

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

MURILO RONALD BUTZKE ZANELLA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTINCRUSTANTES DE PARTÍCULAS DE
TiO₂ DISPERSAS EM TINTA**

Joinville

2016

MURILO RONALD BUTZKE ZANELLA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTINCRUSTANTES DE PARTÍCULAS DE
TiO₂ DISPERSAS EM TINTA**

Trabalho apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Naval.

Orientadora: Dra. Viviane Lilian Soethe

Co-orientador: Dr. Moisés Luiz Parucker,

Joinville

2016

MURILO RONALD BUTZKE ZANELLA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTINCRUSTANTES DE PARTÍCULAS DE
TiO₂ DISPERSAS EM TINTA**

Esse Trabalho de Graduação foi julgado adequado para a obtenção do título de Engenheiro Naval, e aprovado em sua forma final pela Comissão examinadora e pelo curso de Graduação em Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Joinville, 02 de dezembro de 2016

Prof. Thiago Pontin Tancredi, Dr.
Coordenador

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof.^a Viviane Lilian Soethe, Dra.
Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Moisés Luiz Parucker, Dr.
Co-orientador

Universidade Federal de Itajubá

Prof. Rafael Gallina Delatorre, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus, por me abençoar e dar forças sempre.

Agradecer a minha mãe Giovana A. Butzke e meus irmãos Clara Butzke de Barba e Lucas Butzke Zanella. Por serem meu chão, sempre me dando força e o apoio preciso. Amo vocês.

Aos meus tios Sandro L. Martins e Simone R. B. Martins, por toda ajuda prestada nesses anos, pelo carinho e compreensão. Obrigado por tudo.

A minha super namorada Aymê Gauche Färber, por toda dedicação e esforço para me ajudar na elaboração deste trabalho. Além de todo carinho, compreensão e companheirismo em qualquer que seja a situação.

Agradecer a minha orientadora prof.^a Dra. Viviane Lilian Soethe, pela paciência, carinho e dedicação prestada. Além da oportunidade de ser seu orientado e poder estar fazendo este trabalho.

Agradecer aos meus amigos Eder, Kevin e Talyta, por toda força e ajuda prestada durante a elaboração do trabalho. “Tamo junto”.

Agradecer ao pessoal da Marina. Luciano Medeiros, Cristiane Medeiros e Guilherme Avancini, por disponibilizarem o local para o nosso experimento.

A todos os amigos que estiveram ao meu lado nesses anos. Roberto B. Dalfovo, Iury Araujo, Vinicius Coelho, Júlio César, Luciana Nogara, Guilherme M. Fernandes, Guilherme Santos, Ana Clara Rode, Vitor B. Muller, Antônio Felipe G. Teixeira, Mateus Zanzi e Marcos Salles.

A Universidade Federal de Santa Catarina e aos seus profissionais. Principalmente aos professores do curso de Engenharia Naval, por transmitirem todo seu conhecimento com empenho e dedicação. Obrigado.

RESUMO

A bioincrustação consiste na formação e desenvolvimento de uma variedade de comunidades biológicas que se acumulam nas superfícies de estruturas submersas como bactérias, fungos, mexilhões, ostras e algas. A microfauna incrustante quando não controlada, pode ocasionar impactos negativos como defeitos em equipamentos, contaminação de produtos, perdas energéticas devido ao aumento de atrito, aumento de resistência à transferência de calor e perdas de pressão. No cenário naval, a bioincrustação produzirá no casco uma superfície rugosa e com irregularidades que acarretam aumento da resistência ao avanço, gerando maior consumo de combustível. Pode-se realizar a inibição desse processo através de tintas antincrustantes. Essas tintas são aplicadas para toda e qualquer superfície metálica submersa em água do mar, como plataformas e cascos de embarcações. Dentre os materiais já desenvolvidos para este fim, pode-se citar às tintas à base da substância TBT (Tributil estanho), que apesar de terem eficiência comprovada, são altamente tóxicas. Pesquisas recentes apontam para o dióxido de titânio (TiO_2) para redução ou controle de crescimento de microrganismos. Tais materiais, quando expostos aos raios UV, degradam a matéria orgânica apresentando características bactericidas. Prejuízos econômicos e ambientais decorrentes da incrustação têm atingido até milhares de milhões de dólares anualmente. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo estudar o desenvolvimento de materiais e a minimização do processo de bioincrustação em superfícies metálicas. Para o desenvolvimento do trabalho, foram realizadas soluções contendo TiO_2 do tipo rutilo, anatase e também a mistura dos dois em quantidades de 5%, 10%, 15%, 20% em uma tinta comercial naval e aplicadas como revestimento de superfícies de amostras de alumínio previamente preparado para receber a tinta. A composição química das amostras e a medições de ângulo de contato com e sem a presença de radiação UV-A foram alguns parâmetros monitorados, além de submeter as amostras para avaliação em ambiente marinho. Através das análises morfológicas provenientes da técnica MEV/EDS, constatou-se a presença do elemento TiO_2 no composto aplicado como revestimento na superfície das amostras. Os resultados de ângulo de contato realizados entre as amostras que foram expostas a radiação UV-A e as que não foram expostas, apresentaram uma pequena variação no valor do ângulo, valores que não nos permitem afirmar se houve ativação fotocatalítica do TiO_2 . Por fim, as análises realizadas em campo, apresentaram o surgimento dos microrganismos na superfície das amostras. Resultado evidencia que os revestimentos a base de TiO_2 utilizados, obtiveram pouca eficiência no combate a bioincrustação.

Palavras-chave: Bioincrustação. Dióxido de Titânio. Tinta antincrustante.

ABSTRACT

Biofouling consists of the formation and development of a variety of biological communities that accumulate on the surfaces of submerged structures such as bacteria, fungi, mussels, oysters and algae. Biofouling when uncontrolled can cause negative impacts such as equipment defects, product contamination, energy losses due to increased friction, increased heat transfer resistance and pressure losses. In the naval scenario, biofouling will produce a rough surface in the hull and with irregularities that increase the resistance to the advance, generating higher fuel consumption. This process can be exhibited by anti-fouling paints. These paints are applied to any and all metal surfaces submerged in sea water, such as platforms and boat hulls. Among the materials already developed for this purpose, we can mention the paints based on the substance TBT (Tributyl tin), which despite proven efficiency, are highly toxic. Recent research indicates to titanium dioxide (TiO_2) for reduction or control of growth of microorganisms. These materials, when exposed to UV rays, degrade organic matter presenting bactericidal characteristics. Economic and environmental damages from fouling have reached millions of dollars annually. In this sense, this final paper has as purpose study the development of materials and the minimization of the biofouling process on metal surfaces. For the development of the paper, were performed solutions containing rutile-type TiO_2 , anatase and also the mixture of the two in amounts of 5%, 10%, 15%, 20% in a commercial marine paint and applied as coating of sample surfaces Of aluminum previously prepared to receive the paint. The chemical composition of the samples and the contact angle measurements with and without the presence of UV-A radiation were some parameters monitored, besides to submit the samples for evaluation in marine environment. The presence of the TiO_2 element in the compound applied as a coating on the surface of the samples was verified through the morphological analysis of the MEV / EDS technique. The contact angle results obtained in the samples exposed to UV-A radiation and those that were not exposed showed a small variation in the angle value. Values that do not allow us to state if there was photocatalytic activation of TiO_2 . Results show that the TiO_2 coatings used, obtained little efficiency in the fight against biofouling.

Keywords: Biofouling. Titanium dioxide. Antifouling paint.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Casco de um veleiro com o desenvolvimento de macroincrustação.	16
Figura 2 - Organismos incrustantes e suas dimensões.	16
Figura 3 - Processos envolvidos na formação e crescimento de biofilmes.	17
Figura 4 - Representação da fotoativação de uma partícula em um semicondutor.	28
Figura 5 - Caracterização do perfil de gotas quando em contato com o sólido.....	29
Figura 6 - Imagem ilustrativa de uma chapa de alumínio idêntica a utilizada para a preparação das amostras.....	30
Figura 7 - Esquema representativo da metodologia empregada para obtenção das amostras..	31
Figura 8 - Imagem ilustrativa dos materiais utilizados para fabricação das amostras evidenciando o dióxido de titânio na forma de pó e a tinta naval.	33
Figura 9 - Agitador magnético utilizado para dispersão das partículas de TiO ₂ na tinta.	34
Figura 10 - Amostras revestidas pelo método de imersão.....	34
Figura 11 - Amostras revestidas utilizando pincel.	35
Figura 12 - Aparato após processo de pintura utilizando tinta “tetróxido de chumbo”.	35
Figura 13 - Aparato utilizado para fixação das amostras para avaliação da incrustação em ambiente marinho.	36
Figura 14 – Localização geográfica da Marina de Cubatão.	36
Figura 15 - Aparelho utilizado para medidas de ângulo de contato das amostras.....	39
Figura 16 - Amostras dentro do cilindro antes da exposição à radiação UV-A: (a) dispositivo fechado para exposição das amostras a radiação; (b) lâmpada UV-A e amostras.	40
Figura 17 - Análise de MEV e EDS das tintas com: (a) 20% de rutilo; (b) 5% Anatase e (c) 10% anatase + 10% rutilo.	42
Figura 18 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO ₂ do tipo rutilo.	44
Figura 19 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO ₂ do tipo anatase.	45
Figura 20 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO ₂ das misturas.	45
Figura 21 – Ângulos de contato das amostras expostas ao UV-A.....	47
Figura 22 - Amostras fixadas para o início do experimento.....	48
Figura 23 - Fotos tiradas durante todo período em que as amostras ficaram em campo.....	48
Figura 24 – Amostras com formação e desenvolvimento de bioincrustação.	49
Figura 25 - Imagem geral das amostras no último dia de campo.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da água do mar.....	20
Tabela 2 - Composição química da chapa de alumínio utilizada como base para as amostras.	30
Tabela 3 – Número de porções por solução para adição de TiO_2	32
Tabela 4 - Quantidade em gramas de dióxido de titânio adicionado por solução.	32
Tabela 5 - Quantidade em gramas das duas fases de TiO_2 para produção das tintas com mistura de fases.	33
Tabela 6 - Análise físico-química da água da Marina Cubatão.....	37
Tabela 7 - Porcentagem dos elementos constituintes da solução de tinta com 20% de rutilo..	43
Tabela 8 - Resultados dos ângulos de contato das amostras expostas e não expostas ao UV-A.	46

LISTA DE ABREVIATURAS

A - Anatase

ABS – American Bureau of Shipping

A/R – Anatase + Rutilo

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Carbono

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDS – Espectrometria de energia dispersiva

IMO – Organização Marítima Internacional

LABPLASMA – Laboratório de Plasma

MEPC – Comitê de Proteção do Ambiente Marinho

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

N – Nitrogênio

O – Oxigênio

R - Rutilo

TBT – Tributil estanho

Ti – Titânio

TPT – Trifenil estanho

UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

UNISOCIESC – Universidade Sociedade Educacional de Santa Catarina

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
Objetivo Geral.....	133
Objetivos Específicos	133
2. REVISÃO TEÓRICA	15
2.1 Bioincrustação marinha	15
2.2 Processos envolvidos na fixação da bioincrustação	16
2.3 Fatores que influenciam a bioincrustação	18
2.3.1. Localização geográfica	18
2.3.2. Profundidade.....	18
2.3.3. Temperatura.....	19
2.3.4. Luminosidade	19
2.3.5. Salinidade	20
2.3.6 Teor de matéria orgânica	20
2.3.7. Velocidade de fluxo.....	21
2.4. Problemas devido a bioincrustação	21
2.5. Soluções desenvolvidas para combate da bioincrustação	22
2.6. Tintas antincrustantes	23
2.7. Dióxido de titânio	25
2.8. Fotocatálise	26
2.9. Molhabilidade em TiO₂	28
3. METODOLOGIA	30
3.1. Preparação das amostras	30
3.2. Aplicação da tinta à base de TiO₂ nas amostras de alumínio	31
3.2.1. Preparo das soluções de tinta com TiO ₂	32
3.2.2. Revestimento das amostras com a tinta incorporada com TiO ₂	34
3.3. Construção do aparato	35
3.4. Análise da bioincrustação	36
3.5. Caracterização das amostras	37
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.5.2. Ângulo de contato.....	38
3.5.3. Exposição à radiação UV-A	39
4. RESULTADOS	41

4.1. Análise morfológica das amostras.....	41
4.2. Análise de ângulo de contato	43
4.3. Análises de ângulo de contato após exposição à radiação UV-A.....	45
4.4. Análise das amostras imersas em ambiente marinho.....	47
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
6. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS.....	55
REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

A incrustação biológica, também conhecida como bioincrustação, consiste no acúmulo e desenvolvimento de uma variedade de comunidades biológicas como algas, fungos, bactérias e organismos superiores na superfície de objetos submersos (FERRARI et al., 2014).

Esse acúmulo ou crescimento de bioincrustação, quando não controlado, pode ocasionar impactos negativos como defeitos em equipamentos através da biocorrosão causada pela bioincrustação, contaminação de produtos, perdas energéticas devido ao aumento do atrito, aumento de resistência à transferência de calor e perdas de pressão (XAVIER et al., 2003).

No cenário naval, a bioincrustação irá produzir no casco de embarcações uma superfície rugosa e com irregularidades que acarretam aumento da resistência ao avanço. Este aumento gera maior consumo de combustível, ampliando significativamente o custo da operação. Pode-se citar também despesas relacionadas com a perda de rendimento e atrasos. Além disso, o aumento do consumo de combustíveis acarreta maior quantidade de emissão de CO₂ que está diretamente ligado ao aquecimento global (MENASHA, 1952).

Outro efeito da bioincrustação é o aumento nas frequências das operações de doca seca devido à necessidade de manutenções no casco da embarcação, com limpezas ou com troca do revestimento ou ainda com reparos. Apesar dos vários impactos negativos relacionados à bioincrustação, ainda pode-se verificar a perda da capacidade de manobra das embarcações, devido ao maior atrito do casco com a água (KIIL et al., 2007).

De forma a minimizar as dificuldades geradas pelo processo de bioincrustação faz-se uso de tintas antincrustantes. Essas tintas são aplicadas para toda e qualquer superfície metálica submersa em água do mar, como plataformas e cascos de embarcações (GENTIL, 1982). É necessário que essas tintas atendam as normas regulamentadoras exigidas pela American Bureau of Shipping (ABS) pois apresentam grande toxicidade para o meio marinho e se não tomadas as devidas precauções, podem causar enorme impacto ambiental (ABS, 2007).

Segundo a International Paint (2008), ao aplicar-se tintas em uma embarcação é importante que se leve em consideração o perfil operacional, verificando-se fatores como:

- Intensidade de incrustação (em função das rotas de navegação);

- Distância navegada (em função da velocidade e atividade do navio);
- Tempo de serviço desejado e expectativa de desempenho antincrustante (em função da eficiência da tinta antincrustante).

Também deve se levar em consideração que a utilização de tintas para contenção da bioincrustação (tinta antincrustante) pode causar danos severos ao meio ambiente em função de sua composição química. Como exemplo, pode-se citar as tintas antincrustantes com a presença do TBT (tributilestanho), muito prejudiciais ao meio marinho, tendo sido proibidas a nível mundial. Atualmente, foram substituídas por revestimentos baseados em óxido cuproso em combinação com biocidas de reforço, que também são ecologicamente prejudiciais (CHUNFENG MA et al., 2012).

Vale lembrar que o fenômeno de incrustação ocorre no mundo inteiro e que os fatores que influenciam o grau no qual a incrustação se forma nos cascos das embarcações são reflexos do calor, incidência de luz e quantidade de alimentos presentes naquela região (LEHAITRE, COMPÈRE, DELAUNEY 2008).

Atendendo a isto, neste trabalho objetivou-se investigar a eficiência à bioincrustação de tintas navais comerciais incorporadas com diferentes concentrações e fases cristalinas de dióxido de titânio (TiO_2).

Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar quanto as propriedades antincrustantes, um composto de tinta naval comercial incorporada com diferentes teores de dióxido de titânio (TiO_2).

Objetivos Específicos

- Desenvolver um aparato para a realização de estudos em ambiente marinho (teste de campo) dos processos de bioincrustação;
- Produzir amostras com diferentes teores e estruturas cristalinas de TiO_2 em tinta comercial naval;
- Analisar a influência do teor de TiO_2 e da fase cristalina deste nas propriedades superficiais e morfológicas das tintas;

- Investigar a propriedade fotocatalítica do TiO_2 incorporado nas tintas em função do teor e estrutura cristalina do aditivo, por meio da análise de ângulo de contato com incidência de radiação ultravioleta;
- Avaliar as características antincrustantes das misturas em função do tempo após imersão em ambiente marinho.

2. REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais conteúdos referentes ao desenvolvimento teórico do trabalho, bem como as definições dos processos de bioincrustação marinha, os fatores que a influenciam e quais os problemas que ocorrem no meio naval e soluções devido a este fenômeno.

2.1 Bioincrustação marinha

A bioincrustação é um fenômeno natural definido pelo acúmulo de micro e macrorganismos marinhos que agem sobre qualquer superfície ou estrutura seja ela artificial, como cascos de navios e plataformas, ou naturais, como rochas e madeiras quando submersos em água do mar (YANG et al., 2014; LEHAITRE et al., 2008).

A ação da microfauna incrustante acontece de forma rápida formando, sobre a superfície, um tipo de deposição de microrganismos. Esse crescimento acelerado é um fenômeno complexo e está presente em todo ambiente marinho (LEHAITRE; COMPÈRE; DELAUNEY, 2008).

Segundo Ferrari et al. (2014) a incrustação consiste no acúmulo e desenvolvimento de inúmeras e complexas comunidades biológicas que se depositam nas superfícies de objetos quando estes estão imersos em água do mar. As comunidades biológicas que se acumulam são tipos de algas, fungos, bactérias, cracas, ostras e mexilhões.

A incrustação biológica muitas vezes apresenta-se na forma de micro e macro-incrustação que são visíveis nas superfícies. A micro incrustação influencia na iniciação da macroincrustação dos organismos podendo ser positiva, negativa ou neutra. Toda e qualquer estrutura seja ela artificial ou natural é sensível à colonização dos microrganismos formando assim uma fina camada de biofilme microbiano (DONG GU, 2011).

O crescimento desses organismos, conhecidos como bioincrustantes depende principalmente da localidade em que se encontram e de outros fatores como a temperatura da água, salinidade, incidência de luz solar e a quantidade de nutrientes presentes no ambiente. Águas costeiras apresentam maior risco de crescimento da incrustação que águas profundas e

escuras (KILL et al., 2007). A Figura 1 apresenta o casco de um veleiro em doca seca com o desenvolvimento de macroincrustação.

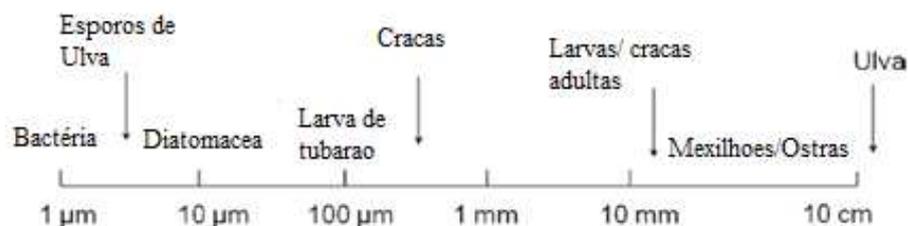
Figura 1 - Casco de um veleiro com o desenvolvimento de macroincrustação.



Fonte: NAVEGAR (2016).

Vale lembrar que existe uma diversidade de organismos marinhos. No mundo, já foram identificadas mais de 4000 espécies. Esses organismos bioincrustantes podem medir entre micrômetros (bactéria, diatomáceas, esporos de algas) até centímetros (cracas, ostras, vermes tubulares, mexilhões). A Figura 2 apresenta um esquema identificando a diversidade e as dimensões em escala de uma gama de organismos incrustantes existentes (YANG et al., 2014).

Figura 2 - Organismos incrustantes e suas dimensões.



Fonte: Adaptado YANG (2014).

2.2 Processos envolvidos na fixação da bioincrustação

De acordo com Dong Gu (2011), a bioincrustação das superfícies naturais e artificiais é habitualmente considerada como a fixação de animais visíveis (invertebrados). A função da qual o biofilme, por meio de fixação larval propicia, são informações dos mecanismos de

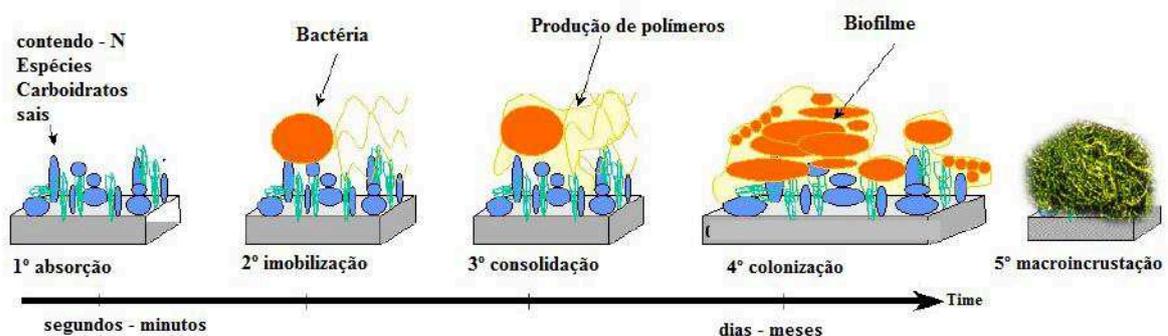
incrustação biológica para o desenvolvimento de biotecnologias. Essas biotecnologias visam melhorar o uso de biofilmes microbianos, para ajudar nos processos contra de macroincrustação.

Segundo Lehaitre et al. (2008), o desenvolvimento e crescimento da bioincrustação é complexo e necessita de muito estudo para ser compreendido. No meio marinho, mais de 400 organismos estão relacionados a problemas com bioincrustação. Essa inúmera quantidade de organismos incrustantes, é dividida de acordo com seu tamanho como, microrganismos (ou chamados biofilme, lodo, microincrustantes) e macroincrustantes. A formação, fixação e crescimento dos organismos incrustantes possuem geralmente cinco etapas:

1. Película primária, na qual ocorre a adsorção das macromoléculas orgânicas e inorgânicas imediatamente após a imersão do objeto (filme primário);
2. Transporte de células microbianas e imobilização das bactérias na superfície;
3. Fixação bacteriana para o substrato através da produção de um polímero extracelular, formando um filme microbiano na superfície;
4. Desenvolvimento de comunidades biológicas complexas como espécies multicelulares, microalgas, sedimentos, resíduos presentes na superfície;
5. Fixação de organismos marinhos maiores (os invertebrados), como as algas, mexilhões e cracas.

Na Figura 3 é apresentado de forma esquemáticas as cinco etapas de formação, fixação e crescimento da bioincrustação descritas (LEHAITRE et al., 2008).

Figura 3 - Processos envolvidos na formação e crescimento de biofilmes.



Fonte: adaptado LEHAITRE et al. (2008).

Na formação de biofilmes as bactérias analisadas são muito pequenas, fazendo-se necessário o uso de microscópios para poder observá-las. Estas análises propiciam um estudo aprofundado, tanto das características metabólicas quanto das estruturas genéticas, cujas informações são utilizadas para classificá-las (DONG GU, 2011).

Um fato interessante é a eficiência do processo de multiplicação destes organismos. A adesão sobre a superfície pode ser completada de segundos a minutos dependendo das propriedades físicas e químicas dos materiais envolvidos. As propriedades dos materiais fazem com que os resultados de fixação bacteriana sejam diferentes (DONG GU, 2011).

Conforme Dong Gu (2011), os biofilmes apresentam maior facilidade de fixação em minerais primários e secundários. Após a adesão na superfície, as bactérias se reproduzem gerando uma estrutura de biofilme constituído por materiais gelatinosos que também afetam as superfícies do substrato, resultando também em processos de corrosão e deterioração dos materiais.

2.3 Fatores que influenciam a bioincrustação

Segundo Lehaitre et al. (2008), existem fatores que facilitam o crescimento e desenvolvimento de comunidades biológicas sobre superfícies. Esses fatores são combinações de características físicas, químicas e biológicas, como temperatura, luminosidade, teor de matéria orgânica, localização, profundidade e velocidade do fluxo.

2.3.1. Localização geográfica

O crescimento da incrustação marinha pode ocorrer em áreas tropicais, subtropicais e temperadas. Em zonas tropicais, o desenvolvimento da incrustação é mais intenso devido a temperatura mais elevada da água. Todavia, há organismos que se adaptam a condições ambientais específicas e acabam se alastrando por grandes áreas, como nas regiões norte polar para o Mediterrâneo até espécies localizadas em regiões mais restritas (LEHAITRE et al., 2008).

2.3.2. Profundidade

A variação da profundidade é um fator que influencia no desenvolvimento e crescimento dos biofilmes sobre a superfície de objetos. Isso se deve aos parâmetros físico-

químicos do ambiente como salinidade, luminosidade, temperatura e nutrientes que não se mantêm constantes. Quanto mais profundo menor é o desenvolvimento dos micros e macrorganismos. Logo, haverá uma maior taxa de incrustação perto das costas em qualquer região (LEHAITRE et al., 2008).

Segundo Lehaitre et al. (2008), a macro-incrustação geralmente atua numa faixa entre 0 - 40 metros. Nesta profundidade há um nível de luz acentuado e uma maior existência de plânctons (organismos principalmente microscópicos, que flutuam em águas salgadas ou doces). No entanto, outros organismos como mexilhões, vermes tubulares e cracas, que necessitam da energia proveniente dos nutrientes presentes no mar e não precisam de existência de luz, são causadores da incrustação em grandes profundidades. Esse aumento de profundidade causa modificações nas espécies dominantes envolvidas gerando uma redução da espessura acumulada no casco da embarcação.

2.3.3. Temperatura

Conforme Yebra, Kill e Dam-Johansen (2004), nas superfícies das águas dos oceanos as temperaturas tendem a variar de acordo com a latitude, sendo que perto dos pólos é da ordem de -2° C, enquanto que sobre a linha do equador são registradas temperaturas de até 28° C, podendo atingir temperaturas de até 35° C em alguns locais. Destacam que em regiões tropicais, onde a água do mar apresenta uma maior temperatura, o desenvolvimento e a fixação dos biofilmes ocorrem durante todo ano, já em regiões onde o mar é frio, o desenvolvimento da bioincrustação só ocorre entre os meses de abril a setembro, pois, esses meses são os mais quentes (AZIS; AL-TISAN; SASIKUMAR, 2000).

Em mar aberto, há variações sempre maiores que $0,4^{\circ}$ C de temperatura, sendo que na superfície as variações de temperatura são ainda maiores, isso ocorre, devido uma maior absorção da radiação solar, emissão da radiação da superfície do oceano para o ar, evaporação, chuvas e trocas de calor com o ambiente (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

2.3.4. Luminosidade

A luminosidade incidente é fundamental para o desenvolvimento dos organismos. Algas evitam a luz intensa, assim se desenvolvem entre 10 a 20 metros de profundidade. Dependendo da região, a penetração da luz em torno de estruturas submersas pode ser prejudicada pela turbidez da água, presença de material orgânico (plâncton) ou poluentes

devido a ação humana. Fatores como pigmento, nutrientes e substratos naturais determinam como será a distribuição dessas algas (LEHAITRE et al., 2008).

2.3.5. Salinidade

Segundo Lehaitre et al (2008), a água do mar apresenta salinidade próxima a 35%. Existem regiões onde a extensão do mar é menor (como exemplo o mar Vermelho), sendo que nesses locais a salinidade torna-se da ordem de 40%. Na presença de entradas fluviais (exemplo mar Báltico), a porcentagem salina é de 10%. Além disso, a água do mar apresenta uma infinidade de elementos químicos conhecidos em sua solução, como apresentado na Tabela 1. A quantidade destes elementos irá influenciar biologicamente as espécies em função dos locais em que se encontram. Um exemplo são os organismos conhecidos como vermes tubulares, que se apresentam tolerantes a uma faixa de 2% a 40% de salinidade, temperatura e concentração de oxigênio (LEHAITRE et al., 2008).

Tabela 1 - Composição química da água do mar.

Componentes	Gramas por quilo
Sais totais	35,1
Sódio	10,77
Magnésio	1,3
Cálcio	0,409
Potássio	0,338
Estrôncio	0,01
Cloro	19,37
Sulfato	2,71
Brometo	0,065
Ácido bórico	0,026
Matéria orgânica dissolvida	0,001-0,0025
Oxigênio (15°)	0,0008 (ou 5,8 cm ³ /L)

Fonte: Yebra et al (2003).

2.3.6 Teor de matéria orgânica

O teor de nutrientes na água é um fator essencial para o desenvolvimento da microfauna incrustante. Nos oceanos o índice de nutrientes comparados a águas costeiras é menor, isso ocorre devido aos efluentes gerados pelas indústrias e residências. Águas costeiras

apresentam quase que frequentemente, maiores índices de bioincrustação e larvas incrustantes em comparação a águas oceânicas (GARCIA, 2015).

Altas concentrações de nutrientes na água elevam as chances de microrganismos livres se fixarem em estruturas submersas. Além disso, podem propiciar a aceleração do crescimento dos macrorganismos, e favorecer o aumento da sua massa (KOOP et al., 1989; RAILKIN, 2004).

2.3.7. Velocidade de fluxo

Um fator importante que afeta o desenvolvimento e crescimento dos bioincrustantes em superfícies imersas em meio marinho é a velocidade de fluxo (RAILKIN, 2004).

Lehaitre et al (2008) afirma que, baixas taxas de fluxo de água ajudam na formação do biofilme sobre a superfície, já o aumento das taxas de fluxo abranda a adesão bacteriana. Dados de pesquisas retirados de estudos realizados em tubulações de navios, mostram que para algumas espécies biológicas as velocidades entre 0,1 a 0,5 m/s são mais favoráveis para o seu desenvolvimento. Para velocidades acima de 1 m/s o efeito da bioincrustação acaba sendo minimizado (RAILKIN, 2004).

Estudos realizados em dutos de alumínio com a bactéria *Pseudomonas Fluorescens*, apontam que o aumento da velocidade de fluxo de 0,13 m/s para 0,43 m/s acarreta no aumento da densidade do biofilme seco de 26 kg/m³ para 61 kg/m³ confirmando que o aumento da velocidade realmente gera uma maior densidade do biofilme formado (PINHEIRO et al., 1998).

2.4. Problemas devido a bioincrustação

A bioincrustação é um grande problema encontrado pelo homem, há muito tempo, em suas atividades marítimas. Ao se desenvolver em estruturas submersas, causa danos e gera altos prejuízos econômicos ao setor (MARTINS; VARGAS 2011).

Em embarcações, o acúmulo e crescimento da incrustação irá tornar a superfície do casco mais irregular e rugosa. Assim, verifica-se um acréscimo da resistência ao atrito, ou seja, maior arrasto, que conseqüentemente ocasionará um aumento no consumo de combustível (“*bunker*”) que podem chegar a cerca de 40%, elevando-se o custo de operação. Estima-se também que durante meio ano, um navio no mar acumule cerca de 150 Kg.m⁻² de organismos incrustante, gerando custos adicionais que incluem atrasos de tempo e manutenções do casco em doca seca devido a reparos, limpeza e repinturas (KILL et al., 2007; BARROS et al., 2014).

O aumento de 10 μm na rugosidade média do barco, gera incrementos no consumo de combustível entre 0,3 a 1,0%. Além disso, promove elevação da resistência ao avanço, dificultando a realização de manobras e incorrendo na redução na velocidade (GAMA; PEREIRA; COUTINHO 2009).

Segundo Gama et al. (2009) em regiões de águas temperadas, a bioincrustação provoca aumento de 35 a 50% no consumo de combustível em navios que permanecem durante 6 meses no mar. Já em regiões tropicais, o acréscimo na espessura pode chegar a 15 cm devido a facilidade de desenvolvimento do biofilme nestas condições ambientais. Desta forma, produz-se sobrecarga de peso, entupimento de sistemas de resfriamento e redução da propulsão e consequente eficiência do hélice, que acaba por sobrecarregar os motores do navio resultando em maior emissão de CO_2 , que é um dos principais gases causadores do efeito estufa.

Outro impacto negativo devido a bioincrustação é a deterioração do revestimento (tinta), ao romper a camada de proteção, favorece a corrosão e a perda da integridade estrutural (KILL et al., 2007).

Conforme Gama et al., (2009), a microfauna biológica, age com a redução na fluviabilidade, obstruindo orifícios ou tubulações, ou ainda interfere com mecanismos móveis. Em tubulações de resfriamento, a bioincrustação provoca entupimentos e perda no hidrodinamismo, que também ocasiona problemas, como desgaste por erosão.

Esses problemas ocasionados a partir da fixação e desenvolvimento dos micros e macrorganismos geram elevados custos às empresas, o que leva a necessidade promover meios de prevenção e inibição. Na Índia por exemplo, são gastos 9 milhões de dólares ao ano somente para manter os navios e plataformas de óleo e gases livres dos incrustantes (VEDAPRAKASH et al., 2013).

Em uma escala global, avalia-se que os gastos com prevenção da microfauna incrustante seja de no mínimo 450 milhões de dólares ao ano, e se essas precauções não fossem tomadas, as despesas anuais poderiam alcançar um valor estratosférico de 7 bilhões de dólares ao ano (GAMA; PEREIRA; COUTINHO 2009).

2.5. Soluções desenvolvidas para combate da bioincrustação

Há muito tempo, problemas com bioincrustação prejudicam o homem em suas tentativas de navegação, uma vez que altera a estrutura do casco e o prejudica com a redução do desempenho. No ano de 462 a.C., foram encontrados indícios das primeiras tentativas de combate contra os incrustantes biológicos, onde se utilizou uma mistura de arsênio e enxofre.

Ao longo dos séculos, misturas contendo sebo, enxofre, breu, creosoto, placas de cobre ou de chumbo eram usados como inibidores para proteger os barcos construídos em madeira. Essas misturas e placas de proteção eram aplicadas abaixo da linha d'água (GAMA; PEREIRA; COUTINHO 2009).

No ano de 1625 na Inglaterra, Willian Beale patenteou a primeira receita antincrustante que continha em sua fórmula a combinação de arsênio, cobre e goma em pó. Em meados do século XIX, surge então a primeira tinta elaborada para inibição do desenvolvimento dos bioincrustantes, baseada na ideia de dispersão de substâncias tóxicas. Na mesma época, o óxido cuproso começou a ser usado como biocida, porém sua eficiência durava no máximo um ano, tornando necessário o estudo de novos biocidas para tintas (MARTINS; VARGAS 2011).

De acordo com Martins (2011), em 1961 foi desenvolvida a primeira tinta que continha em sua composição, pesticidas eficientes conhecidos como organoestânicos. Estes biocidas, conhecidos como TBT (tributilestanho) e TPT (trifenilestanho), apresentaram eficácia como antincrustante, alcançando, na década de 90, consumo mundial de 50.000 toneladas/ano.

Existem cerca de 20 tipos diferentes de TBTs, muitos dos quais foram e ainda são utilizados como antincrustantes. Desde os anos 70, quando as tintas com TBT começaram a ser usadas em grande escala, pensou-se que o problema com a bioincrustação estaria resolvido, porém, no mesmo período surgiram as primeiras evidências de que esse tipo de composto causava efeitos prejudiciais em muitas formas de vida marinha (GAMA; PEREIRA; COUTINHO 2009).

Este problema acabou por chamar a atenção de algumas organizações como o Comitê de Proteção do Ambiente Marinho (MEPC) e a Organização Marítima Internacional (IMO), que a partir de 2008 proibiu a utilização de tintas à base de TBT para qualquer tipo de embarcação. Essa proibição alavancou o desenvolvimento e a produção de novas tintas que em sua composição apresentassem compostos que não causassem efeitos prejudiciais ao meio marinho, e ao mesmo tempo fossem eficazes no combate das incrustações (NORMAM-23/DPC, 2007).

2.6. Tintas antincrustantes

De acordo com a ABS (2007), as tintas conhecidas como “*antifouling*” ou antincrustantes, são aquelas que atendem a todos os requisitos exigidos pelas normas e regulamentações para sua aplicação. Isto se deve ao seu alto nível de toxicidade ao meio marinho,

sendo que devem ser tomadas precauções de forma a reduzir possíveis impactos ambientais (SCHVEPPER, 2009).

Após a proibição das tintas à base de organoestânicos, devido aos problemas ambientais relacionados, foi necessário o desenvolvimento de novas tintas, essas conhecidas como tintas de terceira geração, que começaram a ser utilizadas por volta de 1987. Dentro desse novo grupo de tintas, existem atualmente 16 diferentes compostos biocidas que estão homologados pela IMO (Organização Marítima Internacional) e que podem ser divididos em dois grandes grupos: os compostos orgânicos não metálicos e os compostos metálicos (orgânicos e inorgânicos) (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN 2011).

Entres os compostos orgânicos não metálicos, encontra-se uma variedade de produtos como o *Diuron*, *Irgarol 1051*, *Sea-Nine*, *Clorotalonil*, *Diclofluanida*, *Tiram*, *Busan (TCMTB)*, *TCMS Piridina* e *Trifenilborbano Peridina*. Já entre os compostos metálicos, encontra-se produtos como o *Zinco Piritiona*, *Cobre Piritiona*, *Ziram*, *Maneb*, *Óxido Cuproso*, *Tiocinato de Cobre* e *Naftenato de Cobre*. A maioria dessas tintas antincrustantes comerciais, apresentam uma matriz acrílica solúvel que atuam como biocidas ou potencializadores do efeito biocida pelos metais presentes na tinta (CASTRO et al., 2011).

Porém, a homologação para uso dessas tintas de terceira geração para antincrustantes pela IMO, não as isenta de sua toxicidade e de quanto podem ser prejudiciais ao ambiente marinho. Existem estudos sobre esses compostos, que evidenciam alguns dos problemas que causam, tanto os compostos metálicos quanto os compostos não metálicos. Como exemplo, temos o *Clorotalonil*, que é um produto orgânico não metálico e atua como um biocida de ativação nas tintas antincrustantes. Constatou-se que esse produto apresenta um efeito adverso na reprodução dos peixes, além do seu potencial tóxico ao meio ambiente e à vida humana (MARTINS; VARGAS 2011).

Outro exemplo é o *Zinco Piritiona*, composto metálico que se inseriu no mercado como substituto do TBT e é conhecido pela sua ação bactericida e fungicida. Este produto é considerado mais tóxico que *Igarol 1051*, *Diuron* e *Sea-Nine*, devido a estudos realizados com células de peixe e ovos e embriões de ouriço, sendo o zinco o elemento que proporciona os riscos mais significativos ao ambiente (MARTINS; VARGAS 2011).

Portanto, a procura por antincrustantes de alto desempenho, faz com que a indústria naval busque produtos que equilibrem a eficiência e a durabilidade dos novos produtos com níveis de toxicidade toleráveis. É ideal que os compostos de ação antincrustantes apresentem características como baixa toxicidade, baixa solubilidade em água, baixa ou nenhuma persistência ambiental, baixo potencial de bioacumulação e biomagnificação, compatibilidade com

equipamentos e técnicas de pintura atualmente em uso, durabilidade e custos competitivos com produtos que já existam no mercado (CASTRO et al., 2011).

No presente trabalho é feito o estudo da utilização de dióxido de titânio em um composto polimérico (tinta naval comum). Pesquisas recentes apontam para o dióxido de titânio (TiO_2) como possível agente redutor ou controlador de crescimento de microrganismos. Tais materiais, quando expostos a radiação UV, degradam a matéria orgânica apresentando características antibacterianas (TASAKA 2013; TEA 2011).

2.7. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um pigmento branco de constituição inorgânica, quimicamente estável, não apresenta toxicidade e possui custo relativamente baixo. Um dos seus atrativos é o melhoramento do brilho, opacidade e resistência a ataques da maioria dos agentes inorgânicos e orgânicos (SALEIRO et al., 2010).

Entretanto, sua característica como material fotoestável tem atraído grande interesse nos últimos anos, principalmente para o uso de TiO_2 na oxidação catalítica em função do seu potencial de destruição dos poluentes em soluções aquosas. O TiO_2 promove, através de oxidações direta e indireta, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente. Isso significa que o TiO_2 , ao entrar em contato íntimo com uma solução aquosa de poluentes, desenvolve um ambiente redox capaz de transformá-los em substâncias não tóxicas (SALEIRO et al., 2010).

Na natureza existem o TiO_2 pode se apresentar sob três formas cristalinas diferentes conhecidas como anatase, rutilo e brookita. As fases de rutilo e anatase apresenta estrutura cristalina tetraédrica, enquanto a estrutura cristalina da brookita se apresenta na forma ortorrômbica (SILVA 2000). Apesar da existência destas três fases, somente as fases rutilo e anatase são produzidas para uso comercial (SALEIRO et al., 2010) e, do ponto de vista tecnológico, são as mais importantes (BRANDÃO, 2008).

Os arranjos atômicos internos da célula unitária das fases de rutilo e anatase, são ambos octaédricos. O íon de Ti^{4+} ocupa o centro deste prisma, e ainda, é cercado por seis íons de oxigênio. A diferença entre as fases, está nas distâncias interatômicas das ligações Ti-O, enquanto o rutilo apresenta quatro ligações Ti-O a anatase apresenta apenas duas. Outra diferença é a disposição geométrica entre seus octaedros: na fase anatase as arestas da base e do topo são perpendiculares, enquanto que na fase rutilo essas arestas são paralelas. A fase

anatase é uma forma metaestável do dióxido de titânio, e sua transformação exotérmica definitiva em rutilo ocorre em uma faixa de temperatura entre 400°C a 1100°C (SILVA, 2000).

2.8. Fotocatálise

O desenvolvimento da fotocatálise heterogênea iniciou em 1972, tendo como objetivo criar sistemas mais eficientes para tratamento de água. Esse tratamento, ocorria pela ação da redução da água em hidroxila e oxigênio, quando incididos por radiação ultravioleta (UV) (NOGUEIRA, 2014).

Com o passar dos anos foram surgindo várias pesquisas na área da fotoeletroquímica dos semicondutores e também da fotocatálise. Nas décadas de 70 e 80 foram realizados trabalhos na área de fotoquímica de conversão de energia solar por semicondutores com intuito de gerar combustíveis (NOGUEIRA, 2014).

Na atualidade, busca-se a aplicabilidade dos métodos de fotocatálise objetivando cada vez mais a sustentabilidade ambiental. A estabilidade de óxidos de metais os qualifica para fotocatálise. Óxidos metálicos semicondutores como TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , SrTiO_3 , e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ têm sido estudados para aplicações visando o processo de fotocatálise (NOGUEIRA, 2014).

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta como características o baixo custo, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de ativação por luz solar. Estas vantagens fazem dele o fotocatalisador mais ativo e o mais utilizado na degradação de compostos, uma vez que elimina etapas de filtração quando utilizado em suspensão (DIEBOLD, 2003; SAGGIORO, 2014).

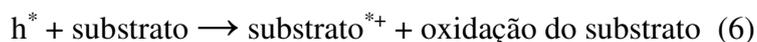
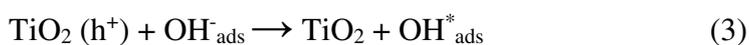
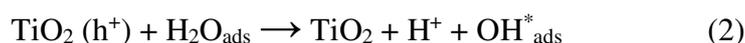
De acordo com Hoffmann et al (1995), a fotocatálise pode ser realizada em meio gasoso, fases orgânicas, líquida e soluções aquosas. A fotocatálise heterogênea padrão na fase líquida pode ser dividida em cinco diferentes etapas, sendo:

1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície;
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção dos produtos;
5. Remoção dos produtos da região de interface.

A reação catalítica ocorre na fase de adsorção com a diferença que, enquanto à catálise convencional sofre ativação térmica devido ao tipo do catalisador, a fotocatalise sofrerá uma ativação fotônica (HOFFMANN et al., 1995).

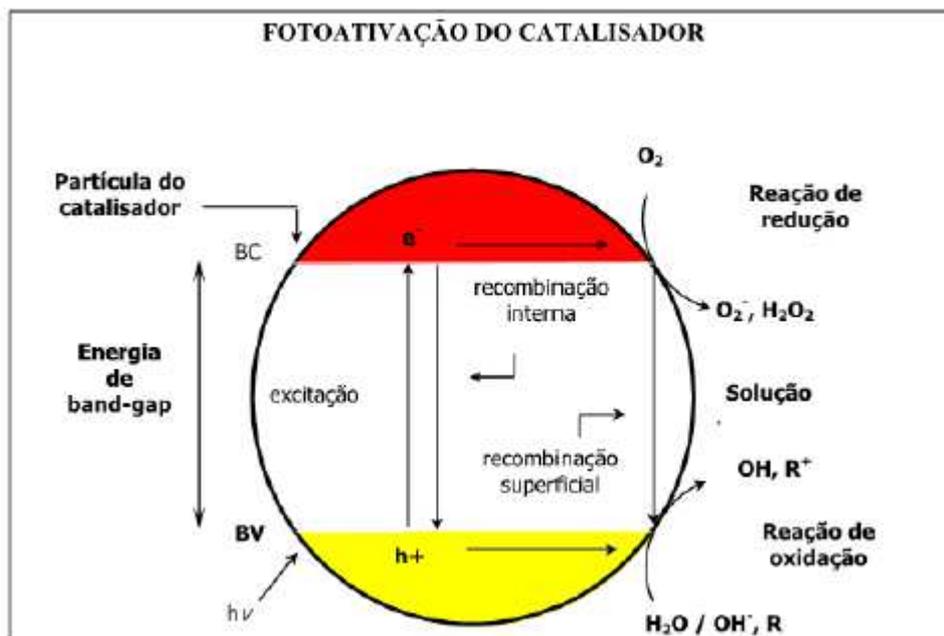
A fotocatalise se baseia na idéia de utilização de semicondutores. Esses atuam como fotocatalisadores e possuem duas regiões energéticas. A primeira região, de energia mais baixa é denominada banda de valência (BV) onde os elétrons não possuem movimentos livres, e a região onde a energia é mais alta é denominada como banda de condução (BC), onde os elétrons são capazes de se movimentar livremente. Entre essas regiões existe uma área denominada de “*band gap*”. A energia de “*band gap*” é a energia mínima necessária para que um elétron seja excitado fazendo com que ele salte da camada de valência para camada de condução (ZIOLLI, 1998).

Para iniciar a fotocatalise do TiO₂ é necessária a absorção de um fóton com energia igual ou maior que o “*band gap*” do semicondutor (3,2 eV). Desta forma, será produzido um par elétron/buraco (e⁻/h⁺) que se dissociam em fótons livres na banda de condução e buracos na banda de valência, descritos pelas equações de (1) a (6) abaixo (SERPEONE, 1995):



As reações descritas nas equações acima auxiliam a formação do radical superóxido O₂^{*}. Este radical possui a capacidade de reagir com água e íons de hidroxila para formação de radical de hidroxila, peróxido de hidrogênio e outras espécies reativas. O radical hidroxila e as outras substâncias formadas apresentam poder oxidativo, que ao entrar em contato com moléculas orgânicas podem levar a sua oxidação e, idealmente a sua mineralização (MOREIRA et al. 2005; FUJISHIMA et al. 2000). A Figura 4 apresenta o esquema de fotoativação de uma partícula de um semicondutor no qual ocorrem os processos descritos.

Figura 4 - Representação da fotoativação de uma partícula em um semiconductor.



Fonte: NOGUEIRA (2014, p. 22).

2.9. Molhabilidade em TiO_2

A molhabilidade pode ser definida como a tendência de um fluido aderir ou se espalhar pela superfície de um sólido. O parâmetro utilizado para determinar este grau de molhabilidade chama-se ângulo de contato (θ). O seu valor é medido, através do surgimento de um ângulo tangente à superfície da gota do líquido quando em contato com uma superfície sólida (BANERJEE et al., 2015; GUTIERREZ; RIBEIRO, 2014). A Figura 5 ilustra os diferentes perfis de ângulo de contato para gotas do líquido em uma superfície. A primeira gota, da direita para esquerda por exemplo, apresenta $\theta = 180^\circ$, ou seja, a gota e a superfície sólida não têm interação entre elas (não molha). Ao passo que este ângulo diminui, a superfície vai ficando menos hidrofóbica e mais hidrofílica, ou seja, as gotas começam a ter maior interação com superfície sólida. Neste sentido, pode-se concluir que quanto menor o ângulo formado, mais molhada a superfície ficará, até atingir $\theta = 0^\circ$.

Figura 5 - Caracterização do perfil de gotas quando em contato com o sólido.



Fonte: Coelho (2014).

Considera-se que uma superfície é molhada por um líquido quando se obtêm ângulos entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, essas superfícies são denominadas hidrofílicas. Ângulos com $\theta > 90^\circ$, caracterizam superfícies sólidas que não sofrem molhamento quando entram em contato com líquido, sendo estas superfícies chamamos de hidrofóbicas (LUZ et al., 2008).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para análise do desempenho da tinta incorporada com diferentes teores de TiO_2 quanto a eficiência para minimizar o crescimento da bioincrustação em sua superfície.

3.1. Preparação das amostras

Para a confecção das amostras, foi utilizado como base uma chapa de alumínio, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Imagem ilustrativa de uma chapa de alumínio idêntica a utilizada para a preparação das amostras.



Fonte: Estrutelhas (2016).

A chapa foi seccionada em 100 pedaços com dimensões de 5x5cm. A composição química do material pode ser observada na Tabela 2, tendo sido obtidas por meio de análises de Espectrometria de Emissão Óptica realizadas no Laboratório de Materiais da Universidade Sociedade Educacional de Santa Catarina (UNISOCIESC), de Joinville, SC.

Tabela 2 - Composição química da chapa de alumínio utilizada como base para as amostras.

%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
	0,176	0,166	0,111	0,016	0,012	0,0007	0,020	99,5

Fonte: Autor (2016).

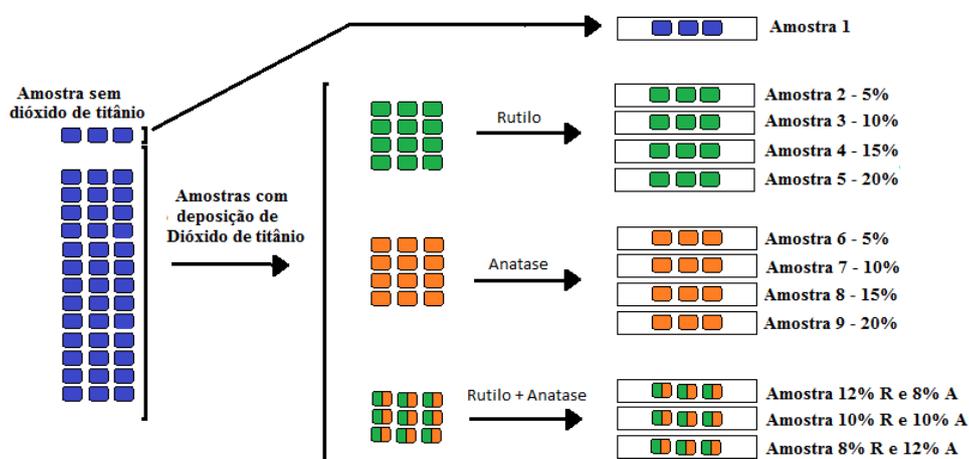
As amostras foram utilizadas sem realização de um tratamento anticorrosivo prévio, uma vez que a superfície do alumínio apresenta boa resistência a corrosão devido ao seu elevado poder redutor. Ao entrar em contato com a atmosfera forma um óxido muito aderente e que o protege de processos de corrosão subsequentes (MOREIRA, 2012).

Antes da aplicação da tinta naval comercial a base de TiO_2 , de acordo com apostila WEG Tintas (2008) - Pinturas industriais com tintas líquidas, é importante que as amostras passem por uma limpeza em sua superfície desengraxando-as com um pano limpo embebido em solventes. Após esse procedimento, recomenda-se a aplicação de tinta do tipo *wash primer* ou *shop primer epóxi* como promotor de aderência para as posteriores tintas.

3.2. Aplicação da tinta à base de TiO_2 nas amostras de alumínio

Foram produzidas soluções de tinta comercial naval com partículas de dióxido de titânio, divididas com teores de 5% a 20% em volume. Foram utilizados dois tipos de dióxido de titânio: fases rutilo (R) e anatase (A). Realizou-se a incorporação de cada fase em separado, com os teores mencionados e também, com uma mistura das duas fases de dióxido de titânio, utilizando-se, para cada condição, três amostras. Na Figura 7, pode-se observar esquematicamente as condições experimentais de cada uma das amostras indicando, principalmente, os teores das fases incorporadas.

Figura 7 - Esquema representativo da metodologia empregada para obtenção das amostras



A aplicação da tinta foi realizada em duas etapas. Inicialmente, fez-se a aplicação da base livre de partículas de TiO_2 utilizando o “*wash primer*” (fixador) e a tinta comercial naval. Este processo foi realizado com uma pistola elétrica para pintura. Neste sentido, aplicou-se uma camada de “*wash primer*” e na sequência duas camadas da tinta. A aplicação dos dois compostos sobre a superfície do alumínio se faz necessária para ampliar a aderência da tinta comercial naval comum.

Na segunda etapa, foram aplicadas as soluções de tinta com incorporação de dióxido de titânio. Neste processo, utilizou-se um pincel de cerdas finas para garantir maior homogeneidade na pintura.

3.2.1. Preparo das soluções de tinta com TiO_2

Para o preparo das soluções, foram adicionados 80 mL em um becker da tinta naval comercial, 10 mL de solvente e 10 mL de fixador, totalizando um volume de 100mL. Após o preparo a solução total de 100mL, esta mistura foi dividida em porções menores para a adição de TiO_2 . A Tabela 3, apresenta o número de porções utilizadas para cada tipo de dióxido de titânio.

Tabela 3 – Número de porções por solução para adição de TiO_2 .

	Anatase	Rutilo	Anatase + Rutilo
Porções	4	4	3

Fonte: Autor (2016).

As soluções com a tinta comercial naval para adição de dióxido de titânio do tipo rutilo e anatase, continham um total exato de 103,25mL em cada uma delas. Este volume foi dividido em quatro porções de 25,81mL. Na Tabela 4 é apresentada a quantidade de cada fase de TiO_2 , em gramas, adicionada nas amostras a fim de permitir a obtenção dos teores de carga desejado.

Tabela 4 - Quantidade em gramas de dióxido de titânio adicionado por solução.

Porcentagem de TiO_2	Quantidade em TiO_2 em gramas [g]	
	Anatase	Rutilo
5%	1,29	1,29
10%	2,58	2,58
15%	3,87	3,87
20%	5,16	5,16

Fonte: Autor (2016).

De forma a ilustrar os materiais empregados na fabricação das amostras são apresentados na Figura 8 os recipientes com o dióxido de titânio em pó na fase anatase e rutilo, bem como o recipiente com a tinta naval utilizada.

Figura 8 - Imagem ilustrativa dos materiais utilizados para fabricação das amostras evidenciando o dióxido de titânio na forma de pó e a tinta naval.



Fonte: Autor (2016).

Para a produção das amostras contendo uma mistura das duas fases de dióxido de titânio utilizou-se um volume de 35mL de tinta e incorporou-se dióxido de titânio de forma a obter uma mistura na qual a carga contemplaria 20% do volume. Na Tabela 5 são apresentadas as quantidades de cada fase de TiO_2 em gramas adicionadas a tinta para produção das amostras

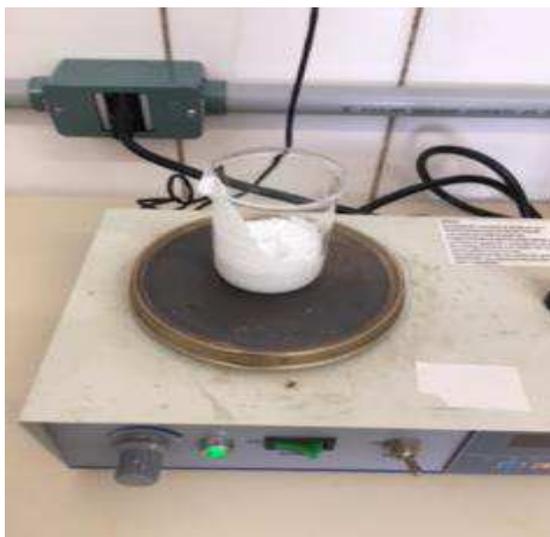
Tabela 5 - Quantidade em gramas das duas fases de TiO_2 para produção das tintas com mistura de fases.

Porcentagem de TiO_2		Quantidade de TiO_2 em gramas [g]	
Anatase	Rutilo	Anatase	Rutilo
10%	10%	3,5	3,5
12%	8%	4,2	2,8
8%	12%	2,8	4,2

Fonte: Autor (2016).

As misturas foram realizadas com auxílio de um agitador magnético da marca HJ-4 Magnetic Stirrer, com potência de agitação de 25W e com 1600RPM (RPM - rotações por minuto), como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Agitador magnético utilizado para dispersão das partículas de TiO_2 na tinta.



Fonte: Autor (2016).

3.2.2. Revestimento das amostras com a tinta incorporada com TiO_2

A primeira tentativa para o revestimento das amostras com a tinta incorporada com partícula de TiO_2 foi realizada através do método de imersão. Porém, o resultado obtido não propiciou a obtenção das características esperadas, apresentando irregularidades na superfície, bem como má qualidade do revestimento final. Na Figura 10 é apresentada uma imagem da superfície das amostras revestidas utilizando este procedimento.

Figura 10 - Amostras revestidas pelo método de imersão.



Fonte: Autor (2016).

Considerando a pouca qualidade superficial do revestimento obtido, realizou-se outro procedimento, com o auxílio de um pincel. Por esse método, observou-se um melhor acabamento, bem como uma superfície regular como é possível observar na Figura 11.

Figura 11 - Amostras revestidas utilizando pincel.



Fonte: Autor (2016).

3.3. Construção do aparato

Para a fixação das amostras de alumínio revestidas com a tinta incorporada com TiO_2 , construiu-se um aparato, que foi totalmente submerso em meio aquático marinho. Para a confecção do aparato, utilizou-se uma tela de aço galvanizado com $1m^2$ de área. O aparato foi revestido utilizando-se dois processos visando a prevenção contra corrosão. Primeiramente, foram colocadas duas camadas de tinta “*tetróxido de chumbo*” conhecido pelo nome comercial zarcão, em intervalo de 12 horas cada. Na Figura 12 pode-se observar o aparato após o processo inicial de pintura com revestimento anticorrosivo.

Figura 12 - Aparato após processo de pintura utilizando tinta “*tetróxido de chumbo*”.



Fonte: Autor (2016).

Após este procedimento realizou-se a aplicação de mais duas camadas de tinta plástica, em um intervalo de 12 horas, a fim de promover o acabamento superficial do aparato. Na Figura 13 é demonstrada uma imagem do aparato com algumas amostras fixadas.

Figura 13 - Aparato utilizado para fixação das amostras para avaliação da incrustação em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2016).

3.4. Análise da bioincrustação

O aparato construído foi alocado na Marina Cubatão, localizada na Estrada Timbé, no bairro Jardim Paraíso – Joinville, SC. A Figura 14 apresenta uma imagem de satélite do local utilizado para alocação das amostras.

Figura 14 – Localização geográfica da Marina de Cubatão.



Fonte: Marina Cubatão (2016).

As características físico-químicas da água do ambiente marinho no qual as amostras encontram-se alocadas são muito influentes no tipo e na cinética de formação da bioincrustação. De forma a acompanhar as alterações na água foram realizadas coletas de amostras de água nos dias 07/09/2016 e 12/11/2016.

Constatou-se que a água atendia aos requisitos esperados, estando de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n. 357, de 17 de março de 2005, que classifica como água salobra quando apresenta um nível de salinidade entre 0,5% e 30%. Os resultados do início e do final da avaliação podem ser observados na Tabela 6. De acordo com os resultados pode-se verificar que há uma nítida variação da qualidade da água nos dois períodos mencionados. Estas características se devem a efeitos de maré, clima, entre outros e afetam o processo de bioincrustação (GARCIA, 2015).

Tabela 6 - Análise físico-química da água da Marina Cubatão.

Parâmetros Analisados	07/09	12/11
Condutividade (mS/cm)	7,92	1,72
Oxigênio dissolvido (mg/L)	7,56	5,25
pH	6,24	6,64
Salinidade (ppt)	4,4	0,9
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	3878	843
Temperatura (°C)	19	23
Turbidez (NUT)	8,0	12,1

Fonte: Autor (2016).

As amostras foram retiradas do tanque para análise semanal durante dois meses. As análises da bioincrustação foram realizadas a partir da comparação visual entre as peças pintadas com a tinta contendo a solução de TiO₂ e as que não tiveram partículas adicionadas.

3.5. Caracterização das amostras

Para caracterização das amostras foram utilizadas algumas técnicas de análise: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com a espectrometria de energia dispersiva de raio-X (EDS) e a medição do ângulo de contato. Esta última foi dividida em duas etapas: a primeira sem a incidência de UV (radiação ultravioleta) e a segunda com a incidência de UV.

A radiação ultravioleta (UV) é subdividida tradicionalmente em UV-C com comprimentos de onda entre (100 – 290 nm), UV-B (290 – 320 nm) e UV-A (320 – 400 nm).

Para o experimento, utilizou-se a radiação ultravioleta do tipo UV-A, pois a mesma penetra até 80% de superfícies como a água. Como a água não reflete a radiação, temos a garantia que as peças que forem imersas no meio marinho estarão expostas a radiação UV-A (BALOGH et al., 2011).

Estas análises possibilitaram avaliar as diferentes composições estudadas e correlacionar o comportamento das amostras em ambiente marinho com as características da tinta incorporadas com TiO₂.

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica vem sendo utilizada em várias áreas de estudo, pois possibilita obter informações de detalhes em diferentes materiais com aumentos de até 300.000 vezes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser acoplada ao sistema EDS (espectrometria de energia dispersiva), que possibilita determinar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X (DUARTE et al., 2003).

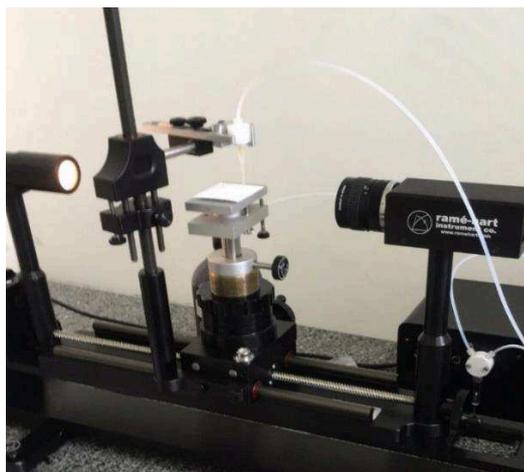
No presente trabalho, a técnica foi utilizada com o objetivo de verificar a distribuição e a presença de TiO₂ (dióxido de titânio) na superfície das amostras revestidas com tinta. Para isso, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Tescan, modelo EasyProbe, da Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira, no Estado de Minas Gerais.

3.5.2. Ângulo de contato

A medidas de ângulo de contato das amostras foram realizadas com o intuito de avaliar o grau de molhabilidade da superfície após a incorporação de dióxido de titânio em diferentes proporções. Neste sentido é possível verificar o comportamento das amostras após a incidência da radiação em função da atividade fotocatalítica provocada pelo TiO₂.

Para a obtenção das medidas de ângulo de contato, foi utilizado um equipamento denominado goniômetro, da marca Ramé-Hart Instrument Co apresentado na Figura 15. Tal equipamento está localizado no Laboratório de Plasmas (LABPLASMA) do Departamento de Física da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – Joinville.

Figura 15 - Aparelho utilizado para medidas de ângulo de contato das amostras.



Fonte: Autor (2016).

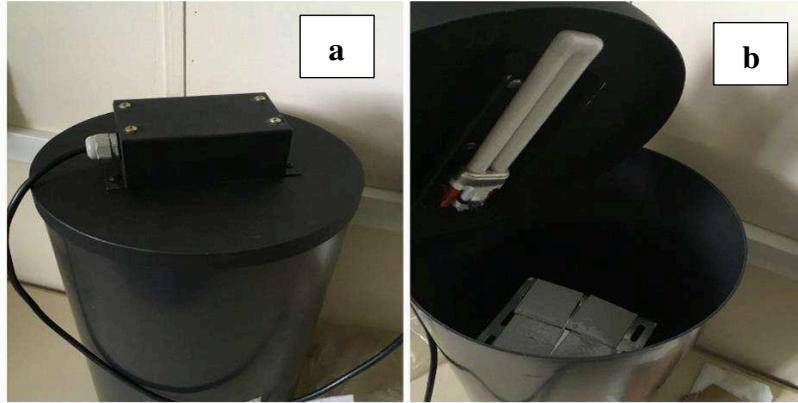
Antes das medidas de ângulo de contato, realizou-se a limpeza das superfícies das amostras utilizando-se água deionizada. Na sequência, as amostras foram avaliadas utilizando-se gotas com volume de $1\mu\text{L}$.

3.5.3. Exposição à radiação UV-A

De forma a investigar a ação fotocatalítica provocada pelo teor de TiO_2 nas amostras, realizou-se medidas de ângulo de contato após incidência de radiação UV-A (ultravioleta). As amostras com 20% de rutilo, 20% anatase, 10% rutilo + 10% anatase e aquela que não continha dióxido de titânio em sua solução foram selecionadas para avaliação quanto a atividade fotocatalítica. Esse experimento, tinha por objetivo medir o ângulo de contato das amostras após a exposição de um dia inteiro sob radiação UV-A e avaliar as diferenças com relação ao ângulo de contato medidos anteriormente, sem incidência de radiação (ROBERTSON et al.,2005).

Para a realização do experimento foi utilizado um cilindro preto, com uma tampa na qual estava fixada uma lâmpada do tipo UV-A, com comprimento de onda de 365,30 nm. Após 26 horas de exposição, as amostras foram retiradas do cilindro para a realização das medidas de ângulo de contato. Através dessas medições, pode-se verificar a reatividade do TiO_2 e relacionar estas medidas com a capacidade do composto tinta/partículas ser ativado pela radiação solar e, conseqüentemente, contribuir para a redução da fixação de compostos orgânicos à superfície da tinta. Na Figura 16 (A) e (B), são apresentadas imagens do aparato utilizado para irradiar as amostras com UV-A.

Figura 16 - Amostras dentro do cilindro antes da exposição à radiação UV-A: (a) dispositivo fechado para exposição das amostras a radiação; (b) lâmpada UV-A e amostras.



Fonte: Autor (2016).

A Figura 16 (a), apresenta o dispositivo fechado e as amostras sobre a influência da radiação UV-A fornecida pela lâmpada. Na Figura 16 (b), é apresentado em detalhes a lâmpada UV-A e as amostras escolhidas para o experimento.

4. RESULTADOS

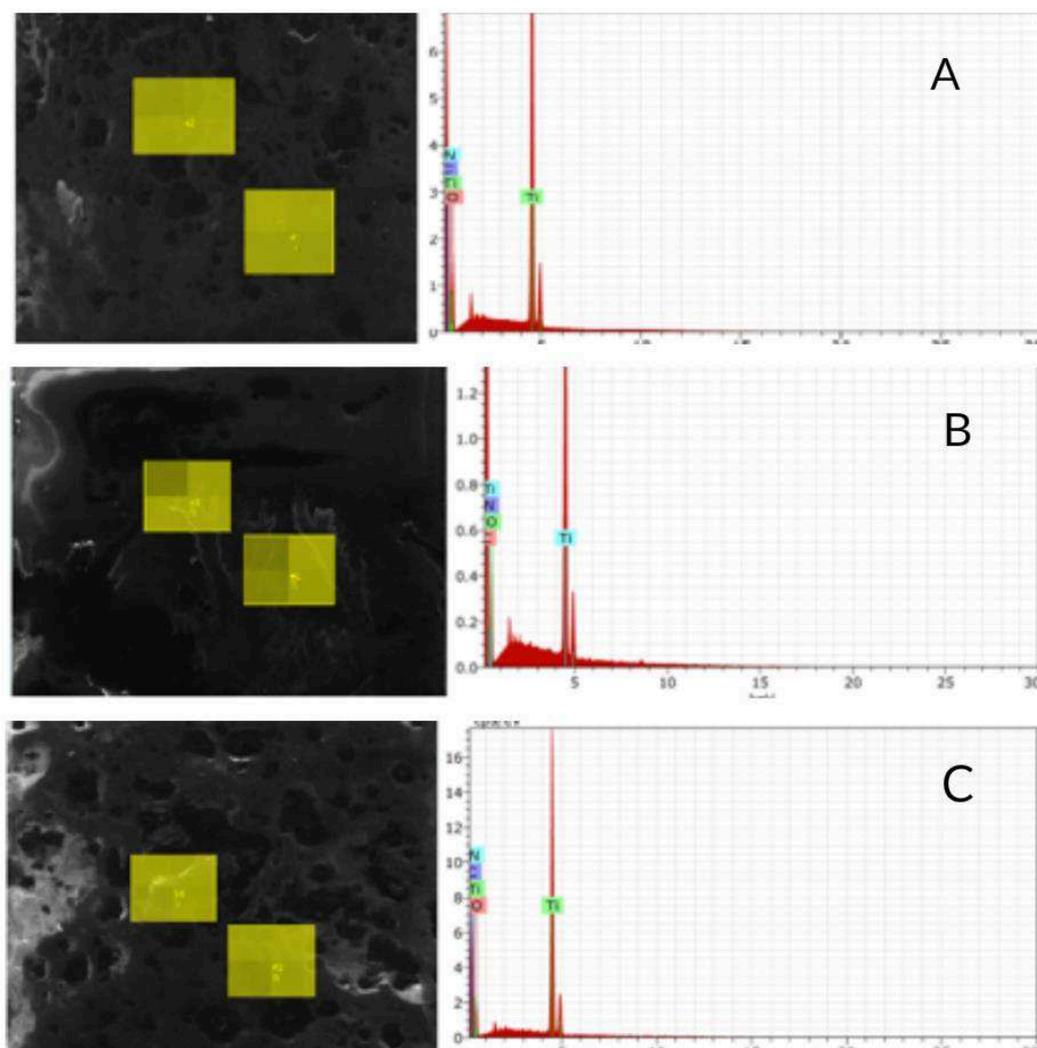
Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos através das análises realizadas em laboratório com o desenvolvimento do presente trabalho.

4.1. Análise morfológica das amostras

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), avaliou-se a superfície das amostras revestidas com as soluções de tinta e dióxido de titânio (TiO_2) em diferentes proporções. Na Figura 17 pode-se observar a micrografia obtida com aumento de 500X acompanhado das análises de EDS das amostras contendo (a) 20% de rutilo, (b) 5% de anatase e (c) a mistura de 10% anatase + 10% rutilo. De acordo com as análises de EDS pode-se constatar a presença de TiO_2 na superfície das amostras.

A área amarela em destaque nas imagens representa a região que foi utilizada para realização das análises de EDS, apresentadas no gráfico. A distribuição do dióxido de titânio na superfície das amostras é um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência do composto na capacidade de minimizar a adesão de microrganismos presentes na água. De acordo com a Figura 17 foi possível verificar a presença de titânio (Ti) na tinta, evidenciado pelos picos de EDS. A área amarela em que foi realizada uma varredura da composição química também demonstrou estar o elemento titânio (Ti) distribuído homogeneamente na superfície pintada. A micrografia também mostra a presença de poros característicos do revestimento da tinta.

Figura 17 - Análise de MEV e EDS das tintas com: (a) 20% de rutilo; (b) 5% Anatase e (c) 10% anatase + 10% rutilo.



Fonte: Autor (2016).

Na Tabela 7 pode-se observar as quantidades em porcentagens e pesos atômicos dos elementos presentes na superfície das amostras. Avaliou-se a presença do Ti (titânio) nas soluções de tinta contendo os dois tipos de dióxido (rutilo e anatase). Observa-se, em todas as amostras avaliadas, a presença de titânio (Ti) como elemento principal representado pela intensidade do pico de EDS (Figura 17).

Nota-se também a presença de elementos considerados leves como carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) em todas as amostras com números atômicos iguais a 6, 8 e 7, respectivamente. Entretanto, os resultados obtidos, com a análise, para esses três elementos podem apresentar certa disparidade nos seus valores, uma vez que a técnica EDS apresenta

dificuldade de análise para elementos leves com números atômicos menores que 11 (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Tabela 7 - Porcentagem dos elementos constituintes da solução de tinta com 20% de rutilo.

Amostras – 20% Rutilo		
Elemento	Percentual peso (%)	Percentual atômico (%)
Oxigênio	26,92	24,85
Titânio	13,51	4,17
Carbono	46,65	57,36
Nitrogênio	12,91	13,62
TOTAL	100	100
Amostras - 5 % Anatase		
Elemento	Percentual peso (%)	Percentual atômico (%)
Oxigênio	54,11	62,67
Titânio	23,00	20,00
Carbono	15,20	15,09
Nitrogênio	7,70	2,24
TOTAL	100	100
Amostras - 10% Rutilo +10% Anatase		
Elemento	Percentual peso (%)	Percentual atômico (%)
Oxigênio	26,25	25,05
Titânio	17,34	5,53
Carbono	43,83	55,71
Nitrogênio	12,58	13,71
TOTAL	100	100

Fonte: Autor (2016).

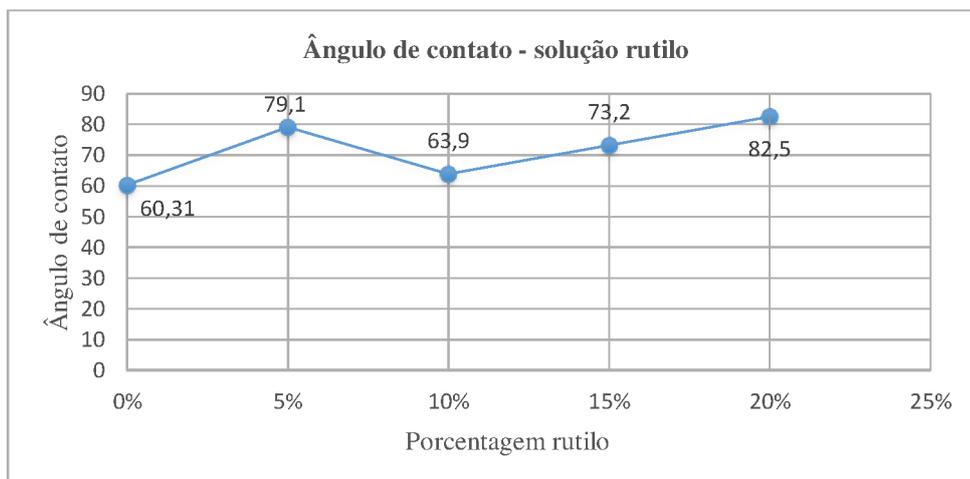
4.2. Análise de ângulo de contato

Nas Figuras 18, 19 e 20 são apresentados os resultados de molhabilidade, obtidos por meio da análise de ângulo de contato das amostras com diferentes tipos e teores de dióxido de titânio. As amostras que possuem apenas o dióxido de titânio do tipo rutilo em sua composição (Figura 18) apresentaram tendência ao aumento do ângulo de contato em função da elevação do teor de rutilo no volume. Verifica-se uma discrepância nesta tendência na amostra com 5% de rutilo que pode estar associada as irregularidades na superfície relacionadas com o processo de pintura. De forma geral, verificou-se que amostras com incorporação de rutilo tendem a tornarem-se mais hidrofóbicas.

As amostras revestidas com tinta incorporada com dióxido de titânio do tipo anatase (Figura 19), apresentaram comportamento similar àquelas revestidas com tinta/rutilo. Verifica-se para estas amostras, um aumento no ângulo de contato em função do aumento da porcentagem de anatase por volume, evidenciando uma tendência ao comportamento hidrofóbico destas amostras.

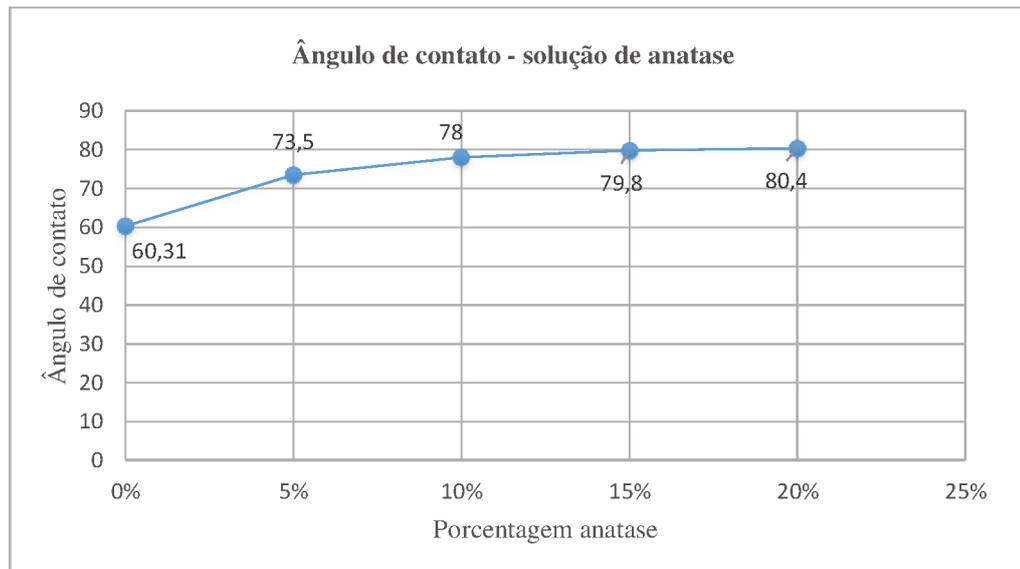
Por outro lado, as amostras revestidas com uma mistura dos dois tipos de dióxido de titânio (rutilo e anatase) apresentaram pequena variação em termos de molhabilidade. Na Figura 20 é apresentado o resultado da análise de ângulo de contato em função da anatase, para amostras com diferentes teores de anatase e rutilo, porém, com teor total de carga de 20%. Verifica-se que a variação do ângulo de contato é muito pequena, de 80° a 82°, entretanto, maior do que a apresentada pela tinta sem aditivo de TiO_2 . Por outro lado, ao compararmos a amostra da mistura, com 8%A e 12%R verifica-se que as amostras com este mesmo teor, porém, incorporadas com uma única fase, apresentam uma redução na molhabilidade se comparada com a mistura. Entretanto, para todas as amostras com 20% de TiO_2 , considerando uma única fase ou a mistura, apresentam ângulos de contato da ordem de 80°. Isto indica que a alteração no ângulo de contato deve-se mais significativamente ao teor de carga incorporada que ao tipo de fase.

Figura 18 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO_2 do tipo rutilo.



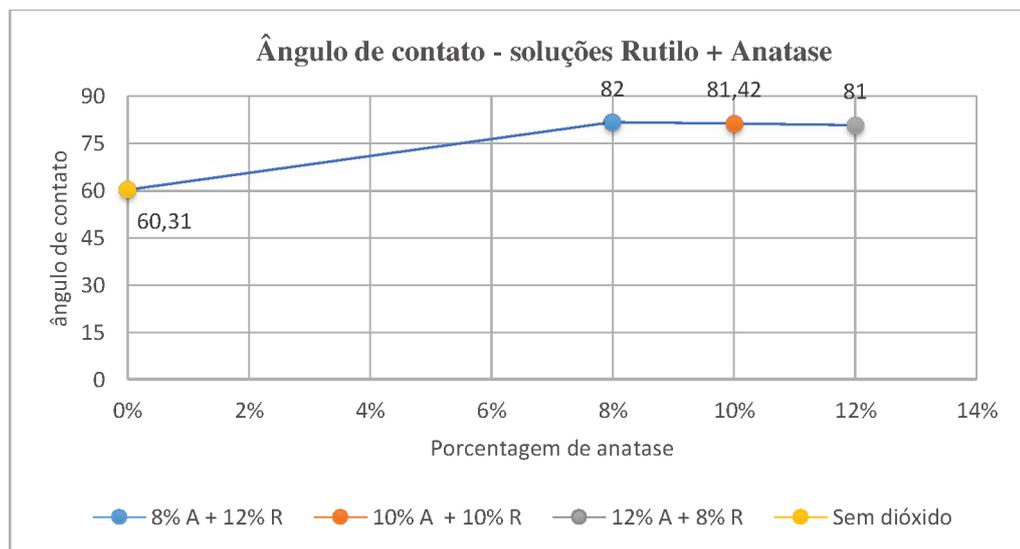
Fonte: Autor (2016).

Figura 19 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO_2 do tipo anatase.



Fonte: Autor (2016).

Figura 20 - Resultados de molhabilidade das amostras com TiO_2 das misturas.



Fonte: Autor (2016).

4.3. Análises de ângulo de contato após exposição à radiação UV-A

De forma a investigar a ocorrência de atividade fotocatalítica nas amostras com diferentes teores de TiO_2 , realizou-se a análise de ângulo de contato após a incidência de radiação UV-A por aproximadamente 26 horas. A Tabela 8 a seguir, apresenta os resultados das amostras após a incidência da radiação em comparação aos que não sofreram exposição.

Tabela 8 - Resultados dos ângulos de contato das amostras expostas e não expostas ao UV-A.

Amostras	Ângulos de contatos	
	Sem UV-A	Com UV-A
Sem dióxido (TiO ₂)	60,31°	77,10°
10% anatase + 10% rutilo	81,42°	91,35°
20% anatase	80,4°	77,65°
20% rutilo	82,5°	87,45°

Fonte: Autor (2016).

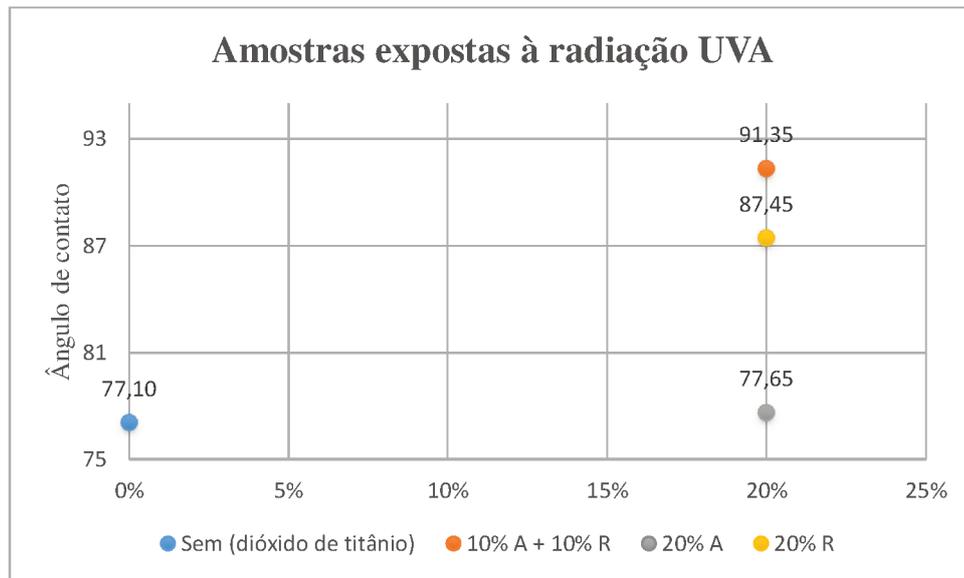
Pode-se observar que, para as amostras contendo as misturas de rutilo e anatase e apenas rutilo, há a ocorrência de um pequeno acréscimo em seu ângulo de contato em comparação as amostras não expostas a este tipo de radiação. Porém, isso não garante que houve realmente alguma influência da incorporação de TiO₂ no resultado, devido a pequena variação do resultado de ângulo de contato. Pode-se atribuir essa pequena variação a fatores como: mudança na rugosidade da peça, irregularidade de forma ou não - homogeneidade do revestimento aplicado na superfície da peça. Essas variáveis influenciam na avaliação da influência das partículas de TiO₂ no acréscimo do ângulo de contato apresentado.

A amostra revestida com a solução contendo 20% de dióxido de titânio do tipo anatase em sua composição, apresentou um pequeno decréscimo em sua medida de ângulo se comparado com as amostras que não foram expostas a radiação. Isto mostra, que não podemos afirmar realmente se há alguma reação acontecendo nestas amostras, pois esperava-se alcançar maiores variações de ângulos de contato. Estes resultados podem estar atrelados aos teores de dióxido de titânio utilizados, a distribuição destas partículas em função do método empregado para pintura e também ao tempo de exposição insuficiente. A alteração destas variáveis influencia diretamente nos resultados obtidos.

Já para amostra sem a presença de TiO₂, nota-se um aumento na medida do ângulo de contato, um resultado não esperado devido à ausência das partículas de dióxido de titânio na solução do compósito ao qual foi revestido. Aumento que também pode estar atrelado aos fatores já descritos anteriormente.

A Figura 21 abaixo, apresentado um gráfico onde todas as amostras possuem um teor de 20% da massa total da solução em dióxido de titânio. O gráfico mostra, a variação do ângulo de contato medido das amostras que foram expostas ao UV-A.

Figura 21 – Ângulos de contato das amostras expostas ao UV-A.



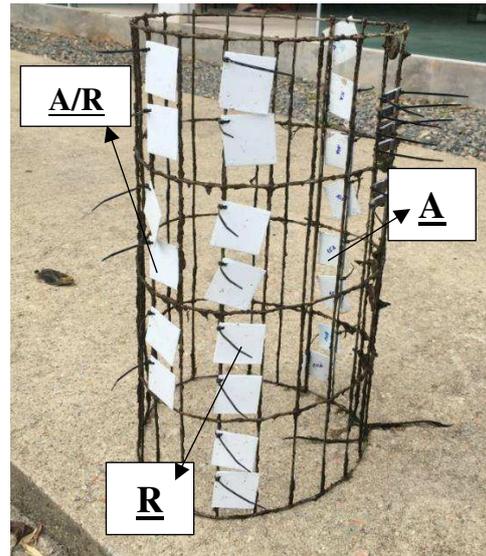
Fonte: Autor (2016).

Na literatura, verifica-se que filmes com dióxido de titânio ao serem expostos à radiação UV, apresentam grandes variações de ângulos de contato, ou seja, uma amostra que contenha ângulo próximo a 90°, ao ser exposta a radiação por algumas horas, apresentam uma significativa redução no valor do seu ângulo (STRYHALSKI, 2015). Este fenômeno pode ser associado a atividade fotocatalítica do composto em função da irradiação, e possibilita uma redução na proliferação de microrganismos sobre a superfície (FOSTER et al., 2011). Este conceito foi estudado no presente trabalho, entretanto, a alteração do ângulo de contato não foi observada durante a irradiação das amostras com UV-A.

4.4. Análise das amostras imersas em ambiente marinho

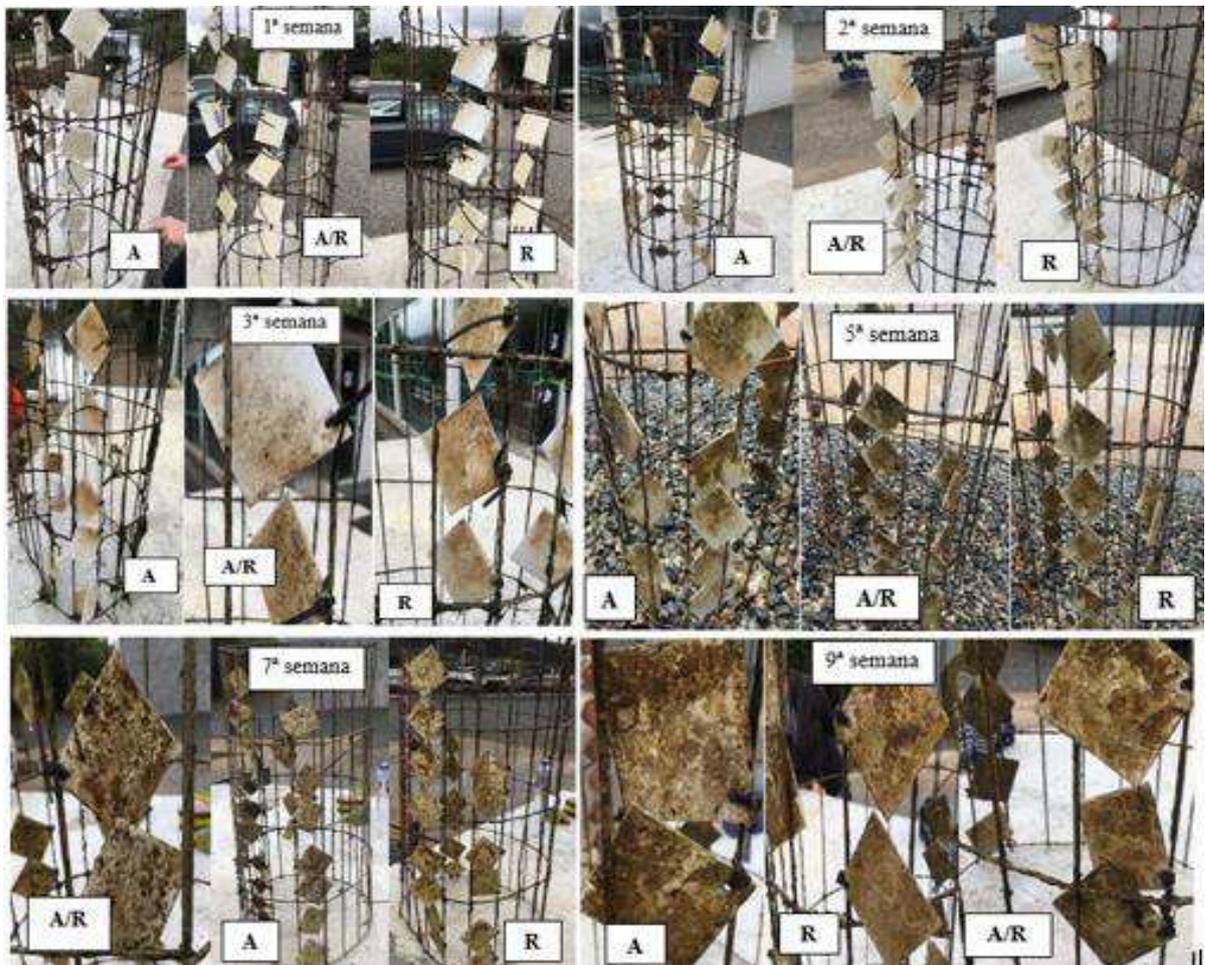
Conforme citado na metodologia (Capítulo 3), as amostras permaneceram durante dois meses imersas em ambiente marinho para observações periódicas de sua eficiência quanto à atividade bioincrustante. A Figura 22 apresenta as amostras no dia em que foram fixadas para a realização do experimento. Já na Figura 23 são apresentadas imagens das amostras em sequência cronológica de avaliação. As análises foram feitas entre os dias 09 de setembro e 12 de novembro de 2016, totalizando 9 semanas.

Figura 22 - Amostras fixadas para o início do experimento.



Fonte: Autor (2016).

Figura 23 - Fotos tiradas durante todo período em que as amostras ficaram em campo.



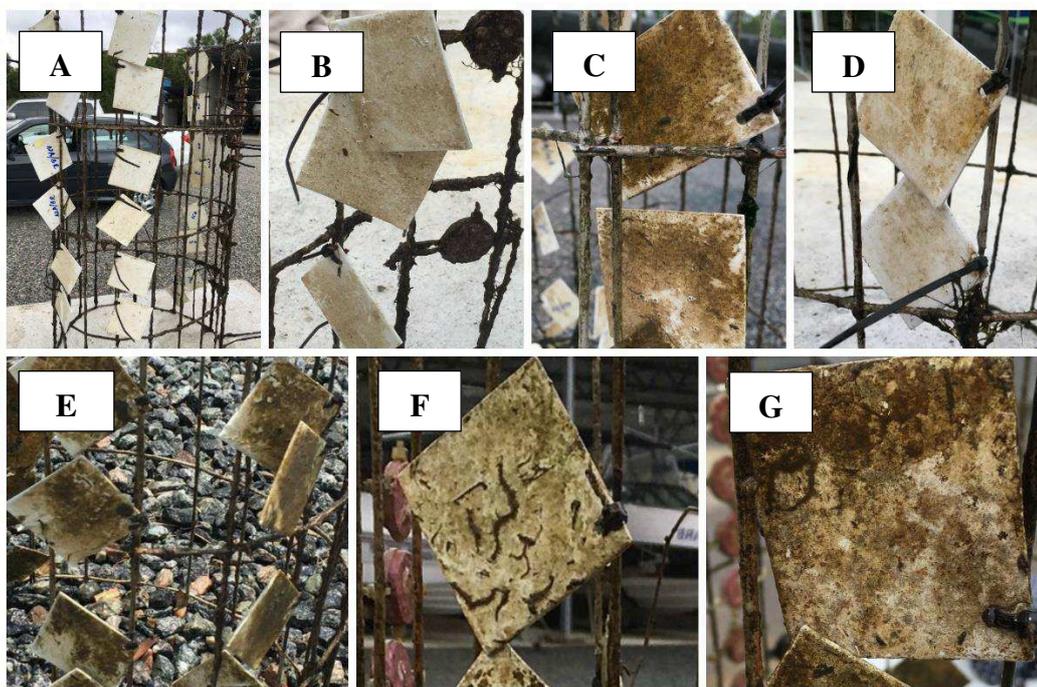
Fonte: Autor (2016).

Nota-se que com o decorrer das semanas em que as amostras ficaram imersas, houve a fixação e crescimento dos microrganismos incrustantes, no entanto, pode-se perceber que este processo não ocorreu de forma equivalente em todas as composições.

Entretanto, não se pode afirmar qual das condições de tintas incorporadas com anatase, rutilo e as misturas entre os dois, tiveram melhores resultados. O que se observou, foi que as amostras que continham em seu revestimento a mistura de TiO_2 , apresentaram uma maior resistência ao surgimento da bioincrustação durante algumas semanas (FOSTER et al., 2011).

Uma das justificativas para este comportamento pode estar associado ao fato de que as partículas de dióxido de titânio tenham ficado localizadas dentro da tinta, não estando em contato direto com o microrganismo que se fixou. Desta forma, acredita-se que o TiO_2 , nestas condições, incorporado nas tintas, independente da fase e da quantidade, não conseguiu exercer sua característica bactericida de reduzir a fixação dos microrganismos na superfície das amostras. Na Figura 24 é apresentada uma imagem com maior resolução que nos permite visualizar de uma forma geral o desenvolvimento da bioincrustação na superfície das amostras, de acordo com o tempo em que ficaram imersas em meio marinho. Esta imagem possibilita confirmar o resultado discutido anteriormente.

Figura 24 – Amostras com formação e desenvolvimento de bioincrustação.



Fonte: Autor (2016).

Na Figura 24 (A) são apresentadas todas as amostras após uma semana de experimento em campo. A Figura 24 (B) apresenta as amostras com revestimento a base de anatase, após sua segunda semana imersa na água em ambiente marinho, apresentando sinais dos primeiros estágios de formação da incrustação, com a absorção e imobilização das bactérias em sua superfície (LEHAITRE et al., 2008).

A Figura 24 (C) apresenta a amostra com revestimento a base de anatase e a Figura 24 (D), com o revestimento a base da mistura entre anatase e rutilo, ambas as fotos obtidas na terceira semana de experimento em campo. Verifica-se que a formação da microfauna incrustante se encontra em um estágio um pouco mais avançado na amostra com revestimento somente a base de anatase. Pode-se dizer que esta amostra se encontra no estágio de formação do biofilme (colonização), onde os estágios de absorção, imobilização e consolidação das bactérias e formação dos polímeros já ocorreram anteriormente (LEHAITRE et al., 2008).

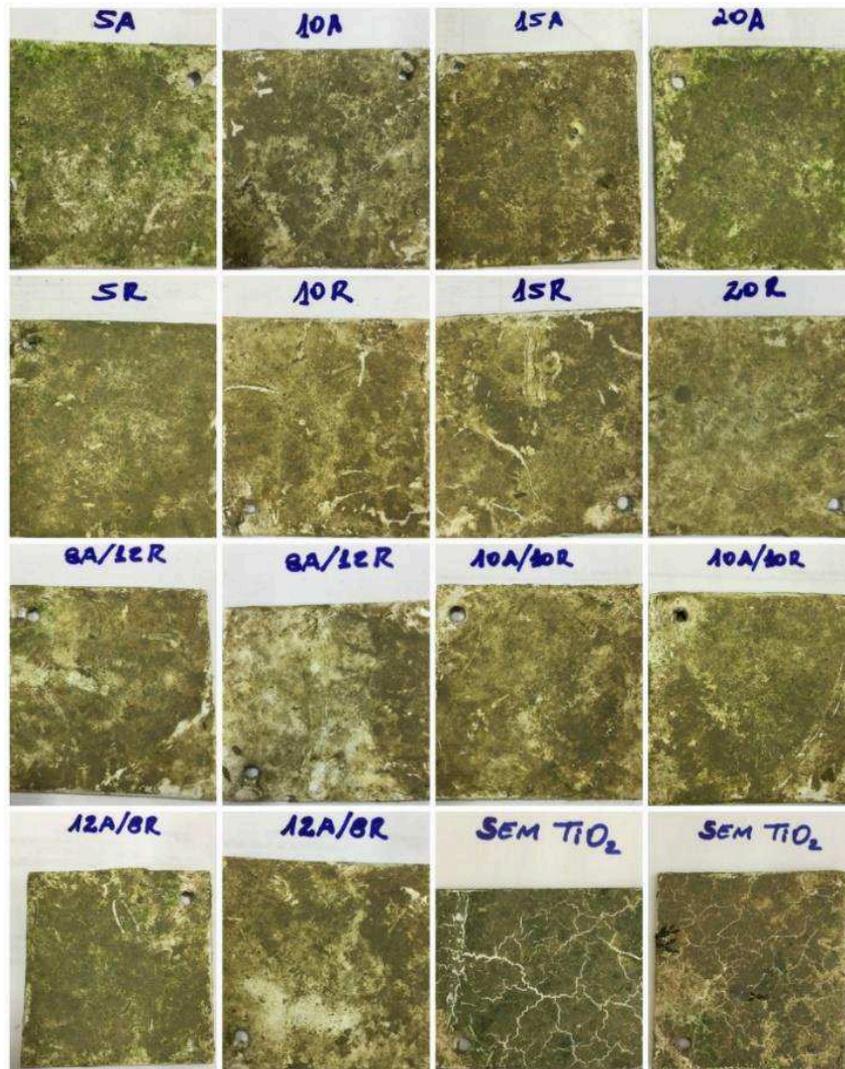
Na Figura 24 (F) é possível observar o crescimento de um microrganismo com características larvais, evidenciando a baixa eficiência deste revestimento a base de rutilo aplicado na amostra.

Na Figura 24 (E), as amostras tanto de rutilo (esquerda) quanto da mistura entre rutilo e anatase (direita), apresentam biofilme mais desenvolvido em sua superfície. A Figura 24 (G), apresenta a imagem de uma amostra utilizada como referência geral para as demais amostras do experimento. Após as nove semanas de análise em campo, verifica-se nesta amostra um preenchimento praticamente total da sua superfície com o desenvolvimento do biofilme.

A Figura 25 apresenta uma imagem mais aproximada da superfície de todas as amostras quando foram retiradas do aparato onde estavam fixadas, após dois meses. Como citado anteriormente, verifica-se a fixação de microrganismos que promovem o processo de bioincrustação. O próximo estágio na linha de desenvolvimento desses microrganismos seria o surgimento de macroincrustantes em sua superfície (XAVIER et al., 2003).

Por outro lado, uma análise mais apurada permite verificar que as amostras contendo apenas anatase em sua composição apresentam maior cobertura enquanto que as da mistura e com incorporação apenas de rutilo apresentam-se mais claras, evidenciando uma menor adesão de biofilme. Isso talvez possa ser explicado devido a ação fotocatalítica do TiO_2 , que ativou sua característica bactericida retardando o desenvolvimento da bioincrustação para as amostras com os revestimentos citados acima. Estudos realizados com misturas que contém rutilo e anatase, se mostram fotocatalisadores mais eficazes do que soluções apenas com a presença de anatase, apresentando maior eficiência na hora de inibir a formação dos microrganismos (FOSTER et al., 2011).

Figura 25 - Imagem geral das amostras no último dia de campo.



Fonte: Autor (2016).

Pode-se afirmar, pelas análises visuais realizadas durante os dois meses em que o aparato com as amostras esteve fixado na Marina, que as peças não obtiveram uma evolução na contensão ou inibição da microfauna incrustante. Assim, leva-se ao entendimento que as soluções com a tinta contendo todos os dois tipos de dióxido de titânio, não tiveram resultados significativos. Esperava-se que o TiO_2 apresentasse sua característica bactericida por conta da fotocatalise, o que aparentemente não ocorreu.

Outra característica que se nota em algumas amostras é a ocorrência de áreas mais esbranquiçadas, principalmente nas que contém o revestimento com as misturas entre rutilo e anatase (amostras 8A/12R e 12A/8R Figura 25).

Sabe-se que a amostra 8% anatase + 12% rutilo tem ângulo igual a 82° e a amostra com 12% anatase + 8% rutilo tem ângulo igual a 80,81°, ambas com tendência hidrofóbica. Como a amostra que continha 10% anatase + 10% rutilo, após ser exposta a radiação UV-A apresentou um aumento no ângulo de contato de 81,42° para 91,35°, é provável que as outras amostras também apresentem uma tendência de se tornar ainda mais hidrofóbicas.

Da literatura, tem-se que ângulos onde $\theta > 90^\circ$, apresentam característica de não molhabilidade da superfície sólida quando em contato com a água (BANERJEE et al., 2015). Então, pode-se supor que se não há interação sólido/água, existe uma menor tendência ao desenvolvimento da bioincrustação nessas áreas, uma vez que os microrganismos incrustantes necessitam do contato entre água e sólido para sua formação.

Uma possível justificativa para este comportamento pode estar vinculada com as características superficiais dos revestimentos, necessidade de elevar o teor de aditivos na tinta e modificação no processo de revestimento tornando o dióxido de titânio exposto ao meio incrustante.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A bioincrustação é um fenômeno recorrente a qualquer estrutura que esteja imersa em água. Quando isso ocorre, toda estrutura é colonizada por uma diversidade de organismos marinhos (BARROS et al., 2014).

Entre várias soluções existentes para este tipo de fenômeno, verifica-se o uso de tintas anticrustantes. Neste sentido, no presente trabalho objetivou-se desenvolver e caracterizar tintas comerciais navais incorporadas com diferentes teores e fases de dióxido de titânio.

Para isso, desenvolveu-se um aparato para auxiliar a análise das amostras em ambiente marinho. As amostras foram revestidas a partir de uma tinta naval comum, com a presença de dióxido de titânio (TiO_2). Para esse experimento usou-se dois tipos de TiO_2 conhecidos pelo nome de rutilo e anatase, nos quais, foram feitas soluções com variações de porcentagem para cada um dos dois tipos.

Para caracterização dos componentes químicos presentes no revestimento das amostras, foi utilizada a técnica de análise conhecida como MEV/EDS. Através dessa técnica constatou-se a presença dos elementos constituintes do composto de TiO_2 . Resultado importante para sequência do trabalho, pois assim, pode-se averiguar o composto dióxido a base titânio causa algum efeito na redução da bioincrustação.

Outra análise realizada foi a avaliação da molhabilidade ou ângulo de contato, com e sem a presença de radiação UV-A. As análises das amostras sem exposição da radiação UV-A, foram realizadas afim de averiguar o grau de molhabilidade do revestimento. Notou-se que, de acordo com o aumento do teor em porcentagem de TiO_2 , o valor do ângulo apresentou uma pequena elevação. Por outro lado, as amostras com revestimento a base de rutilo não apresentaram uma tendência de aumento com a introdução de dióxido de titânio devido, possivelmente as irregularidades na sua superfície, decorrente dos processos de pintura.

Com a exposição à radiação UV-A, as amostras contendo rutilo e a mistura apresentaram um pequeno aumento no valor do ângulo de contato. Já a amostra contendo anatase na sua composição, apresentou valor de ângulo um pouco menor em relação a amostra sem a radiação UV-A. Esse experimento visava analisar a variação do ângulo de contato, afim de constatar a ação fotocatalítica do TiO_2 . Sabe-se que este material quando exposto a radiação

UV, degrada a matéria orgânica e apresenta características bactericidas (TASAKA, 2013; TEA, 2011).

A pequena mudança nos ângulos medidos não nos permite afirmar se houve realmente a ocorrência de uma reação proveniente do dióxido de titânio. Essas pequenas mudanças podem ser provenientes dos fatores envolvidos nas medidas, como irregularidade na superfície da amostra, aumento de rugosidade e a não-homogeneidade no revestimento aplicado na superfície da amostra.

Por fim, as amostras expostas ao ambiente marinho apresentaram crescimento e desenvolvimento dos biofilmes sobre toda a superfície do revestimento e independente do teor e fase de TiO_2 incorporada. No entanto, as amostras contendo as misturas de anatase e rutilo e apenas rutilo, apresentaram uma certa resistência a formação dos bioincrustantes nas primeiras semanas de experimento. Somente após a 5^a semana, observou-se um desenvolvimento mais avançado sobre as superfícies. Neste sentido, uma possível justificativa é que a presença de TiO_2 não apresentou eficiência suficiente para a inibição dos organismos marinhos.

Outra justificativa, é a possibilidade das partículas de TiO_2 terem se alocado em uma região abaixo da resina da tinta utilizada, o que talvez impossibilitou a ação antimicrobiana sobre a bioincrustação. Essa característica de decomposição da matéria orgânica, ocorre devido ao dióxido de titânio apresentar poder fotocatalítico, ou seja, se a partícula se encontra dentro da resina, acredita-se que ela não consiga a energia necessária para que a reação química aconteça e conseqüentemente atue na inibição dos bioincrustantes.

6. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se novos estudos com objetivo de dar continuidade a pesquisas futuras. As propostas são:

- Realizar a secção das chapas de alumínio utilizando equipamentos com melhor precisão, visando minimizar irregularidades na superfície da amostra;
- Procurar outros meios (equipamentos), para melhorar o nível de dispersão das partículas de TiO_2 incorporados a tinta naval comercial. Com objetivo de homogeneizar ao máximo possível o composto;
- Realizar a pintura das amostras utilizando métodos diferentes dos empregados, para que se minimize ao máximo a irregularidade do revestimento aplicado sobre a superfície das mesmas;
- Procurar algum tipo de material, que possibilite o estudo somente do revestimento com a incorporação do TiO_2 . Com objetivo de estudar apenas o composto empregado, sem se preocupar com tintas adesivas e protetivas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN BUREAU OF SHIPPING. **Guidance Notes on the Inspection**. Maintenance and Application of Marine Coatings Systems, 3rd. ed., 2007.

AZIS, P. K. Abdul; AL-TISAN, Ibrahim; SASIKUMAR, N. **Biofouling Potential and Environmental Factors of Seawater at a Desalination Plant Intake**. Al-jubail, Arábia Saudita. 2000.

BALOGH, T. S; VELASCO, M. V. R; PEDRIALI, C. A; KANECO, T. M; BABY, A. R. **Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção**. An Bras Dermatol. 2011; 86(4): 732-42.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. **Selfcleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis**. Applied Catalysis B: Environmental, Sligo, 2015.

BARROS, Ana R et al. **A história de um biomarcador de sucesso: o imposexo em gastrópodes como ferramenta de estudo no ensino experimental das ciências. Captar: ciência e ambiente para todos**, Aveiro, v. 5, n. 2, p.75-87, out. 2014.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. 2008. 122 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. **Tintas antincrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático**. Química Nova, Rio Grande, v. 34 n. 6, 2011.

CHAPAS DE ALUMÍNIO. **Estrutelhas telhas galvanizadas**. Disponível em: <<http://estrutelhas.com.br/>>. Acesso em: 17 jun. 2016.

COELHO, K. D. et al. **Influência da composição dos gases durante a modificação da superfície por plasma na adesão de células primárias da polpa dental**. Revista Brasileira de Odontologia, Rio de Janeiro, v. 71, n. 1, p.1-10, jun. 2014.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre - Rs: Edipucrs, 2007. 58 p.

DIEBOLD, Ulrike. **The surface science of titanium dioxide**. 2002. 212 f. Tulane University, New Orleans, 2002.

DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 2, n. 30, p.3-15, set. 2003.

FERRARI, Michele et al. **Biofouling control by superhydrophobic surfaces in shallow euphotic seawater**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 1-7, 22 nov. 2014.

FOSTER, Howard A. et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied Microbiology And Biotechnology**, [s.l.], v. 90, n. 6, p.1847-1868, 27 abr. 2011. Springer Nature.

FUJISHIMA, A; RAO, T. N; TRYK, D. A. **Titanium dioxide photocatalysis**. *J. Photoch. Photobio. C: Photoch. Rev.*, 2000: 1-21.

GAMA, B. A. P.; PEREIRA, R. C.; COUTINHO, R. 2009. **Bioincrustação marinha**. In: Pereira, R.C. & Soares-Gomes, A. (orgs.) *Biologia Marinha*. 2ª edição, editora Interciência, Rio de Janeiro, pp. 299-318.

GARCIA, João Alexandre. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DO AMBIENTE MARINHO PARA VALIDAÇÃO DE RESERVATÓRIO DE TESTES LABORATORIAIS RELACIONADOS AOS EFEITOS DE BIOINCRUSTAÇÃO**. 2015. 85 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

GENTIL, Vicent. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e Científicos Editora S.A., 1998.

GU, Ji-dong. **Biofouling and Prevention: corrosion, biodeterioration and biodegradation of materials**. p. 179-206. dec. 2011.

GUTIERREZ, Gabriela F.; RIBEIRO, Sebastião. **Estudo da molhabilidade de cerâmicas de carbetto de silício com misturas de óxidos $Al_2O_3 - TiO_2$** . In: SIICUSP, 22. 2014, São Paulo - SP: USP, 2014. p. 1 - 4.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, jan. 1995.

INTERNATIONAL PAINT, Akzo Nobel Ltda. **Catálogo Marítimo**. Versão 5.0. Rio de Janeiro, International Paint, 2008.

KILL, S. et al. **Marine biofouling protection: design of controlled release antifouling paints**. *Chemical Product Design: Toward a Perspective through Case Studies*, 2007.

KOOP, H. M. et al. Aggregation of 27 Oral Bacteria by Human Whole Saliva: Influence of Culture Medium, Calcium, and Bacteria Cell Concentration, and Interference by Autoaggregation. **Antonie van Leeuwenhoek**. Amsterdam, Holanda, p. 277-290. set. 1989

LEHAITRE, M.; COMPÈRE, C.; DELAUNEY, L. **Biofouling and Underwater Measurements**. Real-time observation systems for ecosystem dynamics and harmful algal

blooms: Theory, instrumentation and modelling. Oceanographic Methodology Series. UNESCO, Paris, p. 463-493, 2008.

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

MA, Chunfeng et al. **Polymeric material for anti-biofouling**. Colloids And Surfaces B: Biointerfaces, p. 31-35, 22 maio 2012.

MARTINS, T. L.; VARGAS, V. M. F. **Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações**. Ecotox - Brasil, Porto Alegre - Rs, v. 8, n. 1, p.01-11, maio. 2011.

MENASHA, W. I. Marine fouling and its prevention. **Woods hole oceanographic institute**, Annapolis, n 580, p. 1-5, sept. 1952.

MOREIRA J. C. et al. IMNS. Fotodegradação de hidrocarbonetos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 409-13, 2005.

MOREIRA, Edna Fernandes. **Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Tecnológica, Universidade de Lisboa, Lisboa - PRT, 2012.

NOGUEIRA, Marcelo Vianna. **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**. 2014. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

NORMAM-23/DPC. **Normas da autoridade marítima para o controle de sistemas antincrustantes em embarcações**. [S. l.]: Marinha do Brasil. 2007.

PINHEIRO, M. M. et al. Surface Phenomena and Hydrodynamic Effects on the Deposition of Pseudomonas Fluorescens. **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**. Coimbra, Portugal, p. 63-67. fev. 1988.

RAILKIN, Alexander I. **Marine Biofouling: Colonization Process and Defenses**. Florida, Eua: Crc Press Llc, 2004.

ROBERTSON, Jeanette M. C.; ROBERTSON, Peter K. J.; LAWTON, Linda A.. A comparison of the effectiveness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms. **Photochemistry And Photobiology: A: Chemistry**. Aberdeen - UK, p. 51-56. abr. 2005.

SAGGIORO, Eurico Mendes. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos**. 2014. 269 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro - RJ, 2014.

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

SCHVEPPER, Roger C. **Descrição e análise de processos de pintura de antincrustantes em cascos offshore**. Ano. 2009. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Tecnologia de Construção Naval, Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), Itajaí, SC, 2009.

SERPONE, N. Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 38, n. 1/4, p. 369-379, 1995.

SILVA, A. O. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering**. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis. 2000.

STRYHALSKY, Joel. **PROPRIEDADES ÓTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM NIÓBIO**. 2015. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

JUAN; PEDRO; DIEGO. **Tipos de antifouling e incrustaciones que combatem**. Disponível em: <<http://www.navegar.com.br/>>. Acesso em: 10 abr. 2016.

TASAKA, M. et al, US Patent N°. 20130078460, 2013.

TEA, N. US Patent N°. 20110303404, 2011.

VEDAPRAKASH, L. et al. Experimental studies on the effect of different metallic substrates on marine biofouling. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. Tamil Nadu, v. 106. p. 1-10. 01 jun. 2013.

WEG TINTAS. **Manual de Preparação de Superfícies**. Guaramirim, WEG, 2008.

XAVIER, J. B. et al. **Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes**. Portugal: Boletim de Biotecnologia, 2003.

YANG, Wen Jing et al. Polymer brush coatings for combating marine biofouling. **Progress in polymer science**, p. 1017-1042, 17 fev. 2014.

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

ZIOLLI, R. L; JARDIM, W.F. **Mecanismo de compostos orgânicos catalisada por TiO₂**. Quim Nova., 1998; 21(3).