

Eder Marlon Ramos

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE  $Ti_xO_y$  DEPOSITADOS EM  
AÇO-CARBONO PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Viviane Lilian Soethe.

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre

Joinville  
2016

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

Ramos, Eder Marlon

ESTUDO DE FILMES FINOS DE  $TiO_2$  DEPOSITADOS EM AÇO  
CARBONO PARA APLICAÇÃO ANTINCORUSTANTE / Eder Marlon Ramos  
; orientadora, Viviane Lillian Soethe ; coorientador,  
Rafael Gallina Delatorre. - Joinville, SC, 2016.  
72 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Campus Joinville. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciências Mecânicas.

Inclui referências

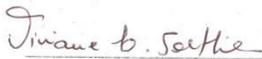
1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Óxidos de titânio.  
3. Bioincrustação. 4. Filmes Finos. 5. Antincrustante. I.  
Soethe, Viviane Lillian . II. Delatorre, Rafael Gallina .  
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Eder Marlon Ramos

**ESTUDO DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS EM  
AÇO-CARBONO PARA APLICAÇÃO ANTINCORUSTANTE**

Esta Dissertação foi julgada para obtenção do Título de "Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas", e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas.

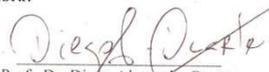
Joinville, 16 de dezembro de 2016.

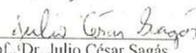
  
Viviane Lillian Soethe, Prof.ª. Dr.ª  
Orientadora  
(UFSC)

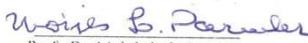
  
Rafael Galliba Delatorre, Prof. Dr.  
Coordenador  
(UFSC)

  
Breno Barra, Prof. Dr. Eng.  
Coordenador PGECM/UFSC

**Banca Examinadora:**

  
Prof., Dr. Diego Alexandre Duarte  
(UFSC)

  
Prof., Dr. Julio César Sagás  
(UDESC)

  
Prof., Dr. Moisés Luiz Parucker  
(UNIFEI)

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Marcia Ganske Ramos e Odair Ramos que me ensinaram os valores da vida, o respeito, e principalmente nunca desistir dos objetivos.

A minha irmã Isabel Cristina Ramos Strobel e Robson Strobel, sobrinhos Victor Augusto, Nicholas e mais novo integrante da família Hector. E a todos os familiares em especial ao Rubem Ganske e Eliete Rodrigues.

A Viviane Lilian Soethe e Rafael Gallina Delatorre, foram mais que orientadores, acima de tudo companheiros e amigos... Muito Obrigado por tudo.

Ao Laboratório de Plasma da Universidade do Estado de Santa Catarina (LABPLASMA) campus Joinville, pela parceria no uso da estrutura necessária para a conclusão deste trabalho. De maneira especial ao Julio Sagás e Thaís Vieira pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos estudantes de graduação da UFSC, Bruna L. Tascheck, Murilo Butzke, Talyta Abichabki e principalmente ao Kevin Souza pelo companheirismo e ajuda de vocês.

A marina Cubatão por ter cedido a estrutura para os ensaios de campo, em especial ao Luciano Medeiros, Cristiane Medeiros e Guilherme Avancini.

Aos amigos: Augusto Tavares, Bruno Kneipel, Carlos Heitor Zimmermann, Cosme dos Santos, Elisandra Petry Rizzatti, Fernanda Brietzig, Joel da Rosa Carvalho e Robson Gomes.

Meus agradecimentos ao Laboratório de Materiais da UNISOCIESC, ao Laboratório Metalúrgico e de Processos da ArcelorMittal Vega, Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X – LDRX-UFSC, ao LabMat e projeto BNDES/Embraco.

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

Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.

**(Antoine Lavoisier)**

## RESUMO

Os processos de bioincrustação marinha são frequentemente observados em diversos materiais utilizados pela indústria naval e oceânica. Atualmente, há um grande esforço no desenvolvimento de pesquisas científicas que conduzam a soluções para este problema, com mínima agressão ambiental ao ambiente marinho. Entre os materiais já desenvolvidos para esta finalidade, podem ser citadas as tintas à base de TBT (tributilestanho), que tem grande eficiência, porém são muito tóxicas. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pode ser uma alternativa, devido ao desempenho antimicrobiano e atóxico. Considerando a relevância do problema a nível global e ausência de uma solução ecologicamente correta, foi realizada avaliação do potencial antincrustante de filmes finos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  depositados por Triodo *Magnetron Sputtering* Reativo em amostras de aço-carbono. Após as deposições as amostras foram colocadas em ambiente marinho natural, na marina Cubatão e monitoradas para o estudo do processo antincrustante. O estudo sistemático revelou a formação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  cristalinos para teores de 39% e 62% de  $\text{O}_2$  e 100% para amorfo. As estruturas cristalinas caracterizam-se pela presença das fases anatase e rutilo. Desenvolveu uma metodologia de estudo experimental para avaliação da exposição ao ambiente marinho, caracterização dos filmes finos e da bioincrustação. Mesmo não sendo possível visualizar a bioincrustação, a análise da quantidade de estruturas aderidas permite uma conclusão indireta a respeito do potencial antincrustante, já que a possibilidade de crescimento de seres vivos está diretamente relacionada com a facilidade de adesão à superfície. Neste sentido, as amostras com  $\text{TiO}_2$  cristalino apresentaram evidente menor proporção de estruturas aderidas em comparação com a amostra amorfa.

**Palavras-chave:** 1. Óxidos de titânio 2. Bioincrustação 3. Filmes Finos 4. Antincrustante

## ABSTRACT

Marine biofouling processes are frequently observed in various materials used by the naval and oceanic industries. Currently, there is a great effort in the development of scientific researches that lead to solutions to this problem, with minimal environmental aggression to the marine environment. Among the materials already developed for this purpose, can be cited TBT (tributyltin) based paints, which have great efficiency, but are very toxic. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) may be an alternative, due to antimicrobial and non-toxic performance. Considering the relevance of the problem at global level and the absence of an ecologically correct solution, an evaluation was made of the antifouling potential of  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  thin films deposited by Reactive *Magnetron Sputtering* Triodo in carbon steel samples. After deposition the samples were placed in a natural marine environment at the Cubatão marina and monitored for the study of the antifouling process. The systematic study revealed the formation of thin films of crystalline  $\text{TiO}_2$  for contents of 39% and 62% of  $\text{O}_2$  and 100% for amorphous. The crystalline structures are characterized by the presence of the anatase and rutile phases. It was developed an experimental study methodology to evaluate exposure to the marine environment, characterization of thin films and biofouling. Although it is not possible to visualize the biofouling, the analysis of the amount of adhered structures allows an indirect conclusion regarding the antifouling potential, since the possibility of growth of living beings is directly related to the ease of adhesion to the surface. In this sense, samples with crystalline  $\text{TiO}_2$  showed an evident lower proportion of adhered structures in comparison with the amorphous sample.

**Keywords:** 1. Titanium oxides 2. Biofouling 3. Thin films 4. Antifouling

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema evidenciando o processo de formação da bioincrustação marinha. ....	18
Figura 2 – Processos de bioincrustação em estruturas navais. ....	20
Figura 3 – Esquema de um sistema TMS reativo. ....	24
Figura 4 – Típica curva de histerese para o processo de Triodo <i>Magnetron Sputtering</i> Reativo. ....	25
Figura 5 – Esquema do processo de fotocatalise do TiO <sub>2</sub> . ....	27
Figura 6 – Esquema da interação dos buracos com moléculas adjacentes de água. ....	27
Figura 7 – Comportamento da molhabilidade fotoinduzida no filme. ....	29
Figura 8 – Fluxograma geral da sequência de etapas do trabalho. ....	30
Figura 9 – Sistema utilizado na deposição dos filmes finos. ....	32
Figura 10 – Aparência visual das amostras após a deposição. ....	34
Figura 11 – Equipamento utilizado para realização de espectroscopia Raman. ....	35
Figura 12 – Perfilômetro utilizado para análise de espessura dos filmes. ....	37
Figura 13 – Dispositivo utilizado na irradiação ultravioleta dos filmes. ....	38
Figura 14 – Espectros de emissão dos fótons (a) UV-A e (b) UV-C, obtidos com o espectrômetro UV-VIS. ....	39
Figura 15 – Imagem do goniômetro utilizado para as análises de ângulo de contato com e sem incidência de radiação ultravioleta. ....	40
Figura 16 – Imagens de satélite da localização da marina Cubatão. ....	41
Figura 17 – Imagem da plataforma com bioincrustação marinha. ....	41
Figura 18 – Imagem do aparato com as amostras fixadas antes do início do estudo em ambiente marinho. ....	42
Figura 19 – Esquema representativo da retirada das amostras. ....	43
Figura 20 – Imagem das amostras e o degrau utilizado para medição da espessura dos filmes finos. ....	44
Figura 21 – Medida de espessuras e taxas de deposição obtidas para as três condições de deposição. ....	45
Figura 22 – Difratograma de Raios X das amostras de 39% e 62% de O <sub>2</sub> . ....	47
Figura 23 – Difratograma de Raios X para a amostra com 100% de O <sub>2</sub> . ....	48
Figura 24 – Espectros Raman para as amostras depositadas em substrato de aço e vidro: (a) 39%; (b) 62%; (c) 100%. ....	49
Figura 25 – Análise de MEV dos filmes finos de Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub> : (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%. ....	51
Figura 26 – Análise de AFM para os filmes finos depositados com: (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%. ....	53
Figura 27 – Medida do ângulo de contato após incidência de radiação: UV-A em ambiente seco; UV-A em água; UV-C em ambiente seco e UV-C em água para as amostras com (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%. ....	55
Figura 28 – Análises físico-química da água da marina. ....	58
Figura 29 – Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo para amostras estudadas. ....	59

Figura 30 – Imagens das análises de MEV das amostras depositadas: (a) 39%; (b) 62%; (c) 100% após imersão em ambiente marinho pelo período de 1 dia. ....	61
Figura 31 – Fissuras presentes na superfície dos filmes de TiO <sub>2</sub> obtidos com: (a) 42% e (b) 62% após 1 dia de exposição ao ambiente marinho. ....	63
Figura 32 – Imagens da amostra em pesquisa realizada com maior tempo de exposição em ambiente marinho (a) face evidenciando o filme isento da macro incrustação; (b) verso com evidência da fixação de craca.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do $\text{TiO}_2$ nas formas alotrópicas. ....	26
Tabela 2 – Relação entre o ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade. ....	29
Tabela 3 – Composição química do aço utilizado nas deposições. ....	31
Tabela 4 – Condições de deposição para a produção dos filmes finos de titânio. .....	33
Tabela 5 – Condições de deposição para a produção dos filmes finos de $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . .....	33
Tabela 6 – Proporção de oxigênio (O), titânio (Ti) e ferro (Fe) presentes nas amostras, obtidos por meio de análises de EDS. ....	46
Tabela 7 – Resultados da rugosidade quadrática média presentes nas amostras de vidro, obtidos por meio de análises de AFM. ....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
AISI – American Iron and Steel Institut  
BV – Banda de Valencia  
BC – Banda de Condução  
CVD – Deposição Química de Vapor  
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva  
ERO – Espécies Reativas de Oxigênio  
DRX – Difração de Raios X  
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura  
MS – *Magnetron Sputtering*  
PVD – Deposição Física de Vapor  
TMS – Triodo *Magnetron Sputtering*  
scm – Centímetros Cúbicos por Minuto em condição padrão  
nm – Nanômetro  
 $h^+$  – Vacância  
 $e^-$  – Elétron  
 $h$  – Constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV.s)  
 $c$  – Velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^8$  m/s)  
eV – Elétron Volt

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS .....	16
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 BIOINCRUSTAÇÃO .....	17
<b>2.1.1 Bioincrustação marinha .....</b>	<b>17</b>
2.1.1.1 Problemas relacionados com o processo de bioincrustação .....	19
2.1.1.2 Soluções para evitar a bioincrustação .....	20
2.2 FILMES FINOS.....	21
<b>2.2.1 Deposição de filmes finos .....</b>	<b>22</b>
2.3 PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO.....	25
<b>2.3.1 Estrutura cristalina.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2 Fotocatálise do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>26</b>
2.3.2.1 Atividade antimicrobiana do TiO <sub>2</sub> .....	28
2.3.2.2 Molhabilidade e ângulo de contato .....	28
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	31
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	34
<b>3.3.1 Caracterização química e estrutural .....</b>	<b>34</b>
3.3.1.1 Ensaio de Difração de Raios X .....	34
3.3.1.2 Ensaio de Espectrometria Raman.....	35
3.3.1.3 Ensaio de Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	35
<b>3.3.2 Caracterização morfológica .....</b>	<b>36</b>
3.3.2.1 Ensaio de Microscopia de Força Atômica.....	36
3.3.2.2 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura .....	36
<b>3.3.3 Medida da espessura dos filmes finos.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.4 Ensaio de molhabilidade.....</b>	<b>38</b>
3.4 EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO .....	40
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO.....	42
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>44</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS.....	44
<b>4.1.1 Espessura .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1.2 Análise da composição química .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1.3 Avaliação da estrutura cristalina dos filmes finos.....</b>	<b>46</b>
4.1.3.1 Difração de Raios X.....	46
4.1.3.2 Espectrometria Raman .....	48
<b>4.1.4 Análise da morfologia dos filmes finos .....</b>	<b>50</b>
4.1.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura .....	50
<b>4.1.5 Molhabilidade.....</b>	<b>54</b>

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA .....	57
<b>4.2.1 Monitoramento da qualidade da água .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.2 Análise visual da bioincrustação em função do tempo.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.3 Análise da bioincrustação marinha por MEV/EDS .....</b>	<b>60</b>
4.3 RESULTADOS PRELIMINARES .....	64
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A bioincrustação marinha é um processo natural e acarreta em uma série de transtornos e prejuízos ao setor naval com perdas econômicas e ambientais. Estes revêses são onerosos, em especial para as embarcações, movimentando bilhões de dólares para a indústria de biocidas, de produtos de limpeza e de materiais anticrustantes (ALLAN et al., 2002; COUTINHO, 2015).

A bioincrustação é definida como um processo resultante do acúmulo de organismos microscópicos, plantas e animais em superfícies abiótica, sejam elas naturais (rochas e madeiras) ou feitas pelo homem (cais, plataformas, cascos de navio entre outros), quando imersas em ambientes líquidos naturais como rios, lagos e oceanos (COUTINHO, 2015; DINESHARAM et al., 2009; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

A principal estratégia empregada para o combate à bioincrustação marinha relaciona-se a utilização de tintas contendo biocidas, sendo que as mais eficientes são tóxicas ao ecossistema circundante. Essas tintas são aplicadas como sistemas de proteção, com a finalidade de combater a formação e o estabelecimento de comunidades bioincrustantes. Usualmente são aplicadas em embarcações comerciais e de passeio, plataformas petrolíferas, tubulações submarinas, comportas de represas, tanques destinados à aquicultura, entre outras estruturas (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

As preocupações com o meio ambiente e a busca pelo atendimento aos requisitos das legislações vigentes estão direcionando as pesquisas para o desenvolvimento de materiais anticrustantes não biocidas. Diante disso, o uso de materiais e revestimentos com propriedades físico-química específicas, avanços na área de nanotecnologia e o estudo de superfícies inspiradas na natureza, podem resultar em soluções ambientalmente corretas, com reduzida agressão ao meio ambiente marinho (CALLOW; CALLOW, 2011).

Neste sentido, no presente trabalho realizou-se um estudo dos filmes finos de  $Ti_xO_y$  quanto a sua capacidade de minimizarem o processo de bioincrustação em aços carbono empregados no setor naval, objetivando reduzir, com este material, a agressão ao ambiente marinho. A literatura tem demonstrado a eficiência do  $TiO_2$  quanto ao seu efeito antimicrobiano, o que motiva a utilização deste material no desenvolvimento do presente trabalho.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho antincrustante de filmes finos de  $Ti_xO_y$  depositados sobre aço-carbono AISI 1020.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Obter filmes finos de  $Ti_xO_y$ , por meio da técnica de pulverização catódica (*Magnetron Sputtering* Reativo);
- II. Identificar o tipo de óxido de titânio produzido nas diferentes condições de deposição;
- III. Desenvolver uma metodologia de análise da evolução da bioincrustação sobre superfícies em ambiente marinho natural;
- IV. Acompanhar a evolução da bioincrustação marinha sobre os filmes finos quando imersos em ambiente marinho.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos teóricos relativos ao desenvolvimento deste trabalho tais como processo de bioincrustação marinha, processos de deposição de filmes finos e propriedades dos óxidos de titânio, enfatizando o mecanismo de combate ao crescimento microbiano.

### **2.1 BIOINCRUSTAÇÃO**

A bioincrustação é considerada como o crescimento de microrganismos vivos em uma superfície imersa em água. Este não é um problema puramente marítimo, sendo observado também em outros contextos como nas áreas médica (catéteres para prevenir infecções do trato urinário e pinos de metal utilizados para tração esquelética), odontológica (implantes dentário e fios ortodônticos) e no setor alimentício (filmes para embalagens de alimentos) (ALLAN et al., 2002; FOSTER et al., 2011).

As indústrias comumente enfrentam a bioincrustação empregando tratamentos mecânicos ou químicos. Como tratamento mecânico destacam-se a escovação e o uso de ultrassom. Como tratamento químico, verifica-se a utilização de reagentes contendo princípios ativos de cloro e revestimentos à base de cobre e prata. As técnicas mecânicas tem alta demanda de energia, exigem paradas frequentes para manutenção bem como aceleram a corrosão de materiais e equipamentos. Já as técnicas químicas poluem o meio ambiente, sujeitando os trabalhadores a condições impróprias de trabalho e também aumentam o risco de contaminação do produto acabado (DARGAHI et al., 2014).

#### **2.1.1 Bioincrustação marinha**

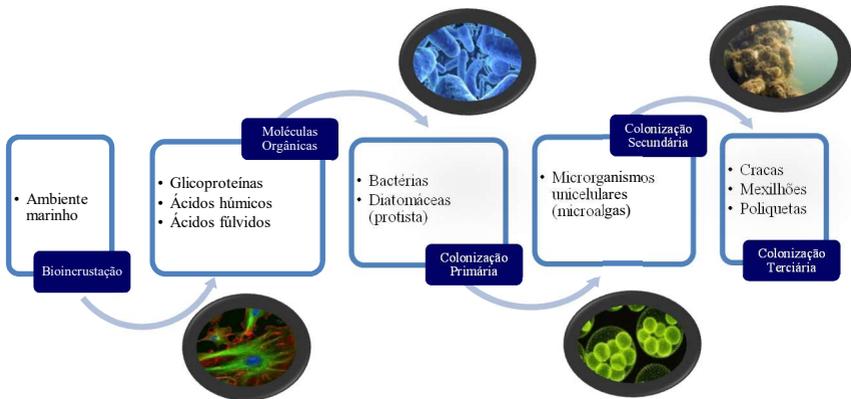
O fenômeno da bioincrustação marinha inicia-se quando uma estrutura artificial e isenta de seres vivos é imersa na água do mar. Quase imediatamente, moléculas orgânicas são adsorvidas nesta superfície formando uma primeira camada de material orgânico (CHAMBERS et al., 2006).

As moléculas orgânicas adsorvidas são geralmente constituídas por glicoproteínas, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos presentes na água do mar. A composição da camada orgânica adsorvida no material imerso depende das características do meio aquático marinho (CHAMBERS et al., 2006; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Em seguida, há o acúmulo de microrganismos que se desenvolvem numa forma sésil, conhecida como microfauna incrustante, caracterizada por duas fases. A primeira, chamada de colonização primária, acontece num período de dias, formada por organismos como bactérias e diatomáceas. A segunda fase é a colonização secundária, sendo formada por microrganismos unicelulares como esporos de microalgas, e ocorre no intervalo de semanas (ALKAWAREEK et al., 2014; MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010).

Nas colonizações primárias e secundárias, agentes da microfauna incrustante eliminam substâncias poliméricas extracelulares (SPE), resultando na formação do principal material da matriz do biofilme (ALKAWAREEK et al., 2014). Esta substância, de aspecto viscoso, varia em termos de suas propriedades químicas e físicas em função do tipo de seres que estão sendo colonizados e do ambiente circundante. A composição desta excreção consiste principalmente de macromoléculas de monossacarídeos (DONLAN, 2002).

A camada de biofilme formada propicia com facilidade a atração e fixação da colonização terciária, constituído por organismos da macrofauna incrustante, como as algas e várias espécies de invertebrados como as cracas, hidróides, briozoários de algas, esponjas do mar, mexilhões e poliquetas nas embarcações marinhas (ALKAWAREEK et al., 2014; ANDRADE, 2010; MUTHUKUMAR et al., 2011). A Figura 1 ilustra, esquematicamente, o processo de formação da bioincrustação marinha.



Fonte: Adaptado do autor.

### 2.1.1.1 Problemas relacionados com o processo de bioincrustação

A bioincrustação é um problema enfrentado pela indústria marinha global e tem levado inúmeros pesquisadores a buscar o desenvolvimento de novas tecnologias visando sua prevenção (YONG et al., 2015). Efeitos adversos sobre o transporte e embarcações, trocadores de calor, sensores oceanográficos e sistemas de aquicultura são alguns dos muitos exemplos relacionados com este fenômeno (AMBIO, 2010).

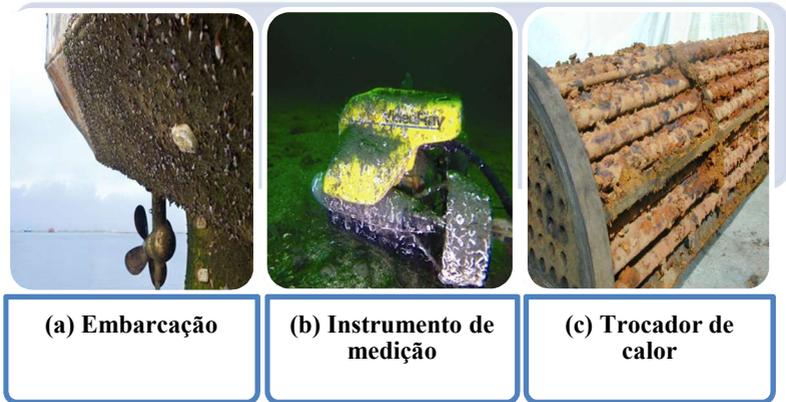
A bioincrustação ocasiona diversos prejuízos em embarcações como, por exemplo, o aumento do atrito devido a rugosidade gerada na superfície do casco. Estima-se que durante meio ano, um navio no mar acumule cerca de  $150 \text{ Kg.m}^{-2}$  de organismos incrustantes. Promove, portanto, a redução da velocidade de navegação e perda da capacidade de manobra das embarcações. Outro dado relevante, é o gasto com combustível que representa cerca de 40% dos custos operacionais da indústria de transporte marítimo (BARROS, A. R.; MENDES, R. T. S.; SANTOS, G. C.; SOUSA, 2014).

Outro impacto é proveniente dos processos de bioincrustação relaciona-se ao aumento da frequência das operações em docas de embarcações, proporcionando morosidade e desperdícios de recursos na aplicação de medidas corretivas. Além disso, durante o processo de remoção da bioincrustação, verifica-se a geração de grande quantidade de resíduos. Como exemplo, é apresentada na Figura 2(a) uma imagem de parte de uma embarcação sob o efeito de bioincrustação excessiva (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Os instrumentos de medição costeiros e oceanográficos, que são rotineiramente utilizados em marinas, pesquisas costeiras e programas de monitoramento marinho também apresentam processos de bioincrustação. Tais equipamentos, em poucos dias de imersão, encontram-se bioincrustados, dificultando a obtenção de dados e o desempenho dos instrumentos. Neste sentido, faz-se necessário proteger estes instrumentos para que sejam capazes de adquirir com precisão as informações sem exigir elevada manutenção. De forma a ilustrar este problema, na Figura 2(b) é apresentada uma imagem de um veículo submarino operando remotamente (ROV) sob ação de bioincrustação (AMBIO, 2010).

Além disso, em trocadores de calor, arrefecidos por água, verifica-se o processo de bioincrustação que proporciona uma redução da taxa de transferência de calor entre 20 a 50%. Na Figura 2(c) pode-se observar um equipamento deste tipo sob ação da bioincrustação (AMBIO, 2010).

Figura 2 – Processos de bioincrustação em estruturas navais.



Fonte: Adaptado (AMBIO, 2010).

Os transtornos e prejuízos nas atividades relacionadas ao mar, como citados anteriormente, são apenas estimativas, pois há poucos dados quantitativos sobre os custos reais gerados. Em escala global, presume-se que sejam gastos pelo menos 450 milhões de dólares/ano com a prevenção dos processos de bioincrustação, e que, se este montante não fosse gasto, os prejuízos anuais seriam da ordem de 7 bilhões de dólares/ano (COUTINHO, 2015).

#### 2.1.1.2 Soluções para evitar a bioincrustação

As soluções envolvidas para a proteção à bioincrustação marinha sésil, principalmente em cascos de navios, iniciou-se há cerca de dois mil anos. Naquela época, em sua maioria, as embarcações eram feitas de madeira e revestidas com matérias primas disponíveis como chumbo, óleo de baleia, enxofre e arsênio. Em 1625, uma combinação de arsênio, cobre e goma em pó foi patenteada como o primeiro agente antincrustante (CLARE, 1995).

Os antincrustantes são todos os sistemas que impedem algum microrganismo de se fixar em uma superfície. Historicamente, as tintas biocidas contribuíram de forma significativa para combater a bioincrustação na indústria naval. Por volta de 1950, tintas a base de tributilestanho (TBT) apresentaram-se eficaz para a redução deste problema. No entanto, a Organização Marítima Internacional (IMO), a partir de 2008 proibiu a utilização destas tintas devido à alta toxicidade para o ambiente marinho, que traz diversos prejuízos ao meio

ambiente aquático circundante (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010). Devido a esta proibição, houve um forte impulso para a produção de novas tintas que contivessem compostos capazes de impedir a bioincrustação e que não representassem risco para o ambiente marinho (ZAGATO, 2008).

Paralelamente, em razão da proibição do uso do biocida TBT, outros aditivos biocidas comerciais começaram a ser utilizados em embarcações, tais como o irgarol 1051, diuron, clorotalonil e diclofluanida, sendo biocidas não metálicos. Por outro lado, existem os biocidas metálicos, que são compostos com características metálicas e em sua estrutura química possuem elementos como o cobre ou zinco. A lista da IMO contempla o ziram, maneb, óxido cuproso, tiocianato de cobre e naftenato de cobre como os principais biocidas metálicos empregados como antincrustantes (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

Na busca por antincrustantes de alto desempenho, a indústria naval tem procurado equilibrar a eficiência e a durabilidade dos novos produtos com níveis de toxicidade ambientalmente toleráveis. Os compostos de ação antincrustante ideais devem apresentar características como baixa toxicidade, baixa solubilidade em água, baixo potencial de bioacumulação, serem compatíveis com os equipamentos e técnicas de aplicação atualmente em uso e, custos e durabilidade competitivos com os produtos atualmente disponíveis no mercado (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011).

Neste aspecto, a prospecção de compostos com baixa toxicidade ambiental e alta durabilidade estão sendo pesquisadas. Entretanto, a questão a ser compreendida a fim de sanar este problema está no entendimento dos processos iniciais da bioincrustação, seja em escala micro ou nano (AMBIO, 2010).

A combinação entre investigação e orientação da aplicação conduzem o desenvolvimento de novos revestimentos com propriedades físico-químicas de superfície adequadas e capazes de solucionar este problema, reduzindo a utilização de compostos à base de biocidas (AMBIO, 2010).

## 2.2 FILMES FINOS

Filmes finos são películas delgadas de um determinado material, depositadas em um substrato, que atingem uma espessura da ordem de nanômetros a centenas de micrômetros (BLANDO, 2005; FEIL, 2006; NASCIMENTO, 2011). O revestimento de superfícies utilizando filmes finos tem grande importância tecnológica devido a melhoria de

propriedades superficiais, mecânicas, químicas, decorativas, entre outras (ALVES; DAMIÃO; FONTANA, 2004).

Estudos da literatura mostra que a tecnologia de filmes finos vem sendo empregada em diversas áreas do conhecimento tais como óptica, microeletrônica, mecânica, decoração, nanotecnologia e medicina (NETO, 2013).

### 2.2.1 Deposição de filmes finos

O desenvolvimento científico e tecnológico para a deposição de filmes finos abrange uma variedade de métodos para a sua obtenção. Dentre os processos mais difundidos pode-se citar: deposição por sol-gel (KOLI et al., 2017; RENUGADEVI et al., 2016), eletrodeposição, deposição química na fase vapor (LEE et al., 2011; TSUBOTA et al., 2009) e deposição física na fase vapor, tais como deposição por arco catódico (MANOVA et al., 2016) e *Sputtering* (NEZAR et al., 2017).

O processo sol-gel pode ser definido como a conversão de uma solução de um precursor em um sólido inorgânico através de reações químicas. São três os métodos de deposição sol-gel que podem ser empregados para a preparação dos filmes finos: *dip coating*, *spin coating* e *spray coating* (NETO, 2013).

A eletrodeposição emprega reações eletroquímicas controladas por estímulos elétricos externos em superfícies condutoras. O interesse no emprego do método sol-gel e de eletrodeposição deve-se a possibilidade de obtenção de revestimentos com elevada homogeneidade superficial e facilidade no controle da composição química. Além disso, tais processos são conduzidos em condições normais de temperatura e pressão apresentando viabilidade de produção de grandes áreas de revestimento e baixo custo em equipamentos (KAJITVICHYANUKUL; ANANPATTARACHAI; PONGPOM, 2005).

Dentre os métodos mais difundidos para preparação de filmes finos destaca-se os processos de deposição química e física na fase vapor (CVD e PVD, respectivamente). A técnica CVD é baseada em reações químicas entre os gases utilizados no processo, difusão e adsorção dos precursores, bem como difusão e reações na superfície do substrato. A temperatura do substrato fornece a energia de ativação necessária para induzir a reação química, que resulta em um produto sólido. Em geral, a difusão dos átomos sobre a superfície, neste processo, é facilitada quando a temperatura é suficientemente alta, aumentando assim a aderência da camada depositada (CARRIEL, 2015).

Os processos PVD são caracterizados pela deposição do material que foi vaporizado a partir de uma fonte sólida ou líquida. Após a evaporação ou sublimação, os átomos ou moléculas são transportados sob a forma de vapor para o substrato onde se condensam. Uma das técnicas PVD mais usadas para a deposição de diferentes tipos de filmes é o processos de *Sputtering* (NETO, 2013).

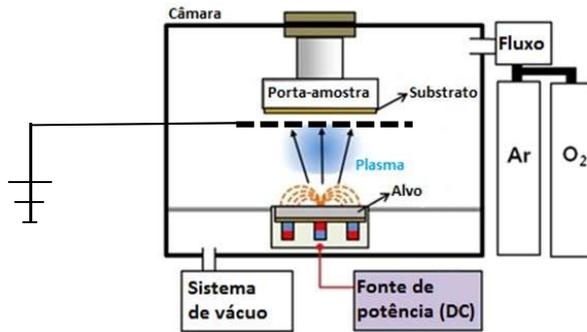
A técnica de *Sputtering* convencional é realizada em um sistema composto por uma câmara de vácuo com dois eletrodos onde é aplicada uma diferença de potencial. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara a uma pressão máxima de 100 mTorr. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, ocorre o processo de ionização do gás. Os íons do gás produzidos na descarga são acelerados na direção do campo elétrico dentro da câmara de vácuo e uma parte atinge o alvo (polarizado negativamente) podendo arrancar átomos do mesmo devido à transferência de energia e momento durante a colisão. Os átomos são ejetados e, parte destes, chega continuamente ao substrato onde, ao condensarem, formam um filme do material que foi extraído do alvo (SILVA, 2000).

Afim de aumentar a eficiência do processo de *Sputtering* convencional, inseriu-se um arranjo de ímãs permanentes ou eletroímãs na parte posterior do alvo. Estes ímãs formam um campo magnético intenso em frente ao alvo que favorece a ionização do gás presente na câmara. Verifica-se desta forma, um aumento significativo da taxa de bombardeamento do alvo com conseqüente elevação do número de átomos ejetados. Este processo é conhecido como *Magnetron Sputtering* (MS) (RECCO, 2008).

Para garantir a efetividade desse processo de deposição, pode ser inserido um terceiro eletrodo ao aparato do MS constituindo o Triodo *Magnetron Sputtering* (TMS), aumentando ainda mais a eficiência do processo de deposição (SOETHE, 2004). Este aumenta significativo a taxa de ionização, amplia a faixa de operação dos parâmetros da descarga como pressão, tensão e corrente (RECCO; MUZART; FONTANA, 2002).

No processo TMS Reativo é utilizado, além do gás inerte, um gás que reage quimicamente com átomos arrancados do alvo. Na Figura 3 é apresentado um esquema do sistema TMS Reativo.

Figura 3 – Esquema de um sistema TMS reativo.

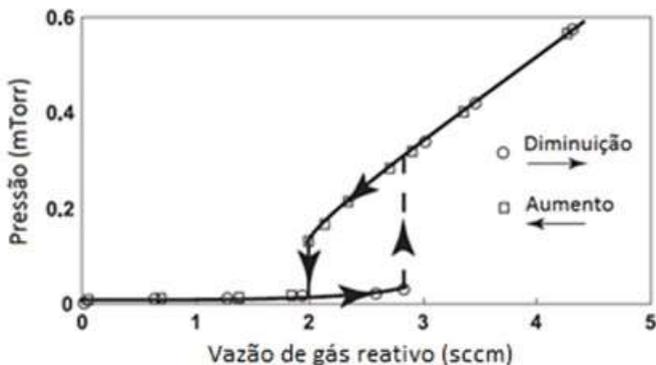


Fonte: Adaptado (<http://marriott.tistory.com/94>).

No presente trabalho, a obtenção de filmes finos de  $Ti_xO_y$  foi realizada a partir de um alvo de titânio e uma mistura dos gases argônio e oxigênio. Neste processo o gás reativo é introduzido dentro da câmara juntamente com o gás inerte, sendo que a quantidade de cada um dos gases deve ser balanceada e suficiente para formar o composto  $Ti_xO_y$  na superfície do substrato. Neste processo, é inevitável que o gás reativo reaja com a superfície do alvo, formando uma camada superficial de óxido. Este fenômeno é conhecido como envenenamento do alvo, podendo ser observado ao avaliar a curva de histerese da descarga (RECCO, 2008).

O efeito da histerese é observado pela relação entre a pressão parcial e vazão de entrada do gás reativo. Durante o aumento da vazão de gás reativo, a pressão parcial permanece constante até atingir o excesso do gás reativo que é detectado pelo súbito aumento de pressão parcial no ponto crítico da curva de histerese. A Figura 4 corresponde a uma típica curva de histerese para o processo de Triodo *Magnetron Sputtering* Reativo (BERG; NYBERG, 2005).

Figura 4 – Típica curva de histerese para o processo de Triodo *Magnetron Sputtering* Reativo.



Fonte: Adaptado (BERG; NYBERG, 2005).

## 2.3 PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE TITÂNIO

### 2.3.1 Estrutura cristalina

O titânio ao reagir com o oxigênio forma um composto com características diferentes em relação ao metal que apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal. Estas características tornam este material muito empregado na fabricação de materiais para aplicações industriais. Revestimentos de  $Ti_xO_y$  vem sendo muito utilizado na indústria metal-mecânica, pois este material apresenta excelente resistência a corrosão (FEIL, 2006).

O  $TiO_2$  (dióxido de titânio) é um óxido semiconductor com grande estabilidade química, não é tóxico e é utilizado em vários produtos, tais como cosméticos e produtos de higiene pessoal, alimentos, tintas e argamassas. Além disso, apresenta grande atividade fotocatalítica e alta eficiência na conversão fotoelétrica (BONETTA et al., 2013; CARRIEL, 2015).

Na célula unitária do  $TiO_2$ , cada átomo de titânio é envolto por 6 átomos de O e cada átomo de O por 3 átomos de Ti (FELTRIN et al., 2013). Na natureza, o  $TiO_2$  é encontrado principalmente nas formas alotrópicas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). Apesar da existência destas três fases, somente as fases anatase e rutilo são utilizadas para uso comercial e tecnológico (BRANDÃO, 2008; SALEIRO et al., 2010). Na Tabela 1, são

apresentadas algumas propriedades do  $\text{TiO}_2$  sob as formas anatase e rutilo (PASCOALI, 2007).

Tabela 1 – Propriedades do  $\text{TiO}_2$  nas formas alotrópicas.

Propriedade	Rutilo	Anatase
Densidade específica ( $\text{g/cm}^3$ )	4,20	3,80 – 3,90
Índice de refração (n)	2,40 – 2,80	2,20 – 2,50
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,0	3,2
Dureza (Mohs)	6,5	5,0
Resistividade (Ohm.cm)	$1.10^{15}$	$1.10^{15}$

Fonte: Adaptado (PASCOALI, 2007).

O rutilo é a fase mais estável termodinamicamente, sendo que seu índice de refração e densidade são maiores em relação à fase anatase. Quando depositado na forma de filme fino, o composto e forma cristalina do óxido a ser formado depende de vários fatores como: tipo do substrato, método de deposição e parâmetros utilizados no processo de deposição (NETO, 2013).

### 2.3.2 Fotocatálise do $\text{TiO}_2$

As propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  e suas fases são bem dissimuladas na literatura. A anatase apresenta atividade fotocatalítica, demonstrando grande potencial para aplicações em janelas auto-limpantes e anti-embaçantes, limpeza de ar e purificação de água. Por outro lado, o rutilo apresenta um elevado índice de refração e estabilidade, podendo ser utilizado como dielétrico, sensor de gás e revestimento anti-reflexo (CASTREJÓN-SÁNCHEZ; CAMPS; CAMACHO-LÓPEZ, 2014).

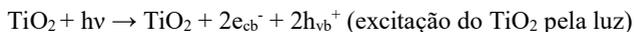
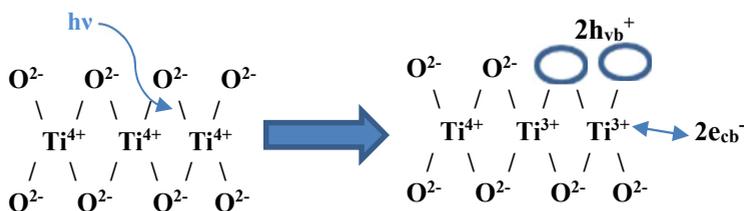
A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  pode ser ampliada com a utilização de uma mistura entre anatase-rutilo, devido à ativação sinérgica entre as duas fases. O rutilo amplia a gama fotoativa para o visível, absorvendo mais luz e transferindo os elétrons do rutilo para anatase. No entanto, um estudo detalhado, a fim de determinar a proporção adequada de fases para fins fotocatalíticos, ainda não é citado na literatura (CASTREJÓN-SÁNCHEZ; CAMPS; CAMACHO-LÓPEZ, 2014).

O mecanismo de fotocatalise é definido pela promoção de reações químicas mediadas pela incidência de radiação eletromagnética. O processo fotocatalítico ocorre por intermédio da absorção de fóton ( $h\nu$ ) com energia suficiente para promover elétrons da banda de valência ( $e_{vb}^-$ ) para a banda de condução ( $e_{cb}^-$ ), resultando em vacâncias de carga

positiva na banda de valência ( $h_{vb}^+$ ) (DIEBOLD, 2003; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; HENDERSON, 2011).

Os elétrons promovidos para a banda de condução são então, considerados elétrons livres para se transportar pelo material, apresentando comportamento semelhante ao de elétrons nos metais. No caso dos filmes de  $TiO_2$  radiados com ultravioleta, os elétrons do titânio tendem a reduzir,  $Ti^{+4}$  para  $Ti^{+3}$ , e as vacâncias em oxidar o  $O^{-2}$ , conforme apresentado na Figura 5 (FOSTER et al., 2011).

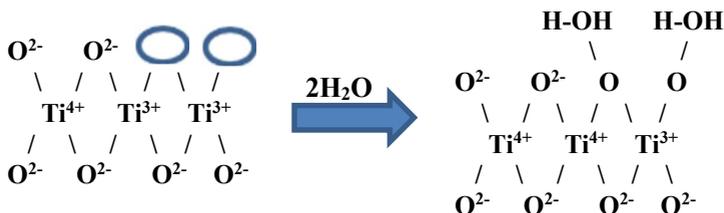
Figura 5 – Esquema do processo de fotocatalise do  $TiO_2$ .



Fonte: Adaptado (PELAEZ et al., 2012).

No processo, átomos de oxigênio são liberados, criando buracos que podem ser preenchidos pela migração de elétrons a partir de moléculas adjacentes como da água, demonstrado na Figura 6 (FOSTER et al., 2011; NAKAJIMA et al., 2001; ZHAO et al., 2008).

Figura 6 – Esquema da interação dos buracos com moléculas adjacentes de água.



Fonte: Adaptado (PELAEZ et al., 2012).

As moléculas adjacentes de água sofrem a primeira reação envolvendo a oxidação por adsorção dissociativa pelos buracos fotogerados, mas outra reação também acontecem envolvendo o gás

oxigênio da atmosfera, com a redução do doador de elétrons pelos elétrons fotoexcitados para a banda de condução. Estas reações de oxirredução levam à produção de hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e ânion-radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), respectivamente, que são conhecidas como espécies reativas de oxigênio (ERO) (PELAEZ et al., 2012).

O ERO tendem a reagir com compostos orgânicos resultando em reações de decomposição e desta forma, de possíveis microrganismos que venham a interagir com esta superfície, sendo esta a origem da atividade antimicrobiana do  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

### 2.3.2.1 Atividade antimicrobiana do $\text{TiO}_2$

O efeito antimicrobiano da ação fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  foi relatado pela primeira vez em 1985. Neste trabalho, os autores investigaram a eficácia da oxidação fotocatalítica em água com diversos microrganismos. Desde então, estudos sobre este efeito vêm sendo intensivamente conduzidos em um amplo espectro de microrganismos, incluindo vírus, fungos e diversas espécies de bactérias (BONETTA et al., 2013; MATSUNAGA et al., 1985).

A ação antimicrobiana do  $\text{TiO}_2$  é frequentemente atribuída ao ERO. Em particular, alguns estudos demonstraram que a membrana celular é o principal local de ataque dos ERO, conduzindo a peroxidação lipídica, isto é, degradação oxidativa dos lipídios. A combinação de dano da membrana celular adicionado ao ataque oxidativo de componentes intracelulares, finalmente, resulta na morte celular. Outros estudos sugerem que o modo de ação é a foto-oxidação da coenzima A, que conduz à inibição da respiração celular e, assim, à morte celular (BONETTA et al., 2013; FOSTER et al., 2011).

### 2.3.2.2 Molhabilidade e ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície pode ser determinada pela medição do ângulo de contato ( $\theta$ ) de uma gota de líquido sobre a superfície sólida, o que é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente traçada na gota do líquido (SHARIFI et al., 2016).

A superfície pode apresentar molhabilidade parcial ou total, neste caso, o ângulo de contato é geralmente baixo ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ). Numa superfície superhidrofílica ( $\theta$ ) se aproxima de zero ( $\theta < 5^\circ$ ) e a gota tende a espalhar uniformemente na superfície. Na Tabela 3 é apresentada a

relação entre o valor do ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Tabela 2 – Relação entre o ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade.

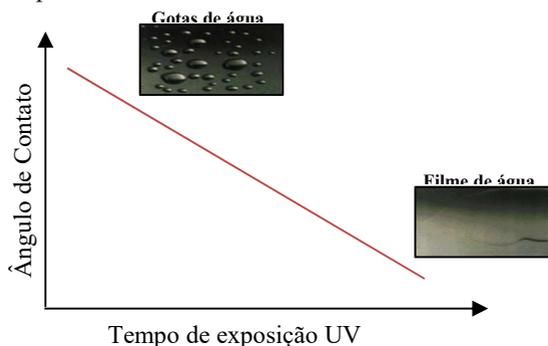
Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta > 90^\circ$	Hidrofóbico
$\theta > 150^\circ$	Superhidrofóbico
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílico
$0^\circ < 5^\circ$	Superhidrofílico

Fonte: Adaptado (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

O  $\text{TiO}_2$  apresenta o fenômeno da molhabilidade fotoinduzida, que ocorre pela mudança do comportamento sob ação de radiação ultravioleta (BHARTI; KUMAR; KUMAR, 2016; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). As moléculas de água ocupadas nos buracos fotogerados interagem com outras moléculas de água, formando ligações de hidrogênio, tornando a superfície hidrofílica (NAKAJIMA et al., 2001; ZHAO et al., 2008).

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre substratos metálicos apresentam característica naturalmente hidrofóbica, ângulo de contato superior a  $90^\circ$  e formação de gotas bem definidas na superfície. Desta forma, a superfície torna-se hidrofílica, a medida que se aumenta o tempo de exposição à radiação ultravioleta. A Figura 7 apresenta o comportamento da molhabilidade fotoinduzida na superfície do filme em função do tempo de exposição ao UV (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Figura 7 – Comportamento da molhabilidade fotoinduzida no filme.



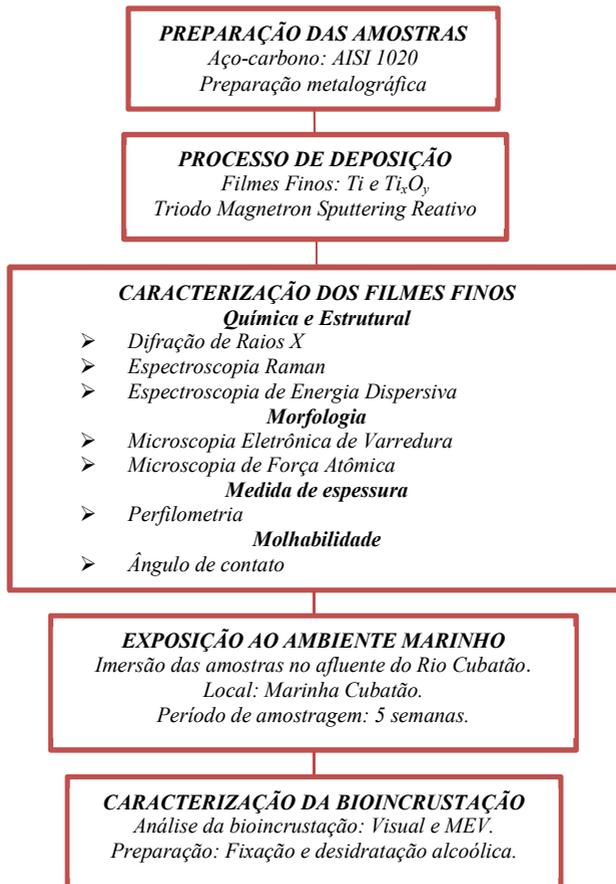
Fonte: Adaptado (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo é descrita a metodologia empregada no presente trabalho afim de avaliar o desempenho dos filmes finos de  $Ti_xO_y$ , em diferentes condições de deposição quanto a eficiência contra a bioincrustação marinha.

Na Figura 8 é apresentado um fluxograma esquemático das principais etapas, com uma subsequente descrição de cada uma delas.

Figura 8 – Fluxograma geral da sequência de etapas do trabalho.



Fonte: Dados do autor.

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No desenvolvimento do trabalho foram utilizadas amostras de aço-carbono, selecionados como substrato para as deposições de filmes de  $Ti_xO_y$ , devido ser este um dos aços mais empregados no setor industrial, inclusive na indústria naval e oceânica (MELO, 2012).

Inicialmente as amostras obtidas a partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 1020 com 1 (uma) polegada de diâmetro foram cortadas de modo a obter discos com aproximadamente 5 mm de espessura. Os discos seccionados foram preparados metalograficamente, consistindo em passos sequenciais em lixa da água 80, 120, 320, 600 e 1200 e um passo de acabamento com pasta de diamante de 3  $\mu$ m e 1  $\mu$ m.

A composição química do aço foi analisada por meio de um espectrômetro de emissão ótica da marca Spectro modelo SpectroMaxx do Laboratório de Materiais do Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC) – Campus Joinville. O resultado da composição química do substrato utilizado é apresentado na Tabela 4.

Tabela 3 – Composição química do aço utilizado nas deposições.

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
	0,210	0,143	0,520	0,022	0,014	0,017	0,059	Restante

Fonte: Dados do autor.

De acordo com os resultados obtidos para a composição química pode-se concluir que o material selecionado para a confecção das amostras se enquadra no padrão de um aço baixa liga AISI 1020, conforme (ASM INTERNATIONAL, 1998).

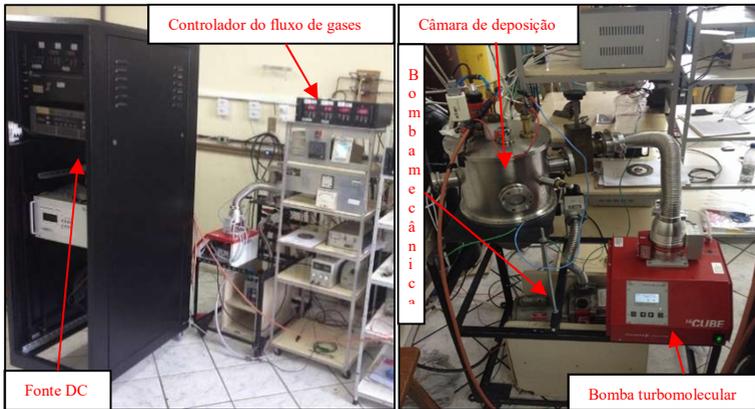
### 3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Os filmes finos de  $Ti_xO_y$  foram depositados no Laboratório de Plasmas (LABPLASMA) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville. O equipamento é composto, essencialmente por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo constituído por duas bombas mecânica (vácuo primário) e uma turbomolecular (vácuo secundário), medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, sistema de aquecimento das amostras e uma fonte DC (corrente contínua).

A câmara de deposição tem forma cilíndrica com um diâmetro de aproximadamente 0,24m e volume de  $1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ . A bomba mecânica utilizada é da marca Edwards E2M5, com velocidade nominal de

bombeamento de 1,66L/s. A bomba turbomolecular utilizada é da marca Pfeiffer HiCube 80 ECO (33L/s). A pressão dentro da câmara foi controlada por três medidores de pressão: um Edwards Penning, usado para o alto vácuo, modelo CP25EK, o segundo um medidor do tipo capacitivo da marca ADIXEN, modelo ASD 2004, usado para medir a pressão de trabalho e o terceiro um medidor Pirani para medição da pressão atmosférica. Neste trabalho, utilizou-se o processo de TMS com alvo de titânio, refrigerado com água e alimentado por uma fonte DC. O sistema utilizado para deposição dos filmes finos está apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Sistema utilizado na deposição dos filmes finos.



Fonte: Dados do autor.

Em frente ao magnetron é posicionado um alvo de titânio de alta pureza (99,9%). Entre o alvo e o porta-amostras é alocado o terceiro eletrodo aterrado, composto de uma tela de aço inox austenítico (malha 1x1mm). Neste trabalho foi utilizada uma distância entre a tela e o alvo de 20 mm.

Os substratos foram submetidos a um processo de limpeza em 2 etapas:

- a) Limpeza com álcool etílico absoluto;
- b) Limpeza por ultrassom realizada num banho de álcool isopropílico, de forma a eliminar eventuais impurezas remanescentes;

Antes do início da deposição dos filmes de  $Ti_xO_y$ , foi realizada a deposição de filmes de titânio metálico, afim de melhorar a adesão dos

filmes de óxidos. Tais revestimentos foram obtidos por meio das condições (corrente, tensão, temperatura, potência) apresentadas na Tabela 4 por um período de 3 minutos, para todas as amostras, em atmosfera de argônio puro.

Tabela 4 – Condições de deposição para a produção dos filmes finos de titânio.

Parâmetros	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Corrente (A)	1,3	1,3	1,3
Tensão (V)	450 ±30	450 ±30	450 ±30
Temperatura (°C)	200 ±5	200 ±5	200 ±5
Potência (W)	580 ±50	580 ±50	580 ±50
Tempo de deposição – Ti (min)	3	3	3
Fluxo de Ar (sccm) – Ti	2,4 ±0,3	2,4 ±0,3	2,4 ±0,3
Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm) – Ti	0,0	0,0	0,0

Fonte: Dados do autor.

Os parâmetros de deposição utilizados para a produção dos filmes finos de  $Ti_xO_y$ , são apresentados na Tabela 5. Cabe ressaltar que estes parâmetros foram mantidos inalterados durante a deposição de todos os filmes finos, variando-se o tempo de exposição da amostra ao plasma bem como a atmosfera gasosa. As amostras não foram polarizadas e a deposição foram realizadas na volta da curva de histerese.

As amostras foram nomeadas em função do percentual de O<sub>2</sub>, entre pressão parcial O<sub>2</sub>  $p[O_2]$  e pressão total  $p_t$  em Pascal (Pa), neste caso  $p[O_2]/p_t \approx 39\%$  para condição 1,  $p[O_2]/p_t \approx 62\%$  para condição 2 e  $p[O_2]/p_t \approx 100\%$  para condição 3.

Tabela 5 – Condições de deposição para a produção dos filmes finos de  $Ti_xO_y$ .

Parâmetros	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Corrente (A)	1,3	1,3	1,3
Tensão (V)	450 ±30	450 ±30	450 ±30
Temperatura (°C)	200 ±5	200 ±5	200 ±5
Potência (W)	580 ±50	580 ±50	580 ±50
Tempo de deposição – $Ti_xO_y$ (min)	30	30	10
Pressão total (Pa) – $Ti_xO_y$	0,44 ±0,05	0,45 ±0,05	0,40 ±0,05
Pressão parcial Ar (Pa) – $Ti_xO_y$	0,27	0,17	0,40
Fluxo de Ar (sccm) – $Ti_xO_y$	1,9 ±0,3	1,5 ±0,3	2,6 ±0,3
Pressão parcial O <sub>2</sub> (Pa) – $Ti_xO_y$	0,17	0,28	0,00
Fluxo de O <sub>2</sub> (sccm) – $Ti_xO_y$	1,6 ±0,3	1,7 ±0,3	3,0 ±0,3
$p[O_2]/p_t$ (%)	≈ 39	≈ 62	≈ 100

Fonte: Dados do autor.

Neste processo, 8 amostras em substrato de aço e uma em lâmina de vidro de cada condição foram obtidas. A Figura 10 apresenta a aparência visual dos filmes finos de óxido de titânio depositados em aço para cada condição de deposição.

Figura 10 – Aparência visual das amostras após a deposição.



Fonte: Dados do autor.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Com o intuito de correlacionar a resposta das amostras em ambiente marinho com as suas propriedades realizou-se uma série de caracterizações, que estão descritas na sequência.

#### 3.3.1 Caracterização química e estrutural

As caracterizações química e estrutural foram feitas através de técnicas que fornecem a composição química dos filmes de  $Ti_xO_y$  e suas estruturas cristalinas, respectivamente. Para realizar estas análises foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrometria Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

##### 3.3.1.1 Ensaio de Difração de Raios X

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para a caracterização estrutural dos revestimentos, permitindo assim, a identificação das fases cristalinas presentes nas superfícies dos filmes obtidos nas três diferentes condições de deposição.

Para estas análises, fez-se uso do difratômetro de Raios X Panalytical X'pert PRO do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis, com radiação monocromática Cu-K $\alpha$ , na configuração do ângulo  $2\theta$ , ângulo de incidência de  $1^\circ$  e módulo rasante.

As identificações das fases cristalográficas presentes nos espectros de raios X foram realizadas utilizando-se artigos científicos.

### 3.3.1.2 Ensaio de Espectrometria Raman

As fases cristalinas dos filmes também foram determinadas por meio de espectroscopia Raman. Estas análises foram realizadas com um equipamento da marca Renishaw in Via Raman, induzido por um laser de argônio na segunda harmônica (514nm) do LabMat, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Campus Florianópolis.

Uma lente de 50x foi utilizada para focar o feixe de laser na superfície das amostras e para recolher a luz dispersa. As varreduras dos espectros foram obtidas na região de 100 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 11 apresenta o equipamento utilizado nestas análises.

Figura 11 – Equipamento utilizado para realização de espectroscopia Raman.



Fonte: Dados do autor.

As identificações das fases presentes nos espectros Raman foram realizadas com o auxílio do banco de dados RRUFF Project (DEVELOPMENT, 2006).

### 3.3.1.3 Ensaio de Espectroscopia de Energia Dispersiva

O ensaio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) possibilita determinar a composição química qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X provenientes da incidência de um feixe de elétrons. Uma das limitações desta técnica é quantificar elementos leves, isto é, de baixo número atômico que consiste de bandas

na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As composições químicas dos filmes finos depositados foram obtidas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva da marca Thermo Electron Corporation, modelo Noran System SIX, disponibilizado pelo Laboratório Metalúrgico e de Processos da ArcelorMittal Vega – São Francisco do Sul.

### 3.3.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica permite avaliar as características superficiais do revestimento. As técnicas de análise consistem na varredura da superfície afim de obter sua característica topografia. Neste trabalho, as morfologias das superfícies foram avaliadas através de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.3.2.1 Ensaio de Microscopia de Força Atômica

Na técnica de AFM, a medida é realizada pela varredura da superfície do filme por uma ponta de prova. Esta ponta é fixada em um suporte denominado *cantilever*, que interage com a superfície. Durante a varredura, o *cantilever* sofre deflexões no eixo horizontal devido à variação das alturas da superfície da amostra (PASCOALI, 2007).

Para a aquisição das imagens AFM foi utilizado o equipamento UMT-systems, APEX-L stage NanoHead NH-2, AFM-Nanite-B, OM3-optical, operando no modo contato intermitente. Foram adquiridas imagens com área de  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  das amostras de lamina de vidro em três condições de deposição. Com o auxílio do software de manipulação e processamento de imagens Nanosurf, foi possível estudar as imagens. O equipamento está instalado no Laboratório de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UDESC – Campus Joinville.

#### 3.3.2.2 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Um MEV da marca JEOL, modelo JSM 6360, do Laboratório Metalúrgico e de Processos da

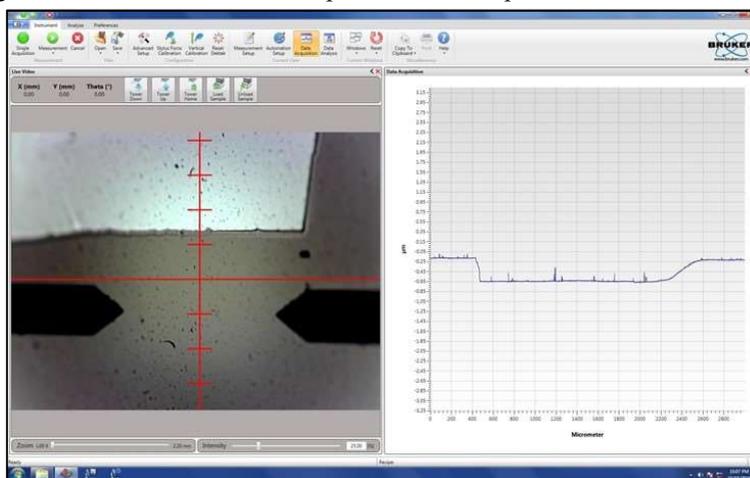
ArcelorMittal Vega – São Francisco do Sul foi utilizado para a realização destas análises.

### 3.3.3 Medida da espessura dos filmes finos

A espessura dos filmes finos foi obtida por meio da técnica de perfilometria. Nesta técnica, uma ponteira de diamante é deslocada sobre a superfície da amostra, até que a mesma identifique a presença de uma elevação/declive nesta superfície e promova uma deflexão da mesma, emitindo um comando para o software que registra o movimento da ponteira (FEIL, 2006).

Neste trabalho foi utilizado um perfilômetro da marca Bruker, modelo DektakXT instalado no Laboratório de Filmes Finos da UDESC – Campus Joinville. O procedimento para as análises da espessura dos filmes consistiu da varredura do perfil em sentido único. A Figura 12 apresenta uma imagem do degrau e a varredura do perfil de perfilometria de uma amostra.

Figura 12 – Perfilômetro utilizado para análise de espessura dos filmes.



Fonte: Dados do autor.

Durante a deposição dos filmes colocou uma pequena lâmina de silício puro em uma amostra de cada condição para recobrir parcialmente. Esta metodologia promove a formação de um degrau entre as superfícies do substrato e do filme. Utilizando-se o perfilômetro foi possível avaliar o degrau formado entre a região do filme e do substrato.

### 3.3.4 Ensaio de molhabilidade

A molhabilidade dos filmes foi avaliada por meio da análise de ângulo de contato após irradiação ultravioleta (UV). Realizou-se a ativação por UV dos filmes fazendo uso de uma estrutura especialmente desenvolvida para este trabalho, composta de um recipiente plástico de formato cilíndrico no qual as amostras são expostas a iluminação UV-A e UV-C, como é possível observar na Figura 13.

Figura 13 – Dispositivo utilizado na irradiação ultravioleta dos filmes.



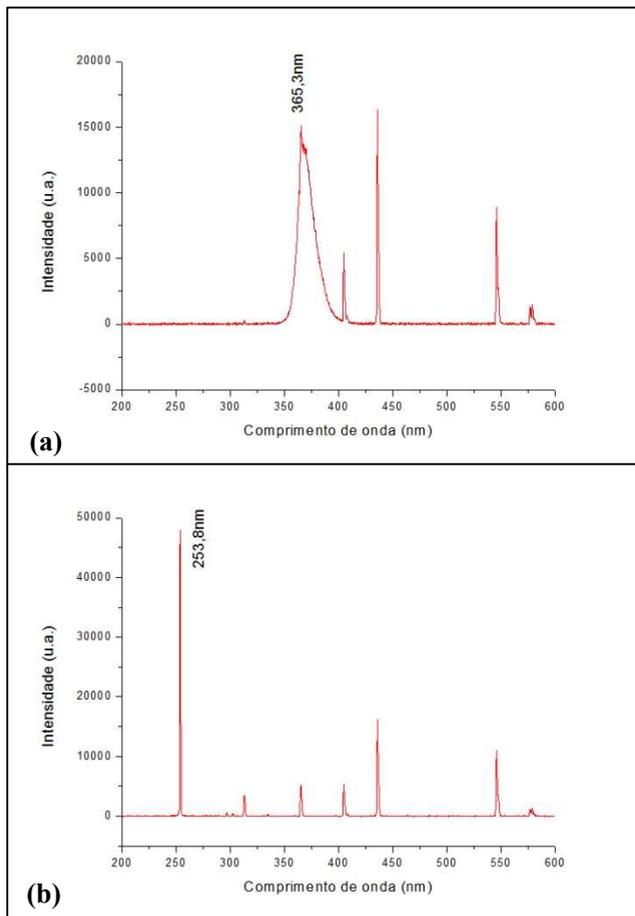
Fonte: Dados do autor.

Os tempos de exposição foram pré-estabelecidos e na sequência à irradiação, medidas de ângulo de contato foram realizadas com o objetivo de investigar as alterações devidas a característica fotocatalítica (ativação).

As lâmpadas utilizadas foram uma lâmpada UV-C da marca Philips modelo TUV PL-S 5W e outra lâmpada UV-A da marca Osram modelo Dulux S, Blue UV-A, 9W/78. A Figura 14 apresenta o espectro de emissão ótica das lâmpadas utilizadas, obtidas com um espectrômetro UV-VIS, da marca Ocean Optics, modelo USB4000, com resolução de 1,0 nm.

Diante das medições dos espectros de emissão ótica das lâmpadas é possível determinar a energia dos fótons fornecida por cada uma, correspondente ao comprimento de onda mais intenso. De acordo com os espectros obtidos verifica-se que a lâmpada UV-A analisada apresenta o primeiro pico em um comprimento de onda de 365,3 nm, resultando em uma energia fornecida de 3,394 eV. Por outro lado, a lâmpada UV-C apresenta o primeiro pico em 253,8 nm fornecendo 4,886 eV.

Figura 14 – Espectros de emissão dos fótons (a) UV-A e (b) UV-C, obtidos com o espectrômetro UV-VIS.



Fonte: Dados do autor.

As amostras foram testadas em atmosfera com e sem água, utilizando as radiações UV-A e UV-C. Os tempos de exposição foram de 60, 120, 180, 240, 360, 480 e 600 minutos.

As medidas do ângulo de contato após a incidência de UV foram realizadas no LABPLASMA, utilizando o Goniômetro Ramé-Hart Instrument Company e a norma ASTM D7334-2013. Na Figura 15 é apresentada uma imagem do equipamento utilizado para as análises de ângulo de contato. Tais medidas foram realizadas utilizando-se uma gota

de água deionizada com volume igual a  $1\mu\text{L}$  depositada sobre a superfície da amostra na posição horizontal.

Figura 15 – Imagem do goniômetro utilizado para as análises de ângulo de contato com e sem incidência de radiação ultravioleta.



Fonte: Dados do autor.

Com o objetivo de tornar a análise mais próxima ao ambiente de trabalho ao qual as amostras foram expostas, inseriu-se no recipiente demonstrado na Figura 13, água potável. Na sequência, realizou-se o procedimento de irradiação de UV-A e UV-C equivalente ao executado sem água. O volume de água utilizado foi o necessário para que as amostras ficassem submersas a uma profundidade de 10 cm e uma distância total de 20 cm entre lâmpada e amostra.

### 3.4 EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO

As amostras foram expostas ao ambiente marinho, na marina Cubatão, localizada na Estrada Timbé, no bairro Jardim Paraíso – Joinville. A exposição foi realizada com o intuito de avaliar a evolução da bioincrustação marinha sobre os filmes finos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  obtidos no presente trabalho. Na Figura 16 é apresentada uma imagem de satélite evidenciando a localização da marina na qual as amostras permaneceram durante o período de estudo.

Figura 16 – Imagens de satélite da localização da marina Cubatão.



Fonte: (Marina Cubatão, 2016).

O ambiente aquático desta marina possui água salobra (“Resolução CONAMA 357”, 2005), onde há movimentação de embarcações, sendo ideal para uma investigação mais realista da eficiência dos filmes finos quanto a minimização de bioincrustação em ambientes marinhos e dos efeitos do ambiente natural nas amostras preparadas. Além disso, pôde-se verificar ao avaliar o ambiente, que na marina Cubatão há incidência da bioincrustação marinha na plataforma onde o aparato foi alocado (Figura 17).

Figura 17 – Imagem da plataforma com bioincrustação marinha.



Fonte: Dados do autor.

Para alocação das amostras no meio marinho foi desenvolvido um aparato cilíndrico confeccionado de uma tela de aço galvanizado revestido com tinta. As amostras foram fixadas com abraçadeira plástica, posicionadas lado a lado. Este aparato foi fixado de forma a obter-se uma profundidade de aproximadamente 30cm em uma plataforma móvel em relação ao nível da água, permitindo que as amostras seguissem as

variações da maré (DINESHRAM et al., 2009). Na Figura 18 é apresentada uma imagem do aparato com as amostras fixadas antes do início do estudo em ambiente marinho.

Figura 18 – Imagem do aparato com as amostras fixadas antes do início do estudo em ambiente marinho.



Fonte: Dados do autor.

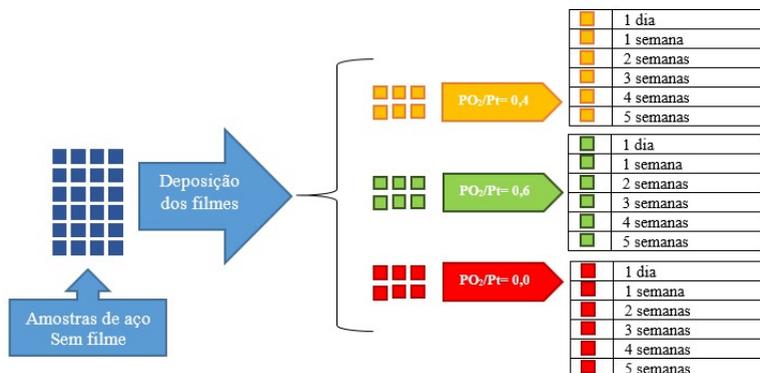
O processo de bioincrustação é dependente de diversas variáveis do meio no qual as amostras estão inseridas, sendo assim, de forma a correlacionar os resultados obtidos com as condições da água foram realizados alguns ensaios físico-químicos na mesma. Semanalmente, foram feitas coletas da água para avaliação dos seguintes parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido, pH, salinidade e temperatura.

A avaliação destes parâmetros é fundamental, pois influi diretamente no crescimento dos organismos aquáticos (GARCIA, 2015).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO

Esta caracterização permitiu avaliar o desempenho dos filmes finos obtidos quanto a capacidade de minimizar o processo da bioincrustação marinha. Foram inseridos no meio aquático 6 substratos de aço para cada condição de deposição dos filmes (39%, 62% e 100% de O<sub>2</sub>). As coletas e caracterizações foram realizadas de forma sistemática, seguindo intervalos temporais de 1 dia e 1, 2, 3, 4 e 5 semanas de exposição, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Esquema representativo da retirada das amostras.



Fonte: Dados do autor.

As amostras foram retiradas do ambiente marinho e imediatamente levadas ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário SOCIESC (UNISOCIESC) – Campus Joinville para a realização do procedimento de fixação e desidratação alcoólica dos microrganismos, todas as vezes. Este procedimento permitiu avaliar a fixação dos microrganismos sobre a superfície das amostras utilizando microscopia eletrônica de varredura, mesmo após a retirada do ambiente marinho.

O tratamento de fixação dos microrganismos aquáticos envolve a imersão das amostras em uma solução conhecida como Karnovsky durante aproximadamente 100 horas em ambiente refrigerado. A solução fixadora Karnovsky é composta de 50 mL de Paraformaldeído [8%]; 10 mL de Glutaraldeído [25%]; 40 mL de solução Tampão Fosfato [0,1M], pH 7,30, considerando uma solução final de 100 mL.

Após o processo de fixação utilizando a solução Karnovsky foram realizadas três lavagens consecutivas em solução tampão de fosfato [0,1M] com duração de 20 minutos cada. Em seguida, as amostras foram desidratadas em álcool etílico em concentrações crescentes (30-99%), por período de cinco minutos em cada concentração. Ao final, as amostras foram deixadas em álcool 99% até a realização das análises de microscopia. No dia do ensaio de MEV as amostras foram secas com ar quente e analisadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

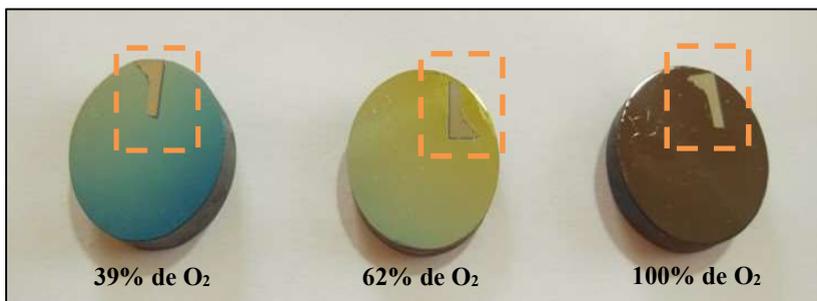
Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões sobre o estudo do potencial antincrustante de filmes finos de  $Ti_xO_y$ . A seção está dividida em duas partes: na primeira são apresentados os resultados da caracterização dos filmes finos evidenciando a composição química, estrutura, morfologia e molhabilidade em função das condições de deposição utilizadas. Em um segundo momento, são apresentados os resultados das análises dos filmes após a imersão em meio marinho visando caracterizar a evolução do processo de bioincrustação marinha.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

#### 4.1.1 Espessura

Na Figura 20 é possível observar uma imagem das amostras evidenciando uma pequena região isenta de revestimento (em destaque), utilizadas para as medições de espessura por perfilometria. As diferenças em termos de coloração observada na superfície das amostras indicam um gradiente de espessura em decorrência da posição dos substratos no porta-amostra durante as deposições e não uniformidade da deposição.

Figura 20 – Imagem das amostras e o degrau utilizado para medição da espessura dos filmes finos.

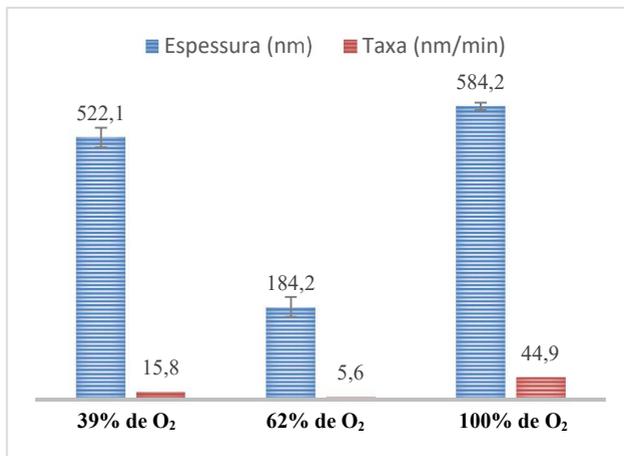


Fonte: Dados do autor.

Na Figura 21 é apresentada a média da espessura dos filmes de  $Ti_xO_y$  e a respectiva taxa de deposição para cada condição utilizada. As taxas de deposição foram obtidas pela razão entre a espessura do revestimento e o tempo de deposição. Os valores de espessura

apresentados na Figura 21 referem-se à média de 10 medidas realizadas em diferentes pontos no degrau formado desde o filme até o substrato.

Figura 21 – Medida de espessuras e taxas de deposição obtidas para as três condições de deposição.



Fonte: Dados do autor.

O tempo de deposição influencia diretamente na espessura dos filmes, tendo sido definida por meio de estudos anteriores. Buscou-se, desta forma, mesmo com condições de deposição distintas, obter filmes com espessuras de aproximadamente 500 nm. Entretanto, para o filme com 62% de O<sub>2</sub> verifica-se um valor de espessura bem abaixo do inicialmente previsto, da ordem de 180 nm. Estas diferenças, em termos de espessura, podem influenciar diversas propriedades dos revestimentos e devem ser consideradas no entendimento do comportamento do material quanto a molhabilidade e eficiência antincrustante.

### 4.1.2 Análise da composição química

Para avaliação da composição química foram realizadas análises por EDS sendo que os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Proporção de oxigênio (O), titânio (Ti) e ferro (Fe) presentes nas amostras, obtidos por meio de análises de EDS.

Amostra	Filme $Ti_xO_y$ (percentual em peso)		
	O (%)	Ti (%)	Fe (%)
39% de $O_2$	8,33	54,37	37,30
62% de $O_2$	6,35	30,06	63,58
100% de $O_2$	17,17	68,42	14,41

Fonte: Dados do autor.

Conforme pode-se observar na Tabela 6, os elementos Ti e O, dos compostos de  $Ti_xO_y$  estão presentes na superfície das amostras que foram depositadas. Além disso, é possível verificar a presença do Fe proveniente do substrato de aço em todas as amostras.

O EDS realizado no filme obtido para 62% de  $O_2$  apresentou alta detecção de Fe, devido provavelmente a baixa espessura do revestimento da ordem de 180 nm, fazendo com que a análise do substrato ficasse evidente.

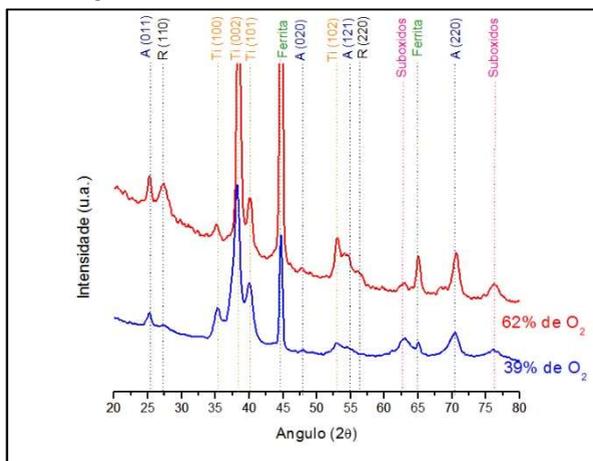
Na amostra com 100% de  $O_2$  verifica-se maior quantidade dos elementos Ti e O. Por outro lado, é possível observar uma redução no teor de Fe se comparado com as demais condições de deposição devido possivelmente, a maior espessura do revestimento, como pode ser observado na Figura 21.

### 4.1.3 Avaliação da estrutura cristalina dos filmes finos

#### 4.1.3.1 Difração de Raios X

As amostras obtidas com as diferentes razões foram caracterizadas pela técnica de DRX, com ângulo rasante, a fim de avaliar o arranjo cristalino formado e consequentemente, o tipo de óxidos de titânio obtido em cada condição. Os difratogramas para as amostras com 39% e 62% de  $O_2$  estão apresentados na Figura 22, juntamente com a identificação das fases obtidas. A caracterização destas fases foi realizada através de comparações com informações disponíveis na literatura.

Figura 22 – Difratoograma de Raios X das amostras de 39% e 62% de O<sub>2</sub>.



Fonte: Dados do autor.

Os difratogramas das amostras obtidas com 39% e 62% de O<sub>2</sub> evidenciam que as estruturas são cristalinas e os picos característicos do TiO<sub>2</sub> nas fases anatase (A) e rutile (R). Em ambas as amostras, os picos mais intensos referem-se a microestrutura do substrato (ferrita) e da camada intermediária de titânio. Os picos não identificados em 63° e 76° são prováveis subóxidos.

Verifica-se na Figura 22 que o TiO<sub>2</sub> para a amostra obtida com 39% de O<sub>2</sub>, apresenta características da fase anatase nos planos cristalinos (011), (020), (121), (220) localizados em torno de 25°, 48°, 55° e 70°, respectivamente, enquanto que a fase rutile é evidenciada no plano (110) no ângulo de 27°.

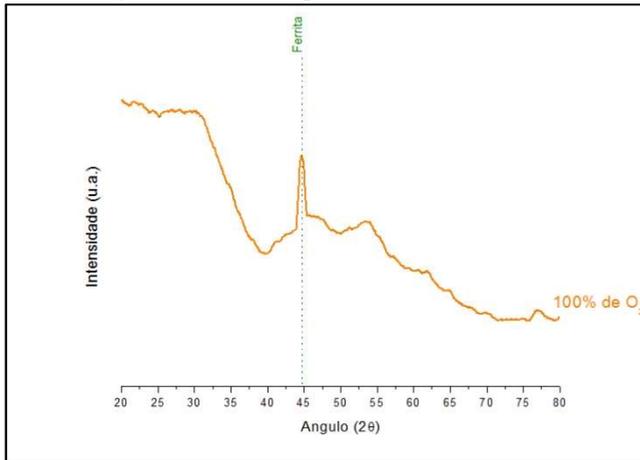
Para a amostra obtida com 62% de O<sub>2</sub> observa-se a presença dos picos correspondente a fase anatase nos mesmo planos da amostra obtida com 39% de O<sub>2</sub>. Entretanto, para 62%, verifica-se a presença dos picos correspondentes a fase rutile nos planos intensificados (110) e (220) com ângulos de difração iguais a 27° e 56°. A análise de DRX permite verificar ainda que para esta amostra há a ocorrência de um pico de maior intensidade de Fe que se deve a menor espessura do filme, sendo que quanto mais fino o revestimento, maior a dificuldade de avaliação do mesmo sem a influência do substrato.

Sabe-se que a estrutura cristalina de filmes de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> depositados por plasma são influenciadas pelos parâmetros de deposição. Desta

forma, uma pequena alteração no fluxo de oxigênio, como aplicado neste trabalho, altera a estequiometria dos compostos depositados.

Na Figura 23 é apresentado o difratograma do filme obtido para 100% de O<sub>2</sub>. Observa-se que não há picos definidos, com exceção do pico em 45° que está associado ao substrato de aço (ferrita), onde a intensidade do feixe fica distribuída sem ângulos específicos, em um espectro típico de filme com estrutura amorfa.

Figura 23 – Difratograma de Raios X para a amostra com 100% de O<sub>2</sub>.

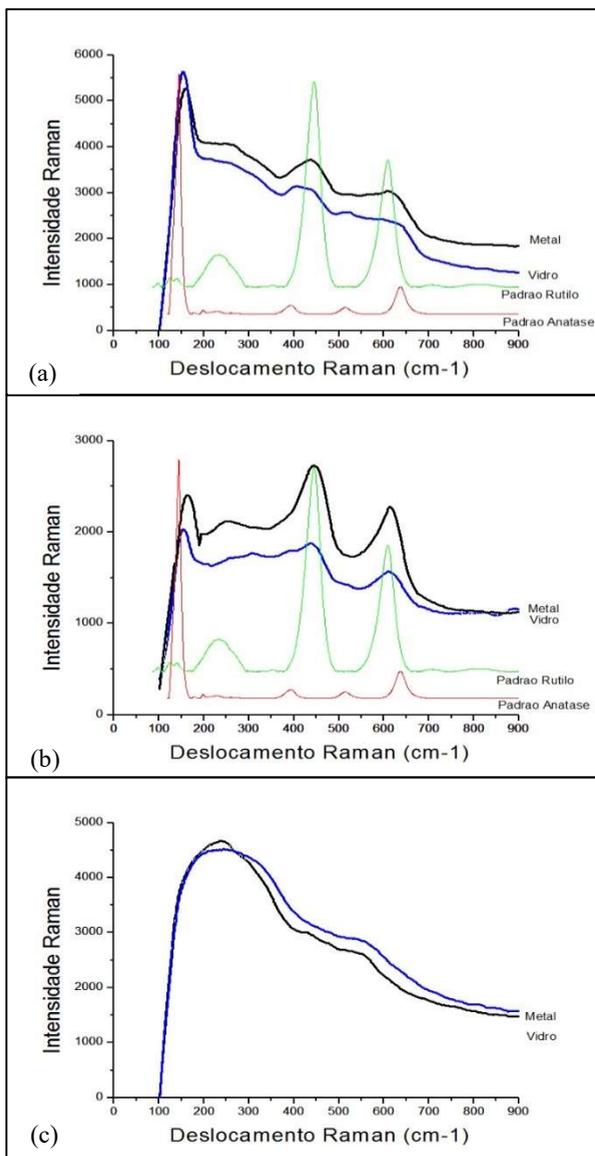


Fonte: Dados do autor.

#### 4.1.3.2 Espectrometria Raman

As análises de espectrometria Raman foram realizadas em todas as amostras depositadas nos substratos de vidro e de aço. Os espectros Raman das amostras depositadas com 39% e 62% de O<sub>2</sub> são apresentados na Figura 24(a) e (b) juntamente com os espectros esperados para as fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>.

Figura 24 – Espectros Raman para as amostras depositadas em substrato de aço e vidro: (a) 39%; (b) 62%; (c) 100%.



Fonte: Dados do autor.

Os espectros obtidos em ambos os substratos (metal e vidro) não apresentaram significativa alteração em função da condição de deposição como é possível observar na Figura 24.

De acordo com a Figura 24(a) pode-se observar que a banda mais intensa, centralizada em  $150\text{ cm}^{-1}$ , pode ser referente ao pico característico da forma cristalina anatase em  $144\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, este pico pode também estar relacionado com uma outra fase cristalina, como o rutilo ou a brookita que apresentam bandas características nesta região do espectro. Os picos presentes no deslocamento Raman de  $447$ ,  $613$  e  $236\text{ cm}^{-1}$  referem-se a fase cristalina rutilo e podem aparecer misturadas no espectro com a fase anatase em  $399$ ,  $641$  e  $198\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, sendo este comportamento referenciado na literatura.

Analizando a Figura 24(b) para a amostra obtida com 62% de  $\text{O}_2$ , há uma redução da intensidade do pico associado à fase anatase na frequência de  $150\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se ainda um aumento da intensidade dos picos correspondentes a fase rutilo em  $447$ ,  $613$  e  $236\text{ cm}^{-1}$ , com bandas mais definidas em relação ao espectro da amostra com 39% de  $\text{O}_2$ .

Analizando as estruturas cristalinas dos filmes (39% e 62%) por Raman e DRX, verifica-se que o óxido formado é predominantemente de  $\text{TiO}_2$  e que no caso da amostra com 39% de  $\text{O}_2$ , há uma maior quantidade da fase anatase. Por outro lado, no caso do filme com 62% de  $\text{O}_2$  há uma menor presença de anatase e uma maior quantidade de rutilo formada.

Ao avaliar a Figura 24(c), verifica-se que com 100% de  $\text{O}_2$  a presença de um pico em aproximadamente  $213\text{ cm}^{-1}$ . Este pico não deve estar associado a uma fase cristalina do óxido de titânio, entretanto, pode ser atribuído as interações entre as ligações O-O advindas de subóxidos, observadas nas bandas largas  $250$  e  $350\text{ cm}^{-1}$ . Também é evidente um pico em  $546\text{ cm}^{-1}$  que é exibido nas bandas  $680$ ,  $580$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído a ligação Ti-O. Desta forma, o espectro pode ser associado a um filme do tipo amorfo.

#### **4.1.4 Análise da morfologia dos filmes finos**

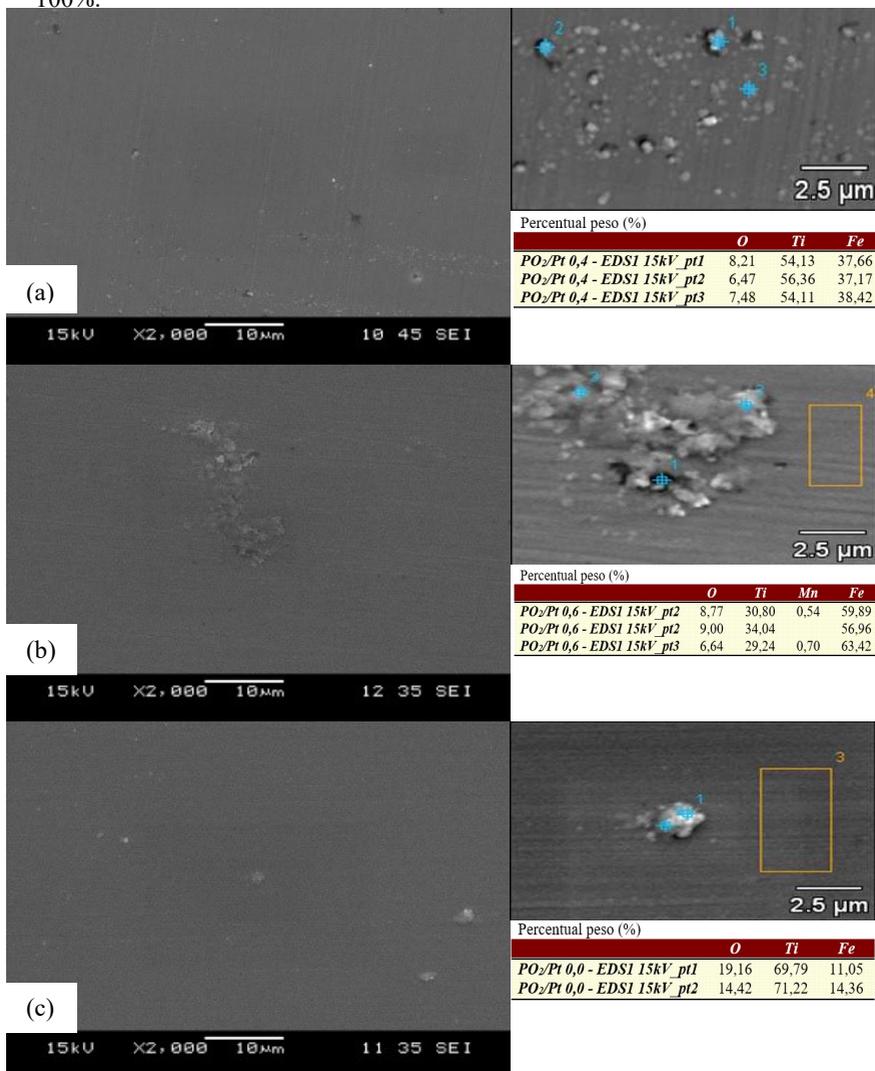
Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de MEV e AFM, evidenciando as morfologias dos filmes finos de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  observadas nas três condições utilizadas.

##### **4.1.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura**

Com o auxílio do MEV, obteve-se imagens das superfícies dos filmes finos com ampliações de  $2.000\times$  e  $10.000\times$ , como pode ser

observado na Figura 25. Verifica-se nesta Figura que toda a superfície dos substratos foi revestida de forma homogênea, não apresentando diferenças significativas em função do teor de oxigênio utilizado nas deposições.

Figura 25 – Análise de MEV dos filmes finos de  $Ti_xO_y$ : (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%.



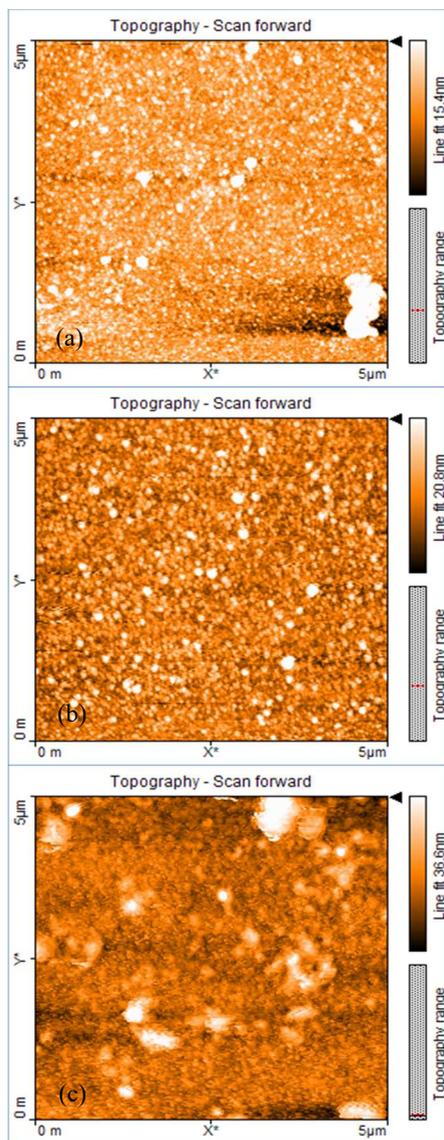
Fonte: Dados do autor.

Observa a presença de partículas irregulares esbranquiçadas nas amostras de todas as condições, que se referem provavelmente a imperfeições na superfície do material, associadas ao processo de preparação metalográfica na superfície dos substratos de aço, que foi acompanhado pela deposição. A realização da análise de EDS nestes pontos permitiu determinar a composição química dos mesmos, que são a base de óxidos de titânio que recobriram as imperfeições. Nas imagens com ampliação de 10.000 (quadros menores da Figura 25), também é possível verificar irregularidades na morfologia da superfície.

#### 4.1.4.2 Microscopia de Força Atômica

As análises de AFM foram realizadas nos filmes depositados sobre substrato de vidro, uma vez que nos substratos de aço verificou-se a presença de irregularidades superficiais decorrentes da preparação metalográfica. Na Figura 26 são apresentadas imagens das topografias das superfícies dos filmes finos para as condições estudadas.

Figura 26 – Análise de AFM para os filmes finos depositados com: (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%.



Fonte: Dados do autor.

Por meio destas análises foi possível avaliar a rugosidade quadrática média (RMS) das superfícies. Observa-se que os pequenos valores de RMS medidos podem estar associados as razões de deposição utilizadas para a obtenção dos filmes; entretanto estes resultados são observados para filmes de  $\text{TiO}_2$  em substrato de vidro. Os resultados estão apresentados na Tabela 07.

Tabela 7 – Resultados da rugosidade quadrática média presentes nas amostras de vidro, obtidos por meio de análises de AFM.

<b>Amostra</b>	<b>RMS (nm)</b>
<b>39% de O<sub>2</sub></b>	2,44
<b>62% de O<sub>2</sub></b>	2,80
<b>100% de O<sub>2</sub></b>	5,15

Fonte: Dados do autor.

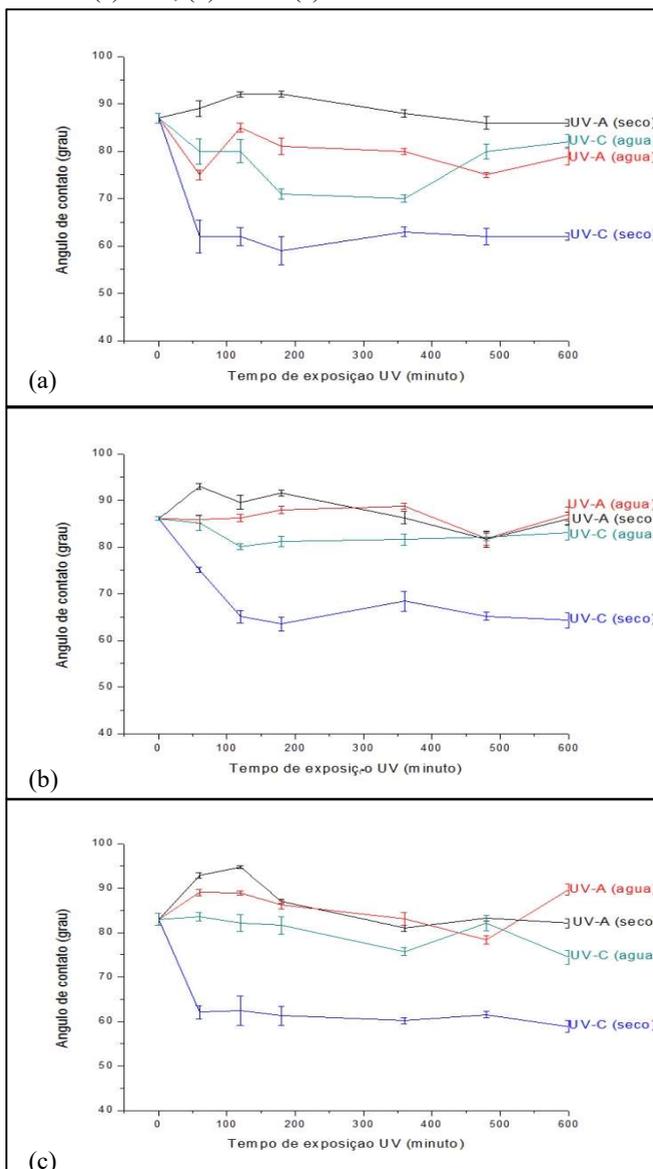
Como todas as amostras metálicas foram preparadas metalograficamente, proporcionando resultados de rugosidade elevado e tendo em vista que substratos de vidro possuem rugosidade extremamente baixa, pode-se afirmar que a rugosidade final da superfície é dependente das características superficiais do substrato.

#### **4.1.5 Molhabilidade**

A análise de molhabilidade dos filmes finos foi avaliada por meio das medidas do ângulo de contato após a exposição dos revestimentos à radiação ultravioleta como descrito na sessão 3.3.4. Estas medidas permitiram avaliar o efeito da hidrofobicidade fotoinduzida.

Na Figura 27 são apresentados os gráficos do ângulo de contato em função do tempo após exposição à radiação UV-A e UV-C para as três condições estudadas. Tais análises foram conduzidas em ambiente seco e com imersão em água, visando identificar possíveis interferências da interação da radiação com a água e aproximar as análises da realidade a qual serão sujeitos os filmes. Foram realizados de 3 a 5 medidas em diferentes pontos da amostra, sendo que para cada medida são realizadas 10 leituras, dando origem à barra de erros apresentada no gráfico.

Figura 27 – Medida do ângulo de contato após incidência de radiação: UV-A em ambiente seco; UV-A em água; UV-C em ambiente seco e UV-C em água para as amostras com (a) 39%; (b) 62% e (c) 100%.



Fonte: Dados do autor.

Analisando-se os gráficos pode-se observar que, independente da condição de deposição, o ângulo de contato inicial é de aproximadamente 85°.

Após a exposição das amostras à radiação UV-C em ambiente seco verifica-se um comportamento comum a todas, com redução do ângulo de contato para valores da ordem de 60°. Entretanto, os valores de ângulos de contato observados para a amostra obtida com 62% de O<sub>2</sub> precisou um tempo maior de exposição para iniciar o processo de ativação, que pode estar associado a menor espessura deste revestimento se comparado aos demais.

Ao avaliar o comportamento do ângulo de contato após incidência de radiação UV-C nas amostras imersas em água nota-se uma menor molhabilidade. É possível verificar que a amostra com 39% de O<sub>2</sub> apresenta maior resposta em ambiente molhado, com uma redução no valor do ângulo de contato de  $\pm 15^\circ$  a partir das três horas de exposição. Entretanto, pode-se observar que após 6 horas de exposição a molhabilidade retorna aos patamares iniciais. Uma possível explicação para este efeito pode estar associada ao procedimento de medida das amostras molhadas. Considerando que a gota a ser utilizada é composta de água e a amostra encontrava-se imersa em ambiente líquido, pode ocorrer alguma influência no resultado devido a adsorção de água pela superfície do revestimento ou procedimento de secagem com lenço de papel. Uma avaliação, adotando outras técnicas de medição e preparação da superfície após a imersão, seria indicada para confirmar os resultados apresentados.

Analisando a molhabilidade após incidência de radiação UV-A em ambiente seco verifica-se que o comportamento é similar para todas as condições estudadas. Pode-se observar que os valores de ângulo de contato se aproximam do valor inicial de 85°. Verifica-se também que, para todas as amostras há uma elevação inicial do ângulo de contato na primeira hora de exposição, tornando o material mais hidrofóbico. Do ponto de vista de aplicação, este é um resultado interessante, pois uma superfície hidrofóbica minimiza a interação da água e seus microrganismos no material exposto. Entretanto, a realização de novas medidas se faz necessária para confirmar este comportamento.

O material exposto a radiação UV-A em ambiente molhado apresentou um comportamento de molhabilidade praticamente inalterado durante as 10 horas de exposição.

Considerando os resultados de ângulo de contato encontrados pode-se verificar que não é possível concluir que o teor de oxigênio influí na molhabilidade da superfície após a incidência de radiação UV.

Entretanto, o comportamento dos materiais quando expostos a radiação UV-A e UV-C são distintos.

Assim, pode-se observar que a molhabilidade é mais efetiva com a incidência de radiação UV-C nas amostras alocadas em ambiente seco. Os mecanismos que regem estes resultados precisam ainda ser mais bem entendidos para os dois tipos de radiação e nos ambientes estudados.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

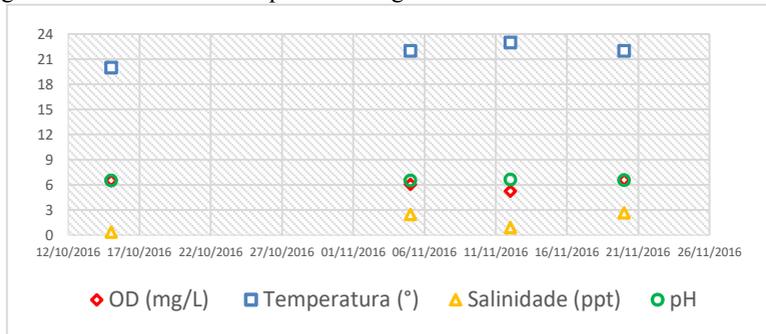
Os filmes finos obtidos nas três diferentes condições de deposição foram imersos em água do mar com o objetivo de acompanhar e caracterizar a evolução da bioincrustação marinha. As amostras foram expostas ao ambiente marinho por períodos pré-determinados. As características físico-químicas da água foram periodicamente monitoradas e as amostras foram avaliadas quanto a presença de bioincrustação através de análises visuais e de MEV.

### 4.2.1 Monitoramento da qualidade da água

A caracterização físico-química da água do local onde as amostras foram alocadas para estudo da bioincrustação foi realizada a fim de monitorar os parâmetros do ambiente que podem vir a afetar os processos de corrosão e bioincrustação. Nos dias de colocação e retirada das amostras do ambiente marinho, analisou-se parâmetros como salinidade, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura, como pode ser observado na Figura 28.

Os parâmetros analisados estão entre os principais causadores do fenômeno da bioincrustação. O estudo apresenta que pequenas variações de temperatura podem gerar significativas alterações em termos da adesão e da taxa de crescimento do micro e macro incrustantes. A literatura apresenta a relação entre o crescimento da bioincrustação e a temperatura, demonstrando um aumento da taxa de crescimento em até 80%, com uma variação da temperatura do meio de 30° para 35°C.

Figura 28 – Análises físico-química da água da marina.



Fonte: Dados do autor.

No período de estudado, entre outubro e novembro de 2016, observa-se, pela Figura 28, uma estabilidade dos parâmetros OD, pH e temperatura da água na marina. Entretanto, a salinidade oscila significativamente em decorrência da influencias das marés.

#### 4.2.2 Análise visual da bioincrustação em função do tempo

A análise visual da evolução da bioincrustação marinha sobre as amostras obtidas em diferentes condições de deposição foi realizada no primeiro dia de imersão e, posteriormente, semanalmente, baseando-se no princípio de formação da bioincrustação.

Na Figura 29 são apresentadas as imagens das amostras depositadas em todas as condições estudadas, imediatamente após a retirada do ambiente marinho em função do tempo de imersão. Por meio destas análises, pode-se observar a adesão de incrustação e pontos de corrosão na superfície dos filmes de  $TiO_2$  depositados em todas as razões estudadas, sendo que a quantidade de material aderido e corrosão dependem do tempo de exposição.

Figura 29 – Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo para amostras estudadas.



Fonte: Dados do autor.

É possível verificar que após 1 dia de imersão, as amostras com 39% de O<sub>2</sub> apresentam pontos de início de corrosão e aderência de partículas na superfície do filme. Verifica-se, desta forma, que com passar do tempo, aumenta-se a fixação de materiais, como pode ser verificado na Figura 29.

Verifica-se, pelas imagens, que o processo de corrosão se acentua, promovendo deslocamento do filme, expondo o substrato a atmosfera corrosiva e ampliando a adesão de materiais na superfície da amostra, prejudicando uma avaliação mais detalhada da ação anticrustante, foco deste trabalho.

Os filmes obtidos com 62% de O<sub>2</sub> apresentaram comportamento semelhante ao verificado para aquele obtido com 39% como é possível observar na Figura 29. Entretanto, é possível verificar que este filme, após 5 semanas, apresenta uma pequena área superficial com características similares a inicial. Cabe ressaltar que este filme apresentou acentuada corrosão devido, possivelmente, a baixa espessura de seu revestimento se comparado com as demais condições. Acredita-se que se o processo de corrosão não fosse tão acentuado, seria possível avaliar a evolução da bioincrustação de forma mais isolada, analisando a real eficiência do revestimento.

Avaliando-se a amostra com 100% de O<sub>2</sub> é possível observar que a mesma apresenta acentuado processo de corrosão em ambiente marinho,

como ocorrido com as demais amostras, que se eleva com o tempo de imersão.

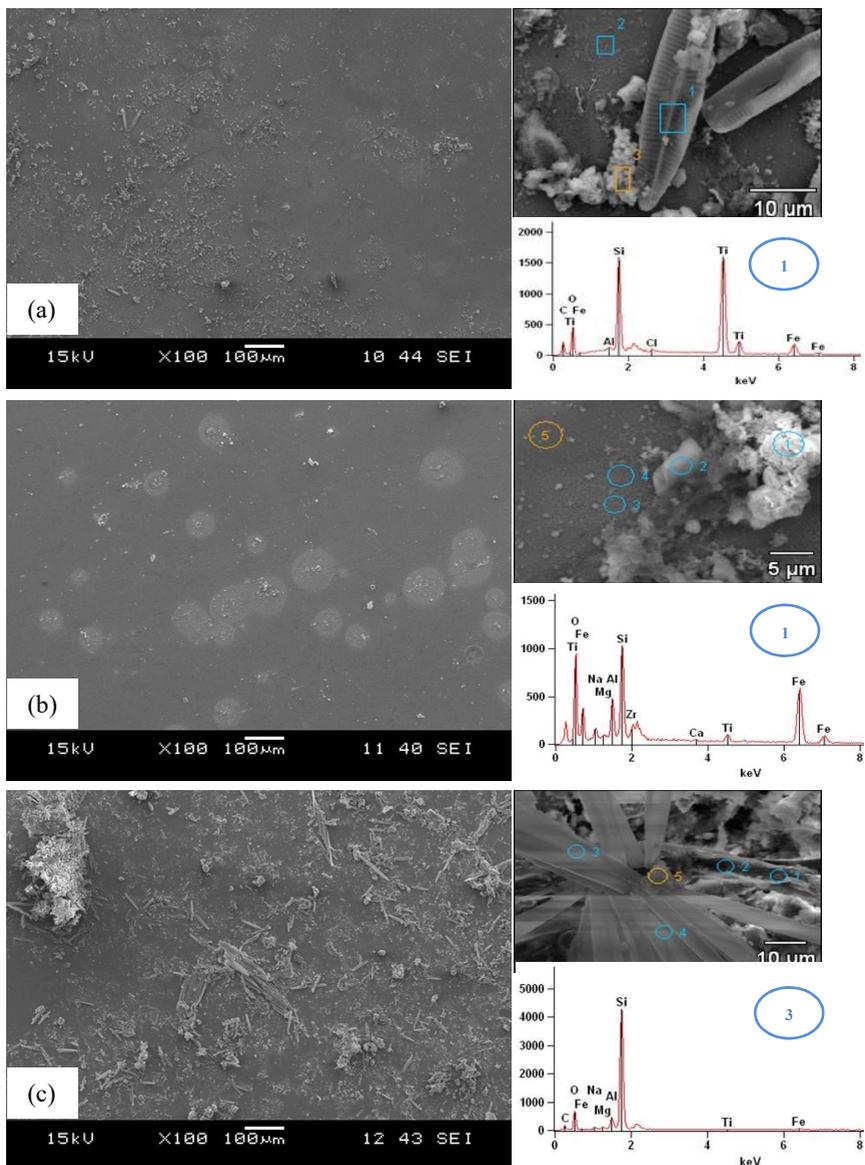
Verifica-se, nas amostras contendo 62% de O<sub>2</sub>, um indício de maior eficiência antincrustante. Nesta amostra, como é possível observar nas análises de DRX e Raman, há a ocorrência, em maiores proporções de rutilo misturado com anatase, que pode ter contribuído para os resultados encontrados. De acordo com a literatura, revestimentos compostos de mistura das fases anatase e rutilo são mais eficientes contra microrganismos que aqueles compostos apenas por um tipo de fases.

#### **4.2.3 Análise da bioincrustação marinha por MEV/EDS**

Com o objetivo de avaliar e identificar o tipo e a forma do material incrustado ao longo do tempo, após a imersão em ambiente marinho, foram realizadas caracterizações através de MEV/EDS. Neste sentido, um procedimento de fixação e desidratação se faz necessário, como descrito na seção 3.5.

Na Figura 30 são apresentadas as imagens das análises de MEV/EDS nas superfícies após 1 dia de exposição ao ambiente marinho, para as amostras depositadas com diferentes teores de oxigênio.

Figura 30 – Imagens das análises de MEV das amostras depositadas: (a) 39%; (b) 62%; (c) 100% após imersão em ambiente marinho pelo período de 1 dia.



Fonte: Dados do autor.

Como pode ser observado na Figura 30, os filmes finos obtidos nas três condições apresentaram adesão de materiais após 1 dia de imersão, em diferentes quantidades. Na Figura 30(a), para uma ampliação de 100X, é possível identificar a fixação de diversos materiais na superfície do filme. Uma ampliação de uma estrutura típica encontrada nesta superfície é apresentada na imagem em detalhe. Na análise de EDS na área do ponto 1 sobre estas estruturas regulares encontradas, observa-se que o composto é a base de silício podendo ser algum órgão rígido de molusco.

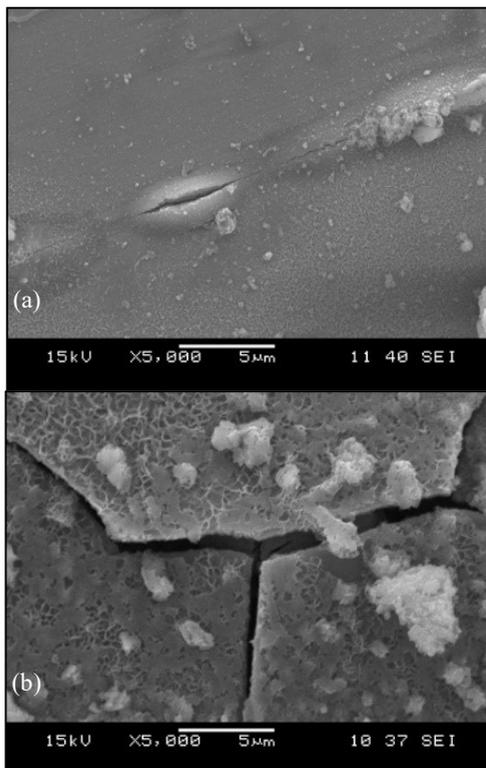
Na Figura 30(b), nota-se menor adesão de aglomerados para esta condição. Percebe-se a fixação de cristais na superfície, onde a varredura da composição no ponto 1 da imagem reduzida revelou picos de maior intensidade para os elementos silício e alumínio podendo ser algum componente de rocha. Os percentuais de titânio e ferro estão relacionados com a camada do filme intermediário e do substrato. De acordo com a imagem pode-se observar o aparecimento de regiões mais claras na superfície, associado a um produto de reação com o meio marinho.

Para o filme com 100% de O<sub>2</sub>, apresentado na Figura 30(c), observa-se um elevado percentual de incrustação, em comparação com as outras amostras. Nesta Figura pode-se identificar uma densidade superficial bastante elevada de estruturas idênticas àquelas ilustradas em detalhe na Figura 30(a). Com a amplificação da imagem, percebe-se a adesão de uma estrutura regular de origem inorgânica sobre o filme, como é possível observar com a análise de EDS realizada na região 3.

As amostras com 39% e 62% de O<sub>2</sub>, apresentaram menor adesão de estruturas marinhas comparativamente com a amostra com 100%. Avaliando-se estes resultados, observa-se que filmes de TiO<sub>2</sub> cristalinos atuam de forma mais significativa no combate a bioincrustação se comparados com os óxidos com característica amorfa.

A Figura 31 evidencia a presença de fissuras na superfície dos filmes obtidos com 39% e 62% de O<sub>2</sub>, após 1 dia de imersão em água marinha, conforme observado nas análises de MEV com aumento de 5.000x.

Figura 31 – Fissuras presentes na superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos com: (a) 42% e (b) 62% após 1 dia de exposição ao ambiente marinho.



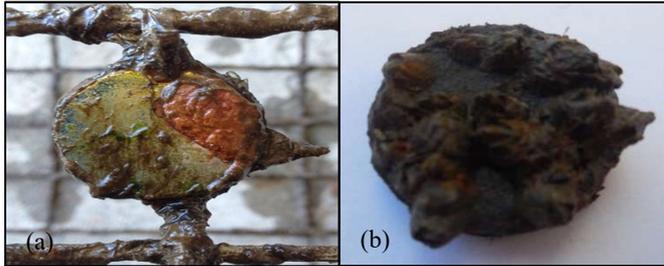
Fonte: Dados do autor.

As fissuras apresentadas em alguns pontos nos filmes favorecem o início do processo de corrosão no substrato promovendo o deslocamento do filme de  $\text{TiO}_2$ . O produto da corrosão e a exposição do substrato à atmosfera corrosiva podem promover a adesão mecânica de partículas presentes no ambiente marinho e acelerar o processo de bioincrustação. Por outro lado, a amostra obtida com 100% de  $\text{O}_2$  não apresentou este tipo de defeito no mesmo período analisado.

### 4.3 RESULTADOS PRELIMINARES

Resultados preliminares ainda sem um estudo mais aprofundado ilustram o potencial do sistema para a aplicação antincrustante. A Figura 32 apresenta imagens de uma amostra que ficou em exposição ao ambiente marinho no período de 6 meses.

Figura 32 – Imagens da amostra em pesquisa realizada com maior tempo de exposição em ambiente marinho (a) face evidenciando o filme isento da macro incrustação; (b) verso com evidência da fixação de craca.



Fonte: Dados do autor.

Na Figura 32(a) pode-se verificar uma imagem de uma das faces da amostra revestida com filme de  $\text{TiO}_2$  cristalino, preparado em condições semelhante à amostra com 62% de  $\text{O}_2$ . Observa-se que, na região onde não houve corrosão, não há ocorrência de adesão advinda da macro incrustação. Contudo, analisando o verso desta mesma amostra, apresentado na Figura 32(b), verifica-se nitidamente a fixação de macro incrustação do tipo craca.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho envolveu um estudo experimental a respeito da bioincrustação, que ocorre em materiais submersos em ambiente aquático marinho. Neste sentido, no presente trabalho realizou-se a deposição de filmes finos de óxidos de titânio depositados em aço-carbono com sucesso pela técnica de Triodo *Magnetron Sputtering* Reativo. Para o estudo sistemático foram preparados filmes em três condições diferentes, e as análises revelaram a formação de filmes finos de  $TiO_2$  cristalinos para teores de 39% e 62% de  $O_2$ , com estruturas cristalinas, principalmente pelas fases anatase e rutilo e, para 100% de  $O_2$  óxidos de titânio amorfo.

O trabalho propôs uma metodologia de estudo experimental para a caracterização dos filmes finos, destaque para a molhabilidade pela exposição à radiação UV, onde envolveu a confecção um dispositivo para irradiação sem e com imersão em água, visando identificar possíveis interferências da interação da radiação com a água, afim de aproximar as análises da realidade a qual estão sujeitas. Também desenvolveu-se metodologias para caracterizações das bioincrustação como preparação das amostras na fixação e desidratação alcoólica das incrustações para investigação em MEV. Entretanto, é necessário aperfeiçoar e/ou estudar outras técnicas de caracterização que permitam uma avaliação da adesão de microrganismos de maneira a possibilitar um estudo quantitativo deste fenômeno. Além disso, é necessário o aprimoramento das técnicas para exposição ao ambiente marinho, sobre superfícies no meio aquático.

Através dos resultados dos ensaios em campo, não foi possível detectar o crescimento de bioincrustação, tanto visualmente quanto através das análises de MEV, onde as incrustações observadas são associadas ao produto da corrosão do substrato e adesão de partículas presentes no ambiente marinho. Esta observação leva a conclusão que faz-se necessário um tempo de 1 ano de exposição para a visualização da macro incrustação. Entretanto, resultados encontrados em estudos preliminares, durante 6 meses de exposição, evidenciaram a ausência visual de macro incrustação. Mesmo não sendo possível visualizar a bioincrustação nas superfícies dos filmes, a análise da quantidade de estruturas aderidas permite uma conclusão indireta a respeito do potencial antincrustante, já que a possibilidade de crescimento de seres vivos está diretamente relacionada com a facilidade de adesão à superfície. Neste sentido, as amostras com  $TiO_2$  cristalino apresentaram evidente menor proporção de estruturas aderidas em comparação com a amostra revestida com filme amorfo.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar metodologias diferenciadas para caracterização da bioincrustação nos filmes finos e acompanhar o processo em período maior, compreendendo todas as estações do ano.
- Estudar o comportamento da fotocatalise, com técnicas laboratoriais com azul de metileno e alaranjado de metila, em diferentes razões de fases cristalinas e espessuras de filmes, avaliando o desempenho antimicrobiano.
- Depositar filmes finos por meio de emprego de técnicas diferenciadas, como sol-gel e eletrodeposição.
- Alterar as condições de deposição como a temperatura do substrato e/ou dopar o filme com nitrogênio ou terras raras de forma a viabilizar o desenvolvimento de outras fases e compostos.
- Alterar o tempo de deposição para aumentar a espessura e investigar a influência deste parâmetro na característica antincrustante.
- Avaliar a característica antincrustante do material quando imerso em água do mar simulando uma embarcação e verificar as diferenças em termos dos resultados encontrados.

## REFERÊNCIAS

- ALKAWAREEK, M. Y. et al. Eradication of marine biofilms by atmospheric pressure non-thermal plasma: A potential approach to control biofouling? **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 86, p. 14–18, 2014.
- ALLAN, V. J. M. et al. Effect of nutrient limitation on biofilm formation and phosphatase activity of a *Citrobacter* sp. **Microbiology**, v. 148, n. 1, p. 277–288, 2002.
- ALVES, L. A.; DAMIÃO, A. J.; FONTANA, L. C. Propriedades óticas de filmes de TiN depositados por Triodo Magnetron Sputtering. **Revista Matéria**, v. 9, p. 420–425, 2004.
- AMBIO. **The Publishable Final Activity Report of the AMBIO Integrated Project**. [s.l.: s.n.].
- ANDRADE, J. M. **DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTO NÃO-CONVENCIONAL TINTAS ANTIFOULING**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM Metals Handbook Desk Edition**. 2. ed. Ohio: [s.n.].
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 396–428, 2015.
- BARROS, A. R.; MENDES, R. T. S.; SANTOS, G. C.; SOUSA, A. C. A. A história de um biomarcador de sucesso: o imposexo em gastrópodes como ferramenta de estudo no ensino experimental das ciências. **Captar**, v. 5, n. 2, p. 75–87, 2014.
- BERG, S.; NYBERG, T. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. **Thin Solid Films**, v. 476, n. 2, p. 215–230, 2005.
- BHARTI, B.; KUMAR, S.; KUMAR, R. Superhydrophilic TiO<sub>2</sub> thin film by nanometer scale surface roughness and dangling bonds. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 51–60, 2016.

BLANDO, E. **Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza.** [s.l.] Universidade Federal do rio Grande do Sul, 2005.

BONETTA, S. et al. Photocatalytic bacterial inactivation by TiO<sub>2</sub>-coated surfaces. **AMB Express**, v. 3, n. 1, p. 59, 2013.

BRANDÃO, F. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

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

CARRIEL, R. C. **Caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> obtidos por deposição química em fase vapor.** [s.l.] Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015.

CASTREJÓN-SÁNCHEZ, V. H.; CAMPS, E.; CAMACHO-LÓPEZ, M. Quantification of phase content in TiO<sub>2</sub> thin films by Raman spectroscopy. **Superficies y Vacío**, v. 27, n. 3, p. 88–92, 2014.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: Novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1021–1031, 2011.

CHAMBERS, L. D. et al. Modern approaches to marine antifouling coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3642–3652, 2006.

CLARE, A. Natural ways to banish barnacles. **New Scientist**, v. 145, p. 38, 1995.

COUTINHO, R. Bioincrustação marinha. n. September, 2015.

DARGAHI, M. et al. Investigating electrochemical removal of bacterial biofilms from stainless steel substrates. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 152–157, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

- DEVELOPMENT, S. RRUFF Project. **American Mineralogist**, 2006.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5, p. 53–229, 2003.
- DINESHRAM, R. et al. Biofouling studies on nanoparticle-based metal oxide coatings on glass coupons exposed to marine environment. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, n. 1, p. 75–83, 2009.
- DONLAN, R. M. Biofilms: Microbial life on surfaces. **Emerging Infectious Diseases**, v. 8, n. 9, p. 881–890, 2002.
- FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiOx formados por DC Magnetron Sputtering Reativo: Transição estrutural**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2006.
- FELTRIN, J. et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620–632, 2013.
- FOSTER, H. A. et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847–1868, 2011.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
- GARCIA, J. A. **Estudo da influência das condições do ambiente marinho para validação de reservatório de testes laboratoriais relacionados aos efeitos de bioincrustação**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.

KAJITVICHYANUKUL, P.; ANANPATTARACHAI, J.; PONGPOM, S. Sol-gel preparation and properties study of TiO<sub>2</sub> thin film for photocatalytic reduction of chromium(VI) in photocatalysis process. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 352–358, 2005.

KOLI, V. B. et al. In situ sol-gel synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 333, p. 40–48, 2017.

LEE, H. et al. The synthesis and coating process of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using CVD process. **Powder Technology**, v. 214, n. 1, p. 64–68, 2011.

MAGIN, C. M.; COOPER, S. P.; BRENNAN, A. B. Non-toxic antifouling strategies. **Materials Today**, v. 13, n. 4, p. 36–44, 2010.

MANOVA, D. et al. Surface & Coatings Technology Nitrogen incorporation during PVD deposition of TiO<sub>2</sub>:N thin films. **Surface & Coatings Technology**, p. 8–12, 2016.

MATSUNAGA, T. et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, n. 3781097, p. 211–214, 1985.

MELO, I. R. DE. **Formação de biofilmes e biocorrosão em aço carbono AISI 1020 exposto em sistema aquoso contendo diferentes teores de diesel/biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

MUTHUKUMAR, T. et al. Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, n. 2, p. 276–284, 2011.

NAKAJIMA, A. et al. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 146, p. 129–132, 2001.

NASCIMENTO, I. O. **Construção de um aparato experimental para monitoramento in situ da deposição de filmes finos de titânio por magnetron sputtering**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

NETO, J. T. DA S. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel.** [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2013.

NEZAR, S. et al. Properties of TiO<sub>2</sub> thin films deposited by rf reactive magnetron sputtering on biased substrates. **Applied Surface Science**, v. 395, n. July 2006, p. 172–179, fev. 2017.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

RECCO, A. A. C. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

RECCO, A. A. C.; MUZART, J. R. L.; FONTANA, L. C. Deposição de filmes de TiN e TiO por Triodo-Magnetron-Sputtering. n. 7, p. 1333–1336, 2002.

RENUGADEVI, R. et al. Preparation of Co doped TiO<sub>2</sub> nano thin films by Sol Gel technique and photocatalytic studies of prepared films in tannery effluent. **Optik**, v. 127, n. 20, p. 10127–10134, 2016.

**Resolução CONAMA 357.** BrasilCONAMA, , 2005.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162–167, 2010.

SHARIFI, N. et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO<sub>2</sub> coatings by plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, v. 289, p. 29–36, 2016.

SILVA, A. O. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando rf-magnetron sputtering.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

SOETHE, V. L. **Deposição de filmes metálicos sobre Poli(Tereftalato de Etileno) via Triodo-Magnetron-Sputtering: Influência da corrente e da voltagem nas propriedades do filmes.** [s.l.] Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

TSUBOTA, T. et al. Characterization and photocatalytic performance of carbon nanotube material-modified TiO<sub>2</sub> synthesized by using the hot CVD process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1–2, p. 533–538, 2009.

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

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

ZAGATO, P. A. Ecotoxicologia. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios E Aplicações**, p. 1–12, 2008.

ZHAO, X. et al. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12–13, p. 1424–1430, 2008.