

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

**EDUARDO BOCA SANTA**

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE  
DE FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_2$  PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE**

Joinville

2017

**EDUARDO BOCA SANTA**

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE  
DE FILMES FINOS DE  $\text{TiO}_2$  PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Naval na  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico de Joinville.

Orientador(a): Dra. Viviane Lilian Soethe  
Coorientador: Dr. Moisés Luiz Parucker

Joinville

2017

EDUARDO BOCA SANTA

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DE FILMES FINOS  
DE TIO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE**

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado para a obtenção do Título de Engenheiro Naval, e aprovado em sua forma Açal pelo Programa de Graduação em Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville (SC), 27 de novembro de 2017.

---

Viviane Lilian Soethe, Dra. Fis.  
Orientadora

---

Rafael Gallina Delatorre, Dr. Fis

---

Moisés Luiz Parucker, Dr Eng.

*Dedico este trabalho a meus pais, Antonio Boca Santa e Maria Regina Brocardo e a toda minha família, que com muito carinho não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus por minha vida, família e amigos.*

*Especialmente aos meus pais pelo amor incondicional, carinho e apoio, pais que não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.*

*Ao meu irmão Cristiano por estar presente em minha-vida, me apoiando. A toda minha família, aos meus avós, tios, primas que fizeram parte do meu desenvolvimento pessoal.*

*A minha orientadora, Viviane Lilian Soethe no pouco tempo que lhe coube me orientou e motivou durante a elaboração deste trabalho.*

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

*Aos meus amigos William, Iago, Nicolas, Cleverson, Carlos, Gabriel, Vinícius, Altair, Arlindo, Raphael e Jhonny por me apoiarem, incentivarem e me ajudarem perante as dificuldades.*

## RESUMO

A indústria naval sempre busca novas formas melhorar a eficiência de embarcações, o que instiga o estudo de novas metodologias que visem combater a perda dessa eficiência devido ao fenômeno de bioincrustação. A bioincrustação afeta qualquer estrutura submersa em água, desenvolvendo uma colônia de organismos vivos sobre essa superfície, que em embarcações irá aumentar a rugosidade superficial do casco, assim também aumentando o consumo de combustível. Neste sentido verifica-se a necessidade de utilização de novos revestimentos antincrustantes como por exemplo o uso de dióxido de titânio, que através de sua propriedade fotocatalítica pode oxidar microrganismos vivos, assim inibindo o crescimento dos mesmos. No presente trabalho buscou-se avaliar o comportamento fotocatalítico de filmes finos de dióxido de titânio por meio da avaliação da molhabilidade superficial dos mesmos, visando relacionar este fenômeno com a capacidade anticrustante dos revestimentos. Desta forma, filmes finos de dióxido de titânio foram depositados sobre lâminas de vidro, utilizando-se três diferentes teores de oxigênio em sua composição. Na sequência, foram deixados dentro de um recipiente escuro, em ambiente seco e molhado com água potável e água do mar, sob irradiação UV-A durante 24h. Após este período, avaliou-se a molhabilidade e a energia de superfície dos revestimentos utilizando-se água deionizada e diiodometano. Avaliou-se, desta forma, a eficiência fotocatalítica dos revestimentos expostos a diferentes ambientes e sob diferentes distâncias entre a fonte de radiação e a amostra. Com isso, buscou-se investigar a eficiência que a radiação UV-A teria na ativação dos filmes e na conseqüente redução dos processos de bioincrustação. Desta forma, pode-se observar que para que haja uma maior eficiência no processo de ativação da superfície dos filmes finos de  $TiO_2$ , é necessário que uma parcela significativa de radiação chegue a amostra. Relacionando este resultado com o processo de bioincrustação pode-se afirmar que somente parte da radiação do sol, responsável pela ativação da superfície incrustante, conseguiria atravessar a água e ativar a superfície, afetando assim o desempenho deste tipo de filme como anticrustante.

**Palavras-chaves:** Embarcações, Dióxido de Titânio, Bioincrustação, Filmes Finos.

## ABSTRACT

The naval industry always looks for new ways to improve the efficiency of ships, which instigates the study of new methodologies that aim to combat the loss of this efficiency due to the phenomenon of biofouling. Biofouling affects any structure submerged in water, developing a colony of living organisms on that surface, which in boats will increase the surface roughness of the hull, thus also increasing fuel consumption. In this sense it is necessary to use new antifouling coatings such as the use of titanium dioxide, which through its photocatalytic properties can oxidize living microorganisms, thus inhibiting the growth of them. In the present work the objective was to evaluate the photocatalytic behavior of thin films of titanium dioxide by means of the evaluation of the superficial wettability of the same, aiming to relate this phenomenon with the antifouling capacity of the coatings. In this way, thin films of titanium dioxide were deposited on glass slides, using three different oxygen contents in their composition. They were then placed in a dark container in a dry and wet environment with potable water and sea water under UV-A irradiation for 24 hours. After this period, the wettability and surface energy of the coatings were evaluated using deionized water and diiodomethane. In this way, the photocatalytic efficiency of coatings exposed to different environments and at different distances between the radiation source and the sample was evaluated. The aim of this work was to investigate the efficiency of UV-A radiation in the activation of films and the consequent reduction of bio-scaling processes. In this way, it can be observed that for a greater efficiency in the surface activation process of the thin films of  $\text{TiO}_2$ , it is necessary that a significant portion of the radiation reaches the sample. By correlating this result with the biofouling process, it can be stated that only part of the sun's radiation, responsible for the activation of the fouling surface, could cross the water and activate the surface, thus affecting the performance of this type of film as an antifouling.

**Key-words:** Ships, Titanium Dioxide, Biofouling, Thin films.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	–	Imagens evidenciando o processo de bioincrustação em navios. ....	10
Figura 2	–	Esquema representativo da evolução do biofilme em 5 estágios. ....	11
Figura 3	–	Gráfico evidenciando o aumento da potência efetiva de um LNG Carrier devido a porcentagem da área do casco bioincrustada. ....	13
Figura 4	–	Representação esquemática das fases cristalinas do dióxido de titânio, (a) Rutilo e (b) Anatase. ....	15
Figura 5	–	Esquema da foto-excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do $TiO_2$ . ....	16
Figura 6	–	Representação esquemática do efeito da molhabilidade em superfícies. ....	17
Figura 7	–	Representação do fenômeno de alteração da molhabilidade do $TiO_2$ . ....	18
Figura 8	–	Esquema simplificado do processo de magnetron sputtering. ....	20
Figura 9	–	Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo para amostras estudadas. ....	20
Figura 10	–	Sistema utilizado para deposição dos filmes. ....	22
Figura 11	–	Imagem ilustrativa dos filmes de $TiO_2$ obtidos pelo processo de TMS com diferentes pressões de $O_2$ . ....	24
Figura 12	–	Representação esquemática do processo de caracterização dos filmes de $TiO_2$ da atividade fotocatalítica. ....	25
Figura 13	–	Representação do recipiente de exposição, junto com imagens do mesmo. ....	26
Figura 14	–	Imagem de satélite da baía da Babitonga. ....	27
Figura 15	–	Espectro da Lâmpada UV-A, obtido com o espectrômetro UV-VIS. ....	27
Figura 16	–	Imagem ilustrativa do goniômetro utilizado para obtenção do ângulo de contato e energia de superfície. ....	28
Figura 17	–	Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em ambiente seco. ....	31
Figura 18	–	Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em ambiente seco. ....	32
Figura 19	–	Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em água. ....	33
Figura 20	–	Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em água: (a) a uma distância da fonte de: 10 cm; (b) a uma distância da fonte de: 20 cm e (c) a uma distância da fonte de: 30 cm. ....	34
Figura 21	–	Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em água do mar. ....	35
Figura 22	–	Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em água do mar. ....	36



Figura 23	–	Efeito da mudança do ambiente no qual foi realizado a exposição à radiação UV-A durante 24h: (a) filme com razão igual a 0,0; (b) filme com razão igual a 0,4 e (c) filme com razão igual a 0,6. ....	37
Figura 24	–	Energia de superfície, exposição realizada em ambiente seco: (a) a uma distância da fonte de. ....	39
Figura 25	–	Energia de Superfície, exposição realizada em água potável. ....	40
Figura 26	–	Energia de Superfície, exposição realizada em água do mar. ....	41
Figura 27	–	Diferença em porcentagem da energia de superfície sem a exposição e após toda a exposição à luz UV-A: (a) amostra de razão 0,0; (b) amostra de razão 0,4 e (c) amostra de razão 0,6. ....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de $\text{TiO}_2$ .....	23
Tabela 2	–	Caracterização das condições do ambiente de ensaio. ....	26
Tabela 3	–	Diferença em porcentagem das energias de superfície com excitação de 24h e sem excitação. ....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
e <sup>-</sup>	Elétron
EPS	Extracellular Polymeric Substances
IMO	International Marine Organization
TBT	Tributilestanho
TMS	Triodo Magnetron Sputtering
UV	Ultra Violeta
h <sup>+</sup>	Vacância

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
1.1 OBJETIVOS .....	9
1.1.1 Objetivo Geral .....	9
1.1.2 Objetivos Específicos .....	9
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>10</b>
2.1 BIOINCRUSTAÇÃO .....	10
2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A BIOINCRUSTAÇÃO .....	11
2.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA BIOINCRUSTAÇÃO .....	12
2.4 MÉTODOS DE PREVENÇÃO À BIOINCRUSTAÇÃO .....	13
2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	14
2.5.1 Fases Cristalinas do dióxido de titânio .....	14
2.5.2 Fotocatálise .....	15
2.5.3 Molhabilidade e Energia de Superfície .....	17
2.5.4 Deposição de Filmes de $TiO_2$ .....	18
2.5.4.1 Sputtering .....	19
2.5.4.2 Magnetron Sputtering .....	19
2.5.4.3 Triodo Magnetron Sputtering .....	19
2.6 INVESTIGANDO FILMES FINOS DE $TiO_2$ COMO MATERIAL ANTINCRUSTANTE .....	20
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>22</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO FILMES DE $TiO_2$ .....	22
3.2 ENSAIO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	25
3.3 ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
4.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	30
4.1.1 Ensaios realizados em ambiente seco .....	31
4.1.2 Ensaios realizados na água .....	33
4.1.3 Ensaios realizados na água do mar .....	35
4.1.4 Discussões .....	37
4.2 ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	38
4.2.1 Ensaios realizados em ambiente seco .....	39
4.2.2 Ensaios realizados em água .....	40
4.2.3 Ensaios realizados em água do mar .....	41
4.2.4 Discussões .....	42
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	45

## 1 INTRODUÇÃO

Com a busca incessante de novos materiais que aumentem a eficiência de embarcações, verifica-se a necessidade de desenvolver novos métodos para combater a bioincrustação, fenômeno que pode aumentar em até 20% a parcela friccional da resistência ao avanço (TURAN et al., 2016), assim também elevando o consumo de combustível dos navios mercantes. Uma solução possível e não prejudicial ao meio ambiente, consiste na utilização de filmes de dióxido de titânio, que com sua propriedade fotocatalítica, agirá como agente bactericida retardando o processo de bioincrustação (ULLAH, 2014).

A bioincrustação marinha é a acumulação indesejável de microrganismos, plantas e animais em superfícies artificiais imersas na água do mar, aderindo-se em todo tipo de estruturas sobre essa condição, como oleodutos, cabos, redes de pesca, pilares de pontes, embarcações (YEBRA et al., 2004). O processo de bioincrustação é geralmente agrupado nos seguintes estágios de crescimento: acumulação inicial de matéria orgânica, o assentamento e crescimento das primeiras bactérias criando um biofilme e a subsequente sucessão de micro e macro organismos, juntamente com seu crescimento (CHAMBERS et al., 2006).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é amplamente utilizado como fotocatalisador para degradação de poluentes ambientais (ULLAH, 2014). Nos últimos anos o dióxido de titânio tem recebido muita atenção por suas propriedades que permitiram o desenvolvimento de superfícies auto limpantes (EVANS; SHEEL, 2007) utilizada, por exemplo, em ambientes hospitalares, com o objetivo de eliminar organismos indesejáveis em todos os tipos de ambientes (FOSTER et al., 2011).

A fotocatalise é a excitação de um material por meio da irradiação com uma luz de energia maior ou igual ao '*band gap*' do material, sendo comumente chamados de semicondutores. Entre os semicondutores encontrados na literatura, o  $\text{TiO}_2$  tem-se apresentado o mais adequado para o trabalho em meios nocivos, pois é biológica e quimicamente inerte, resistente a corrosão, à altas pressões e temperaturas (YASMINA et al., 2014). O dióxido de titânio pode ser empregado na forma de um revestimento, ou seja, como uma fina camada de  $\text{TiO}_2$  depositada sob a superfície do material a ser protegido. A utilização de revestimentos de  $\text{TiO}_2$  em aços é recente se comparado com o uso em cerâmicas, mas já existem alguns métodos citados na literatura para obtê-las, como eletrodeposição, sol-gel, entre outros (EVANS; SHEEL, 2007).

Desta forma, no presente trabalho serão analisados filmes de dióxido de titânio, depositados em lâminas de vidro, depositado pelo método de triodo magnetron sputtering, após serem excitados por radiação UV em diferentes meios para avaliar a sua ação fotocatalítica através da alteração da sua molhabilidade e energia de superfície.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a molhabilidade, através de medidas do ângulo de contato e energia de superfícies de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , relacionado o comportamento dos mesmos com a possibilidade de reduzirem o processo de bioincrustação marinha.

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Compreender, por meio de uma revisão teórica, os fenômenos envolvidos nos processos de bioincrustação, o efeito da atividade fotocatalítica, bem como os métodos de deposição de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ ;
- Observar o comportamento fotocatalítico de filmes de  $\text{TiO}_2$  por meio de análise do ângulo de contato após exposição em ambiente seco, molhado e com água do mar;
- Comparar os resultados de ângulo de contato e energia de superfície apresentado pelos filmes de  $\text{TiO}_2$  após serem irradiados por radiação UV-A em diferentes meios;
- Avaliar a influência da energia de superfície no desenvolvimento da bioincrustação.

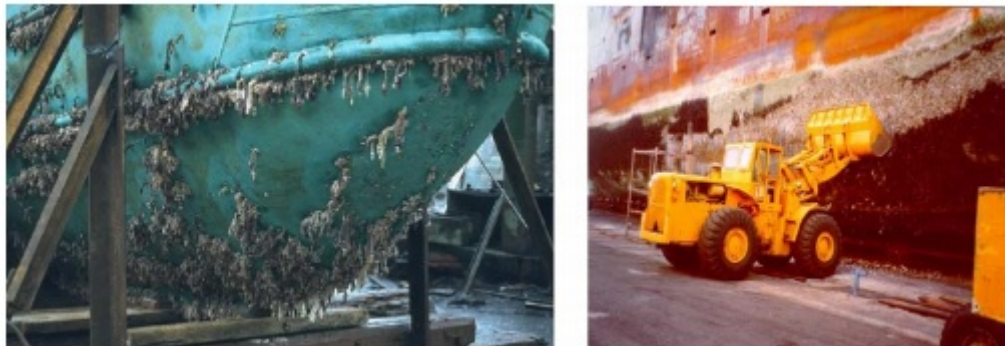
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será abordada uma revisão teórica dos processos que levam ao desenvolvimento da bioincrustação, das técnicas de caracterização do dióxido de titânio, bem como suas propriedades e formas de deposição.

### 2.1 BIOINCRUSTAÇÃO

Bioincrustação é uns dos problemas comumente observados em estruturas navais. Em um ambiente marinho a superfície tende a incrustar, sendo que estruturas submersas sofrem uma série de ataques físicos, químicos e biológicos que resultam em um biofilme formado por bactérias, algas, protozoários, crustáceos, moluscos, etc. A maioria desses organismos conseguem se adaptar, independente das condições que são impostos e ainda assim se aderir (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). A Figura 1 apresenta uma imagem evidenciando as principais áreas de embarcações afetadas pela bioincrustação.

Figura 1 – Imagens evidenciando o processo de bioincrustação em navios.



Fonte: Yebra, Kiil, Dam-Johansen (2003, p. 76).

O processo de bioincrustação ocorre quando um material quimicamente inerte está submerso em água (doce ou salgada) sendo sujeito a um imediato acúmulo de matéria orgânica em sua superfície molhada. As forças atrativas dominantes neste processo incluem interações eletrostáticas e força de Van der Waal's, formando um biofilme. Bactérias e outros colonizadores, que estão presente na água secretam uma substância polimérica para fora da célula (extracelular polymeric substances - EPS) para envolver-se aderindo à superfície (CHAMBERS et al., 2006). A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático do desenvolvimento do biofilme dividido em 5 estágios, como descritos na sequência (STOODLEY et al., 2002):

- Estágio 1: adesão inicial das células na superfície;

- Estágio 2: produção do EPS, resultando em uma adesão irreversível;
- Estágio 3: desenvolvimento inicial do biofilme;
- Estágio 4: maturação do biofilme;
- Estágio 5: dispersão das células pelo biofilme.

Figura 2 – Esquema representativo da evolução do biofilme em 5 estágios.



Fonte: Stoodley et al. (2002, p. 189).

A absorção do EPS com a rugosidade gerada pelas colônias de microrganismos presentes na superfície facilita a adesão de novos organismos. O processo continua com a adesão e o crescimento de organismos maiores, que possuem um rápido crescimento e uma fácil adaptação à diferentes meios (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

## 2.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A BIOINCRUSTAÇÃO

Diversos fatores influenciam a formação do biofilme, como a presença de nutrientes na água, temperatura, acidez do meio, luminosidade (SHAN et al., 2011) e (OLSEN, 2009), como apresentado na sequência:

- Nutrientes: o crescimento do biofilme é limitado pela quantidade de nutrientes disponível para replicação celular e produção do EPS. Em águas com deficiência de nutrientes não haverá a adesão de bactérias (OLSEN, 2009).
- Temperatura: a temperatura ótima para o desenvolvimento dos microrganismos presentes na água é entre 20 à 30°C (OLSEN, 2009). A temperatura da água do mar fica entre -2°C nos polos à 28°C na linha do equador, podendo alcançar 35°C em algumas áreas, devido à isso em áreas polares a formação do biofilme é reduzida (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).



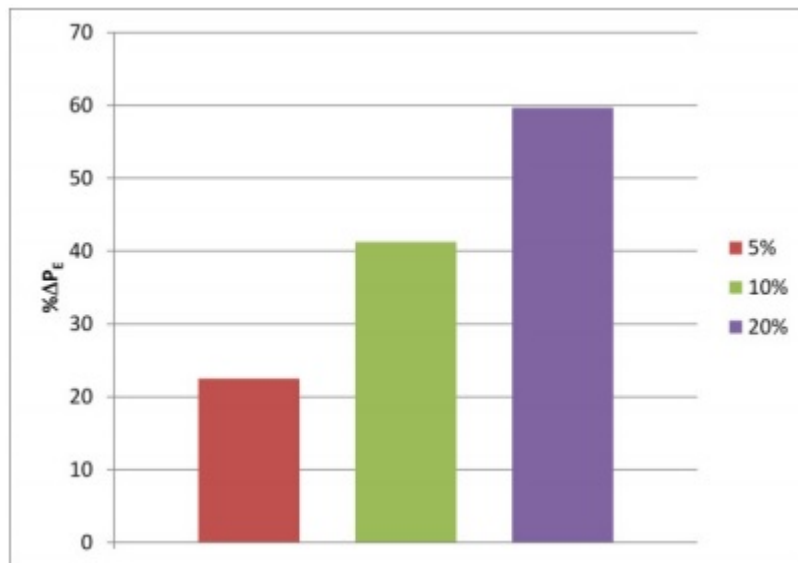
- Salinidade: a salinidade é dependente da profundidade, sendo que para a superfície do oceano pode variar de 3,3 à 3,8‰ em massa. Os espécimes mais comuns que formam o biofilme marinho não suportam água com baixa salinidade, logo isso afetará seu crescimento (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004)
- pH: a acidez da água do mar é uma propriedade estável. O pH é levemente alcalino variando de 8,0 à 8,3. Sabe-se que controlando o pH e mantendo-o perto do limite crítico (transição ácido/alcalino), provoca-se a inibição do crescimento do biofilme, entretanto isso é praticamente impossível com um revestimento em contato com a água do mar (OLSEN, 2009).
- Turbulência: no geral, o biofilme é reduzido em locais onde há uma grande velocidade da água ou o corpo submerso está em movimento. A morfologia do biofilme é dependente da velocidade da água, como por exemplo, algumas espécies de pseudomonas, que apresentam maiores densidades em águas com alta velocidade (OLSEN, 2009).
- Superfície: superfícies rugosas possuem mais biofilme do que superfícies lisas, já que em superfícies com baixa rugosidade a força para adesão dos organismos é menor, entretanto, após o desenvolvimento do biofilme inicial este fator não é mais relevante (OLSEN, 2009).
- Luminosidade: a quantidade de luz nas camadas superiores dos oceanos influencia na salinidade, temperatura e na taxa de fotossíntese das algas controlando também os nutrientes disponíveis na água afetando, desta forma, a taxa de bioincrustação (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

### 2.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA BIOINCRUSTAÇÃO

Os biofilmes promovem alteração na rugosidade superficial do casco de um navio provocando aumento do consumo de combustível, de 0,3 a 1,0% (CHAMP, 2000). O gráfico da Figura 3, evidencia o aumento na potência efetiva ( $\% \Delta P_E$ ) necessária para o deslocamento de um navio para o transporte de gás natural liquefeito (LNG Carrier) em função da porcentagem da área submersa do casco (5, 10 e 20%) (TURAN et al., 2016).

O biofilme também causa a deterioração do revestimento de proteção contra corrosão. Devido ao aumento no consumo de combustível e a eventuais falhas na proteção contra corrosão faz-se necessário uma maior frequência dos navios em docas secas para retirada do biofilme e posterior recolocação do revestimento. Os biofilmes em navios também são responsáveis pelo traslado de espécimes marinhas para regiões onde os mesmos não são nativos (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Figura 3 – Gráfico evidenciando o aumento da potência efetiva de um LNG Carrier devido a porcentagem da área do casco bioincrustada.



Fonte: Turan et al. (2016, p. 1656).

#### 2.4 MÉTODOS DE PREVENÇÃO À BIOINCRUSTAÇÃO

A humanidade combate a bioincrustação à mais de 2000 anos, tendo iniciado com os fenícios que utilizavam piche e possivelmente revestimentos de cobre na região inferior de suas embarcações. Além disso verificou-se que cera, asfalto e alcatrão foram utilizados por outras civilizações para combater este fenômeno (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Após a introdução dos navios de ferro o uso de revestimentos a base de cobre decaiu muito, principalmente por conta da ação corrosiva do cobre sobre o ferro (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004), fenômeno conhecido como corrosão galvânica (GENTIL, 1996). Para contornar este problema foi realizado o emprego de vários outros materiais como revestimento, dentre os quais pode-se citar o zinco (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Por volta do século 19, introduziu-se o uso de tintas anti-incrustantes (OLSEN, 2009), sendo em sua maioria constituídas de cobre ou Tributilestanho (TBT). O uso mundial de tintas com TBT como aditivo causou um grande crescimento na poluição dos oceanos (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995). Após o impedimento do uso do TBT pela *International Marine Organization* (IMO) em 2003, faz-se o uso de outros metais como cobre e zinco, como substitutos do TBT (CHAMBERS et al., 2006).

## 2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material semicondutor, empregado como fotocatalisador para degradação de poluentes, em células solares para produção de energia elétrica, como sensor de gás, pigmento branco para tintas, revestimentos para proteção contra corrosão e em aparelhos eletrônicos como varistores (DIEBOLD, 2003). A maioria das aplicações, principalmente relacionadas com as atividades fotocatalíticas, dependem das propriedades físicas do material tais como área superficial, estrutura cristalina, rugosidade da superfície e o tamanho da partícula de dióxido de titânio, seja na forma de filmes finos ou pó (ULLAH, 2014). Ao ser irradiado com luz ultra violeta (UV) o dióxido de titânio apresenta alteração em sua molhabilidade, propriedade conhecida como molhabilidade foto induzida, atuando simultaneamente com a fotocatalise, sendo esta propriedade dependente da composição do filme (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

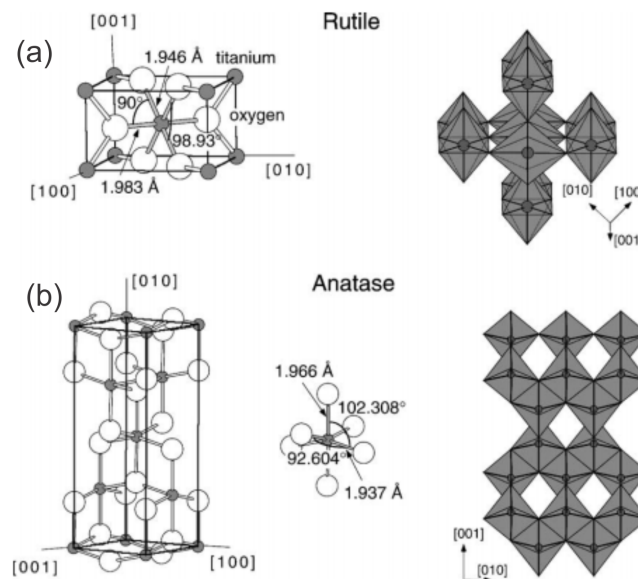
A propriedade de hidrofílicidade do  $\text{TiO}_2$  devido ao seu efeito fotocatalítico torna o material auto-limpante, favorecendo a oxidação de microrganismos presentes na superfície (ARTURI et al., 2016).

### 2.5.1 FASES CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

O  $\text{TiO}_2$  é normalmente encontrado em três fases cristalinas, o rutilo, a anatase e a brookita, sendo o rutilo e a anatase as mais estudadas como revestimentos (DIEBOLD, 2003). Na Figura 4 é apresentado esquematicamente a estrutura cristalina das fases rutilo e anatase. Dessas fases, a anatase possui melhor desempenho fotocatalítico comparado com a fase rutilica (AUGUSTYNSKI, 1993). Isso ocorre devido à maior mobilidade dos elétrons na anatase e a habilidade da mesma de promover a formação de espécies peroxo em sua superfície (ULLAH, 2014).

Como apresenta a Figura 4, ambas as estruturas do  $\text{TiO}_2$  são tetragonais, sendo que o arranjo consiste em um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio organizados aproximadamente em uma estrutura octaédrica distorcida (DIEBOLD, 2003). A diferença entre as estruturas cristalinas é a distância entre Ti-Ti que na anatase são maiores e a distância entre Ti-O que é maior na fase rutilo. Essas diferenças explicam mudança de densidade e de estrutura eletrônica (ULLAH, 2014).

Figura 4 – Representação esquemática das fases cristalinas do dióxido de titânio, (a) Rutilo e (b) Anatase



Fonte: Diebold. (2003, p. 67)

## 2.5.2 FOTOCATÁLISE

Pode-se dizer que o mecanismo de reação fotocatalítico pode ser caracterizado pelos processos químico e físico (YASMINA et al., 2014). Como qualquer outro fotocatalisador, o  $\text{TiO}_2$  quando irradiado por luz de energia maior ou igual ao seu "band-gap", promove a transição de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), gerando vacâncias ( $h^+$ ) e elétrons ( $e^-$ ), processo exemplificado na Figura 5. Este processo desencadeia uma série de reações que levam à formação de radicais  $\text{OH}^\bullet$  (ULLAH, 2014) responsáveis pela destruição de poluentes e micro-organismos fixados na superfície do material.

A Equação 1 apresenta a reação de foto-excitação, que é seguida pela reação de oxidação de compostos orgânicos, onde os buracos ( $h^+$ ) irão oxidar a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), formando a hidroxila  $\text{OH}^\bullet$ , como pode ser observado na Equação 2. O elétron gerado irá reduzir o oxigênio para  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de moléculas de oxigênio (YAN; CHEN; HUA, 2009), como apresentado nas Equações 3 e 4.

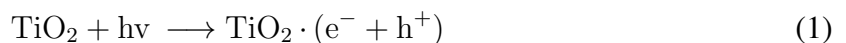
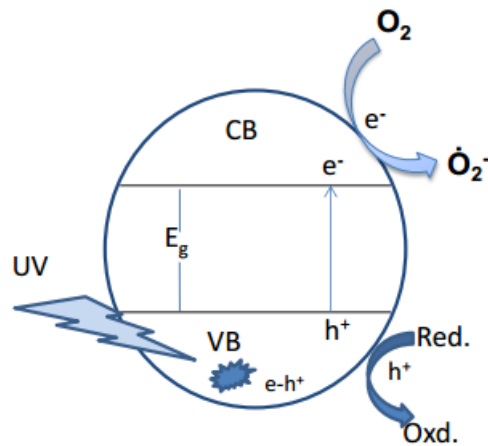


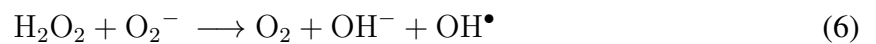
Figura 5 – Esquema da foto-excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Ullah. (2013, p. 22).



As moléculas  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2^-$  gerada na fotocatalise irão promover a geração de radicais  $\text{OH}^\bullet$ , como pode ser observado na Equações 5 e 6 sendo este radical o principal responsável pela fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ .



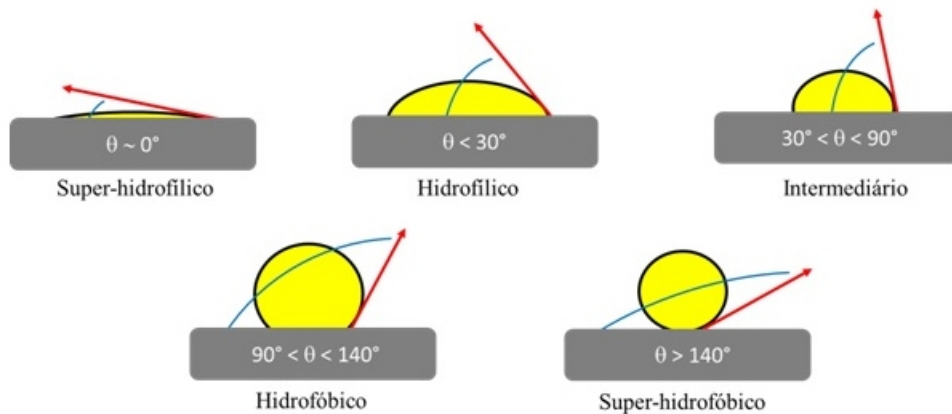
Neste sentido, conclui-se que o rendimento do processo fotocatalítico depende principalmente da (ULLAH, 2014):

- Absorção de luz UV pela superfície do material;
- Da migração dos  $h^+$  e  $e^-$  para a superfície do fotocatalisador, sem que haja recombinação dos mesmos ao longo do sólido.

### 2.5.3 MOLHABILIDADE E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A molhabilidade é uma propriedade da superfície do material, que quando molhado caracteriza o comportamento de um fluido (BARNERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). Esta superfície pode ser classificada como hidrofílica ou hidrofóbica, sendo que superfícies hidrofílicas tendem à ser molhadas por um fluido e superfícies hidrofóbicas possuem à tendência de repelir o fluido. Esta propriedade pode ser medida avaliando-se o ângulo de contato ( $\theta$ ) do fluido com a superfície (SHARIFI et al., 2016). Superfícies hidrofóbicas são aquelas que tendem a repelir o fluido, ou seja, o fluido tende a ficar concentrado em uma região formando um ângulo de contato com a superfície maior que  $90^\circ$ . Por outro lado em superfícies hidrofílicas o fluido tende a se espalhar formando um ângulo de contato menor que  $90^\circ$ , como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática do efeito da molhabilidade em superfícies.



Fonte: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/O-efeito-L%C3%B3tus->.

O ângulo de contato da água, ou de outro fluido, com uma superfície é determinado pelo balanço da energia na interface entre a superfície, água e o ar. Materiais hidrofóbicos também são conhecidos como "materiais de baixa energia superficial", por possuírem uma baixa energia na interface da sua superfície com o ar (SHARIFI et al., 2016). No equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e fluidas, a relação entre a energia por unidade de área é dada pela relação de Young (Equação 7), onde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  representam a energia na interface sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente (BARNERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (7)$$

Para realizar os cálculos da energia de superfície é necessário o uso de dois líquidos, um com características polares e outro com características dispersivas. Também faz-se necessário o conhecimento do ângulo de contato dos líquidos com a superfície e as tensões superficiais dos mesmos. O método de cálculo da energia de superfície conhecido como média harmônica,

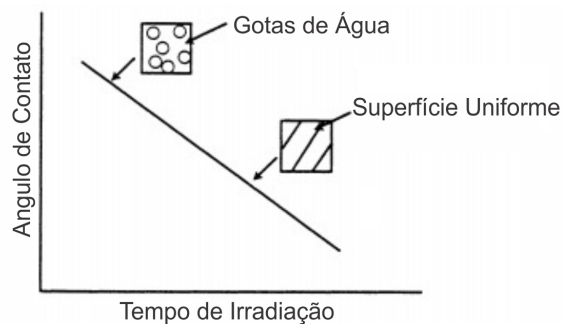
presente na Equação 8. Assim, usando dois líquidos com  $\gamma_{LV}^d$  e  $\gamma_{LV}^p$  conhecidos, pode-se calcular  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$  utilizando as medidas de seus ângulos de contato como  $\theta$  (BURKARTER, 2010).

$$\gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = \frac{4(\gamma_S^d\gamma_{LV}^d)}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4(\gamma_S^p\gamma_{LV}^p)}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (8)$$

Filme finos de TiO<sub>2</sub> quando excitado por luz UV, promovem a geração de elétrons e buracos, como pode ser observado na Equação 1. Esses elétrons tendem a reduzir os cátions de Ti, como mostra a Equação 7 e os buracos oxidam os ânions de O<sup>2-</sup>, como apresentado nas Equações 8-9. Neste processo, átomos de oxigênio são ejetados, formando vacâncias. Moléculas de água podem ocupar essas vacâncias, produzindo grupos de OH adsorvidos, que tendem a tornar a superfície hidrofílica (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Este fenômeno é representado esquematicamente na Figura 7 que relaciona o tempo de irradiação com o ângulo de contato. Quando a superfície de dióxido de titânio é armazenada em um local escuro, suas propriedades superficiais retornam as iniciais (BARNERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).



Figura 7 – Representação do fenômeno de alteração da molhabilidade do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Arturi et al. (adptado) (2016, p. 15).

#### 2.5.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO<sub>2</sub>

Há vários métodos para a preparação de filmes de TiO<sub>2</sub>, como spray-coating, sol-gel, dip-coating, spin-coating e sputtering (QUEIROZ, 2015). No presente trabalho é abordado o processo de sputtering, tendo em vista que o mesmo foi utilizado para a deposição dos filmes finos estudados.

#### 2.5.4.1 SPUTTERING

O sputtering é um processo largamente utilizado para a erosão de superfícies e deposição de filmes metálicos, empregado em pastilhas semicondutoras. Neste processo uma partícula colide em uma superfície (alvo) com energia suficiente para ejetar átomos que são direcionados para a superfície na qual deseja crescer um revestimento (substrato) (ROSSNAGEL, 2001). Este processo é conduzido em uma câmara de vácuo com uma entrada de gás e dois eletrodos, onde é aplicado uma diferença de potencial. O material do filme (alvo) é o cátodo do circuito enquanto o substrato é o ânodo. Um gás inerte, geralmente argônio, é inserido na câmara com uma determinada vazão mantendo a pressão máxima em 100 mTorr (1,3 Pa). Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, promove-se a ionização do gás, sendo que os íons com carga positiva são acelerados contra o alvo, que é polarizado negativamente, promovendo a ejeção dos átomos do alvo, permitindo que alguns desses átomos sejam depositados no substrato (SILVA, 2000).

#### 2.5.4.2 MAGNETRON SPUTTERING

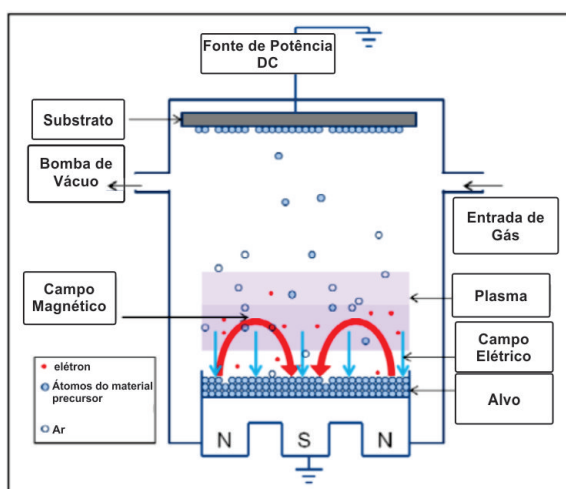
O processo de magnetron sputtering é um variante do processo de sputtering convencional, com a diferença de que neste processo há um campo magnético na proximidade do alvo, com o intuito de aumentar o rendimento do sistema (QUEIROZ, 2015). Usando o campo magnético posicionado na região do cátodo faz-se a coleta dos elétrons secundários, e com isso, aumenta-se a taxa de sputtering ou arrancamento de partículas do alvo (ROSSNAGEL, 2001). A Figura 8 apresenta um esquema simplificado deste processo. No processo de magnetron sputtering além do gás inerte usado para a ionização e formação do plasma, também é usado um gás que irá reagir quimicamente com as moléculas arrancadas do alvo, esse método é conhecido como sputtering reativo (ROSSNAGEL, 2001). Da Silva (2000) demonstra que é possível obter filmes de  $\text{TiO}_2$  através do método de magnetron sputtering reativo com a utilização de gases Ar e  $\text{O}_2$  em pressões diferentes.

#### 2.5.4.3 TRIODO MAGNETRON SPUTTERING

No presente trabalho foi feita a utilização da técnica TMS (Triodo Magnetron Sputtering) para a obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . O TMS é uma variação do magnetron sputtering, onde há a adição de mais um eletrodo. Este eletrodo adicional possui formato de uma tela de aço austenítico que é inserida em frente ao alvo. O objetivo da tela é recolher os elétrons frios (com pouca energia cinética) presentes na descarga. Desta forma o plasma torna-se mais constante e homogêneo entre a tela e o alvo, tornando o processo mais eficiente e estável (SOETHE, 2004).



Figura 8 – Esquema simplificado do processo de magnetron sputtering.



Fonte: Adaptado (<http://www.mdpi.com/2079-6412/2/3/95/htm>).

## 2.6 INVESTIGANDO FILMES FINOS DE $\text{TiO}_2$ COMO MATERIAL ANTINCRUSTANTE

Ramos (2016) realizou estudos com os mesmos filmes de  $\text{TiO}_2$  utilizados nesta pesquisa, mas entretanto depositados em uma superfície metálica. Seus estudos consistiram em avaliar a evolução da bioincrustação em filmes de  $\text{TiO}_2$  submersos em água do mar durante o período de 5 semanas, resultados apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo para amostras estudadas.



Fonte: Ramos (2016, pg. 61).

Observando-se a Figura 9 pode-se observar que houve o desenvolvimento da bioincrustação durante o ensaio, mas ocorreu uma leve diferença entre os filmes em função dos diferentes teores de oxigênio no filme. Avaliando o início do ensaio pode-se observar que após o primeiro dia

imerso em água já ocorreu corrosão do substrato metálico, assim promovendo o deslocamento do filme em algumas regiões. Os filmes de razão igual a 0,6 apresentam pequenas áreas sem a presença de bioincrustação após 6 meses imersos em água. Já o filme com razão igual a 0,0 e 0,4 foi totalmente comprometido em praticamente toda a sua superfície. Este resultado evidencia que a atividade fotocatalítica do revestimento é dependente da composição do filme e dá indícios da eficiência deste tipo de material para aplicações anticrustantes.

### 3 METODOLOGIA

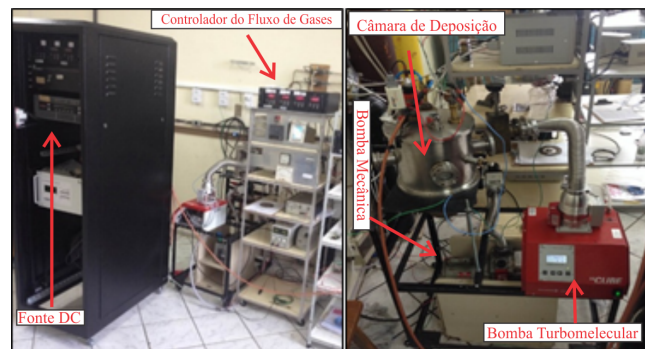
Neste capítulo é descrita a metodologia empregada para a análise da atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{TiO}_2$  por meio da avaliação da variação do ângulo de contato superficial e energia de superfície dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  irradiados em diferentes ambientes.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO FILMES DE $\text{TiO}_2$

A deposição dos filmes de dióxido de titânio foi realizada no Laboratório de Plasma (LABPLASMA) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) - Centro de Ciências Tecnológicas, não tendo sido realizada durante o presente trabalho, uma vez que esta pesquisa refere-se a continuação da dissertação de mestrado do programa de mestrado em Ciência e Eng. Mecânicas do CTJ/UFSC (RAMOS, 2016). O equipamento para deposição dos filmes é constituído, basicamente, por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo composto de uma bomba mecânica (vácuo primário) e uma turbomolecular (vácuo secundário), medidores de pressão, controladores de fluxo de gases, sistema de aquecimento das amostras e uma fonte de corrente contínua.

A câmara de deposição tem forma cilíndrica, com um diâmetro de aproximadamente 0,24m e volume de 0,01m<sup>3</sup>. A bomba mecânica utilizada foi uma Edwards E2M5, com velocidade nominal de bombeamento de 1,66L/s. A bomba turbomolecular utilizada foi uma Pfeiffer HiCube 80 ECO (33L/s). A pressão dentro da câmara foi controlada por dois manômetros: um Edwards Penning, para o vácuo primário, modelo CP25EK e um ADIXEN, para o vácuo secundário, modelo ASD 2004. 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 10.

Figura 10 – Sistema utilizado para deposição dos filmes.



Fonte: Elaborado pelo 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, a uma distância de 20,0mm entre a tela e o alvo.

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de dióxido de titânio, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

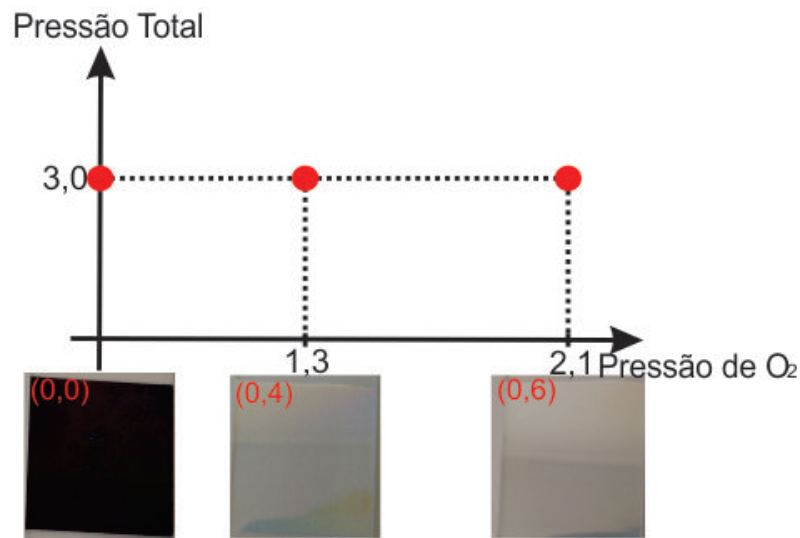
Parâmetros	Deposição 1	Deposição 2	Deposição 3
Corrente (A)	1,3	1,3	1,3
Tensão (V)	450	450	450
Temperatura (°C)	200	200	200
Potência (W)	580	580	580
Tempo de deposição Ti (min)	3	3	3
Tempo de deposição $\text{TiO}_2$ (min)	30	30	10
Pressão Total (mTorr)	3,3	3,4	3,0
Pressão parcial Ar (mTorr)	2,0	1,3	3,0
Pressão parcial $\text{O}_2$ (mTorr)	1,3	2,1	0,0
Razão	0,4	0,6	0,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na Tabela 1, o parâmetro variado no estudo foi a proporção entre as pressões dos gases Ar e  $\text{O}_2$  que permitiram obter diferentes teores de  $\text{O}_2$  no filme fino de  $\text{TiO}_2$ . A influência deste teor no comportamento da molhabilidade e energia de superfície com diferentes meios foi o foco do presente trabalho.

Antes da deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  realizou-se a deposição de filmes de titânio metálico, para melhor aderência dos filmes de óxidos. Para a obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  o processo de deposição reativa. Neste caso, foram injetados no reator gás Argônio (Ar) e Oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Variando-se a pressão de  $\text{O}_2$  no sistema, pode-se obter filmes com diferentes fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$ . A Figura 11 apresenta uma imagem das amostras obtidas nas diferentes condições de deposição, evidenciando que a alteração da razão (Pressão de Ar sobre Pressão de  $\text{O}_2$ ) gerou mudanças na aparência dos filmes.

Figura 11 – Imagem ilustrativa dos filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo processo de TMS com diferente pressões de  $\text{O}_2$ .

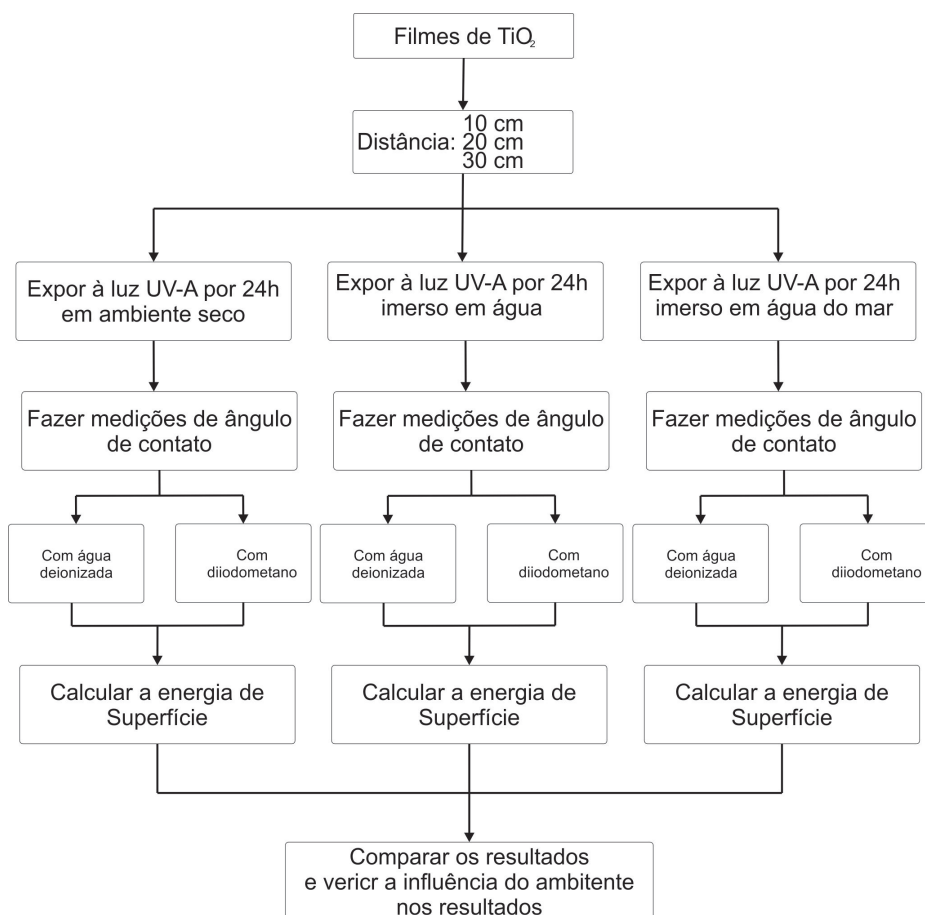


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 ENSAIO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato após a exposição dos filmes à radiação UV-A, como apresentado pelo fluxograma da Figura 12.

Figura 12 – Representação esquemática do processo de caracterização dos filmes de TiO<sub>2</sub> da atividade fotocatalítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os filmes foram expostos à radiação UV-A em diferentes ambientes para avaliar o seu comportamento e sua possível utilização como agente antincrustante. As amostras foram imersas em água e água do mar durante a exposição e para comparação também foram expostos em ambiente seco. Além disso, foi feita a alteração da distância entre os filmes e a fonte de radiação UV-A de forma a avaliar os efeitos da refração e dispersão da radiação, fenômeno que ocorre durante a mudança de meio (YOUNG; FREEDMAN, 2009). A Tabela 2 apresenta as diferentes condições de exposição as quais os filmes foram submetidos antes da avaliação por ângulo de contato.

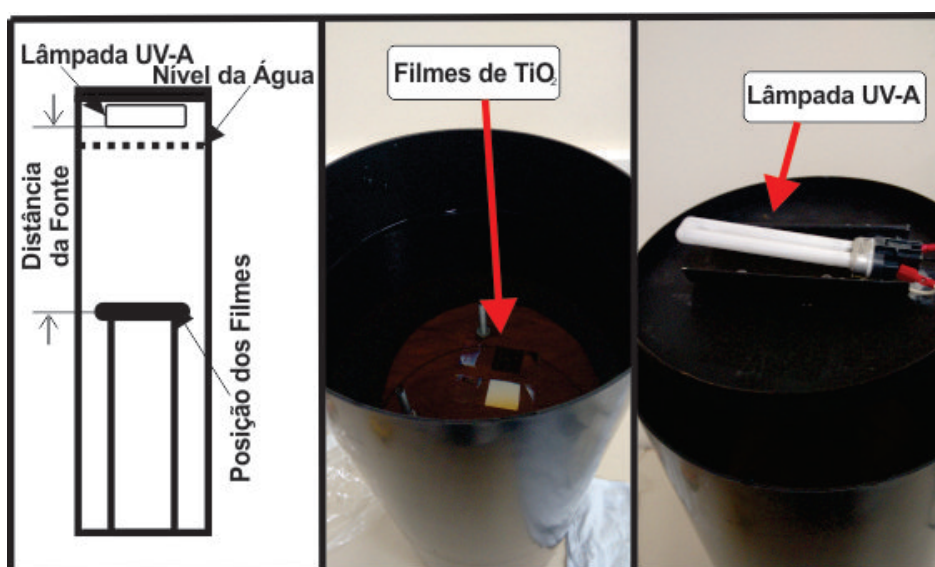
Tabela 2 – Caracterização das condições do ambiente de ensaio.

Ensaio	Meio	Distância da Fonte
1	Ar	10 cm
2	Ar	20 cm
3	Ar	30 cm
4	Água	10 cm
5	Água	20 cm
6	Água	30 cm
7	Água do Mar	10 cm
8	Água do Mar	20 cm
9	Água do Mar	30 cm

Fonte: Elaborado pelo autor.

A exposição dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  à luz UV-A foi realizada em um recipiente fechado, apresentado na Figura 13, durante um período de 24h. Após 24h de exposição à lâmpada (fonte de emissão UV-A) foram desligadas e realizada a verificação dos ângulos de contato à cada 1h. No período entre as medições, as amostras foram deixadas em local escuro para ocorrer o retorno às propriedades sem excitação dos filmes. A medição do ângulo de contato foi realizada durante as primeiras 4 horas após o desligamento das lâmpadas e nas duas últimas horas do início do experimento. O processo de limpeza dos filmes para a medição dos ângulos de contato foi realizado com papel sobre a superfície do filme, de forma a não esfregar o papel sobre o filme de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 13 – Representação do recipiente de exposição, junto com imagens do mesmo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o preenchimento do recipiente durante os experimentos utilizou-se água potável e água do mar, sendo esta extraída da baía Babitonga em Joinville. Na Figura 14 é apresentada uma foto da baía da Babitonga, nas proximidades de Joinville e São Francisco do Sul, local utilizado para a retirada da água para o ensaio.

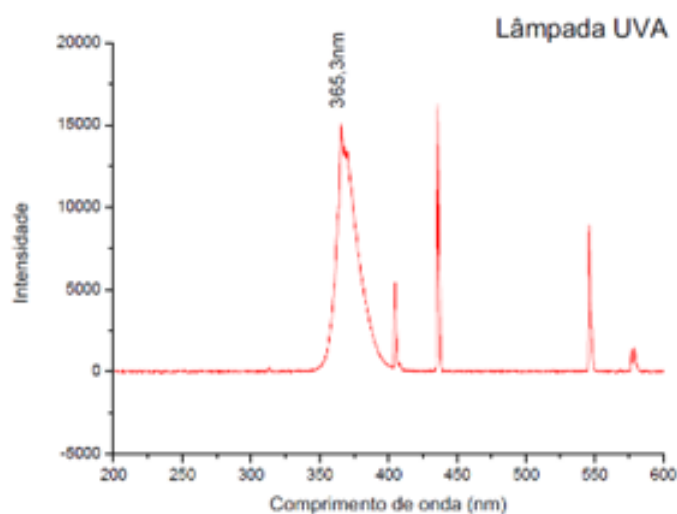
Figura 14 – Imagem de satélite da baía da Babitonga.



Fonte: Imagens Google.

A fonte de emissão UV-A utilizada foi uma lâmpada da marca Osram modelo Dulux S, Blue UV-A, 9W/78. A Figura 15 apresenta o espectro de emissão óptica da lâmpada utilizada, obtida com um espectrômetro UV-VIS, da marca Ocean Optics, modelo USB4000, com resolução de 1 nm (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

Figura 15 – Espectro da Lâmpada UV-A, obtido com o espectrômetro UV-VIS



Fonte: Elaborado pelo autor.



A obtenção dos ângulos de contato após a incidência de UV-A foi realizada no LaB-Plasma, utilizando o Goniômetro Ramé-Hart Instrument Company. Na Figura 16 é apresentada uma imagem do equipamento utilizado para a análise de ângulo de contato. Tais medidas foram realizadas utilizando água deionizada e diiodometano, ambas com uma gota de volume igual a 3  $\mu\text{L}$  depositadas sobre a superfície do filme, em pelo menos 3 pontos diferentes para cada líquido. O uso do diiodometano foi realizado visando-se obter a variação da energia de superfície durante o processo.

Figura 16 – Imagem ilustrativa do goniômetro utilizado para obtenção do ângulo de contato e energia de superfície.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A partir das medidas do ângulo de contato da água deionizada (a parte polar) e do diiodometano (parte dispersiva) com os filmes de dióxido de titânio, foram obtido os valores de energia de superfície pelo programa DROPimage da empresa Ramé-Hart, que possui as informações de tenções superficiais destes líquidos e também possui um algoritmo programado para resolver a Equação 8 em cada medida.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Nesta seção são apresentados os resultados e as discussões sobre o estudo da atividade fotocatalítica dos filmes de  $\text{TiO}_2$  quando irradiado por luz UV-A em diferentes condições. São discutido os resultados dos experimentos baseados na molhabilidade superficial dos filmes finos.

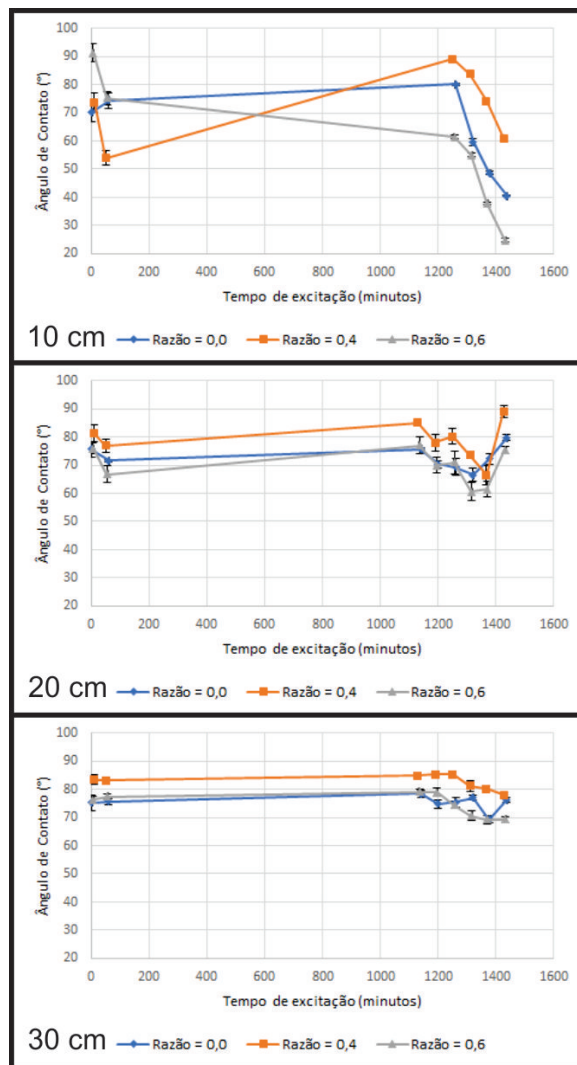
### **4.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

A análise da atividade fotocatalítica dos filmes foi avaliada por meio da medição da alteração do ângulo de contato após a exposição à radiação UV-A, como descrito na seção 3.2.

#### 4.1.1 ENSAIOS REALIZADOS EM AMBIENTE SECO

A Figura 17 apresenta os gráficos de ângulo de contato, utilizando água deionizada, para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , e excitados por radiação UV-A durante 24h em ambiente seco. Pode-se observar pelos gráficos que não há uma grande diferença entre os filmes, mas mesmo assim o filme de razão igual a 0,6 apresentou uma hidrofobicidade foto-induzida maior que os outros filmes. Também pode-se dizer que a distância da fonte alterou significativamente os resultados, como por exemplo, para o filme de razão 0,6, uma distância de 10 cm o ângulo de contato após a exposição foi de  $25^\circ$  enquanto na distância de 30 cm o ângulo de contato foi de  $70^\circ$  próximo ao valor inicial de  $75^\circ$ . Esta redução da atividade ocorre principalmente pela dispersão da radiação UV-A (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

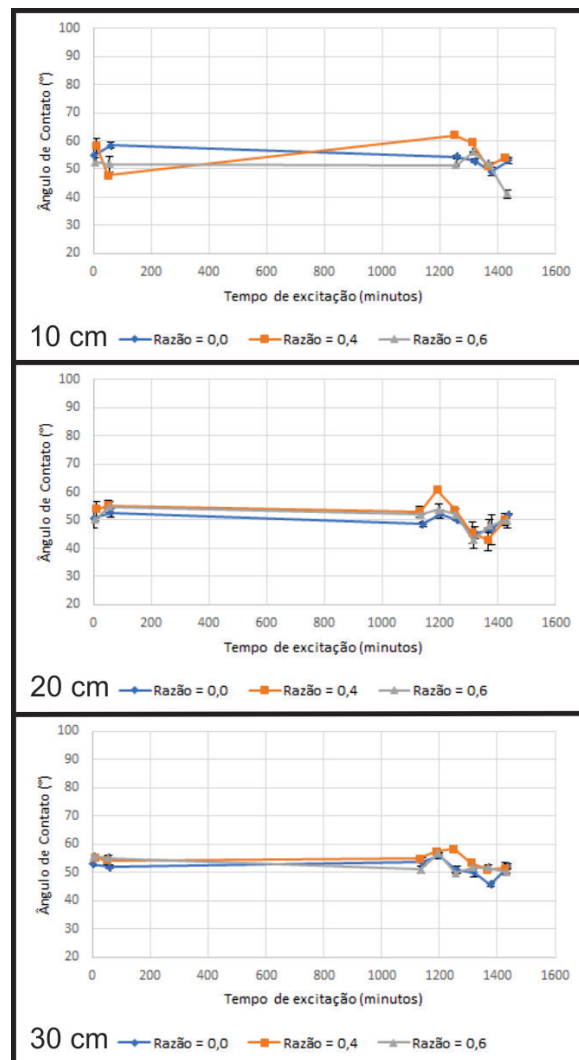
Figura 17 – Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em ambiente seco



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 18 apresenta os gráficos de ângulo de contato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizando diiodometano, quando excitados por radiação UV-A durante 24h em ambiente seco. Observando os gráfico percebe-se que o efeito da hidrofiliicidade foto-induzida foi reduzido, comparando com os resultados utilizando água deionizada. A redução da hidrofiliicidade foto-induzida ocorre devido as diferenças moleculares entre o diiodometano e a água, a qual reage com o  $\text{TiO}_2$  durante o processo de fotocatalise. Entretanto, pode-se observar que houve uma variação no ângulo de contato em comparação ao ângulo de contato sem a exposição à luz UV-A, resultando, como para água, que o filme de razão igual a 0,6 obteve um menor ângulo de contato que os demais filmes. Também como os resultados utilizando a água deionizada, neste ensaio pode-se verificar um decréscimo da excitação com o aumento distância da fonte.

Figura 18 – Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em ambiente seco

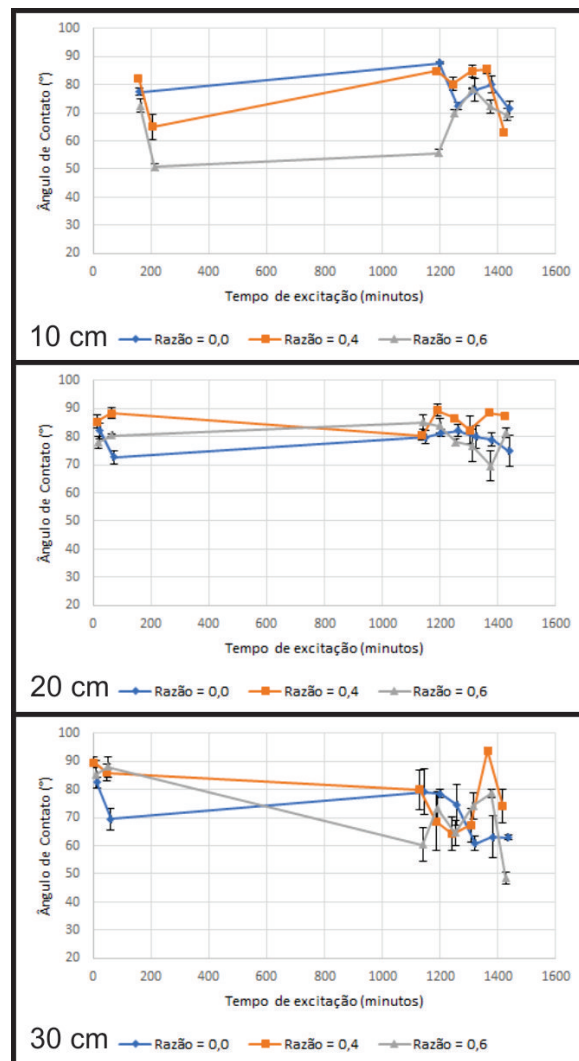


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.2 ENSAIOS REALIZADOS NA ÁGUA

A Figura 19 apresenta os gráficos de ângulo de contato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizando água deionizada, quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água potável. Analisando os gráfico percebe-se que a hidrofilicidade foto-induzida foi reduzida, em comparação com os ensaios em ambiente seco. A redução de excitação ocorreu principalmente por que ao mudar de meio (do ar para a água) parte da radiação foi refletida, o que diminuiu a incidência de radiação nos filmes (YOUNG; FREEDMAN, 2009). A diferença de altura não alterou os resultados significativamente, como por exemplo o filme de razão igual à 0,0, que após a excitação durante 24h, apresentou um ângulos de contado de  $70^\circ$ ,  $75^\circ$  e  $62^\circ$  para as alturas de 10, 20 e 30 cm respectivamente.

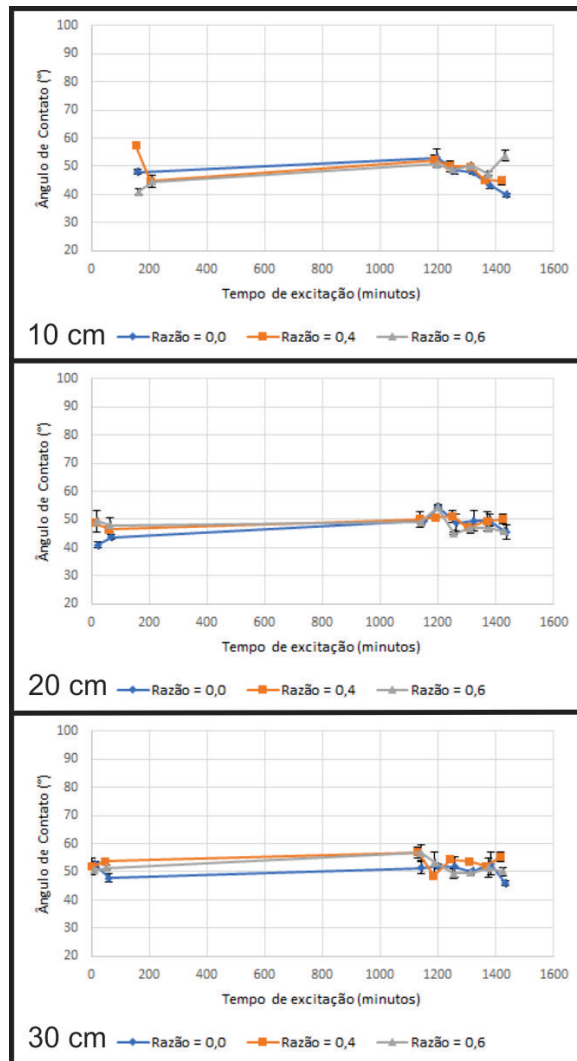
Figura 19 – Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em água.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20 apresenta os gráficos de ângulo de contato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizando diiodometano, quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água potável. Para estas condições o filme de razão igual a 0,0 apresentou uma maior ativação. A variação do ângulo de contato foi reduzida em função do aumento da distância da fonte de radiação UV-A.

Figura 20 – Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em água: (a) a uma distância da fonte de: 10 cm; (b) a uma distância da fonte de: 20 cm e (c) a uma distância da fonte de: 30 cm.

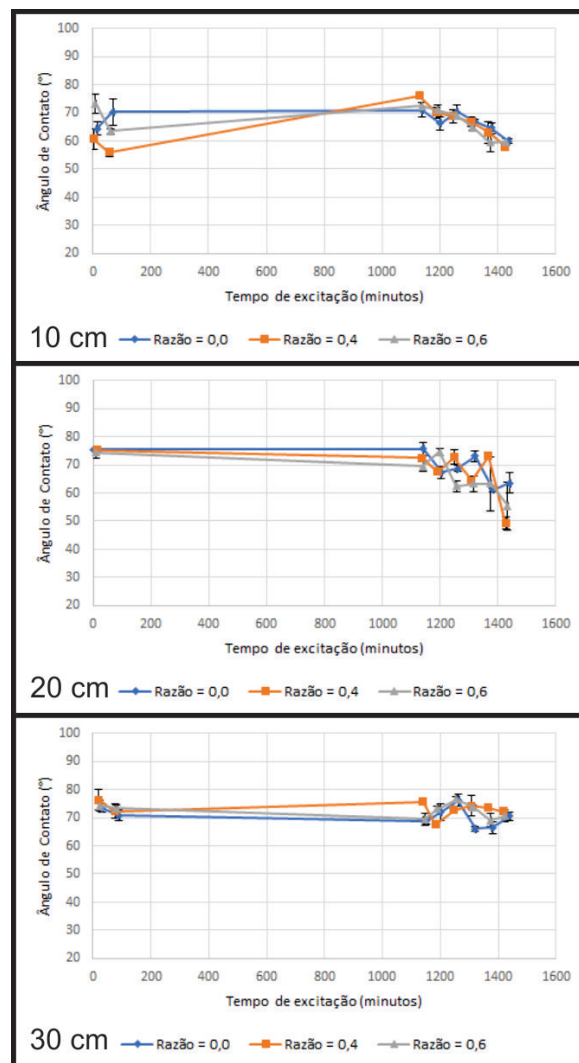


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.3 ENSAIOS REALIZADOS NA ÁGUA DO MAR

A Figura 21 apresenta os gráficos de ângulo de contato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizando água deionizada, quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água do mar. Nestas condições o filme de razão igual a 0,4 apresentou a maior ativação pela radiação UV-A. Os gráficos apresentam uma redução da excitação conforme varia-se a distância da fonte, desta forma, com a redução da excitação, a hidrofilicidade foto-induzida foi quase nula para uma distância de 30 cm da fonte. Esta redução ocorreu parte devido a reflexão da luz UV-A durante a transição ar-água e também a turbidez da água usada que promove a difração devido a presença de impurezas e sais comuns a este tipo de ambiente.

Figura 21 – Molhabilidade foto-induzida (água deionizada), exposição realizada em água do mar.

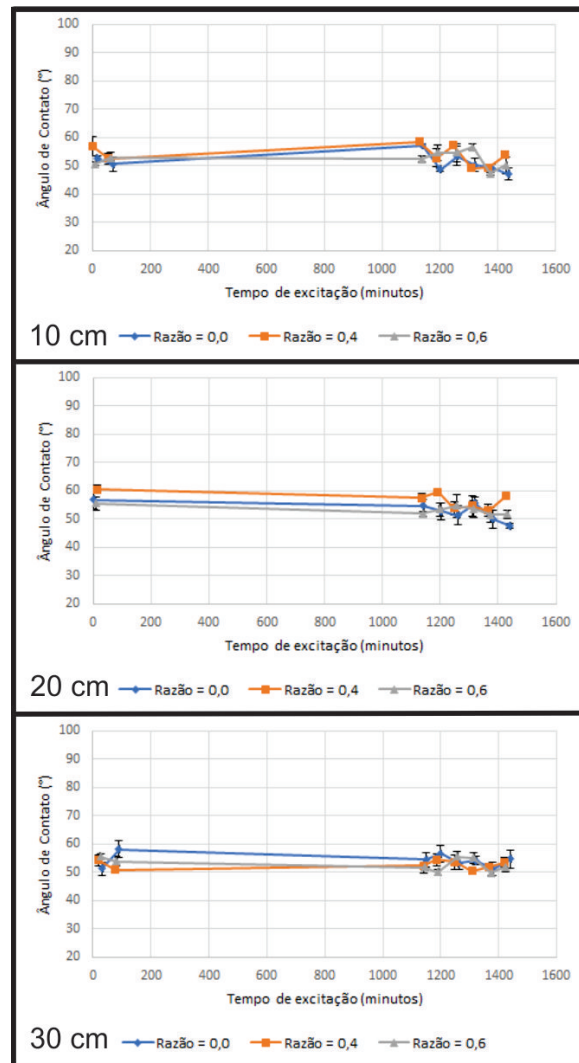


Fonte: Elaborado pelo autor.



A Figura 22 apresenta os gráficos de ângulo de contato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , utilizando diiodometado, quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água do mar. Para os ensaios em água do mar não ocorreu variação significativa do ângulo de contato, como o ângulo de contato do diiodometano já era reduzido em comparação ao da água deionizada, somando com a turbidez da água do mar, verifica-se uma baixa variação do ângulo de contato para todas as amostras estudadas.

Figura 22 – Molhabilidade foto-induzida (diiodometano), exposição realizada em água do mar.

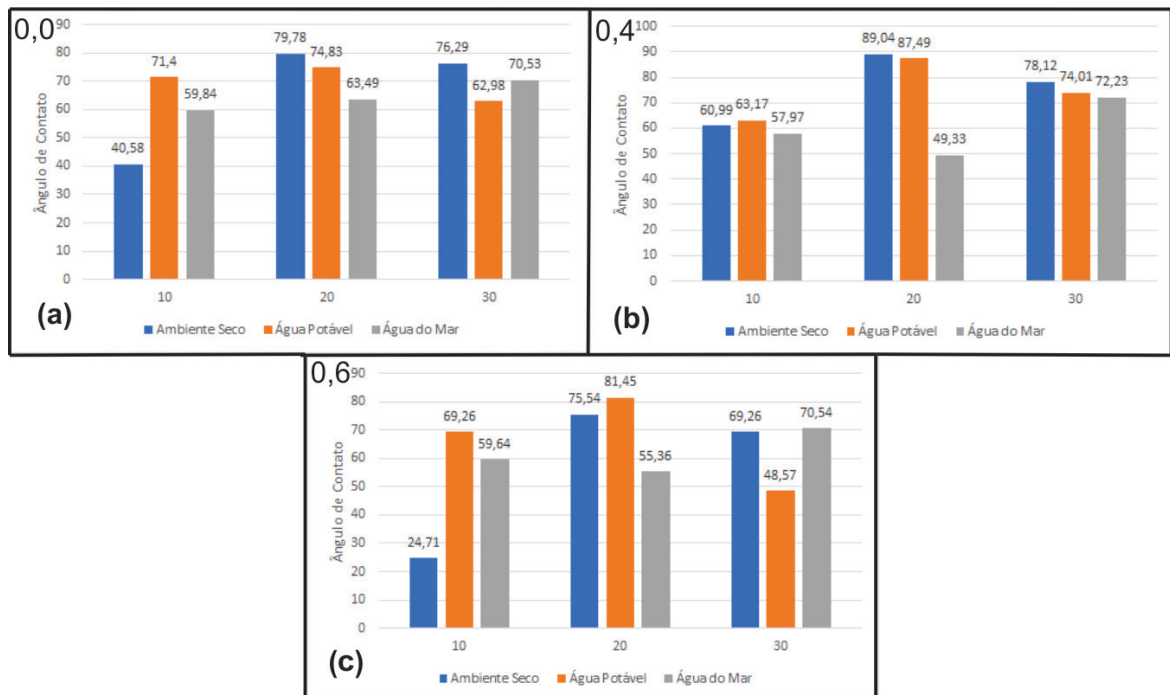


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.4 DISCUSSÕES

A Figura 23 apresenta as medidas do ângulo de contato para cada filme em cada uma das condições propostas neste estudo após a exposição de 24h à radiação UV-A. Assim como em ambiente seco apresentou uma maior ativação, devido a ausência da reflexão da luz causada pela transição entre os meios. Pode-se verificar que o aumento da distância da fonte causa uma redução da ativação, devido a dispersão da radiação UV-A. Desta forma, pode-se concluir que em ambiente seco e à menores distâncias da fonte apresentaram as maiores ativações a radiação UV-A.

Figura 23 – Efeito da mudança do ambiente no qual foi realizado a exposição à radiação UV-A durante 24h: (a) filme com razão igual a 0,0; (b) filme com razão igual a 0,4 e (c) filme com razão igual a 0,6.



Fonte: Elaborado pelo autor.

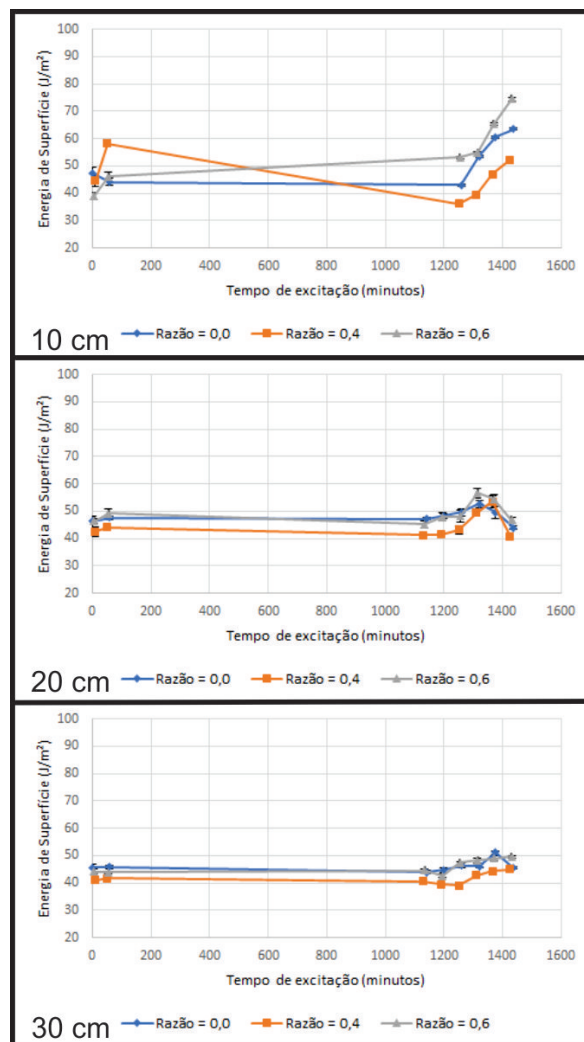
## 4.2 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Para realizar os cálculo da energia de superfície é necessário calcular o ângulo de contato utilizando dois fluido com polaridades diferentes (água deionizada e o diiodometano) (BURKARTER, 2010). A energia de superfície influencia na adesão de micro-organismos à superfície, sendo que quanto maior energia de superfície mais fácil será a adesão (KHAN et al., 2013).

#### 4.2.1 ENSAIOS REALIZADOS EM AMBIENTE SECO

A Figura 24 apresenta os gráficos de energia de superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$  quando excitados por radiação UV-A durante 24h em ambiente seco. Os filmes apresentaram uma variação da energia de superfície significativa somente para altura de 10 cm, sendo que para maiores distâncias a energia de superfície é mantida praticamente inalterada. O filme de razão igual a 0,6 alcançou uma maior energia de superfície que os demais filmes, devido as suas medições de ângulo de contato.

Figura 24 – Energia de superfície, exposição realizada em ambiente seco: (a) a uma distância da fonte de.

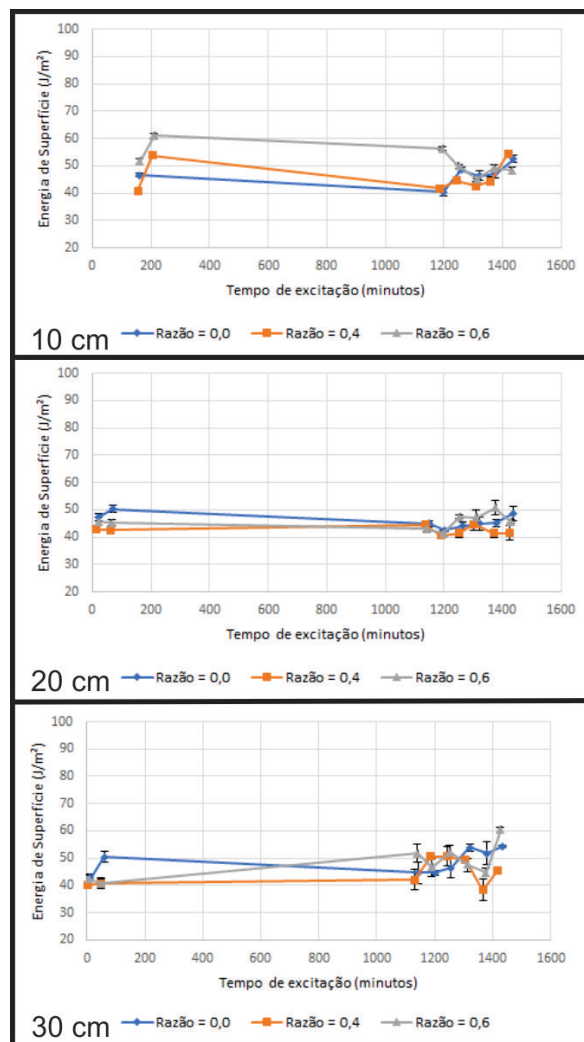


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.2 ENSAIOS REALIZADOS EM ÁGUA

A Figura 25 apresenta os gráficos de energia de superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$  quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água potável. Verifica-se resultados semelhantes aos em ambiente seco, na distância igual a 10 cm. Nas demais distâncias verifica-se uma variação pequena, em comparação aos resultados com a distância igual 10 cm.

Figura 25 – Energia de Superfície, exposição realizada em água potável.

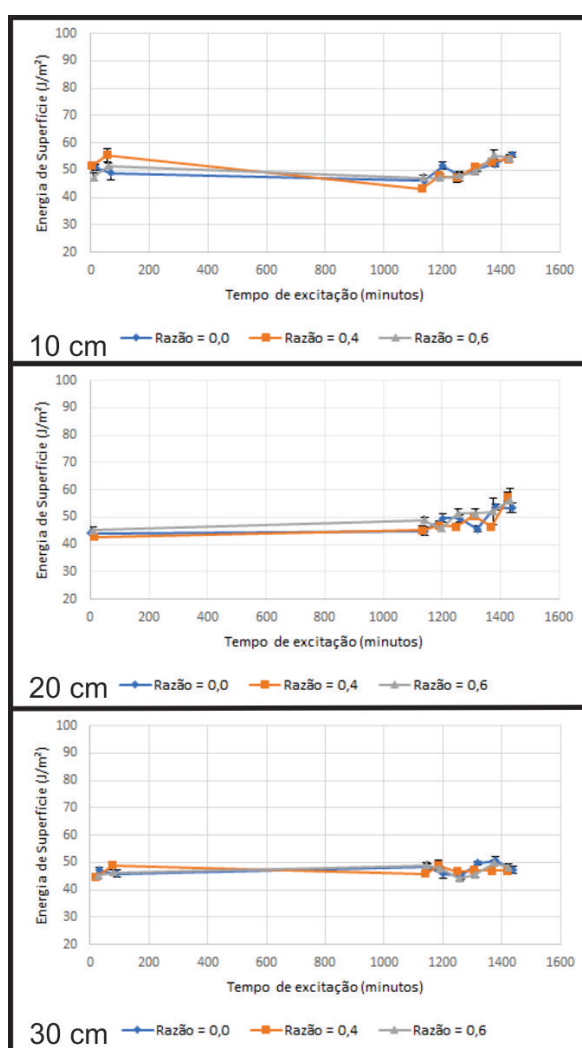


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.2.3 ENSAIOS REALIZADOS EM ÁGUA DO MAR

A Figura 26 apresenta os gráficos de energia de superfície dos filmes de  $\text{TiO}_2$  quando excitados por radiação UV-A durante 24h imersos em água do mar. Os testes em água do mar apresentaram uma pequena variação nas distâncias de 10 e 20 cm da fonte. Sendo que para os resultados com distância igual a 30 cm quase não ocorreu variação. Estes resultados corroboram com os obtidos para as medidas de ângulo de contato, tanto da água deionizada quanto para o diiodometano.

Figura 26 – Energia de Superfície, exposição realizada em água do mar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.2.4 DISCUSSÕES

Como uma avaliação geral dos resultados, verifica-se que a energia de superfície tende a crescer quando as amostras são excitadas pela luz UV-A, logo a fotocatalise faz com que a energia de superfície dos filmes aumente, já que o aumento da energia de superfície ocorre devido a hidrofiliabilidade foto-induzida do TiO<sub>2</sub> que ocorre simultaneamente com a fotocatalise (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Na Tabela 3, são apresentadas as diferenças entre a energia de superfície sem excitação e a energia de superfície após 24h de excitação, sendo esta dada em porcentagem, calculada, pela Equação 11.

$$\text{Aumento da E. S. (\%)} = \frac{\text{Energia de Sup. após excitação} - \text{Energia de Sup. sem excitação}}{\text{Energia de Sup. após excitação}} * 100 \quad (11)$$

Tabela 3 – Diferença em porcentagem das energias de superfície com excitação de 24h e sem excitação.

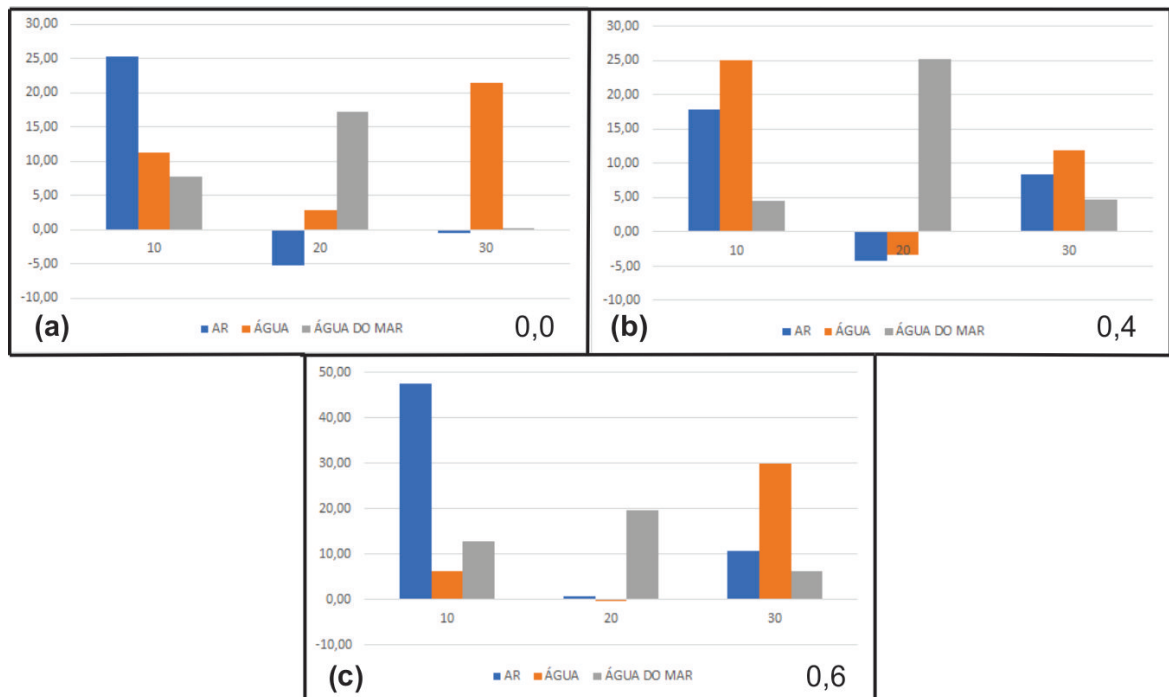
Ambiente	Distância	0,0	0,4	0,6
Ar	10	25,30%	17,92%	47,49%
	20	-5,25%	-4,21%	0,77%
	30	-0,42%	8,45%	10,79%
Água	10	11,21%	24,98%	6,34%
	20	2,87%	-3,27%	-0,18%
	30	21,51%	11,95%	30,02%
Água do mar	10	7,78%	4,55%	12,85%
	20	17,21%	25,18%	19,60%
	30	0,21%	4,79%	6,41

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como podemos ver na Tabela 3, algumas das amostras não apresentaram resultados maiores de energia de superfície quando expostos a luz UV-A. A tabela evidencia o decréscimo da energia de superfície com o aumento da distância da fonte de radiação e também o decréscimo com a mudança do meio no qual os filmes foram expostos à radiação UV-A. Na Figura 27 são apresentados estes resultados em forma gráfica. É nítido que a atividade fotocatalítica ocorre e é mais efetiva em ambiente seco e durante os ensaios com as amostras mais próximas da fonte de radiação.

Comprovando a atividade fotocatalítica pode-se dizer que através das reações provocadas pela exposição a radiação UV-A, haverá a oxidação os microrganismos, desta forma inibindo, ou pelo menos reduzindo, o crescimento da bioincrustação.

Figura 27 – Diferença em porcentagem da energia de superfície sem a exposição e após toda a exposição à luz UV-A: (a) amostra de razão 0,0; (b) amostra de razão 0,4 e (c) amostra de razão 0,6.



Fonte: Elaborado pelo autor.



## 5 CONCLUSÃO

A bioincrustação é uma formação de organismos vivos que se desenvolve em estruturas submersas em água. Esses organismos, normalmente bactérias, algas, protozoários, moluscos, acumulam-se e desenvolvem-se sobre a superfície dessas estruturas, formando um filme biológico. Este filme biológico irá variar com as condições e o ambiente ao qual ele está submetido bem como de acordo com a quantidade de nutrientes presentes, temperatura, salinidade, pH, turbulência do meio e a própria superfície à qual o biofilme irá se fixar.

A acumulação deste biofilme pode danificar estruturas submersas, sendo considerada como um tipo de corrosão. Em embarcações, a bioincrustação causa um maior consumo de combustível, devido ao aumento da rugosidade superficial promovendo gastos com prevenção e manutenção das embarcações.

A incidência de luz UV em filmes finos de  $\text{TiO}_2$  faz com que os elétrons ( $e^-$ ) migrem da banda de valência para a banda de condução, desencadeando uma série de reações que levam a formação de hidroxilas, possibilitando a oxidação de organismos vivos, fenômeno este conhecido como fotocatalise. Além disso, promovem a geração de buracos ( $h^+$ ) que irão adsorver essas hidroxilas tornando a sua superfície hidrofílica, fenômeno conhecido como hidroflicidade foto-induzida.

A propriedade de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  é amplamente usada para a produção de painéis solares, já que a movimentação eletrônica gerada pela excitação da luz UV gera uma diferença de potencial elétrico (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Esses dois fenômenos tornam a superfície do  $\text{TiO}_2$  auto-limpante.

A exposição à radiação UV-A dos filmes de dióxido de titânio permitiram observar uma alteração do ângulo de contato com água deionizada nos filmes em todos os meios, comprovando assim a geração da hidroflicidade foto-induzida. De acordo com Fujishima, Rao e Tryk (2000) como houve a hidroflicidade foto-induzida, também pode-se dizer que aconteceu a fotocatalise durante o processo de exposição à radiação UV-A. Avaliando os resultados do ângulo de contato com água deionizada pode-se afirmar que o aumento da distância da fonte de radiação fez com que a excitação dos filmes fosse reduzida, devido a dispersão da radiação. A mudança do meio também causou uma redução considerável na excitação, sendo que os filmes quando excitados na água do mar a uma distância de 30 cm da fonte não apresentaram alteração em seus ângulos de contato.

Medidas de ângulo de contato com diiodometano demonstraram uma pequena alteração durante o processo de excitação, exceto para os testes realizadas em ambiente seco e em água potável à uma distância da fonte de 10 cm. Essa redução deve-se principalmente a ausência de reações entre o diiodometano e o filme de  $\text{TiO}_2$ , como ocorre com a água durante a excitação por radiação.

Os resultados da energia de superfície permitiram a variação da energia de superfície

ocorreu devido a alteração da molhabilidade do  $\text{TiO}_2$ , já que esta propriedade depende do ângulo de contato. Como pode ser observado a energia de superfície tende a aumentar com a excitação dos filmes.

Por fim, verifica-se que é necessária a continuidade dos estudos sobre os fenômenos envolvidos o processo de atividade fotocatalítica de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ . Ainda é preciso saber se o  $\text{TiO}_2$  será excitado pela radiação solar e inibirá o crescimento do biofilme, ou será necessário uma interferência externa de tempos em tempos, para fazer com que o  $\text{TiO}_2$  seja realmente ativado.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar características antincrustante quando imerso em água do mar;
- Repetir os ensaios realizados no presente trabalho entretanto, fazendo uso de radiação UV-C e UV-B;
- Empregar outras técnicas para deposição dos filmes de dióxido de titânio e investigar as diferenças em termos de atividade fotocatalítica para cada uma;
- Utilizar o ângulo de contato com outros líquidos polares, para o cálculo da energia de superfície.

## REFERÊNCIAS

- ABARZUA, S.; JAKUBOWSKI, S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. i. biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. *Marine Ecology*, v. 123, p. 301–312, 1995.
- ARTURI, K. R. et al. Superhydrophilicity and durability of fluoropolymer-tio<sub>2</sub> coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 90, p. 132–138, 2016.
- AUGUSTYNSKI, J. The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile tio<sub>2</sub>. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 1, p. 43–46, 1993.
- BARNERJEE, 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.
- BURKARTER, E. *Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. 2010.* 138 p. Tese (Doutorado) — Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
- CHAMBERS, L. et al. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 3642–3652, 2006.
- CHAMP, M. A. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *Science of The Total Environment*, v. 258, n. 1-2, p. 21–71, 2000.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.
- EVANS, P.; SHEEL, D. Photoactive and antibacterial tio<sub>2</sub> thin films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 22-23, p. 9319–9324, 2007.
- 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.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
- KHAN, M. M. T. et al. Attachment surface energy effects on nitrification and estrogen removal rates by biofilms for improved wastewater treatment. *Water Research*, v. 47, n. 7, p. 2190–2198, 2013.
- OLSEN, S. M. *Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings*. Tese (phdthesis) — Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2009.
- QUEIROZ, J. C. A. de. *Produção e Análise do Desempenho Óptico e Elétrico de Filmes Finos de SnO<sub>2</sub>:F (FTO) para Aplicações Fotovoltaicas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 80, 2015.

RAMOS, E. M. *ESTUDO DE FILMES FINOS DE  $Ti_xO_y$  DEPOSITADOS EM AÇO-CARBONO PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, p. 73, 2016.

ROSSNAGEL, S. 8 - sputtering and sputter deposition. In: SESHAN, K. (Ed.). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. Second edition. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001. p. 319–348.

SHAN, C. et al. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. *Chinese Science Bulletin*, v. 56, n. 7, p. 598–612, 2011.

SHARIFI, N. et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic  $tio_2$  coatings by plasma spraying. *Surface & Coatings Technology*, v. 289, p. 132–138, 2016.

SILVA, A. O. da. *Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 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 DOS FILMES*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, p. 111, 2004.

STOODLEY, P. et al. Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Review of Microbiology*, v. 56, n. 1, p. 187–209, 2002.

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

ULLAH, S. *Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em  $TiO_2$  para aplicação em fotocatalise*. 2014. 134 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2014.

YAN, G.; CHEN, J.; HUA, Z. Roles of  $\{H_2O_2\}$  and  $\{OH\}$  radical in bactericidal action of immobilized  $tio_2$  thin-film reactor: An  $\{ESR\}$  study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 207, n. 2–3, p. 153–159, 2009. ISSN 1010-6030.

YASMINA, M. et al. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by  $tio_2$ . *Energy Procedia*, v. 50, p. 559–566, 2014.

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.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. *Física IV: Ótica e Física Moderna*. São Paulo: Pearson, 2009.