos dessa formulação. No entanto, ao comparar os comportamentos térmicos da tinta base com os das amostras aditivadas, é possível identificar a influência das nanopartículas na estabilidade térmica do material.

Figura 27 - Termogramas de TG e DTG para a tinta base e aditivadas com diferentes concentrações de nanopartículas de ZnO



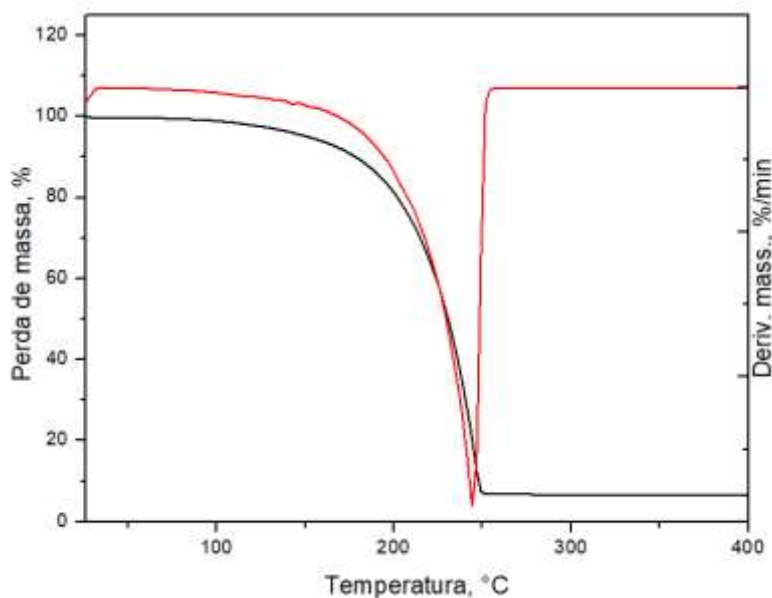
Fonte: Próprio autor (2024).

Através da técnica de TGA, foi possível observar quatro estágios de decomposição térmica para as amostras de tinta base e 0,2%NpZnO. O primeiro estágio ocorreu na fase inicial, entre as temperaturas de 30 - 125 °C, com perda de massa de aproximadamente 1%, que pode estar relacionada à perda da água adsorvida na estrutura polimérica. O segundo ocorreu em temperaturas de 230 - 345 °C, com perda de massa de 40%. O terceiro estágio ocorreu entre 345 - 375°C, com perda de massa de 10%. E o quarto e último estágio entre 375 - 470°C, com perda de massa de 20%. Já para as formulações com 0,5 e 1,0%p de NpZnO, foram observados cinco estágios de degradação nos termogramas de TGA. Diferentemente das amostras anteriores, estas apresentaram um estágio entre as regiões de 125 - 260°C, representando uma perda de massa

de cerca de 30% cada. Dentro destes eventos térmicos, dois picos se destacam na DTG, com 200 e 250°C para as formulações de 0,5 e 1,0%p de NpZnO, respectivamente. Acreditou-se que o aparecimento deste quinto estágio estivesse associado ao aumento de etilenoglicol incorporado nas amostras, em decorrência de ser o meio reacional no qual as nanopartículas foram sintetizadas.

Logo, a fim de comprovar tal teoria, foi realizada a análise de TGA em uma amostra das nanopartículas de ZnO dispersas no etilenoglicol. A Figura 28 mostra os diagramas de perda de massa obtidos.

Figura 28 - Termogramas de TG e DTG para as nanopartículas de ZnO em etilenoglicol



Fonte: Próprio autor (2024).

Ao analisar os termogramas resultantes, observou-se um pico máximo de degradação a 245°C, com uma perda de massa de 94% atribuída ao etilenoglicol. A massa residual de 6% corresponde às nanopartículas de ZnO, que são termicamente estáveis mesmo em altas temperaturas (CHEN *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2014). Ao comparar o pico de degradação do etilenoglicol com os eventos térmicos na mesma faixa de temperatura para as amostras com 0,5% e 1,0%p de NpZnO, é possível associar o surgimento do quinto estágio de degradação à presença de etilenoglicol nas amostras.

Ao analisar detalhadamente as curvas de DTG das formulações de tinta, observou-se que, com o aumento da concentração de nanopartículas de ZnO na composição, o pico máximo de degradação da tinta base (321°C) desloca-se positivamente, atingindo 380°C para a formulação com 1,0%p de NpZnO. Esse aumento no valor indica que uma maior estabilidade térmica da matriz polimérica foi alcançada. Podendo estar associado a presença das nanopartículas que, como comentado anteriormente, apresentam alta estabilidade térmica.

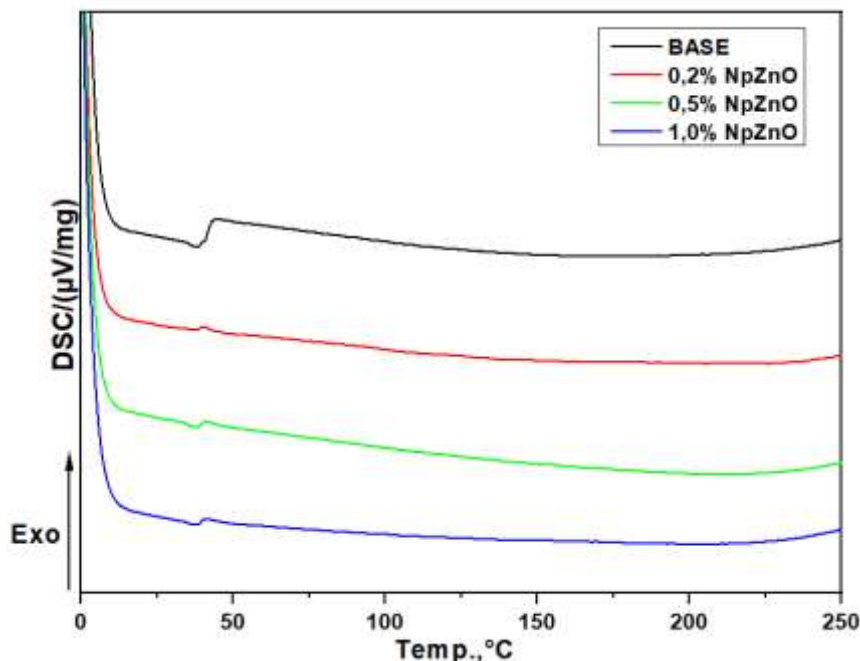
Ao considerar essas informações, acredita-se que seria interessante, do ponto de vista térmico, remover as nanopartículas do meio reacional de etilenoglicol antes de incorporá-las às tintas. Preferencialmente, elas devem ser dispersas em um solvente compatível com a tinta base, para então serem adicionadas. Dessa forma, evita-se que as nanopartículas se aglomerem, garantindo que a estabilidade térmica conferida à matriz pela presença das nanopartículas não seja comprometida pela presença do etilenoglicol.

Por fim, acredita-se que os altos teores de massa residual das amostras (na faixa de 20%) estejam relacionados tanto à presença de nanopartículas quanto à possível presença de carbonato de cálcio (CaCO_3). Supondo que a tinta tenha uma base de resina acrílica, a presença de CaCO_3 é comum, e sua degradação ocorre em temperaturas superiores às testadas, conforme indicado por Wendlandt (1974).

4.2.3 DSC

Os resultados obtidos com as análises de DSC para os revestimentos da tinta base e para os com diferentes percentuais de nanopartículas de ZnO estão expostos na Figura 29. Os termogramas obtidos tanto para a base quanto para os contendo nanopartículas de ZnO apresentaram características semelhantes quando submetidos ao aquecimento.

Figura 29- Termogramas de DSC para a tinta base e com diferentes percentuais de nanopartículas de ZnO incorporadas



Fonte: Próprio autor (2024).

Ao comparar as curvas de DSC da tinta base com as amostras aditivadas, percebe-se que não houve variação na T_g (transição vítrea) do material, se mantendo a aproximadamente 42°C . No intervalo de temperatura estudado, não foram observadas transições de primeira ordem durante o aquecimento, um indicador de que não ocorrem mudanças de fases da estrutura cristalina da tinta base. As nanopartículas de ZnO não atuaram como agentes de nucleação e não induziram efeitos de cristalização na matriz polimérica da tinta utilizada, diferentemente do observado por Dos Santos Silva *et al.* (2018) em seu estudo sobre o efeito da cristalização com incorporação de ZnO em matriz semicristalina. Considerando que a base da tinta seja acrílica e apresente uma matriz amorfa no estado sólido, a incorporação das nanopartículas de ZnO não resultou em mudanças significativas.

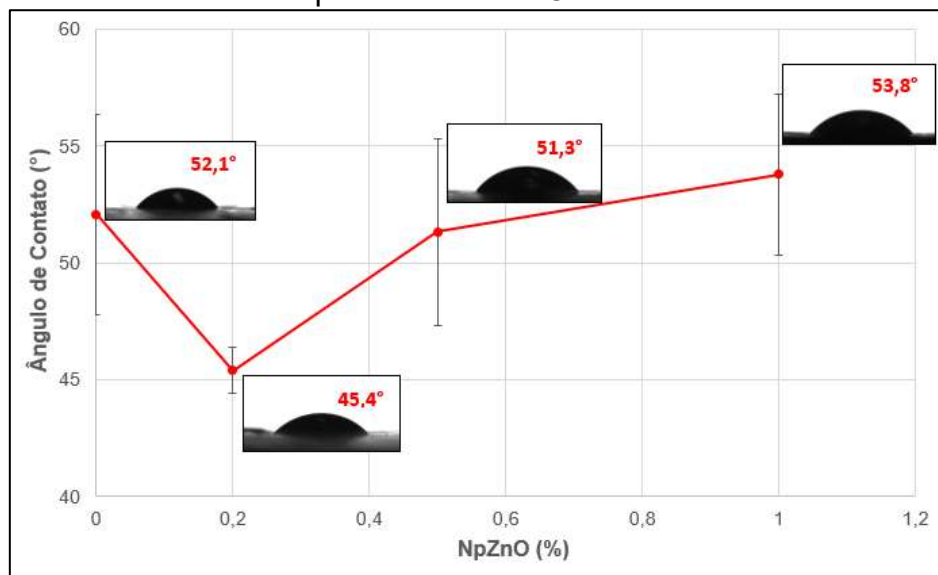
4.2.4 Ângulo de contato

Para verificar o grau de hidrofobicidade das amostras, medidas do ângulo de contato da água com a superfície foram realizadas e estão expostas na Figura

30. Visando auxiliar a compreensão dos resultados, recordemos que, pelo conceito de ângulo de contato:

- Quando $\Theta > 150^\circ$: não ocorre o espalhamento do líquido na superfície do sólido, ou seja, baixo molhamento (super-hidrofóbico);
- Quando $\Theta > 90^\circ$: não ocorre o espalhamento do líquido na superfície do sólido, ou seja, baixo molhamento (hidrofóbico);
- Quando $\Theta < 90^\circ$: o líquido tende a se espalhar sobre o sólido, ou seja, alto molhamento (hidrofilico);
- Quando $\Theta = 0^\circ$: o líquido se espalha plenamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total (super-hidrofilico).

Figura 30 – Relação entre o ângulo de contato médio e a concentração de nanopartículas de ZnO nas tintas



Fonte: Próprio autor (2024).

O valor médio do ângulo encontrado para a amostra contendo somente a base da tinta foi de $52,1^\circ$ (Figura 30). Apresentando uma alta molhabilidade da superfície, sendo assim, era esperado que as demais formulações da tinta também apresentassem essa característica hidrofílica. É possível verificar que ao adicionar as nanopartículas de ZnO à base, houve, inicialmente, uma queda no valor médio do ângulo de contato. Ficando a amostra de 0,2%p de NpZnO com $45,4^\circ$, sendo assim, apresentando uma superfície mais polar e mais suscetível a fixar os fluidos expelidos pelos organismos formadores do biofilme

e iniciar o processo de bioincrustação (DE MORAES, 2022). O mesmo pode ser dito da amostra com 0,5%p de NpZnO que apresentou um ângulo de 51,3°, ligeiramente menor que a base. Já para a amostra com 1%p de NpZnO o ângulo encontrado foi de 53,8°, ligeiramente maior que a base, porém, mantendo a característica hidrofílica.

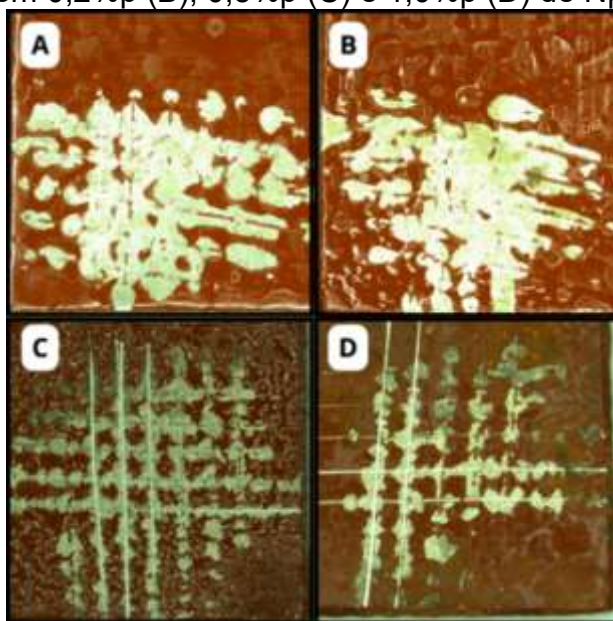
Devido ao fato da hidrofobicidade ser uma característica geralmente desejada às tintas antiincrustantes, acredita-se que para a obtenção da tinta comercial final, a empresa que forneceu a base adicione posteriormente aditivos que confirmem tal característica à mesma. Ou ainda, que o princípio de funcionamento da tinta final dependa da penetração da água para liberação do agente antiincrustante, como é explicado no estudo realizado por Peres (2014).

No entanto, como o princípio de funcionamento da tinta desenvolvida neste trabalho não envolve a liberação das nanopartículas, acredita-se que hidrofilicidade pode vir a interferir no desempenho antiincrustante, comprometendo sua aplicação.

4.2.5 Teste de Aderência

Para verificar se a presença das nanopartículas afetou a aderência da tinta ao substrato, foram realizados os testes de aderência de acordo com a norma NBR 11003, com cortes em grade. As micrografias tanto da tinta base (A) quanto das amostras aditivadas com 0,2, 0,5 e 1,0%p de NpZnO (B, C e D, respectivamente) estão expostas na Figura 31. Visando auxiliar a compreensão dos resultados, parte da tabela utilizada na norma para a classificação dos resultados está exposta na Figura 32.

Figura 31 – Microscopias obtidas durante o teste de aderência a da tinta base (A), com 0,2%p (B), 0,5%p (C) e 1,0%p (D) de NpZnO



Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 32 – Parte da tabela A.3 da NBR 11003

Gr ₃ Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada	
Gr ₄ Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada	

Fonte: Adaptado NBR (2009).

Ao avaliar os resultados, foi possível observar que todas as composições obtiveram a classificação Gr₄, apontando que cerca de 65% da área testada foi destacada do substrato. Porém, mesmo as amostras estando na mesma classificação, é possível notar que à medida que a presença das nanopartículas na tinta aumenta, uma ligeira melhora na qualidade da aderência é apresentada. Ainda assim, nenhuma das formulações obteve resultados satisfatórios para aplicação comercial.

Segundo ABRACO (2020), um dos fatores mais importantes para se obter uma boa aderência nas tintas é a preparação da superfície. Trata-se de um processo que remove as impurezas da superfície, como óleos, graxas, produtos de corrosão, que são prejudiciais ao desempenho dos revestimentos. Não somente, propriedades físico-químicas das tintas também podem influenciar muito na aderência destas aos substratos. No presente estudo, a limpeza realizada nas placas se deu através da aplicação de um pano umedecido com a mistura de solventes THINNER®. Porém, considerando os resultados insatisfatórios de aderência, é pertinente questionar se esse procedimento foi eficiente ou se uma preparação de superfície mais rigorosa, como um lixamento manual, esmerilhamento ou jateamento prévio, seria necessária para garantir uma superfície adequada para a aplicação da tinta e, conseqüentemente, melhorar a aderência das formulações testadas.

Existem dois mecanismos pelos quais os revestimentos se aderem aos substratos metálicos. A primeira delas é a aderência química, que ocorre quando a tinta reage quimicamente com o substrato metálico, envolve a força de atração entre as moléculas do revestimento e as partículas do metal base fazendo com que a película fique aderente ao substrato. Já a segunda é a aderência mecânica, baseada na rugosidade superficial do substrato, no qual os revestimentos possuem uma viscosidade durante a aplicação que permite a sua penetração pelas reentrâncias da chapa, quando a tinta cura, a película fica “ancorada” à base.

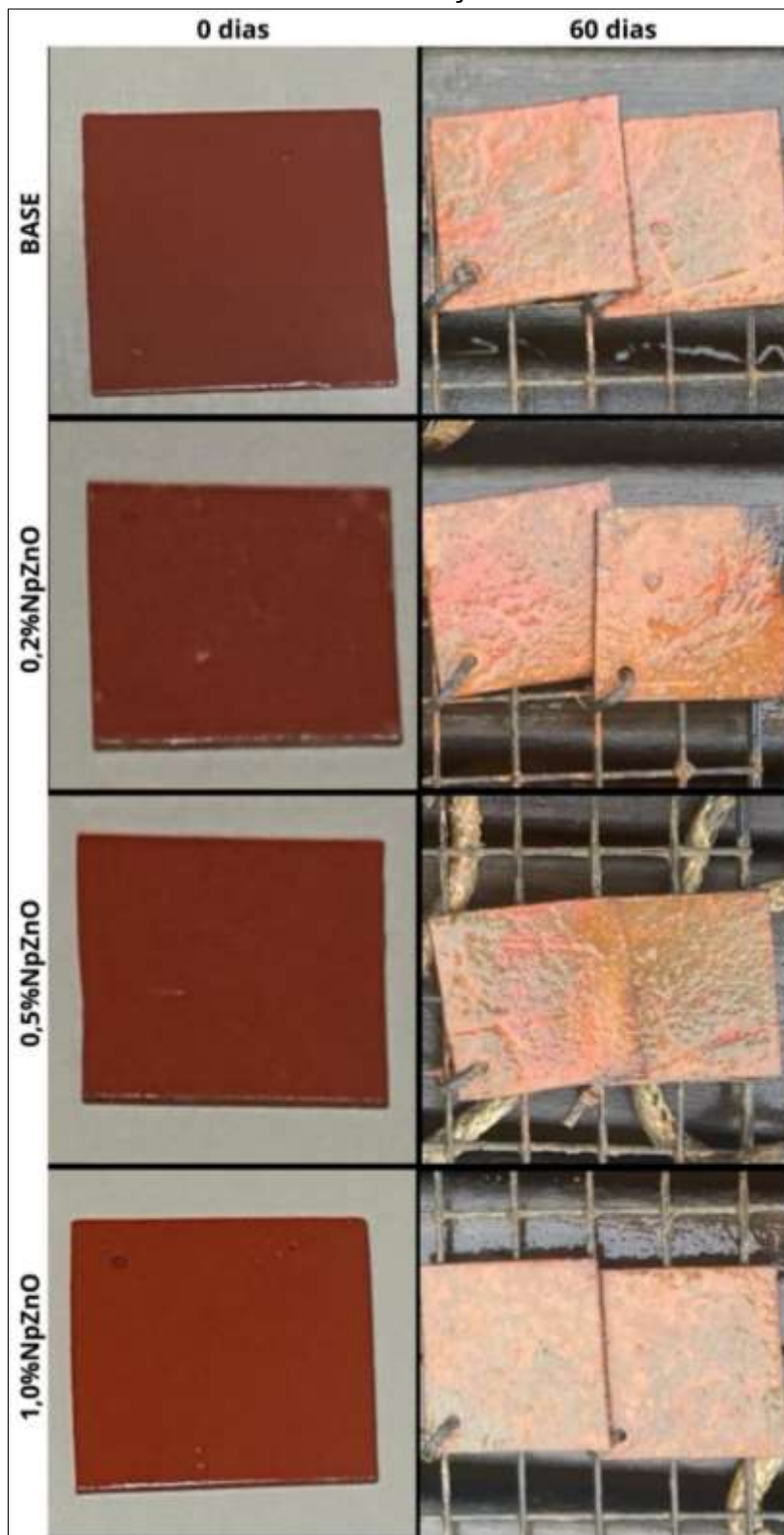
Sendo assim, o destacamento das tintas base e aditivadas pode estar associado tanto a incompatibilidade química entre o revestimento e o substrato, ou ainda, por conta de que durante a preparação da superfície tenha sido realizada apenas a limpeza para remoção de impurezas, e não um jateamento abrasivo que produzisse mais reentrâncias (área superficial) à mesma, reduzindo a “ancoragem” da tinta.

4.3 ENSAIO DA EVOLUÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO

O comportamento antiincrustante dos revestimentos foi avaliado de forma visual e fotográfica durante o período de submersão estipulado. Parte das

imagens documentadas durante o estudo estão expostas abaixo na Figura 33. As demais documentações gráficas estão disponíveis no Apêndice A.

Figura 33 – Documentações fotográficas do ensaio da evolução da bioincrustação



Fonte: Próprio autor (2024).

De acordo com os resultados do ensaio em campo, as formulações aditivadas não apresentaram vantagens claras sobre a tinta base. Uma vez que, diferentemente dos resultados encontrados por Concer (2020) após o mesmo período de submersão, não foram observados sinais de incrustação nas amostras. Acredita-se que para uma análise mais conclusiva sobre os efeitos da presença das nanopartículas, um período mais longo de submersão possa ser estudado. Assim como a avaliação do comportamento de uma amostra do substrato sem revestimento exposto ao ambiente. Pois acredita-se que fatores como a tinta base ou a diferença de material utilizado como substrato possa ter retardado o processo de bioincrustação.

Acredita-se que é possível que as condições da água da marina durante o teste possam ter interferido no processo de incrustação, retardando-o, já que em estudos anteriores realizados no mesmo local, foram observadas atividades incrustantes nas amostras dentro do período estudado. Segundo Ramadan *et al.* (2006) a temperatura da água e a salinidade são os fatores ambientais mais importantes no controle da bioincrustação. Tsukamoto (2002), relata que a baixa temperatura da água possui uma maior influência do que a baixa proporção de alimento na inibição do crescimento da craca *Balanus amphitrite* em condições de cultivo. Já Foster (1970), comenta que a salinidade da água pode funcionar como um fator limitante que influencia a dominância dos organismos incrustantes, assim como seu crescimento e sobrevivência.

Como não foram coletados dados sobre os parâmetros da água durante o estudo, buscou-se tais informações junto ao órgão ambiental responsável pelo monitoramento dos mananciais de Joinville, O IMA (Instituto de Meio Ambiente de Santa Catarina). Na Figura 34 tem-se parte do relatório, com todos os ensaios realizados pelo órgão, com a data mais próximo à data dos testes.

Figura 34 – Relatório de Ensaios IMA

Relatório de Ensaios Nº: 70571.2023- V.0	
01. Dados Contratação:	
Solicitante:	
Razão Social:	IMA - Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
Proposta Comercial:	3204.2023.V0
CNPJ/CPF:	83.256.545/0001-90
Inscrição Estadual:	Isento
Endereço:	Rio cachoeira na Rua Jacob,S/N CA 1 Bairro: Costa e Silva Cidade: Joinville/SC CEP: 89220500
Contato:	
02. Dados da Amostragem:	
Descrição Ponto Coleta:	Ilhas dos Herdeiros
Endereço Amostragem:	Na Baía da Babitonga próximo a Ilha dos Herdeiros,S/N, Ilha dos Herdeiros Baía de Babitonga Cidade: Joinville/SC CEP: 89240000
Condições Ambientais:	Chuva Fina na Coleta, Chuva Ausente nas 24h, Chuva Ausente nas 48h, Tempo: Nublado, Vento médio, Temp Ambiente 13,00°C, Temp Transporte 3,74°C
Matriz e Origem Amostra:	Água Superficial - Água Doce
Plano / Ficha Amostragem:	4907.2023.V1
Data de Amostragem:	18/07/2023 10:09:00
Data Recebimento:	18/07/2023 18:34:00
Responsável pela Amostragem:	
Data Início Amostra:	18/07/2023 10:09:00
Data Conclusão Amostra:	25/07/2023 15:19:31
Responsável pela Conferência:	
Data Conferência:	31/07/2023 09:27:32

Declaração de Conformidade O(s) parâmetro(s) Demanda Bioquímica de Oxigênio analisado(s) da referida amostra está(ão) em desacordo com a Conama nº 357, Classe II.

Parâmetros	Resultados Analíticos	Un Trab	Conama nº 357	Un	Incerteza L.Q./Faixa	Início Ensaio
pH in loco	7,54		de 6,00 a 9,00		0,05	4,00 18/07/2023
Coliformes Totais	2,9x10 ³	UFC/100mL	N.A	UFC/100mL	-	1,00 19/07/2023
Condutividade in loco	44.600,00	µS/m	N.A	µS/m	0,21	0,10 18/07/2023
Demanda Bioquímica de Oxigênio	16,95	mg/L	até 5,00	mg/L	-	2,00 18/07/2023
Demanda Química de Oxigênio	38,40	mg/L	N.A	mg/L	-	15,00 18/07/2023
Escherichia Coli	<1,0x10 ²	UFC/100mL	N.A	UFC/100mL	-	1,00 19/07/2023
Fósforo Total	0,05	mg/L	0,030 Léntico - 0,050 intermediário - 0,1 Lótico	mg/L	0,03	0,03 18/07/2023
Nitrogênio Total	25,42	mg/L	N.A	mg/L	-	0,64 18/07/2023
Oxigênio Dissolvido in loco	6,30	mg/L	≥ 5,00	mg/L	0,27	0,10 18/07/2023
Salinidade	27,74	ppt	N.A	ppt	-	0,10 19/07/2023
Sólidos Totais	45.030,00	mg/L	N.A	mg/L	-	17,00 18/07/2023
Temperatura (in loco)	17,90	°C	N.A	°C	-	10,00 18/07/2023
Turbidez	10,10	NTU	até 100,00	NTU	0,36	0,10 19/07/2023

Fonte: IMA (2023).

No estudo realizado por Ramadan *et al.* (2006), no qual os autores investigaram a influência de diversos parâmetros no processo de bioincrustação em diferentes portos, o porto onde o máximo total do número médio de indivíduos incrustantes foram registrados quando a temperatura da água atingiu seu valor máximo de 30 °C. Em contrapartida os índices de mínima de incrustação foram registradas quando a temperatura da água diminuiu para 18,5 e 17 °C. Ao observar o valor da temperatura registrada no relatório, percebe-se que é possível que a temperatura possa ter influenciado no processo de bioincrustação do teste realizado, visto que esta ficou em 17,9 °C.

Anwar e Mohamed (1970) relataram que o aumento da salinidade da água do mar leva a um aumento na concentração de carbonato de cálcio, o que favorece a fixação de mais animais com conchas, podendo assim aumentar o número de espécies registradas e a densidade total de organismos incrustantes.

Isso pode ser claramente notado no estudo de Ramadan *et al.* (2006), no qual os resultados da salinidade nos portos estudados indicaram que o porto com os valores mais altos de salinidade, com uma média mensal de 37,5 PPT, forneceu o maior número de espécies registradas e a maior densidade total de incrustações. Já o porto com menor número de espécies registradas e de densidade total de incrustações acusou uma salinidade média de 29.8 PPT. Ao comparar com o valor de salinidade do relatório presente na Figura 34, de 27,74 PPT, é plausível considerar que este também seja um fator no possível atraso no processo de bioincrustação.

Com os resultados obtidos, não é possível afirmar ou negar a eficiência que a presença das nanopartículas tenha nas propriedades antiincrustantes do revestimento.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através caracterizações prévias realizadas na amostra de partículas ofertada pela empresa Nório Nanotecnologia foi possível confirmar as características desejadas. A análise de espectroscopia de UV-visível apresentou um pico de absorbância em 365 nm, característico às nanopartículas de óxido de zinco, segundo literatura. Já a microscopia eletrônica de transmissão, constatou que as nanopartículas possuem um tamanho médio de 71 nm, com as partículas variando de 37 a 92 nm. E por fim, as análises microbiológicas realizadas, seguindo a norma ASTM E2149 adaptada, mostraram uma redução de quase 100% nas atividades microbianas na presença das nanopartículas. Comprovando a propriedade antimicrobiana frente às bactérias *Escherichia coli*.

Com a incorporação das nanopartículas de ZnO nas tintas, foram observadas nas análises das curvas de DTG que o aumento da concentração de nanopartículas de ZnO desloca o pico máximo da tinta base (321°C) para temperaturas mais elevadas, chegando a 380°C na formulação com 1,0%p de NpZnO, indicando maior estabilidade térmica da matriz polimérica. Isso pode estar associado à alta estabilidade térmica das nanopartículas.

A partir do ensaio de ângulo de contato, observou-se que a tinta base fornecida pela empresa WEG Tintas apresentava características hidrofílicas, com um ângulo de 52,1°. Essa característica se manteve após a adição das nanopartículas de ZnO, atingindo 53,8° na formulação com 1,0%p de NpZnO. Todavia, como a tinta desenvolvida neste trabalho não busca a liberação das nanopartículas, mas sim conferir propriedades à matriz, a hidrofobicidade não altera as suas propriedades desejadas.

Já para os testes de aderência, constatou-se que todas as composições obtiveram a classificação Gr4 de acordo com a norma NBR 11003, apontando que cerca de 65% da área testada foi destacada do substrato. No entanto, mesmo as amostras estando na mesma classificação, é possível notar visualmente que à medida que a presença das nanopartículas na tinta aumenta, uma ligeira melhora na qualidade da aderência é apresentada. Ainda assim, nenhuma das formulações obteve resultados satisfatórios para aplicação comercial. Portanto, considera-se que realizar um esmerilhamento prévio nas placas metálicas para aumentar a rugosidade da superfície, melhorando a

ancoragem da tinta, seja algo necessário para alcançar a eficiência. Ou ainda, incorporar aditivos específicos que promovam a aderência da tinta ao substrato metálico.

No que diz respeito à avaliação do desempenho das amostras contra a bioincrustação em condições de campo, os resultados obtidos não permitem uma conclusão definitiva sobre a eficácia das nanopartículas na melhoria das propriedades antiincrustantes do revestimento. Durante o período de 60 dias, nenhuma das amostras, tanto a tinta base quanto as aditivadas, apresentou sinais de incrustação. Acredita-se que possa ter ocorrido um retardo no processo de bioincrustação devido às condições de temperatura e salinidade da água na região durante o período dos testes. Desta forma, um estudo mais prolongado para uma análise conclusiva dos efeitos das nanopartículas se torna interessante. Assim como, a inclusão da avaliação de uma amostra do substrato sem revestimento para averiguar o comportamento incrustante do ambiente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência das nanopartículas de óxido de zinco nas características mecânicas/reológicas da tinta.
- Estudo referente ao preparo da superfície do substrato a fim de aumentar a aderência da tinta;
- Estudo referente ao aumento da hidrofobicidade das tintas, a fim de melhorar o seu desempenho antiincrustante;
- Estudo de bioincrustação por um maior período, com um maior número de amostras e em diferentes localizações.

REFERÊNCIAS

- ABI NASSIF, L. *et al.* Electrophoretic deposition of zinc alginate coatings on stainless steel for marine antifouling applications. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 5, p. 104, 2020.
- ABIOYE, O. P.; LOTO, C. A.; FAYOMI, O. S. I. Evaluation of anti-biofouling progresses in marine application. **Journal of bio- and tribo-corrosion**, v. 5, n. 1, 2019.
- ABRACO - Associação Brasileira De Corrosão. (2020). Qualificação Para Inspetor De Pintura Industrial - A Pintura Como Técnica De Proteção Anticorrosiva. https://abraco.org.br/src/uploads/2020/07/Mod1_-Tintas.pdf
- AGOSTINI, V. O. *et al.* Non-toxic antifouling potential of Caatinga plant extracts: effective inhibition of marine initial biofouling. **Hydrobiologia**, v. 847, n. 1, p. 45–60, 2020.
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2003.
- AL-FORI, M. *et al.* Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. **Biofouling**, v. 30, n. 7, p. 871–882, 2014.
- ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T. C.; DE SOUSA, O. Marine paints: The particular case of antifouling paints. **Progress in organic coatings**, v. 59, n. 1, p. 2–20, 2007.
- AL-NAAMANI, L. *et al.* Chitosan-zinc oxide nanocomposite coatings for the prevention of marine biofouling. **Chemosphere**, v. 168, p. 408–417, 2017.
- ANASTASESCU, C.; MIHAIU, S.; PREDĂ, S.; ZAHARESCU, M. **1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods**. Springer, 2016.
- ANTUNES, J.; LEÃO, P.; VASCONCELOS, V. Marine biofilms: diversity of communities and of chemical cues. **Environmental microbiology reports**, v. 11, n. 3, p. 287–305, 2019.
- ANWAR, Y. M.; MOHAMED, M. A. The distribution of calcium carbonate in continental shelf sediments of the Mediterranean Sea north of the Nile Delta in V.A.R. **Bulletin of Institute of Oceanography and Fisheries**, Cairo, 1: 449-460, 1970.
- BANIAMERIAN, H. *et al.* Photocatalytic inactivation of *Vibrio fischeri* using Fe₂O₃-TiO₂-based nanoparticles. **Environmental research**, v. 166, p. 497–506, 2018.

BARUAH, S.; JAISAI, M.; DUTTA, J. Development of a visible light active photocatalytic portable water purification unit using ZnO nanorods. **Catalysis science & technology**, v. 2, n. 5, p. 918, 2012.

BASHA, S. K.; LAKSHMI, K. V.; KUMARI, V. S. Ammonia sensor and antibacterial activities of green zinc oxide nanoparticles. **Sensing and bio-sensing research**, v. 10, p. 34–40, 2016.

BELL, M.F. *Atividade Antimicrobiana de Cimentos de Ionômero de Vidro Modificados por Nanopartículas de óxido de zinco*, Dissertação de M.Sc., Departamento de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in materials science**, v. 56, n. 1, p. 1–108, 2011.

BIXLER, G. D.; BHUSHAN, B. Biofouling: lessons from nature. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 370, p. 2381–2417, 1967.

BRESSY, C.; LEJARS, M. Marine Fouling: An Overview. **Journal of Ocean Technology**, v. 9, p. 19–28, 2014.

CALLOW, J. A.; CALLOW, M. E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. **Nature communications**, v. 2, n. 1, p. 244, 2011.

CAO, P.; CAO, Z.; YUAN, C. Stainless steel coated by Cu NPs via dopamine coupling for antifouling application. **Surface and interface analysis: SIA**, v. 51, n. 8, p. 809–816, 2019.

CAO, P. *et al.* Covalent bonding of AgNPs to 304 stainless steel by reduction in situ for antifouling applications. **Applied surface science**, v. 452, p. 201–209, 2018.

CHAMP, M. A. Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems. **Marine pollution bulletin**, v. 46, n. 8, p. 935–940, 2003.

CHEN, W. *et al.* Synthesis of microcapsules with polystyrene/ZnO hybrid shell by Pickering emulsion polymerization. **Colloid and polymer science**, v. 288, n. 14–15, p. 1393–1399, 2010.

COLORADO, H. A. *et al.* Exploring the advantages and applications of nanocomposites produced via vat photopolymerization in additive manufacturing: A review. **Advanced composites and hybrid materials**, v. 7, n. 1, 2024.

COUSINS, B. G. *et al.* Effects of a nanoparticulate silica substrate on cell attachment of *Candida albicans*. **Journal of applied microbiology**, v. 102, n. 3, p. 757–765, 2007.

DA GAMA, B. A. P.; PEREIRA, R. C.; COUTINHO, R. **Bioincrustação marinha**. Unpublished, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.4572.9046>>

DA SILVA, A. C. **ESTUDO QUANTITATIVO DA BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA EM SUPERFÍCIES DE COMPÓSITOS À BASE DE RESINA POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE VIDRO**. JOINVILLE/SC: Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville, 2020.

DAFFORN, K. A.; LEWIS, J. A.; JOHNSTON, E. L. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. **Marine pollution bulletin**, v. 62, n. 3, p. 453–465, 2011.

DAMODARAN, V. B.; MURTHY, N. S. Bio-inspired strategies for designing antifouling biomaterials. **Biomaterials research**, v. 20, n. 1, p. 18, 2016.

DE MORAES, J. R. **A QUÍMICA DE TINTAS E REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES PARA A INDÚSTRIA NAVAL**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2022.

DOS SANTOS SILVA, I. D. *et al.* Melting and crystallization of PHB/ZnO compounds: Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 571–580, 2018.

FAIA, C. C. M. **Determinação de componentes de tintas através de FTIR**. Porto, Portugal: Universidade do Porto, 2018.

FARKAS, A.; DEGIULI, N.; MARTIĆ, I. The impact of biofouling on the propeller performance. **Ocean engineering**, v. 219, n. 108376, p. 108376, 2021.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas Ciência e Tecnologia**. ABRAFATI 4.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

FENG, Y. *et al.* An *in situ* gelatin-assisted hydrothermal synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance under ultraviolet and visible light. **RSC advances**, v. 4, n. 16, p. 7933, 2014.

FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos Hidrofóbicos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/11045/1/Ferreira_2013.pdf.

FLEMMING, H. C. Biofouling and me: My Stockholm syndrome with biofilms. **Water research**, v. 173, n. 115576, p. 115576, 2020.

FOSTER, B. A. Responses and acclimation to salinity in the adults of some Balanomorpha Barnacles. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 256, p. 377-400, 1970.

GARCIA, C. V.; SHIN, G. H.; KIM, J. T. Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations. **Trends in food science & technology**, v. 82, p. 21–31, 2018.

GHASEMIAN, E. *et al.* Evaluating the Effect of Copper Nanoparticles in Inhibiting *Pseudomonas aeruginosa* and *Listeria monocytogenes* Biofilm Formation. **Jundishapur journal of microbiology**, v. 8, n. 5, 2015.

GUIMARÃES, Cláudia. **Efeito do ultrassom no comportamento natatório de larvas meroplânctônicas em fase de assentamento**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21134/tde-30032020-171041/>. Acesso em: 14 dez. 2023.

HORNYAK, G. L. *et al.* **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. [s.l.] CRC Press, 2008.

ISTANBULLU, O. *et al.* Electrochemical biofilm control: mechanism of action. **Biofouling**, v. 28, n. 8, p. 769–778, 2012.

JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. V. P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**, v. 379, p. 137–154, 2016.

KAMAL, H. B. *et al.* Nano ZnO/amine composites antimicrobial additives to acrylic paints. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 4, p. 397–404, 2015.

KRAJIAN, H. *et al.* Hydrothermal growth method for the deposition of ZnO films: Structural, chemical and optical studies. **Microelectronics and reliability**, v. 125, n. 114352, p. 114352, 2021.

KRISHNAN, M. *et al.* Antifouling assessments on biogenic nanoparticles: A field study from polluted offshore platform. **Marine pollution bulletin**, v. 101, n. 2, p. 816–825, 2015.

KUGLER, H. No Silêncio dos Mares: Substância altamente tóxica é usada de forma ilegal na costa brasileira. **Ciência Hoje**. P. 32-37, 2014

KUMAR, S. *et al.* Nanocoating is a New Way for biofouling prevention. **Frontiers in nanotechnology**, v. 3, 2021.

KUMAR, S. *et al.* Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications. **Applied sciences (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 12, p. 2409, 2019.

LAH, N. A. C.; ZUBIR, M. N. M.; SAMYKANO, M. A. Engineered nanomaterial in electronics and electrical industries. Em: **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 324–364.

LALIBERTE, G.; HABER, E. Wisconsin Department of Natural Resources. Literature Review of the Effects of Ultrasonic Waves on Cyanobacteria, Other Aquatic Organisms, and Water Quality. **Research Report**. Wisconsin, v. 195, p.1-16, mar. 2014.

LAURENT, D. *et al.* **Optimized and high efficiency biofouling protection for oceanographic optical devices**. OCEANS 2017 - Aberdeen. **Anais...IEEE**, 2017.

LEGG, M. *et al.* Acoustic methods for biofouling control: A review. **Ocean engineering**, v. 103, p. 237–247, 2015.

LEJARS, M.; MARGAILLAN, A.; BRESSY, C. Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. **Chemical reviews**, v. 112, n. 8, p. 4347–4390, 2012.

LI, X.-M.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society reviews**, v. 36, n. 8, p. 1350–1368, 2007.

LI, Y.; NING, C. Latest research progress of marine microbiological corrosion and biofouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling. **Bioactive Materials**, v.4, p.189-195, 2019.

LINDSAY, S. M. **Introduction to nanoscience**. New York: Oxford University Press, 2010.

LIU, Y.; HE, L.; MUSTAPHA, A. Antibacterial Activities of Zinc Oxide Nanoparticles Against Escherichia coli O157:H7". **J. Appl. Microbiol.**, v. 107, p. 1193–1201, 2009.

LYNCH, I.; DAWSON, K. A.; LINSE, S. Detecting cryptic epitopes created by nanoparticles. **Science's STKE: signal transduction knowledge environment**, v. 2006, n. 327, p. e14, 2006.

M.EL SAEED, A. *et al.* Synthesis of cuprous oxide epoxy nanocomposite as an environmentally antimicrobial coating. **International journal of biological macromolecules**, v. 89, p. 190–197, 2016.

MARUTHUPANDY, M. *et al.* Synthesis of metal oxide nanoparticles (CuO and ZnO NPs) via biological template and their optical sensor applications. **Applied surface science**, v. 397, p. 167–174, 2017.

MELO, L. F.; BOTT, T. R. Biofouling in water systems. **Experimental thermal and fluid science**, v. 14, n. 4, p. 375–381, 1997.

MIRKHANI, V. *et al.* On the anomaly in the electrical characteristics of thin film transistors with multi-layered sol-gel processed ZnO. **Thin solid films**, v. 672, p. 152–156, 2019.

MOHAN, M. V. K.; PRAKASH, T. V. K. B.; MUKHERJEE, A. Antifouling paint formulations with ZnO and Fe₂O₃ nano-paints for marine applications. **Sustainable chemistry and pharmacy**, v. 30, n. 100858, p. 100858, 2022.

MOTT, I. E. C. *et al.* The removal of bacterial biofilm from water-filled tubes using axially propagated ultrasound. **Journal of applied microbiology**, v. 84, n. 4, p. 509–514, 1998.

MUÑOZ, M. M. **Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO**. 2013. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

NASKAR, A. *et al.* Antibiofilm Activity and Food Packaging Application of Room Temperature Solution Process Based Polyethylene Glycol Capped Ag-ZnO-Graphene Nanocomposite. **Mater. Sci. Eng. C**, v. 91, p. 743–753, 2018.

NEWS HOUND. Biofouling: a global challenge that needs rethinking. Disponível em: <<https://www.iims.org.uk/time-to-rethink-the-challenge-of-global-biofouling/>>. Acesso em: 17 jan. 2024.

NIR, S.; RECHES, M. Bio-inspired antifouling approaches: the quest towards non-toxic and non-biocidal materials. **Current opinion in biotechnology**, v. 39, p. 48–55, 2016.

NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; DUTRA, G. B. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Produced with a Bifunctional Stabilizing Agent". **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 53, p. 3426–3434, 2014.

PARK, J. S., Lee, J. H. (2018). Sea-trial verification of ultrasonic antifouling control. **Biofouling**, 34(1), 98-110.

PECHINI, M. P. Method of Preparing Lead an Alkaline Earth Titanates an Nionates and Coating Method using the same from a Capacitor. **U. S**, 1967.

PERES, R. S. **PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS HIDROFÓBICOS E PIGMENTOS À BASE DE EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO EM TINTAS ANTIFOULING**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

PERREAULT, F. *et al.* Polymer coating of copper oxide nanoparticles increases nanoparticles uptake and toxicity in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Chemosphere**, v. 87, n. 11, p. 1388–1394, 2012.

PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; NOGUEIRA, A. L.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSLOWSKI, L. A. D. **Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: Caracterização e avaliação da atividade antibacteriana.** *Revista Matéria*, v. 22, p. 1-8, 2018.

PRADHAN, S. *et al.* Environmentally benign fouling resistant marine coatings: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 5, p. 498–518, 2018.

PUNEETHA, J.; KOTTAM, N.; NAGARAJU, G.; RATHNA, A. **Visible light active ZnO nanostructures prepared by simple co-precipitation method.** *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, v. 39, n. January, p. 100781, 2020.

RAFFI, M. *et al.* Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*. **Annals of microbiology**, v. 60, n. 1, p. 75–80, 2010.

RAJA, A. *et al.* Eco-friendly preparation of zinc oxide nanoparticles using *Tabernaemontana divaricata* and its photocatalytic and antimicrobial activity. **Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology**, v. 181, p. 53–58, 2018.

RAMADAN, S. H. E.; KHEIRALLAH, A. M.; ABDEL-SALAM, K. H. M. Factors controlling marine fouling in some Alexandria Harbours, Egypt. **Mediterranean marine science**, v. 7, n. 2, p. 31, 2006.

REDÍGOLO, M. M. **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA MULTITÉCNICAS DE TINTAS ARTÍSTICAS BRASILEIRAS, UM ESTUDO DE CASO.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2018.

REGAN, F. *et al.* Oceans 2017. In: Antifouling studies and coating strategies for marine deployed structures. Aberdeen: [s.n.], 2017. p. 1–6.

ROSSETTO, A. L. O. F. **Estudo Comparativo Entre Os Efeitos Tóxicos Agudos E Crônicos Do Óxido De Cobre Na Forma De Nanopartícula E Micropartícula.** Florianópolis, Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

ROTHEN-RUTISHAUSER, B. M. *et al.* Interaction of fine particles and nanoparticles with red blood cells visualized with advanced microscopic techniques. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 14, p. 4353–4359, 2006.

SAISON, C., PERREAULT, F., DAIGLE, J.-C., FORTIN, C., CLAVERIE, J., MORIN, M., POPOVIC, R. **Effect of core-shell copper oxide nanoparticles on cell culture morphology and photosynthesis (photosystem II energy distribution) in the green alga, *Chlamydomonas reinhardtii*.** *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)* v. 96, p. 109–14, 2010.

SAKALA, G. P.; RECHES, M. Peptide-based approaches to fight biofouling. **Advanced materials interfaces**, v. 5, n. 18, 2018.

SANFELICE, R. C; PAVINATTO, A; CORRÊA, D. S; “**Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**”, p. 17 -18. São Paulo: Blucher, 2022. ISBN: 978-65-5550-252-7

SHATKIN, J. A. **Nanotechnology: Health and environmental risks, second edition**. Londres, England: Routledge, 2017. Disponível em: <https://www.academia.edu/42742282/Nanotechnology_Health_and_Environmental_Risks_Second_Edition>

SHAW, D. J. **Colloid & Surface Chemistry**. Eastbourne, Great Britain: Elsevier Science Ltd, 1992.

SINGH, D. K. *et al.* A study of nanosized zinc oxide and its nanofluid. **Pramana**, v. 78, n. 5, p. 759–766, 2012.

SMART, S. K. *et al.* The biocompatibility of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, n. 6, p. 1034–1047, 2006.

SONAK, S. *et al.* Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. **Journal of environmental management**, v. 90, p. S96–S108, 2009.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. **John Wiley & Sons**. 2004

SULTANA, S. T.; BABAUTA, J. T.; BEYENAL, H. Electrochemical biofilm control: a review. **Biofouling**, v. 31, n. 9–10, p. 745–758, 2015.

TADROS, H. R. Z.; ELKADY, E. M.; SALEH, S. M. Comparative study for marine antifouling agents based on natural sarcophine product and ZnO nanomaterials. **Egyptian journal of aquatic research**, v. 47, n. 2, p. 191–197, 2021.

THÉRIEN-AUBIN, H.; CHEN, L.; OBER, C. K. Fouling-resistant polymer brush coatings. **Polymer**, v. 52, n. 24, p. 5419–5425, 2011.

TSUKAMOTO, H. Influence of water temperature and food density on growth of early juvenile barnacles, *Balanus Amphitrite*, under culture condition. **Sessile organisms**, 19, (1): 7-11, 2002.

TUGUT, F.; TURGUT, M.; SARAYDIN, D. Influence of concentrations of methacrylate and acrylate monomers on the properties of fiber reinforced polymethyl methacrylate denture base materials. **Acta Chemica Iasi**, v. 26, n. 2, p. 329–350, 2018.

TURAN, O. *et al.* Experimental determination of added hydrodynamic resistance caused by marine biofouling on ships. **Transportation research procedia**, v. 14, p. 1649–1658, 2016.

USKOKOVIĆ, V.; BERTASSONI, L. E. Nanotechnology in dental sciences: Moving towards a finer way of doing dentistry. **Materials**, v. 3, n. 3, p. 1674–1691, 2010.

VOLLATH, D. **Nanoparticles - Nanocomposites -Nanomaterials: An Introduction for Beginners**. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013.

WALLENHORST, L. *et al.* UV-blocking properties of Zn/ZnO coatings on wood deposited by cold plasma spraying at atmospheric pressure. **Applied surface science**, v. 434, p. 1183–1192, 2018.

WIRUNCHIT, S.; GANSA, P.; KOETNIYOM, W. Synthesis of ZnO nanoparticles by Ball-milling process for biological applications. **Materials today: proceedings**, v. 47, p. 3554–3559, 2021.

YEBRA, D. M. *et al.* Effects of marine Microbial Biofilms on the Biocide Release Rate from Antifouling Paints-A ModelBased Analysis. **Prog. Org. Coat**, v. 57, p. 56–66, 2006.

YEBRA, D. M.; KIIL, 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, 2004.

YEDURKAR, S.; MAURYA, C.; MAHANWAR, P. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Ixora coccinea* leaf extract—A green approach. **Open journal of synthesis theory and applications**, v. 05, n. 01, p. 1–14, 2016.

YGIT, S. S.; DEMIREL, K.; ATLAR, M. An investigation on the effect of bio-encrustation on the hydrodynamic characteristics of the ship using CFD. **Ocean Engineering**, v. 175, p. 122–137, 2019.

YONG, H. E. *et al.* Preparation of ZnO nanopaint for marine antifouling applications. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 29, p. 39–42, 2015.

ZHANG, L. *et al.* Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli*. **Journal of nanoparticle research: an interdisciplinary forum for nanoscale science and technology**, v. 12, n. 5, p. 1625–1636, 2010.

ZHENG, J. *et al.* Synergistic impact of cellulose nanocrystals with multiple resins on thermal and mechanical behavior. **Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt am Main, Germany)**, v. 235, n. 10, p. 1247–1262, 2021.

ZHU, C. *et al.* Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. **Analytical chemistry**, v. 87, n. 1, p. 230–249, 2015.

APENDICE A – Documentações Fotográficas do Ensaio da Evolução da Bioincrustação

Figura X – Documentações fotográficas para a amostra Base durante todo o período do ensaio

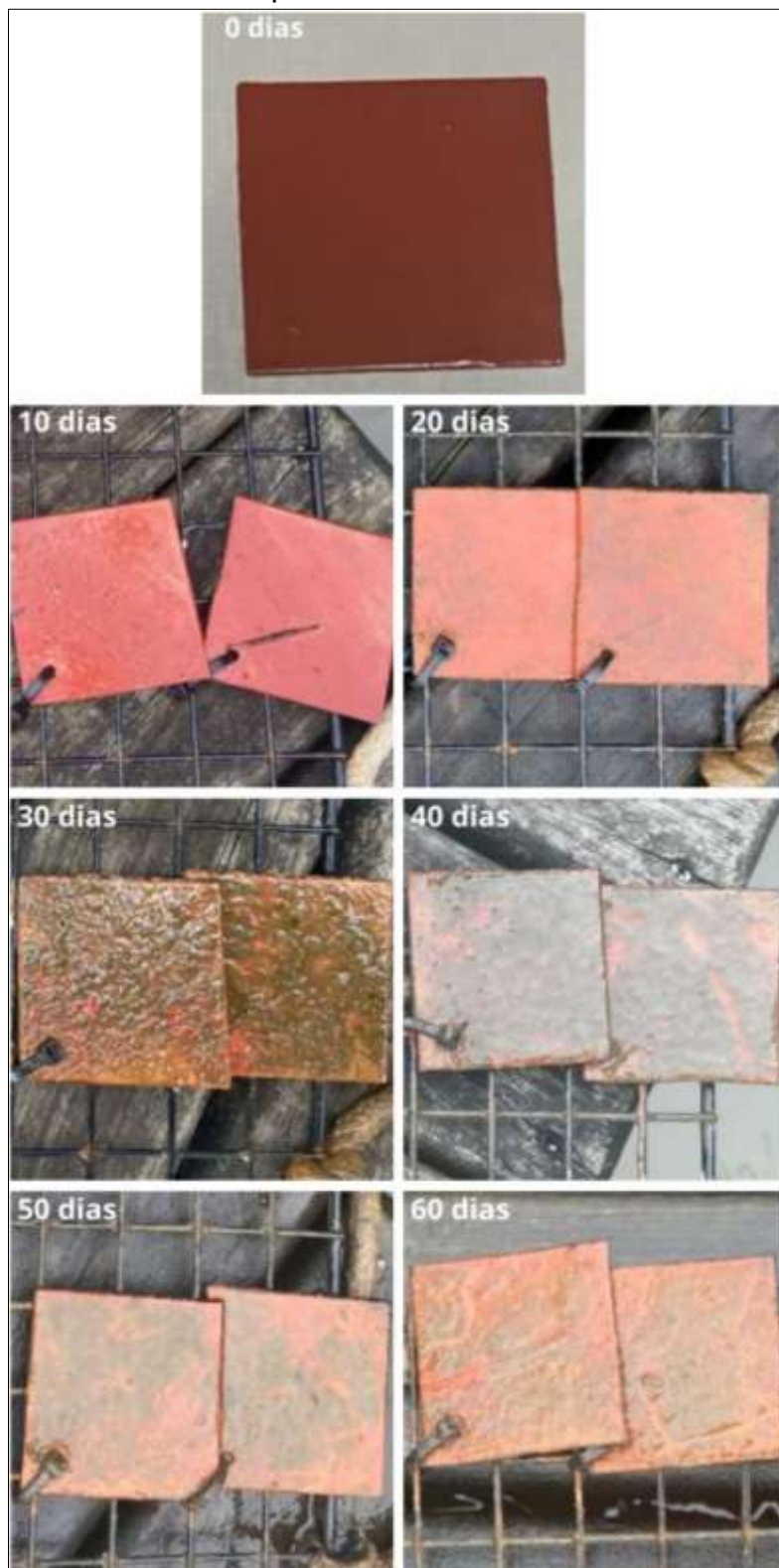


Figura X – Documentações fotográficas para a amostra com 0,2%p de NpZnO durante todo o período do ensaio

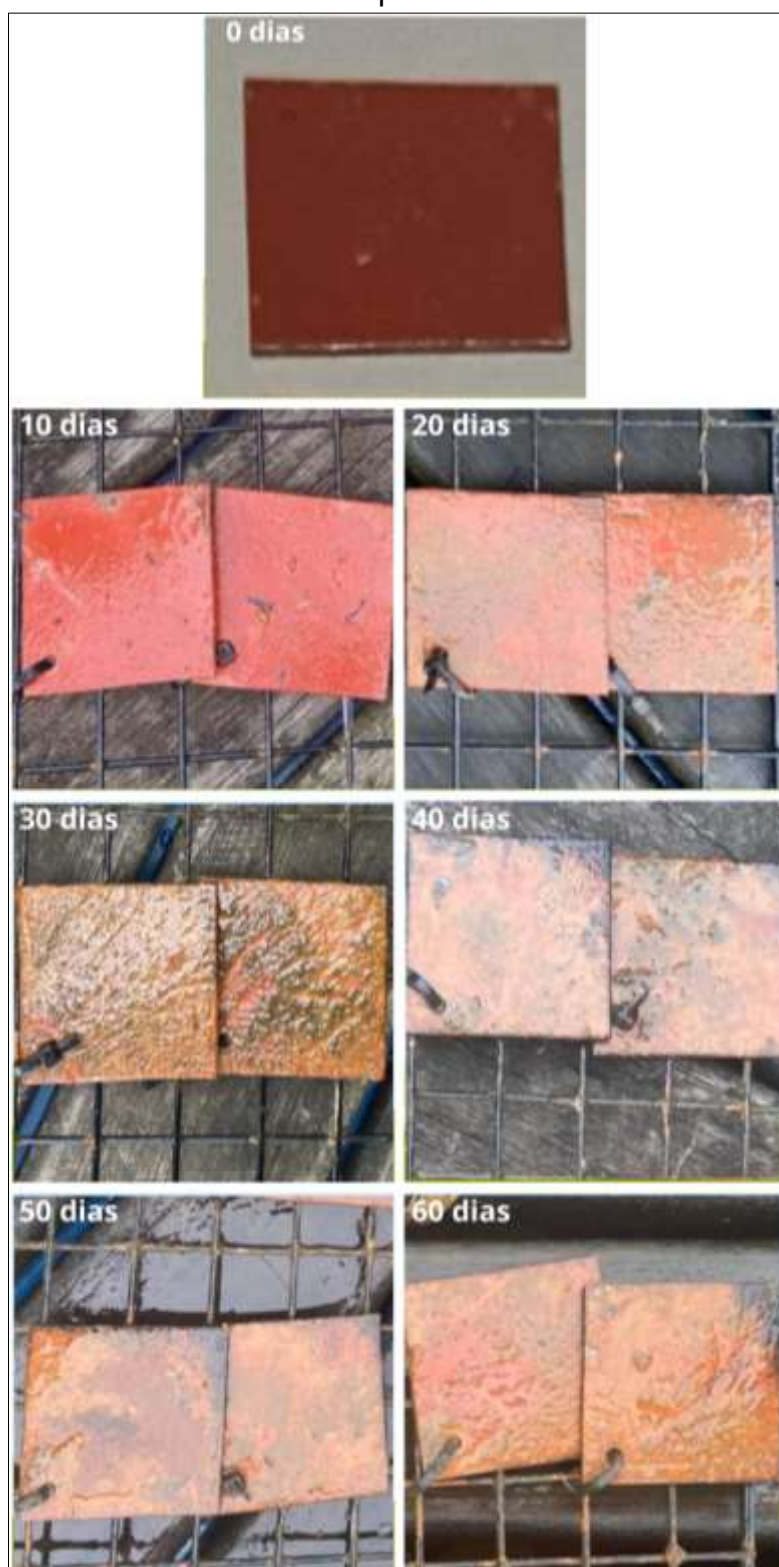


Figura X – Documentações fotográficas para a amostra com 0,5%p de NpZnO durante todo o período do ensaio

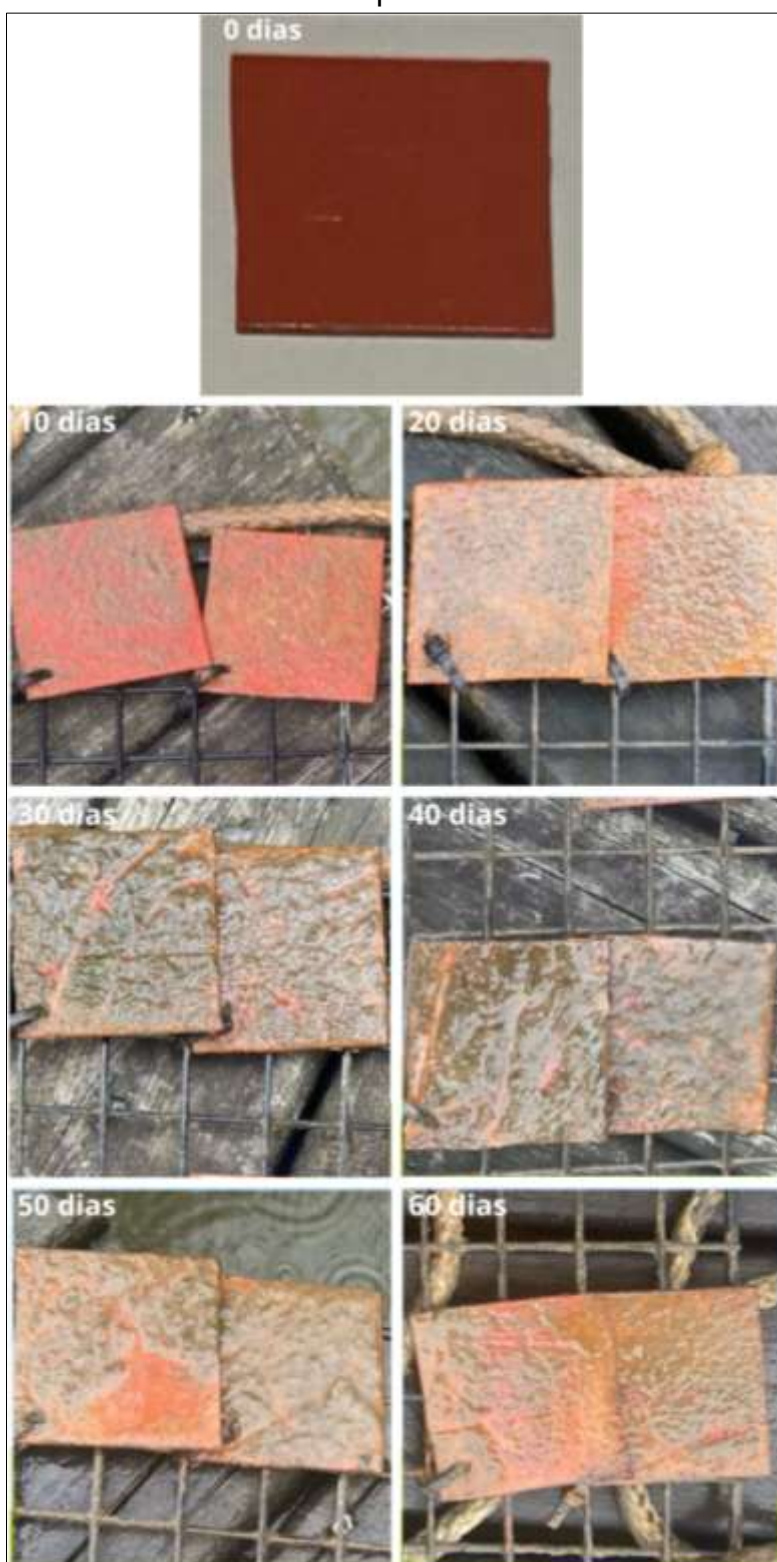


Figura X – Documentações fotográficas para a amostra com 1,0%p de NpZnO durante todo o período do ensaio

