

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

**AMANDA WILL**

**AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILME FINO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO  
COM A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR PARA ANÁLISE ANTINCRUSTANTE**

Joinville  
2017

**AMANDA WILL**

**AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILME FINO  
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR PARA  
ANÁLISE ANTINCRUSTANTE**

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

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

Joinville  
2017

AMANDA WILL

AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE  
TITÂNIO COM A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR PARA ANÁLISE  
ANTINCRUSTANTE

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Joinville, 1 de dezembro de 2017:

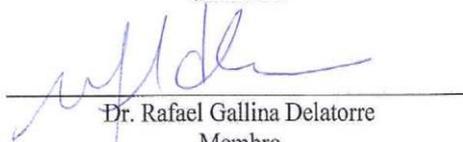
---

Dr. Luís Fernando Peres Calil  
Coordenador do Curso

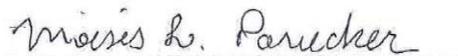
**Banca Examinadora:**



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



Dr. Rafael Gallina Delatorre  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina



Dr. Moisés Luiz Parucker  
Membro  
Universidade Federal de Itajubá

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Viviane Soethe pela oportunidade que me foi concedida de poder investigar e sobretudo aprender com este tema.

A minha família por todo apoio durante esses anos de faculdade, morando longe de casa. Em especial ao meu padrasto Mário, que sempre me ajudou em momentos difíceis e que com sua sabedoria de engenheiro sempre se dispôs a me dar dicas, levar para entrevistas de estágios, tentando me manter calma, além de ter me ajudado a fazer a soldagem do mecanismo para fixação das amostras na marina.

Ao professor Rafael Delatorre que se dispôs a me ajudar na parte experimental de fixação do organismos incrustantes.

Ao laboratório de Plasma (LABPLASMA) da UDESC, na qual conseguir realizar as medições dos ângulos de contato. Em especial a aluna Thais Vieira, Eder Ramos e professor Júlio Sagás que me ensinaram com muita calma e paciência a utilizar o goniômetro e calcular energia de superfície, além do teste da lâmpada UV-C.

Ao Laboratório de Materiais da UNISOCIESC, na qual pude fazer a avaliação química da água do mar utilizada, obtendo a salinidade, pH e densidade.

Ao Laboratório de Química da UFSC, na qual pude fazer a parte de fixação dos organismos incrustantes.

A Universidade Federal de Itajubá, juntamente com o professor Moisés Parucker que realizou a microscopia eletrônica de varredura após as amostras saírem da marina.

A marina Cubatão por ter cedido a estrutura para a exposição das amostras no ambiente marinho.

Aos amigos: Bethina Hoffmann, que me cedeu a água do mar do quintal de sua casa e pelo companheirismo durante a faculdade; a Natalia Mestrinel, que sempre se dispôs a me ajudar nas matérias e me acompanhou em muitas madrugadas de estudos, e a minha grande amiga Jessica Franco, na qual temos uma amizade desde a terceira fase do curso.

Sobretudo a Deus, pois sei que ele está sempre comigo, me guiando pelo melhor caminho.

## RESUMO

A bioincrustação pode ocasionar grande impacto na indústria naval, pois níveis elevados de proliferação reduzem o desempenho da embarcação, ocasionando aumento de atrito e de frequência das operações em docas. Neste contexto, a busca por materiais que diminuam a bioincrustação são de extrema importância para diferentes setores, sendo que dentre as soluções existentes, verifica-se a aplicação de filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como sendo uma alternativa promissora e de menor impacto ambiental. Este, além do desempenho antimicrobiano e atóxico, na presença da luz ultravioleta, atua como catalisador de reações químicas, quebrando as ligações das moléculas de água e hidrocarbonetos. Na quebra das moléculas de água ocorre a formação de grupos hidroxila (OH) que podem aumentar a energia livre da superfície, tornando-a hidrofílica. Deste modo, uma película contínua de água é formada, sendo capaz de remover todos os depósitos acumulados na superfície, se mantendo limpa ao longo do tempo. Neste trabalho, o filme fino de  $\text{TiO}_2$  com teor de 39% de  $\text{O}_2$  foi depositado em um substrato de vidro e utilizado para medições de ângulo de contato com a presença de radiação ultravioleta (UV-C), através de gotas de água do mar, água deionizada e diodometano. Após alocação das amostras na Marina Cubatão, os filmes foram colocados em um ambiente marinho natural e monitorado de forma a acompanhar o processo de bioincrustação. Desenvolveu-se então uma metodologia de estudo experimental para a avaliação do ângulo de contato com e sem radiação ultravioleta e exposição ao ambiente marinho, de forma a entender melhor a energia de superfície e o fenômeno 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, na qual a lamina de vidro sem filme apresenta maior taxa de biofilme. Os cálculos de energia de superfície mostraram que quanto mais hidrofílica a superfície, maior a energia de superfície livre e maior a molhabilidade da superfície com relação a água. A água do mar analisada apresentou bom comportamento hidrofílico em todos os experimentos.

Palavras chave: 1. Bioincrustação 2. Dióxido de titânio 3. Energia de superfície 4. Ângulo de contato. Água do mar.

## ABSTRACT

The biofouling may have a major impact on the shipbuilding industry, as high levels of proliferation reduce vessel performance, resulting in increased friction and frequency of dock operations. In this context, the search for materials that decrease biofouling are of extreme importance for different sectors, and among the existing solutions, the application of thin films of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) as a promising alternative with less impact environmental. This, besides antimicrobial and non-toxic performance, in the presence of ultraviolet light, acts as a catalyst for chemical reactions, breaking the bonds of water molecules and hydrocarbons. In the breakdown of water molecules occurs the formation of hydroxyl groups (OH) that can increase the free energy of the surface, making it hydrophilic. In this way, a continuous film of water is formed, being able to remove all deposits accumulated on the surface, remaining clean over time. In this work, the thin film of  $\text{TiO}_2$  with a content of 39% of  $\text{O}_2$  was deposited on a glass substrate and used for contact angle measurements with the presence of ultraviolet (UV-C) radiation, through drops of sea water, deionized water and diodomethane. After allocation of the samples at Marina Cubatão, the films were placed in a natural marine environment and monitored in order to follow the biofouling process. An experimental study methodology was developed for the evaluation of the contact angle with and without ultraviolet radiation and exposure to the marine environment, in order to better understand the surface energy and the phenomenon of biofouling. Even though it is not possible to visualize the biofouling, the analysis of the amount of adhered structures allows an indirect conclusion regarding the antifouling potential, in which the filmless glass lamina presents a higher biofilm rate. Surface energy calculations have shown that the more hydrophilic the surface, the greater the free surface energy and the greater the wettability of the surface relative to water. The analyzed sea water showed good hydrophilic behavior in all the experiments.

**Keywords:** 1. Biofouling 2. Titanium dioxide 3. Surface energy 4. Contact angle 5. Seawater

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Processo de bioincrustação e formação do biofilme.....	17
Figura 2- Comunidades bacterianas formando o biofilme .....	18
Figura 3- Imagem ilustrativa de cracas fixadas no fundo de um navio.....	22
Figura 4- Imagem ilustrativa de um mexilhão azul.....	22
Figura 5- Poliquetas Eudictyia a) e Planktonic b).....	23
Figura 6- Colônia de briozoário .....	24
Figura 7- Imagem ilustrativa de algas fixadas em rochas .....	24
Figura 8- Esquema evidenciando as características básicas de um sistema de deposição Sputter DC (diodo Sputtering). .....	29
Figura 9- Diagrama esquemático de um sistema do tipo Magnetron Sputtering pulsado .....	31
Figura 10-Representação sistemática do reator: Triodo Magnetron Sputtering.....	32
Figura 11- Ilustração esquemática das estruturas cristalinas da anatase a), rutilo b), e broquita c) .....	33
Figura 12- Gráfico esquemático evidenciando a dependência entre energia e temperatura na formação das fases do TiO <sub>2</sub> .....	34
Figura 13- Mecanismo de fotoexcitação do fotocatalisador do dióxido de titânio .....	35
Figura 14- Mecanismo de fotocatalise de TiO <sub>2</sub> .....	37
Figura 15- Esquema simplificado da superhidrofilicidade.....	39
Figura 16- Representação esquemática da queda de uma gota em equilíbrio sobre uma superfície hidrofílica e hidrofóbica.....	40
Figura 17- Ângulos de contato formados por gotas em uma superfície sólida homogênea.....	41
Figura 18-Representação esquemática da hidrofilicidade fotoinduzida.....	42
Figura 19- Fluxograma das etapas da metodologia.....	43
Figura 20- Amostras analisadas. Com filme (esquerda), sem filme (direita).....	45
Figura 21 – Amostras na câmara de UV sem água (esquerda), submersas (direita) .....	45
Figura 22- Goniômetro utilizado para as medições de ângulo de contato .....	46
Figura 23- Condutivímetro utilizado.....	47
Figura 24- PHmetro utilizado na medição .....	48
Figura 25- Balança utilizada para medir a massa da amostra .....	49
Figura 26- Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar .....	50
Figura 27-Espectro de emissão UV-C.....	51
Figura 28- Trapiche onde foram alocadas as amostras para acompanhamento do processo de bioincrustação marinha .....	52
Figura 29- Aparato utilizado para alocação das amostras em água do mar .....	53
Figura 30- Posicionamento do aparato na água através do trapiche .....	53
Figura 31- Cronograma de análise dos filmes de TiO <sub>2</sub> alocados em água do mar.....	54
Figura 32- Composição da solução fixadora Karnovsky .....	55
Figura 33 – Glutaraldeído 25% utilizado no preparo da solução Karnovsky.....	56
Figura 34- Hidróxido de sódio a), Agitador magnético b), Filtração do paraformaldeído .....	57
Figura 35- Produtos e soluções para a formação da tampão fosfato .....	58
Figura 36-Álcool etílico usado no procedimento e amostras armazenadas em álcool para o MEV .....	59
Figura 37- Esquema das etapas a serem discutidas nesta sessão do trabalho .....	61
Figura 38- Medidas do ângulo de contato após a incidência de radiação UV-C em ambiente com água potável.....	63
Figura 39- Medidas do ângulo de contato após a incidência de radiação UV-C em ambiente seco.....	63

Figura 40- Molhabilidade do filme no experimento com amostras submersas em água durante 24 horas seguidas. ....	68
Figura 41- Molhabilidade do filme no experimento em ambiente seco durante 24 horas seguidas.....	69
Figura 42- Gráfico das energias de superfícies para amostra submersa em água .....	71
Figura 43- Gráfico das energias de superfícies para amostra em ambiente seco .....	73
Figura 44-Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo .....	75
Figura 45- Áreas do biofilme na primeira semana de imersão marinha.....	76
Figura 46- Áreas do biofilme na segunda semana de imersão marinha. ....	77
Figura 47- Áreas do biofilme na terceira semana de imersão marinha. ....	77
Figura 48- Imagem da análise por MEV para amostra com filme .....	80
Figura 49-Imagem da análise por MEV para amostra sem filme.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Fontes e economias estimadas devido à aplicação de revestimentos antincrustantes .....	27
Tabela 2-Relação dos valores de ângulo de contato e comportamento da molhabilidade .....	41
Tabela 3-Principais características da água do mar utilizada .....	62
Tabela 4-Componentes de tensão superficial, experimento com amostra submersa .....	70
Tabela 5- Componentes de tensão superficial, experimento com amostra em ambiente seco .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valencia

CVD - Chemical Vapor Deposition (Deposição Química de Vapor)

EPS – Extracellular polymeric substances (substâncias poliméricas extracelulares)

eV – Elétron Volt

h – Constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV.s)

LIT – Linha de Interseção Trifásica

MEV – Microscópico Eletrônico de Varredura

nm – Nanômetro

OW - Owens –Wendt

PVD - Physical Vapor Deposition (Deposição Física de Vapor)

ROS- Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)

sccm – Centímetros Cúbicos por Minuto em condição padrão

TMS - Triodo Magnetron Sputtering

USGS – United States Geological Survey (Serviço Geológico dos Estados Unidos)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	14
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	14
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA</b> .....	15
2.1 BIOINCRUSTAÇÃO.....	15
<b>2.1.1 Mecanismo de adesão</b> .....	15
<b>2.1.2 Adesão bacteriana</b> .....	17
2.1.2.1 Variáveis que afetam o biofilme .....	18
<b>2.1.3 Adesão de microalgas</b> .....	20
<b>2.1.4 Adesão de macro organismos</b> .....	21
<b>2.1.5 Importantes espécies incrustantes</b> .....	21
<b>2.1.6 Métodos antincrustantes</b> .....	25
2.1.6.1 Métodos químicos tradicionais.....	25
2.1.6.2 Métodos físicos .....	26
<b>2.1.7 Consequências da bioincrustação</b> .....	26
2.2 FILMES FINOS .....	27
<b>2.2.1 Métodos de deposição de filmes finos</b> .....	28
2.2.1.1 Sputtering .....	29
2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	32
<b>2.3.1 Estrutura cristalina e propriedades</b> .....	33
<b>2.3.2 Filmes finos de TiO<sub>2</sub></b> .....	34
<b>2.3.3 Fotocatálise de filmes finos de TiO<sub>2</sub></b> .....	35
2.3.3.1 Parâmetros da fotocatalise.....	37
2.3.3.2 Eficiência da fotocatalise.....	38
<b>2.3.4 Hidrofilicidade de TiO<sub>2</sub></b> .....	38
2.3.4.1 Superhidrofilicidade .....	38
<b>2.3.5 Propriedades antincrustantes do dióxido de titânio</b> .....	39
2.4 MOLHABILIDADE .....	40
<b>2.4.1 Molhabilidade em filmes finos de TiO<sub>2</sub></b> .....	41
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	43
3.1 MOLHABILIDADE .....	44
<b>3.1.1 Deposição</b> .....	44
<b>3.1.2 Amostras</b> .....	44

<b>3.1.3 Ensaio de molhabilidade</b> .....	45
3.1.3.1 Goniômetro.....	46
3.1.3.2 Água do mar utilizada no experimento .....	47
<b>3.2 ESPECTRO DE EMISSÃO ÓTICA</b> .....	50
<b>3.3 EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO</b> .....	52
<b>3.4 FIXAÇÃO DO ORGANISMOS INCRUSTANTES</b> .....	54
<b>3.4.1 Preparo da solução Karnovsky</b> .....	55
3.4.1.1 Preparo da solução paraformaldeído 8% .....	56
3.4.1.2 Solução tampão fosfato .....	57
<b>3.4.2 Desidratação das amostras</b> .....	58
<b>3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	59
<b>3.6 ENERGIA DE SUPERFICIE</b> .....	59
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR .....	61
4.2 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE.....	62
4.2 ENERGIA DE SUPERFICIE.....	70
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA .....	74
<b>4.3.1 Análise visual da bioincrustação em função do tempo</b> .....	74
<b>4.3.2 Análise da bioincrustação marinha por MEV</b> .....	79
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	82
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	84
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	85

## 1 INTRODUÇÃO

A bioincrustação (*biofouling*) marinha é o acúmulo de microrganismos e macro-organismos em superfícies imersas e que traz efeitos negativos na economia, meio ambiente e segurança. A incrustação marinha gera rugosidade superficial que aumenta a resistência ao avanço de um navio a medida em que este se desloca através da água, elevando o consumo de combustível e a emissão de gases que provocam o efeito estufa (BRESSY; LEJARS, 2014).

Segundo Da Gama et al (2009), o *biofouling* é um processo resultante da colonização ou do crescimento de bactérias, algas e/ou invertebrados sobre superfícies submersas, sejam elas naturais (tais como rochas, madeira, outros organismos, etc) como também superfícies construídas pelo homem (cais, plataformas, cascos de navios, boias, cabos, etc).

Apesar de ser um processo natural, a incrustação biológica, quando desenvolvida em superfícies artificiais construídas pelo ser humano ocasiona vários problemas e prejuízos para as atividades marinhas, levando a gastos exorbitantes somente com sua prevenção. Os problemas derivados da incrustação estão diretamente relacionados ao tipo de estrutura em questão (COUTINHO; GAMA; PEREIRA,2009).

Para controlar este problema, são utilizados revestimentos antincrustantes, tais como tintas. Na maioria desses revestimentos são incorporados biocidas tóxicos aos organismos marinhos e que podem afetar espécies que não são o alvo da aplicação. O impacto dos biocidas no meio ambiente levou a uma legislação que regula seu uso (CHAMP, 2003). Por causa do aumento dos cuidados com o meio ambiente, principalmente em relação ao cobre e aos biocidas, há um grande interesse em relação aos impactos econômicos gerados pela incrustação em navios e um grande esforço no desenvolvimento de revestimentos não tóxicos efetivos. A condição de superfície do casco é de importância primordial no desempenho de veículos marinhos. O arrasto de fricção sobre alguns tipos de cascos pode ser responsável por até 90% do arrasto total, mesmo quando o casco é livre de incrustação (KEMPF,1937).

Neste contexto de preocupação ambiental aliado ao mercado global cada vez mais competitivo que busca incansavelmente soluções que gerem inovação em produtos, novos materiais com aplicações que podem ser utilizados em diversos setores científicos e tecnológicos são criados e desenvolvidos constantemente. Um exemplo disso é a modificação de superfícies devido a deposição de filmes finos que está revolucionando diversos setores da indústria.

Desta forma, no presente trabalho, realizou-se a avaliação da molhabilidade de filmes finos de dióxido de titânio, com água do mar e outros líquidos quanto a sua capacidade de minimizarem o processos de bioincrustação, em um substrato de vidro, para estudo antincrustante com o objetivo de reduzir a agressão ao ambiente marinho, visto que as pesquisas recentes mostram a eficiência do dióxido de titânio devido a sua função autolimpante e antimicrobiano.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a molhabilidade e a atividade fotocatalítica de filmes finos de dióxido de titânio com água do mar, depositados em um substrato de vidro e imerso em ambiente marinho.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a molhabilidade do filme fino de dióxido de titânio com a utilização da água do mar;
- Acompanhar a evolução da bioincrustação marinha sobre o filme e a lâmina de vidro quando imersos no ambiente marinho;
- Calcular e analisar as energias de superfície das gotas compostas por água deionizada e dióxido de metano;
- Analisar a atividade fotocatalítica em todos os experimentos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na sequência são apresentados os conceitos fundamentais sobre o processo de bioincrustação marinha, filmes finos e propriedades do dióxido de titânio, que serão fundamentais para o entendimento de todo o desenvolvimento do trabalho, sempre enfatizando no combate a bioincrustação

### 2.1 BIOINCRUSTAÇÃO

A bioincrustação marinha pode ser definida como o acúmulo indesejável de microrganismos, plantas e animais em superfícies artificiais imersas na água do mar. A macroincrustação (*macrofouling*) tem serias implicações no desempenho de usinas de energia. Estruturas de admissão, telas, sistemas de tubulação e os tubos permutadores de calor estão entre os itens mais afetados pela incrustação, causando declínio geral na eficiência das instalações e causando grande prejuízo econômico. No caso dos navios, os efeitos adversos causados por essa colonização biológica são conhecidos, dentre os quais pode-se citar: alta resistência de atrito devido a rugosidade gerada no casco, aumento do consumo de combustível, que pode chegar até 40%, geração de resíduos tóxicos, deterioração do revestimento levando à corrosão, descoloração e alteração da condutividade elétrica do material (DAM; KIIL; YEBRA, 2004).

Novas opções, eficazes e compatíveis com o meio ambiente são necessárias para controlar a bioincrustação. Há várias frentes de pesquisas para a prevenção e controle do *biofouling* de forma racional e não agressiva ao meio que visam inibir o processo, uma vez que as tintas antincrustantes tem um efeito degradante à natureza (CALLOW; CALLOW, 2002).

#### 2.1.1 Mecanismo de adesão

Mais de 4000 tipos de espécies marinhas incrustantes foram relatadas globalmente, a maioria vive principalmente em água mais rasas ao longo da costa e em portos que fornecem abundância de nutriente (DAM; KIIL; YEBRA, 2004).

Em geral, os organismos de adesão marinhos podem ser divididos em duas categorias principais. O primeiro destes incluem os micro incrustantes (*microfouling*) ou biofilme, compostos de bactérias e diatomáceas. Os biofilmes são onipresentes, desde que as superfícies

estejam expostas à água. Outra categoria inclui os organismos macro incrustantes (*macrofouling*), como algas e crustáceos. As espécies mais importantes desta categoria são cracas, mexilhões, poliquetas (vermes), briozoários e algas marinhas (OLSEN,2009).

O processo da bioincrustação pode ser simplificado conforme a Figura 1. Primeiro, dentro de minutos de imersão de uma superfície limpa na água, através de uma simples reação física, uma camada de filme condicionado composto de materiais orgânicos, como proteína, polissacarídeo e proteoglicano, é formado na superfície do substrato. Este processo ocorre geralmente em torno de 1 minuto e fornece uma superfície adesiva para os microrganismos se aderirem (CALLOW; FLETCHER, 1994).

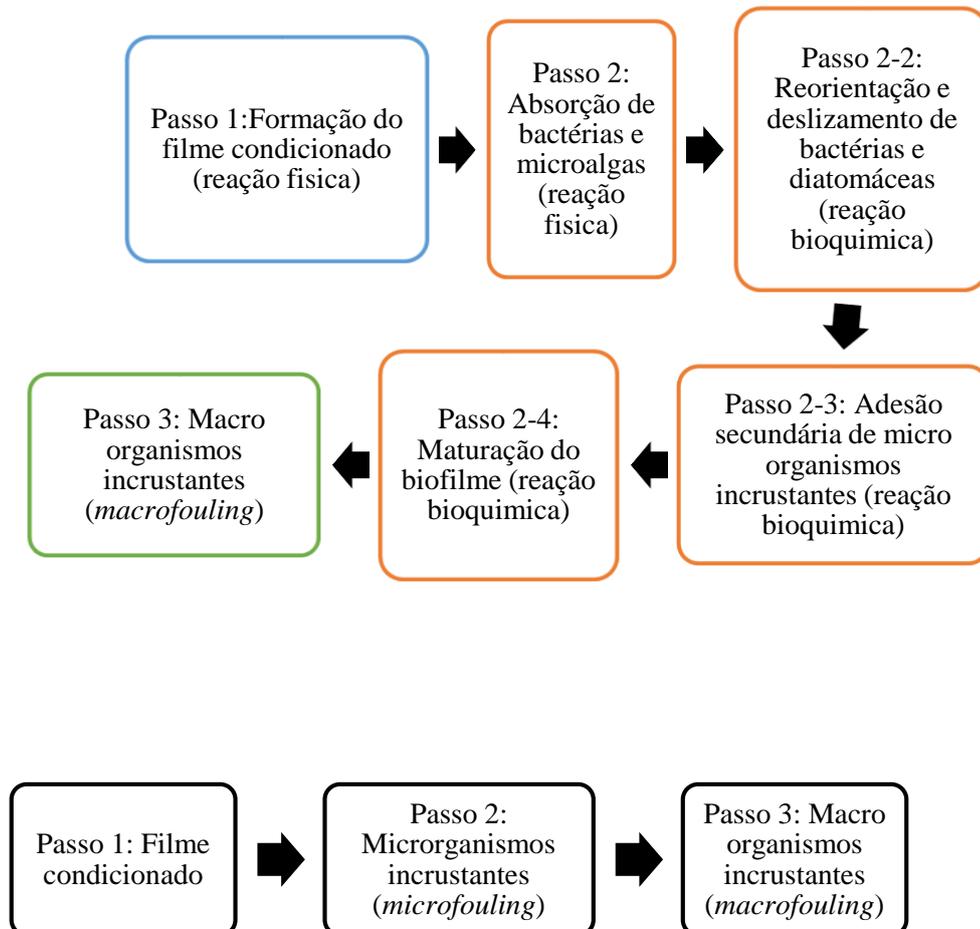
O biofilme então se desenvolve conforme as bactérias e microalgas vão aderindo à superfície do substrato. A colonização dos microrganismos envolve dois passos distintos: adsorção reversível e adesão irreversível. O primeiro é governado principalmente por efeitos físicos, como o movimento browniano (movimento aleatório das partículas suspensas num líquido ou gás, resultante de sua colisão com átomos ou moléculas), a interação eletrostática, gravidade, fluxo de água e forças de van der Waals (FLETCHER; LOEB,1979; WALT et al., 1985; BERNTSSON; JONSSON; LARSSON, 2004; CHAMBERS et al, 2007). O último ocorre principalmente devido aos efeitos bioquímicos como secreção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que forma a matriz do biofilme. Durante a formação de biofilmes no ambiente marinho, diatomáceas são os contribuintes mais importantes. Foi relatado que apenas a micro incrustação sozinha pode aumentar o consumo de combustível até 18%, e redução da velocidade em pelo menos 20% nas embarcações marítimas (LEWIN, 1984).

Depois da formação e desenvolvimento do biofilme, larvas ou esporos da macro fauna incrustante irão se anexar a superfície do substrato. Duas ou três semanas depois, estes serão finalmente envoltos em uma complexa comunidade biológica. Em experimentos de imersão marinha, adesão de macro organismos geralmente ocorre depois da formação do biofilme (CHAMBERS et al.,2006; MESSANO et al., 2009). Entretanto, isto nem sempre acontece (DAM; KIIL; YEBRA, 2004; COOKSEY; WIGGLESWORTH, 1995), por exemplo, as larvas de algumas espécies de briozoários (MAKI et al., 1989), poliquetas (LAU; HARDER; QIAN, 2003) e alguns outros organismos bioincrustantes que aderem antes da formação do biofilme (HUNG et al., 2005).

Sendo assim, o processo de *biofouling* ocorre por meio de reações físicas e reações bioquímicas. As reações físicas são governadas por fatores como a interação eletrostática e fluxo de água, e levam à formação da condição de biofilme e adsorção de microrganismos. As reações bioquímicas incluem secreção EPS, movimento e adesão secundária de

microrganismos, formação do biofilme, e adesão dos macro organismos incrustantes. Enquanto que reações físicas são geralmente reversíveis, as reações bioquímicas são efetivamente irreversíveis. Portanto, é mais fácil prever a bioincrustação durante as reações físicas ao invés das reações bioquímicas. CAO et al., 2011).

Figura 1-Processo de bioincrustação e formação do biofilme



Fonte: Autor (2017). Adaptado de Cao et al. (2011, p.600).

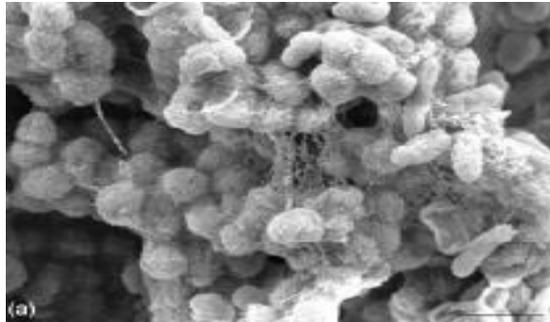
### 2.1.2 Adesão bacteriana

A adesão bacteriana ocorre como resultado da interação de células planctônicas com a superfície por reações físicas tal como interações eletrostáticas (WALT et al., 1985). Depois da absorção inicial reversível, bactérias usam polímeros extracelulares para aderirem

temporariamente a superfície. Esses polímeros são principalmente fibras de polissacarídeo à base de glicose e frutose (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995).

O biofilme é formado quando as comunidades bacterianas secretam mais EPS, formando uma comunidade altamente organizada geralmente formada por um número de espécies semelhantes ou homologas, que possui efeitos benéficos para os microrganismos (FLEMMING; GRIEBE; SCHAULE, 1996; COSTERTON, 1995). Conforme a Figura 2, depois da maturação dos biofilmes, as comunidades dispersam células dentro da água para expandir as espécies (STOODLEY et al., 2002).

Figura 2- Comunidades bacterianas formando o biofilme



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

De um modo geral, a massa corresponde de 2 a 5% do peso total do biofilme com o restante contribuído pela matriz EPS, que inclui uma variedade de carboidratos extracelulares, proteínas, ácido nucleico, glicoproteína, fosfolipídios e outros agentes tensioativos (que diminuem a tensão superficial). A proporção destes vários compostos extracelulares excretados por várias espécies é bastante diferente (KRUG,2006; MURALIDHARAN et al., 2003 et al., 2003). Entre esses compostos, os polissacarídeos são altamente heterogêneos, contendo diferentes tipos de unidades de monossacarídeos e materiais inorgânicos (KRISTENSEN et al., 2008). As proteínas segregadas, muitas das quais são degradantes de polímeros e enzimas, também possuem composição heterogênea, embora há evidências de que proteínas diferentes compartilham algumas substâncias ou características (LATASA et al., 2006). Estes fatores ilustram a falta de muitas características comuns entre diferentes biofilmes, o que faz com que o combate ao *biofouling* não seja algo tão fácil (CAO et al.,2011).

#### 2.1.2.1 Variáveis que afetam o biofilme

A morfologia de um biofilme depende da temperatura, pH, disponibilidade de nutrientes e taxa de fluxo de água (BOTT; MELO, 1997). Como o relação destas variáveis

parece muito complexa devido à complexidade de um biofilme, a natureza exata destas dependências não está bem determinada (OLSEN, 2009). As seguintes descrições são, portanto, apenas uma breve explicação superficial.

#### *2.1.2.1.1 Variação nutricional*

Três parâmetros podem ser usados para prever a formação de biofilmes bacterianos como consequência do nível de nutrientes da água (OLSEN, 2009):

1. Bactérias metabolicamente ativas têm uma grande tendência a aderir às superfícies.
2. O crescimento do biofilme é limitado pela quantidade de nutrientes disponíveis para replicação celular e produção de EPS.
3. Na água deficiente em nutrientes, as bactérias não aderem às superfícies, a formação do biofilme é limitada a lugares onde os nutrientes estão presentes (D'SOUZA; BHOSLE, 2003).

Os altos níveis de nutrientes demonstraram produzir uma estrutura aberta do biofilme e baixo nível de nutrientes parecem causar estruturas planas, mais fechadas, de biofilme (BOTT; MELO, 1997).

#### *2.1.2.1.2 Agitação*

Em geral, a bioincrustação é reduzida para maior velocidade da água, ou corpo se movendo sobre a água (BOTT; MELO, 1997). Mas a tendência inversa também foi documentada (PINHEIRO et al., 1988). Uma regra geral para trocadores de calor turbulentos é que a atividade de incrustação é reduzida para velocidades superiores a 1 m/s (BOTT; MELO, 1997). Além disso, a morfologia do biofilme é dependente da velocidade da água em movimento. (BOTT; MELO, 1997).

#### *2.1.2.1.3 Propriedades da superfície*

Em geral, uma superfície lisa tem menos enxofre do que uma áspera (BOTT; MELO, 1997). Isto é devido a área superficial inferior de uma superfície lisa, o que faz com que as forças entre as espécies incrustantes e o substrato serem mais fracas, mas a textura da base do substrato não tem impacto após a camada inicial do biofilme ter se formado (MELO et al., 1988).

#### 2.1.2.1.4 *Temperatura*

A temperatura ideal para o crescimento do biofilme, em geral, é cerca de 40°C, até esta temperatura a taxa de crescimento aumenta linearmente, e para temperaturas mais elevadas, ela diminui linearmente (EGAN, 1987). A temperatura ideal da bioincrustação é um número complexo, dependendo da temperatura ideal das espécies que constituem a comunidade incrustante. Em geral, a temperatura ideal para espécies microbianas na água é de 20 a 45°C (EGAN, 1987). A faixa de temperatura da água do mar está entre -2 a 30°C. Isso significa que a intensidade de incrustação difere entre graus de altitude, mas quase não varia em um gradiente longitudinal, devido à temperatura uniformemente distribuída na superfície (exceto correntes do oceano como o fluxo do Golfo) (ANDERSON, 2003).

#### 2.1.2.1.5 *pH*

Assim como a temperatura, o pH ideal de uma comunidade incrustante é determinado por seus constituintes. Para a água do mar, o pH é muito estável pH  $8 \pm 0,4$ . O controle do pH acima ou abaixo de uma acidez/alcalinidade crítica poderia inibir a incrustação efetivamente, mas a manipulação do pH de um revestimento em contato com a água do mar é quase impossível por causa do amortecimento da água e do efeito da diluição (OLSEN, 2009).

### 2.1.3 **Adesão de microalgas**

Os principais microrganismos da micro fauna incrustante são diatomáceas, fungos e protozoários, sendo as diatomáceas os organismos dominantes (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995; MESSANO, 2009).

A adesão de diatomáceas é um processo mais complicado que adesão de bactérias, devido ao fato de a maioria das diatomáceas não terem flagelos. Desta forma não podem se aproximar ativamente de uma determinada superfície, mas ficam passivamente adicionadas ao substrato (CAO et al., 2011). Um exemplo são as diatomáceas bentônicas que se aproximam da superfície através dos efeitos da gravidade (KIORBOE, 1993) ou das correntes de água (FINLAY et al., 2002; STONE; FRITZ, 2004; KRISHNAN et al., 2006). Durante o contato entre as diatomáceas e a superfície, as forças de van der Waals também podem operar, como observado em outras situações de adesão (AUTUMN et al., 2000).

#### **2.1.4 Adesão de macro organismos**

Os mais problemáticos efeitos da bioincrustação surgem devido a colonização de macro organismos, como esporos de macro algas, larvas de crustáceos, briozoários, moluscos, poliquetas, tunicatas e celenterados (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995). Os mecanismos de adesão são bastante diferentes em organismos específicos.

Os esporos de ulva são extremamente importantes na bioincrustação devido sua abundancia na agua do mar e adaptabilidade em diferentes ambientes (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995). Normalmente os esporos de ulva aderem as superfícies por secreção de glicoproteína e, em seguida, retraem os flagelos e formam uma parede celular (CALLOW et al., 2000; CALLOW et al., 1997; ROSENHAHN et al., 2009). Glicoproteínas recém liberadas de esporos de ulva possuem forte força de adesão e os esporos não podem ser removidos sob a velocidade da maioria das embarcações (FINLAY et al., 2002).

A adesão de proteínas das algas, mexilhões e poliquetas, tem várias características em comum, incluindo alto volume de lisina (aminoácido polar básico), glicina (aminoácido apolar) e serina (aminoácido polar), e extensas repetições de polipeptídios em cadeias laterais abundantes de dihidroxifenilalanina (DOPA) que irá deslocar as moléculas de água para facilitar uma forte adesão (KRISTENSEN et al., 2008; CALLOW et al., 2000). No entanto, é bem diferente da adesão de crustáceos (cracas) (KAMINO et al., 2000; KAMINO et al., 2001).

#### **2.1.5 Importantes espécies incrustantes**

Como citado anteriormente, as espécies macro incrustantes mais importantes e que são o grande alvo dos tratamentos antincrustação são: cracas, mexilhões, poliquetas, briozoários e algas marinhas.

##### *2.1.5.1 Cracas*

Fazem parte de uma infraclasse dentro da classe Maxillopoda de crustáceos marinhos. São provavelmente as espécies incrustantes mais importantes, e são mostrados na Figura 3. Mais de 1000 espécies de cracas são conhecidas hoje. Os organismos adultos geralmente são fixados a uma superfície; tem oito placas calcárias, formando uma concha semelhante a um vulcão (ENXYCLOPAEDIA BRITANICA, 2008a).

Figura 3- Imagem ilustrativa de cracas fixadas no fundo de um navio



Fonte: Marcel (2017).

As espécies mais comuns utilizadas em ensaios de adesão durante o desenvolvimento de substâncias antincrustantes é o *Balanus amphitrite*. O adulto tem um diâmetro de aproximadamente 1,5 cm e encontra-se em comunidades nos portos e embarcações marítimas, unidas a qualquer superfície (SURVEY, 2017).

#### 2.1.5.2 Mexilhões

Os mexilhões são outra espécie comum incrustante que vive em todos os tipos de águas. São encontrados no fundo do casco de navios e usados comumente em ensaios de antincrustação em laboratórios. A Figura 4 apresenta uma imagem de um mexilhão azul comum.

Figura 4- Imagem ilustrativa de um mexilhão azul



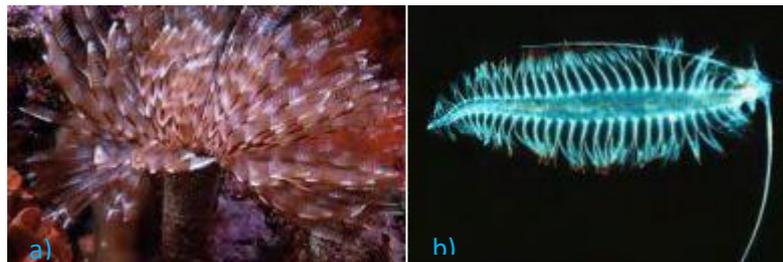
Fonte: Lorenc (2017).

Há uma grande concentração de mexilhões na zona entremarés (mediolitoral), e sua grande variedade os torna abundante em muitas regiões, como água doce, salgada, águas tranquilas, entre outras. O mexilhão azul da espécie *Mytilus edulis* é o mais utilizado em ensaios antincrustantes (ENXYCLOPAEDIA BRITANICA, 2008b).

#### 2.1.5.3 *Poliquetas*

As poliquetas são uma classe de vermes (anelídeo) que geralmente vivem no ambiente marinho. Muitas vezes são chamados de vermes de cerdas, pois possuem protuberâncias que suportam muitas cerdas, feitas de quitina. Existem cerca de 10000 espécies na família, variando em grande parte na fisiologia. Podem viver livremente ou estacionárias. Este último é de interesse das pesquisas antincrustante (OLSEN,2009). As grandes variações entre as diferentes espécies são ilustradas na Figura 5.

Figura 5- Poliquetas Eudictylia a) e Planktonic b)



Fonte: Olsen (2009, p.25)

#### 2.1.5.4 *Briozoários*

Briozoários são animais muito pequenos que vivem em colônia, compostos de carbonato de cálcio ou quitina, sendo que um destes microrganismos pode ser observado na Figura 6, Eles vivem em qualquer tipo de superfície dura, principalmente no meio marinho e de preferência, mas não exclusivamente, em águas tropicais. As colônias podem ter metros de tamanho, embora os indivíduos estejam geralmente dentro do alcance de um milímetro de diâmetro. O desenvolvimento de uma colônia de briozoários pode resultar em formas e figuras diferentes. (ENXYCLOPAEDIA BRITANICA, 2008c).

Figura 6- Colônia de briozoário



Fonte: Ishikawa e Lucas (2017).

#### 2.1.5.5 Algas marinhas

As algas marinhas são animais multicelulares macroscópicos. São divididos em algas vermelhas, verdes e castanhas. Sua estrutura se assemelha a plantas terrestres, com um corpo, uma folha e uma estrutura de haste, entre outros. A espécie *Ulva linza* é uma das mais comuns e muito usada em ensaios antincrustação (ENXYCLOPAEDIA BRITANICA, 2008d). A Figura 7 ilustra algas comuns aderidas em rochas molhadas.

Figura 7- Imagem ilustrativa de algas fixadas em rochas



Fonte: Sørensen (2017).

### 2.1.6 Métodos antincrustantes

Para prevenir eficazmente a bioincrustação, uma variedade de revestimentos foram investigados ao longo do tempo almejando a inibir quimicamente os organismos contaminantes. Durante o desenvolvimento da microtecnologia, a influência dos fatores físicos em microescala na bioincrustação tem sido pesquisados e novas tecnologias antincrustantes surgiram. (KJELLEBERG; SCHNEIDER; STEINBER, 1997). Em resumo, os métodos antincrustação geralmente podem ser divididos em três categorias: métodos químicos, físicos e biológicos (CAO et al., 2011).

#### 2.1.6.1 Métodos químicos tradicionais

O problema da bioincrustação é conhecido há mais de 2000 anos (CALLOW, 1990). Marinheiros da antiguidade estavam conscientes dos problemas resultantes da perfuração e da contaminação de outros organismos. Os antigos fenícios e cartaginenses teriam usado argamassa e possivelmente revestimento do cobre na parte inferior de seus navios, enquanto gregos e romanos usavam revestimento de chumbo (CALLOW; CALLOW, 2002). Sendo assim, muitos tipos de métodos antincrustantes foram investigados ao longo do tempo. Desde o final do século 20, compostos organoestânicos (compostos orgânicos de estanho) e seus derivados foram amplamente utilizados como revestimentos antincrustantes devido a sua ação contra uma grande variedade de espécies contaminantes. Estes compostos incluem óxido de tributilestanho (TBT) e fluoreto de tributilestanho, que são fungicidas poderosos e inibem completamente o crescimento da maioria das incrustações em concentrações muito baixas (OMAE, 2003).

O tributilestanho normalmente é utilizado isoladamente ou associado ao trefenilestanho em tintas de ação antincrustante aplicadas como revestimento a superfícies submetidas ao contato direto e prolongado com a água do mar. Sua finalidade é basicamente prevenir as incrustações no casco de embarcações e navios por organismos marinhos (HORIGUCHI et al., 1994). Tintas à base de TBT são empregadas por um grande número de embarcações, chegando a revestir os cascos de 90% de todos os navios construídos no mundo durante a década de 80 (LUDGATE et al., 1987).

Estudos dos efeitos dos produtos à base de TBT em organismos vivos foram realizados principalmente nos que vivem na água, onde o TBT age com mais frequência. Nos mamíferos, níveis elevados de deste composto podem afetar as glândulas endócrinas e grandes doses de TBT danificam o sistema nervoso central, reprodutor, estrutura óssea e o trato gastrointestinal

dos mamíferos. Os produtos químicos da tinta se espalham para a água do mar circundante e se acumulam em sedimentos em torno dos portos e ao longo de vias navegáveis. É então ingerido por invertebrados marinhos e entra na cadeia alimentar (ROACH et al., 2004). O tributilestanho desaparece gradativamente, liberando um composto orgânico de estanho. Sob condições aeróbicas, o TBT leva de um a três meses para se degradar, mas em lugares anaeróbicos (sem ar) pode levar mais de dois anos (CORNELL UNIVERSITY, 1993).

A indústria de navegação usa tintas antincrustantes a base de TBT há mais de 40 anos para evitar danos no casco e diminuição do arrasto. Os navios comerciais são o maior segmento do mercado; com mais de 84 mil embarcações marítimas que pesam pelo menos 100 toneladas brutas, com vida média de 30 anos e com o revestimento do casco de copolímero auto polido de TBT com duração de cinco anos, um navio precisa então ser revestido de cinco a seis vezes em média durante sua vida útil (LERNER, 2000)

#### 2.1.6.2 Métodos físicos

Os métodos físicos incluem eletrólise, radiação e outros meios para reduzir a bioincrustação. Eles também podem utilizar a modificação das propriedades físicas da superfície, como topografia ou potencial da carga, para minimizar a força de adesão (YEBRA et al., 2004).

Entre os mais comuns, têm-se a produção de ácido hipocloroso (HClO), bolhas de ozônio, peróxido de hidrogênio ou bromo através da eletrolise da água do mar (YEBRA et al., 2004; CHIANG et al., 2000; TAE; TODASHI, 2000).

Superfícies hidrofílicas possuem mais o efeito antincrustante. Por exemplo, adicionando nano partículas metálicas de TiO<sub>2</sub>, ocorrerá atividade fotocatalítica introduzida pela radiação ultravioleta, na qual fará com que a superfície fique mais hidrofílica para que o biofilme formado seja mais facilmente varrido (eliminado) (DINESHRAMA et al., 2009).

A topografia da superfície também afeta a adesão de organismos incrustantes. Verificou-se que em superfícies mais irregulares aumentam a adesão das bactérias *Pseudomonas* (SCARDINO; HARVEY; de NYS, 2006).

### 2.1.7 Consequências da bioincrustação

As consequências econômicas da bioincrustação em cascos de navios foram estimadas em 1989 por Milne (TOWNSIN, 2003). Ele estimou as economias em escala global, que foram divididas em quatro grupos, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1-Fontes e economias estimadas devido à aplicação de revestimentos antincrustantes

<b>Causas</b>	<b>Valores estimados (em milhões de dólares)</b>
Redução da resistência ao atrito em navios	720
Intervalos na doca seca	409
Baixos custos na doca seca	800
Economias indiretas	1080

Fonte: Olsen. (adaptado de Townsin, 2003) (2009, p.22).

Os números somados na Tabela 1 somam anualmente 3 bilhões de dólares americanos (TOWNSIN,2003). Como já mencionado, a incrustação torna a superfície do casco das embarcações irregular e rugosa, afetando em manobras e velocidades (DA GAMA et al., 2009). Segundo Yebra et al. (2004), pesquisas feitas no ano de 2000 indicam um aumento de 40% no consumo de combustível e de até 77% nos custos globais (YEBRA et al., 2004).

A bioincrustação não afeta somente o casco e propulsores das embarcações, como também estruturas fixas, como plataformas de petróleo, píeres, docas, provocando corrosão e deformando a estrutura. Em tubulações marítimas, a incrustação pode provocar entupimento e conseqüentemente desgaste e erosão. Além desses danos, em estruturas flutuantes a bioincrustação pode afetar na fluabilidade, pois aumenta o peso da instalação. Interfere também na durabilidade dos cabos marítimos, tornando-os quebradiços. A bioincrustação pode reduzir a vida útil de sensores em semanas. Em resumo, a incrustação pode sobrecarregar o peso de construções afetando a funcionalidade da estrutura (DA GAMA et al., 2009)

## 2.2 FILMES FINOS

Um filme fino é uma película delgada de um determinado material, geralmente produzida a base de um metal de transição, depositada sobre uma amostra, com a espessura de que varia desde poucos angstroms ( $10^{-10}$  m) até alguns micrometros (JACOBSEN, 2007). Filmes finos não só são interessantes por sua espessura, mas também porque a razão entre a área de sua superfície e seu volume é tão grande que as propriedades de superfície se tornam muito importantes, já que o material a ser revestido possuirá as mesmas propriedades do filme (TENTARDINI; 2004). Eles têm sido utilizados em vários tipos de sistemas de engenharia e foram adaptados a uma ampla variedade de funções. Alguns exemplos:

- Grandes avanços na tecnologia de filmes finos foram feitos para o avanço no desenvolvimento de miniaturas, eletrônicos altamente integrados em circuitos. A necessidade de materiais finos excepcionalmente de alta qualidade, características reprodutíveis e confiabilidade conduziram o crescimento da tecnologia dos filmes rapidamente através de muitas conquistas.
- Outro uso é em revestimentos de superfícies para proteger materiais estruturais em ambientes a altas temperaturas. A estabilidade em temperaturas elevadas e baixa condutividade térmica são usados para aumentar a sensibilidade do motor e ampliar significativamente a vida útil dos materiais estruturais que eles protegem.
- Outra utilidade é os revestimentos que aumentam a vida útil dos componentes sujeitos a fricção e desgaste devido ao contato, como motores de combustão interna, implantes de quadril e joelho, discos rígidos de armazenamento de dados.
- Além disso, os filmes finos são parte integrante de muitos sistemas micro-eleto-mecânicos projetado para servir como sensores ou atuadores (FREUND; SURESH, 2003).

### **2.2.1 Métodos de deposição de filmes finos**

Os métodos mais comuns de deposição de filmes finos em um substrato são Deposição Física de Vapor – PVD (Physical Vapor Deposition) e Deposição Química de Vapor – CVD (Chemical Vapor Deposition). Os processos de PVD são resumidos a deposição de um material na fase sólida, obtido por evaporação e logo em seguida a condensação sobre um substrato para a formação de um filme. Os processos CVD ocorrem através da deposição de um material que está inicialmente na fase vapor, sendo este material resultado de numerosas reações químicas (JACOBSEN; 2007).

Muitas variações destes métodos de deposição de vapor foram desenvolvidas para equilibrar as vantagens e desvantagens de várias estratégias baseadas nos requisitos de pureza do filme, qualidade estrutural, taxa de crescimento, restrições de temperatura entre outros fatores (FREUND; SURESH, 2003).

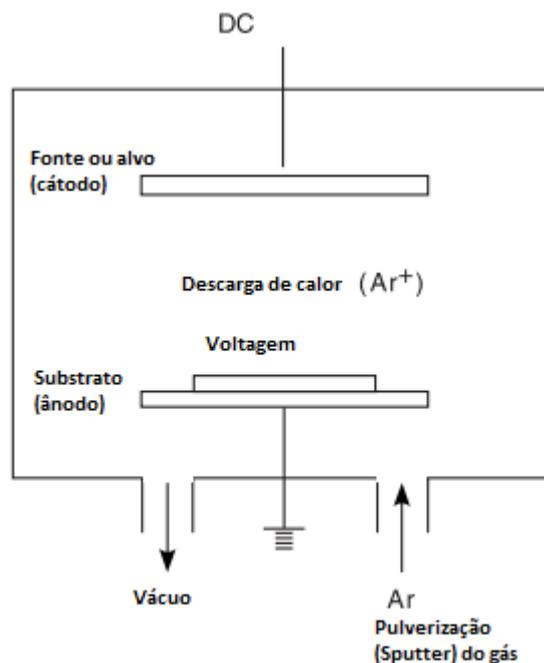
No presente trabalho, filmes finos de dióxido de titânio foram avaliados quanto a sua molhabilidade utilizando fluidos de diferentes características. Estes filmes foram obtidos pela

técnica de Triodo Magnetron Sputtering Reativo, derivado da técnica de sputtering, um dos processos PVD.

### 2.2.1.1 Sputtering

É um processo em escala atômica ou molecular, que ocorre quando, em uma superfície, átomos e moléculas são ejetados, fazendo com que a superfície seja atingida por uma partícula com alta energia cinética. Ocorre uma transferência através de um gás, geralmente pesado e inerte (Ar), e um alvo (material a ser depositado). O gás é acelerado em direção ao alvo através de um campo elétrico. Ao colidir com a superfície, os íons de gás podem gerar ejeção dos átomos do alvo, em escala atômica ou molecular, devido a energia relacionada à colisão das partículas com a superfície do material (MAISSEL, 1970; HÜBLER, 1994). A Figura 8 apresenta esquematicamente os elementos básicos de um sistema de pulverização (Sputtering) catódica.

Figura 8- Esquema evidenciando as características básicas de um sistema de deposição Sputter DC (diodo Sputtering).



Fonte: Freund e Suresh (2003, p. 9)

Conforme a Figura 8, os gases de pulverização catódica, geralmente argônio (Ar), são acelerados em direção ao alvo em alta velocidade por um campo elétrico imposto. Para garantir a eficiência desse processo é indispensável que as partículas incidentes no alvo tenham dimensões atômicas, visto que uma partícula como o elétron não garantiria que o momento de

transferência aos átomos do material alvo fosse eficiente, logo afetando o rendimento do filme fino no substrato. Por outro lado, se a partícula incidente for muito grande, poderá não ocorrer interação entre os átomos da superfície bombardeada (FEIL, 2006).

Para que ocorra a deposição dos átomos do material removido do alvo é necessário que o substrato fique na direção dos átomos ejetados, fazendo com que os átomos que colidam com a superfície fixem-se ao substrato. Este processo garante a deposição de átomo por átomo de material ejetado, o que gera um filme de espessura atômica (FEIL, 2006).

#### 2.2.2.2 *Magnetron Sputtering*

É um dos métodos de *Sputtering* mais utilizado na atualidade, pois aumenta a densidade do plasma, evitando que os elétrons causem a neutralização dos íons incidentes, produzindo íons através do impacto dos elétrons com átomos neutros próximo ao alvo, além de permitir a utilização de menores valores de corrente e pressão. A principal limitação do processo é a recombinação dos íons com os elétrons (TENTARDINI, 2004).

No século XX foram realizados estudos para a obtenção de um sistema de deposição no qual se pudesse controlar a taxa de remoção dos átomos do alvo. Com isso foram introduzidos ímãs atrás do alvo, promovendo um campo magnético que alterava a razão com que os átomos eram depositados no substrato, elevando a densidade do plasma. Com a presença de um campo magnético foi possível evitar que os elétrons causassem a neutralização dos íons incidentes no alvo, facilitando a geração de íons através do impacto dos elétrons com átomos neutros que se localizam perto do alvo (FEIL, 2006).

Desta maneira, o fluxo dos íons pode ser aumentado várias dezenas de miliampéres por centímetro quadrado, com um aumento correspondente na taxa de deposição, com uma ordem de grandeza maior que as taxas de *Sputtering* obtidas pelos métodos tradicionais (TENTARDINI, 2004). Um exemplo pode ser visualizado através da Figura 9, mostrando um diagrama esquemático do sistema.

Figura 9- Diagrama esquemático de um sistema do tipo Magnetron Sputtering pulsado



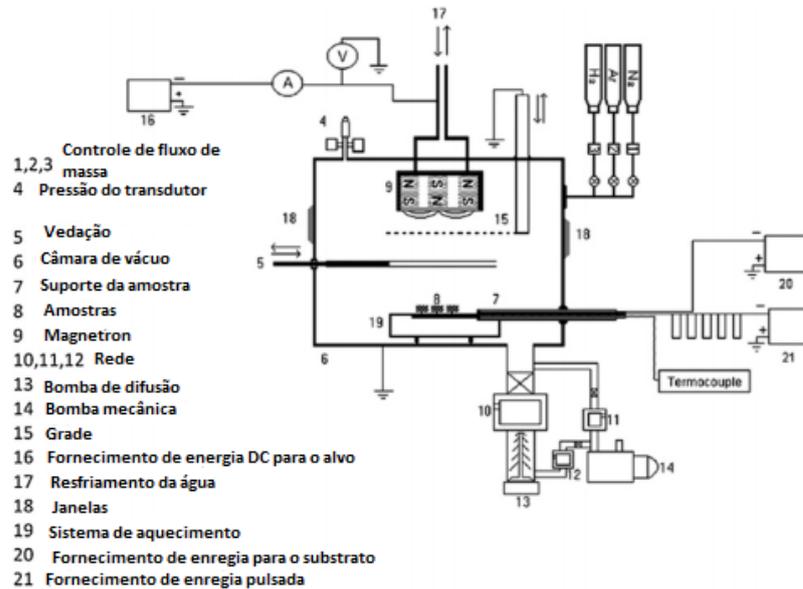
Fonte: Premphet et al. (2016, p.6374)

O controle adequado dos parâmetros de deposição influencia diretamente nas propriedades dos filmes, proporcionando a deposição de filmes homogêneos, com boa adesão, controle de espessura, reproduzíveis e livre de contaminantes. O campo magnético gerado pela presença de ímãs faz com que o plasma se sustente com pressões mais baixas, aumentando o livre caminho médio dos íons. Com isso, as partículas presentes no processo incidem com maior energia sobre o alvo, aumentando a taxa do átomo ejetado do alvo para o substrato (FEIL, 2006).

### 2.2.2.3 Triodo Magnetron Sputtering

O processo do Triodo Magnetron Sputtering (TMS), esquematicamente apresentado na Figura 10, é derivado da técnica de Sputtering Convencional, oferecendo um aprimoramento na taxa de ionização, introduzido por meio de uma grade polarizada alocada em frente ao alvo (FONTANA; MUZART, 1998). Segundo os estudos de Fontana et al. (1998) produzindo TiN com esta técnica, verifica-se uma maior homogeneidade no filme, que resulta de uma maior coleta de elétrons pela grade, resultando em uma maior taxa de ionização do que a de um sistemas do tipo diodo. Além disso, pode ser aplicada uma menor pressão de processamento do que no diodo Magnetron Sputtering, mantendo uma taxa de deposição com boa estabilidade de descarga, obtendo-se diferentes morfologias no filme (FONTANA; MUZART, 1998).

Figura 10-Representação sistemática do reator: Triodo Magnetron Sputtering



Fonte: Devia et al. (2011, p. 6182)

#### 2.2.2.4 Sputtering Reativo

Nesse método, os filmes finos são depositados por Sputtering utilizando-se alvos metálicos na presença de um gás reativo, como o nitrogênio, misturado-o com um gás inerte, como o argônio. O gás reativo se incorpora ao filme em quantidades que dependem da razão entre as pressões parciais dos gases inerte e reativo e os parâmetros de deposição. As vantagens dessa técnica são a facilidade de se produzir compostos utilizando-se alvos metálicos, possibilidade de deposição de compostos isolantes e com estequiometria e fases diferenciadas por meio do controle do fluxo do gás reativo (TENTARDINI, 2004). Os materiais formados a partir desse processo frequentemente são óxidos, nitretos, carbetos, sulfatos, oxicarbeto e oxinitretos (FEIL, 2006). No presente trabalho, filmes finos de dióxido de titânio são obtidos por meio da incorporação do gás oxigênio concomitante ao gás argônio em um sistema do tipo tríodo magnetron sputtering reativo. A literatura cita o emprego desta técnica para a obtenção de filmes finos de  $TiO_2$  sobre diferentes substratos

### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é um elemento quimicamente inerte e o nono elemento mais comum na crosta terrestre. De acordo com a USGS (United States Geological Survey), o titânio é tão forte como o aço, mas 45% mais leve e tem o dobro de força que o alumínio, sendo apenas 60% mais pesado. A história do titânio começou com sua descoberta em 1791 por William Gregor. O

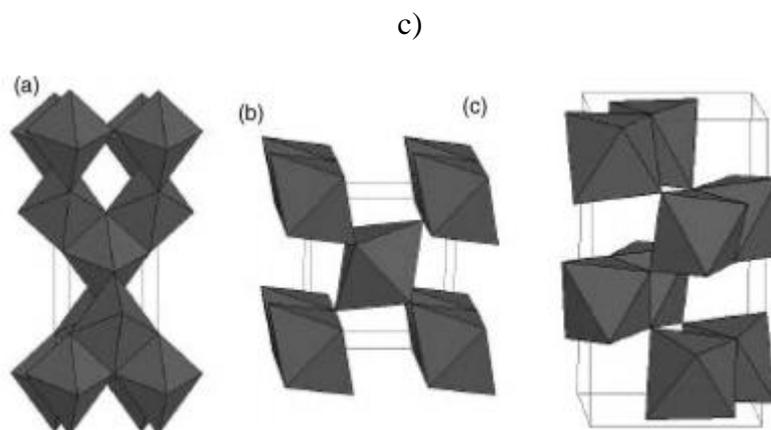
metal de titânio puro foi primeiro isolado pelo químico Mateus Hunter em 1910 e em 1938, William Kroll desenvolveu um método para produzir titânio metálico em quantidades comerciais (BEDINGER; WOODRUFF, 2013).

O titânio reage com o oxigênio formando o  $\text{TiO}_2$ , que é o estado mais utilizado na indústria por apresentar propriedades mecânicas superiores, além de ser inerte a corrosão (FEIL, 2006). A composição química do  $\text{TiO}_2$  consiste em vários tipos de rochas e areias minerais que incluem outros elementos tais como ferro, cromo, vanádio, alumínio, nióbio, tântalo, háfnio e zircônio. As porcentagens de outros elementos na composição química são diferentes, e essa diferença produz vários tipos de  $\text{TiO}_2$ , como rutilo, anatase e broquita (KUEMPEL; RUDER, 2017). Entre esses tipos, os mais comercializados e fabricados como partículas finas são: rutilo (80% e 92% de  $\text{TiO}_2$ ) e anatase (>94%) (LIDE, 2004).

### 2.3.1 Estrutura cristalina e propriedades

Como já mencionado, o dióxido de titânio existe como três polimorfos diferentes; anatase, rutilo e broquita, como pode ser observado esquematicamente na Figura 11. A fonte primária e a forma mais estável do  $\text{TiO}_2$  é a rutilo. Todos os três polimorfos podem ser facilmente sintetizados em laboratório, e a anatase metaestável e broquita se transformam em no rutilo termicamente estável após temperaturas de calcinação superiores a  $600^\circ\text{C}$  (HU et al., 2003). Em todas as três formas, átomos de titânio ( $\text{Ti}_4^+$ ) são coordenados com seis átomos de oxigênios ( $\text{O}_2^-$ ), formando o octaedro  $\text{TiO}_6$  (NICHOLLS, 1974).

Figura 11- Ilustração esquemática das estruturas cristalinas da anatase a), rutilo b), e broquita



Fonte: Carp et al. (2004, p.43)

A estrutura do  $\text{TiO}_2$  anatase é tetragonal, compartilhando vértices octaedros no plano (0 0 1). Em rutilo, os octaedros compartilham os vértices no plano (0 0 1) para dar uma estrutura

tetragonal, e em broquita, ambas arestas e vértices são compartilhados para dar uma estrutura ortorrômbica (HU et al., 2003; CARP; HUISMAN, 2004; GONG; SELONI, 2007).

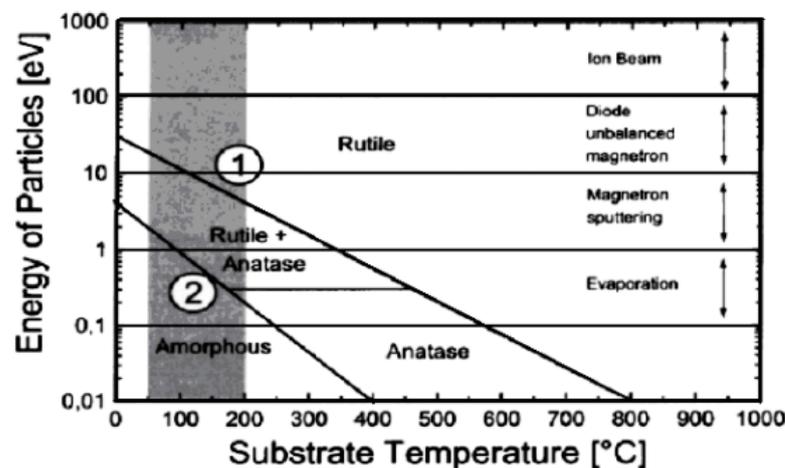
Rutile é a fase mais estável em materiais massivos (ZYWITZKI et al., 2008; YANQING et al., 2000).

### 2.3.2 Filmes finos de TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> vem sendo estudado para revestimentos de superfícies devido ao seu desempenho como autolimpante e autoesterelizante, sendo aplicado em forma de filmes finos em óculos e janelas, devido as suas características semicondutoras e fotocatalíticas (FUJISHIMA, 2000).

Estudos mostraram que ocorre uma dependência da temperatura e energia das partículas para a formação de filmes finos de TiO<sub>2</sub> (LÖBL; HUPPERTZ; MERGEL, 1994). A Figura 12 mostra essa dependência.

Figura 12- Gráfico esquemático evidenciando a dependência entre energia e temperatura na formação das fases do TiO<sub>2</sub>



Fonte: Huppertz et al. (1994, p.76)

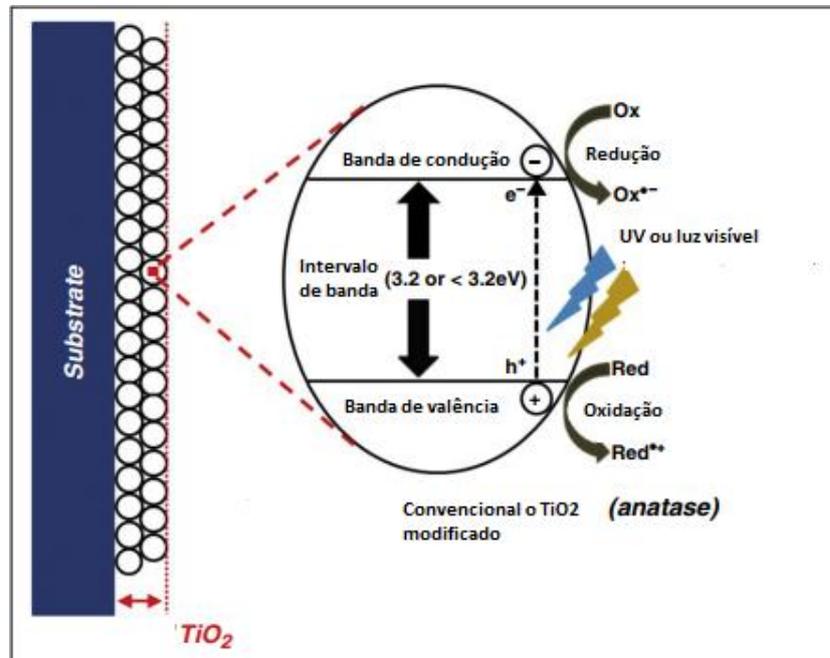
A técnica de deposição influencia de modo significativo a formação da estrutura cristalina do filme formado (FEIL, 2006). A Figura 12, retirada do artigo de Huppertz et al. (1994) ilustra a formação de TiO<sub>2</sub> quando utilizado diferentes energias de incidência e temperaturas do substrato. Em temperaturas variando de 50° C a 200° C com energias  $E \geq 5$  eV pela técnica Magnetron Sputtering, possibilita a formação de TiO<sub>2</sub> contendo anatase e rutile. A obtenção da fase amorfa ocorrerá quando a temperatura envolvida não for superior a 100° C e energias com ordem de 1 eV (FEIL, 2006).

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  são úteis para aplicações como catalise, sensores de gás, dielétricos de alta eficiência, filmes ópticos e “janelas inteligentes”, bloqueando seletivamente luz solar visível, bem como luz invisível produtora de calor (GARBER; WEINBERGER, 1995; MANNO et al., 1997; GRANQVIST, 1991; CLAUS et al., 1997; TAYLOR et al., 1999).

### 2.3.3 Fotocatálise de filmes finos de $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  é semicondutor fotocatalisador mais utilizado e uma das nanopartículas mais estudadas para aplicações ambientais. Após ser incidido por radiação UV, o  $\text{TiO}_2$  apresenta características fotocatalíticas aplicáveis, por exemplo, para técnicas de purificação da água. Gerando fotocataliticamente espécies reativas de oxigênio (ROS), tais como os radicais hidroxila ( $\text{OH}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ânion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) podem decompor poluentes orgânicos e inorgânicos e inativar microrganismos, bactérias, fungos e vírus (VERDIER et al., 2014). A Figura 13 apresenta de forma esquemática o processo de fotoexcitação do  $\text{TiO}_2$ .

Figura 13- Mecanismo de fotoexcitação do fotocatalisador do dióxido de titânio



Fonte: Han et al. (2016, p. 47)

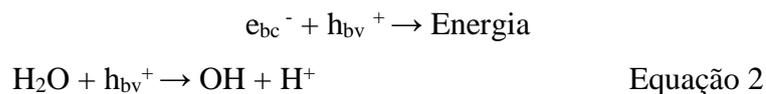
Idealmente, um semicondutor fotocatalisador deve ser química e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável, fácil de produzir, eficientemente ativado por luz solar, capaz de catalisar reações, ter baixo custo e não apresentar riscos ao meio ambiente e aos seres humanos. O dióxido de titânio aproxima-se de um catalisador ideal, exibindo quase todas as

propriedades citadas anteriormente. Tanto as estruturas cristalinas, anatase e rutilo, são comumente usadas como fotocatalisador, sendo a fase anatase aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica para a maioria das reações (LINSEBIGLER et al.,1994; TANAKA et al.,1991).

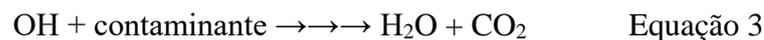
O mecanismo da fotocatalise tem início quando um fóton incide com energia suficiente sobre a rede de TiO<sub>2</sub> e forma um par de elétron. A Equação 1 demonstra a situação (FUJISHIMA, 2000; WANG, 2000).



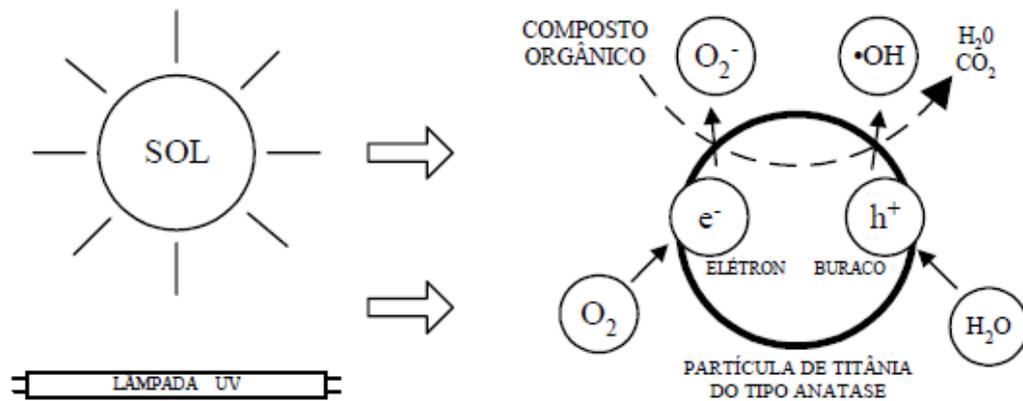
Nesta equação,  $h\nu$  representa a energia do fóton, onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a velocidade da luz no meio,  $e_{bc}^-$  é elétron da banda de condução e  $h_{bv}^+$  o buraco (ou vacância) positivo na banda de valência. Os radicais OH são oxidantes extremamente poderosos e podem ser produzidos através da Equação 2.



Os radicais hidroxila podem posteriormente oxidar espécies orgânicas com mineralização produzindo sais minerais, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (equação 3) (HOFFMAN et al., 1994).



Os elétrons na banda de condução podem ser rapidamente confinados por moléculas de oxigênio adsorvidos na partícula de titânio, que são reduzidos para formar o radical ânion superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Equação 4), que podem continuar a reagir com H<sup>+</sup> para gerar o radical hidroperoxila OOH (Equação 5) e a redução eletroquímica adicional que produz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 6).Essas espécies reativas de oxigênio também podem contribuir para caminhos oxidativos, como a degradação de um poluente (equações 7 e 8) (HOFFMAN et al., 1994). A Figura 14 apresenta uma partícula de anatase irradiada.

Figura 14- Mecanismo de fotocatalise de TiO<sub>2</sub>

Fonte: Pascoali (2007, p.30)

Na superfície da partícula, são criados o superóxido (oxigênio nascente) e o radical hidroxila através do elétron da banda de condução e do buraco positivo da banda de valência. O superóxido, o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio são altamente reativos e podem ocasionar a quebra de ligações de cadeias carbônicas (PASCOALI, 2007). Os radicais, por sua vez, podem prejudicar os micróbios e fornecer propriedades antimicrobianas que possam ser utilizados em diversos tratamentos, como médico, alimentar, águas industriais e incrustação (RAI; BAI, 2011).

### 2.3.3.1 Parâmetros da fotocatalise

Existem muitos aspectos que podem influenciar a reação fotocatalítica, como temperatura, pH da solução, oxigênio dissolvido, intensidade luminosa, comprimento de onda da radiação incidente, área do catalisador e forma de utilização deste. O sistema de fotocatalise deve ser operado em baixas temperaturas devido a adsorção. A faixa de temperatura adequada está entre 20° C e 80° C, pois em temperaturas mais elevadas a taxa de adsorção dos reagentes é prejudicada e reduz a taxa de reação (GOGATE; PANDIT, 2004).

O oxigênio dissolvido é um parâmetro que atua como receptor de elétrons e permite a formação de radicais superóxidos O<sub>2</sub><sup>-</sup> (CHONG et al., 2010). O pH da solução é outro parâmetro importante que afeta a eficiência fotocatalítica sendo que em soluções com pH básico pode ocorrer maior formação de radicais hidroxila, devido à grande concentração dos íons hidroxila (ALI-SHAMALI, 2013).

### 2.3.3.2 Eficiência da fotocatalise

A fotocatalise é um fenômeno muito superficial, sendo que no caso de filmes finos, com espessuras muito pequenas, não se verifica influência deste parâmetro na eficiência da fotocatalise (PASCOALI, 2007). A fotocatalise melhora com a espessura até um determinado momento, a partir da qual se mantém quase constante (HABIB, 2007).

A maior rugosidade e porosidade dos filmes aumentam sua superfície específica, facilitando o contato de substâncias adsorvidas com a estrutura cristalina existente, aumentando a eficiência da fotocatalise. A quebra de compostos orgânicos por filme de titânio fotoirradiados são influenciados tanto pela rugosidade quanto pela estrutura cristalina (PASCOALI, 2007).

A eficiência da atividade fotocatalítica diminui quando os cristalitos são muito grandes, fazendo com que o par elétron-buraco ( $e_{cb} + h_{bv}^+$ ) seja recombinado antes de chegar a superfície destes. Sendo assim, a atividade fotocatalítica de filmes amorfos é menor quando comparado a filmes com maior teor de cristalitos. No caso de filmes finos de  $TiO_2$ , a estrutura cristalina mais propensa a formar o par de elétrons é a anatase. Ela apresenta eficiência de par gerado por fóton incidente maior que da fase rutilo (SILVA, 2000).

### 2.3.4 Hidrofilicidade de $TiO_2$

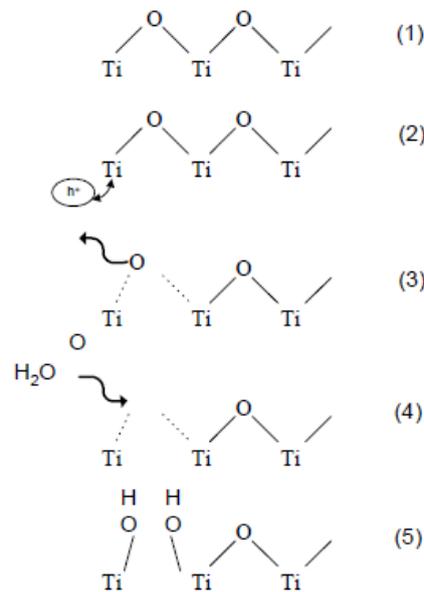
A habilidade hidrofílica do  $TiO_2$  pode ser induzida pela irradiação com luz ultravioleta na superfície. O buraco gerado na banda de valência, ao chegar a superfície reage com a água adsorvida formando o radical hidroxila (OH) (XAVIER, 2005). No entanto, a existência de oxigênio é uma condição necessária para aumentar a eficiência do fenômeno da hidrofilicidade (PASCOALI, 2007).

A hidrofilicidade é influenciada pela estrutura da superfície do cristal. A anatase possui planos cristalinos com maior quantidade de ligações com o oxigênio do que o rutilo. Num estudo, o rutilo foi o que apresentou menor hidrofilicidade (WATANABE, 1999).

#### 2.3.4.1 Superhidrofilicidade

Quando o ângulo de contato da gota que toca na superfície chegar a quase  $0^\circ$  ocorre o fenômeno da superhidrofilicidade. A Figura 15 mostra um esquema simplificado deste fenômeno.

Figura 15- Esquema simplificado da superhidrofilicidade



Fonte: Pascoali (2007, p. 44)

Em (1), a superfície com átomos de titânio estão ligados a átomos de oxigênio. O buraco da banda de valência  $h\nu^+$  gerado no interior do cristal alcança a superfície e reage com o átomo de titânio ligado ao átomo de oxigênio (2). Essa interação do buraco com o átomo de titânio libera oxigênio para atmosfera (3). Em (4) ocorre a mudança de estado do titânio e com isso a adsorção e quebra das moléculas de água. O espaço deixado pelo oxigênio inicial fica ocupado por dois radicais hidroxila (OH), que permanecem em equilíbrio na superfície dos cristais. A energia livre de superfície aumenta, pois a água apresenta alta afinidade com estes radicais e acaba aderindo aos mesmos formando uma película contínua (5), dando origem ao fenômeno da superhidrofilicidade, com baixíssimos ângulos de contato (PASCOALI, 2007).

### 2.3.5 Propriedades antincrustantes do dióxido de titânio

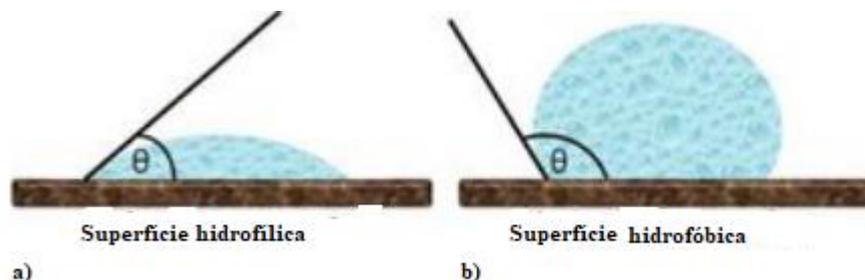
As propriedades antincrustantes do dióxido de titânio são baseadas em caráter fortemente hidrofílico e capacidade de catalisar a degradação de substâncias orgânicas. Ambos são induzidos por iluminação UV. A radiação UV presente na luz solar mais intensa do dia é suficiente para manter forte a hidrofilicidade e degradação fotocatalítica (FUJISHIMA; HONDA, 1972; OLLIS, 1985; FUJISHIMA et al., 1999; LINSEBIGLER et al., 1995; DUNLAY; FOX, 1993; HOFFMANN et al., 1997; LE HUNTE; MILLS, 1997; BLAKE, 2001; AGUSTINA et al., 2005).

O dióxido de titânio atua no processo de antincrustação através da diminuição do ângulo de contato devido a formação de uma película contínua de água, capaz de remover todos os depósitos acumulados na superfície. Isso se deve ao fenômeno da fotocatalise já mencionado no trabalho, na qual o  $\text{TiO}_2$  na presença de luz ultravioleta atua como catalisador de reações químicas, que formará uma camada de grupos hidroxila (OH) adsorvidos irão aumentar a energia livre de superfície, tornando-a hidrofílica (PASCOALI, 2007).

## 2.4 MOLHABILIDADE

Segundo Anderson, a molhabilidade é a “tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis”. A molhabilidade de uma superfície pode ser determinada medindo o ângulo de contato ( $\theta$ ) do líquido que cai sobre a superfície sólida, que é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente da queda do líquido, como mostrado na Figura 16, e é uma medida de ângulo entre as interfaces sólido- líquido e vapor líquido (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Figura 16- Representação esquemática da queda de uma gota em equilíbrio sobre uma superfície hidrofílica e hidrofóbica



Fonte: Banerjee, Dionysiou e Pillai (2015, p.4)

Na condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases sólidas, líquidas e de vapor, é dado a relação entre as energias por unidade de área pela relação de Young (Equação 9).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  representam a energia interfacial por unidade de área do sólido-vapor, sólido- líquido e líquido- vapor e  $\theta$  é o ângulo de contato. A Tabela 2 mostra a molhabilidade conforme a variação do ângulo de contato.

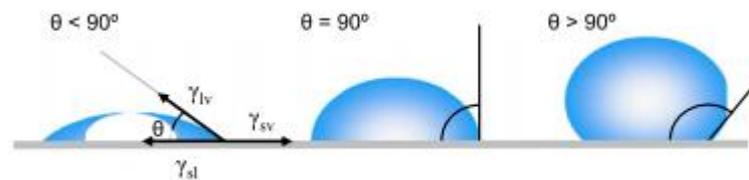
Tabela 2 - Relação dos valores de ângulo de contato e comportamento da molhabilidade

Ângulo de contato	Molhabilidade
$\theta > 90^\circ$	Hidrofóbico
$\theta > 150^\circ$	Superhidrofóbico
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Hidrofílico
$\theta < 10^\circ$	Superhidrofílico

Fonte: Banerjee, Dionysiou e Pillai (2015, p.7)

Para superfícies parcialmente ou totalmente molháveis, o ângulo de contato geralmente é baixo ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ). Para superfícies superhidrofilas, a abordagem do ângulo de contato tende a ir para um valor baixo  $\theta < 10^\circ$ , e a queda do líquido tende a se espalhar uniformemente na superfície (CEBECI et al., 2006; MARTINES et al., 2005). A Figura 17 apresenta de forma esquemática a situação acima descrita.

Figura 17- Ângulos de contato formados por gotas em uma superfície sólida homogênea



Fonte: Yuan e Lee (2013, p.4)

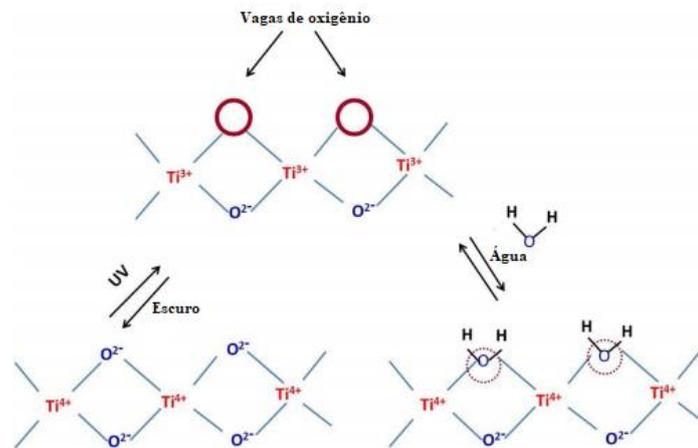
Pequenos ângulos de contato,  $\theta \ll 90^\circ$  correspondem a alta molhabilidade, enquanto grandes ângulos de contato  $\theta \gg 90^\circ$  correspondem a baixa molhabilidade (LEE; YUAN, 2013).

#### 2.4.1 Molhabilidade em filmes finos de TiO<sub>2</sub>

A superfície revestida com TiO<sub>2</sub> na presença de luz se torna hidrofílica, apresentando afinidade com água. A água se espalha igualmente por toda a superfície formando uma película contínua de água, ao invés de formar gotículas (MILLS, 2003). O mecanismo inicial e amplamente aceito para a hidroflicidade fotoinduzida de TiO<sub>2</sub> foi proposto por Wang et al., que se baseia na formação de lacunas na superfície após a iluminação da luz UV (WANG et al., 1997). Estudos microscópicos de força de fricção sugeririam que a irradiação UV resultou em uma mudança estrutural na superfície do TiO<sub>2</sub> influenciando assim a força interfacial ao longo do limite sólido-líquido e consequentemente mudando o ângulo de contato (WANG et al., 1998). A superfície do TiO<sub>2</sub> consiste em cinco coordenadas de átomos de titânio com a sexta posição ocupada por H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup>. Acredita-se que a irradiação UV cria lugares vagos de

oxigênio em dois pontos coordenados na superfície, convertendo o íon  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  (WANG et al., 1998). Esses defeitos, por sua vez, aumentam a afinidade por íons hidroxilas formados por dissociação de moléculas de água e assim formando domínios hidrofílicos, conforme a Figura 18.

Figura 18-Representação esquemática da hidrofelicidade fotoinduzida



Fonte: Banerjee, Dionysiou e Pillai (2015, p.13)

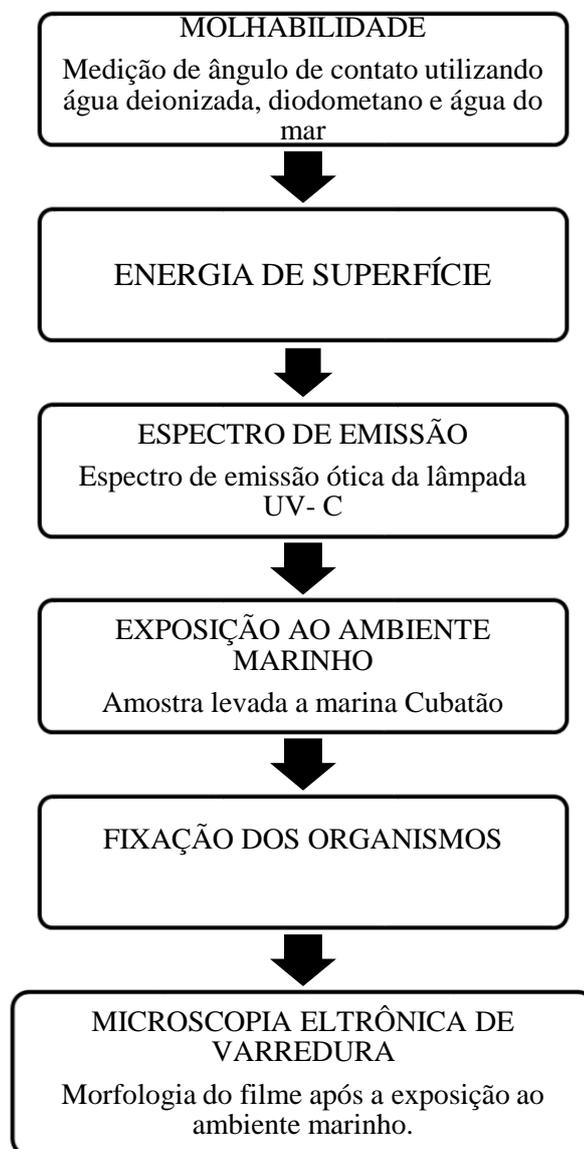
Pela figura, os elétrons reduzem o estado de  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  e, portanto, os átomos de oxigênio serão ejetados, formando as vagas disponíveis de oxigênio, que aumentarão a afinidade das moléculas de água, tornando a superfície hidrofílica (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentado os métodos experimentais e analíticos utilizados para avaliar a molhabilidade do filme fino de dióxido de titânio 39% quanto ao seu desempenho antincrustante.

Na Figura 19 tem-se um fluxograma com todas as etapas feitas para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 19- Fluxograma das etapas da metodologia



Fonte: Autor (2017)

### 3.1 MOLHABILIDADE

Para a medição de ângulo de contato, foram utilizadas duas amostras. Uma contendo um filme de  $\text{TiO}_2$  com teor de 39% de oxigênio num substrato de vidro e a outra lâmina de vidro sem filme. A medição ocorreu através do aparelho goniômetro, que será descrito mais detalhadamente no trabalho. A partir dos valores de ângulo de contato é possível avaliar a molhabilidade.

#### 3.1.1 Deposição

O filme fino de dióxido de titânio já havia sido depositado. O processo de deposição ocorreu no Laboratório de Plasma (LABPLASMA) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville. A amostra havia sido feita durante o mestrado de Ramos (2016).

Neste processo utilizou-se a técnica *Triodo Magnetron Sputtering*, com um alvo de titânio de alta pureza (99,9%) e uma distância entre o alvo e a tela de aço inox, igual a 20 milímetros (RAMOS, 2016).

A amostra foi nomeada em função do percentual de  $\text{O}_2$ , entre pressão parcial  $\text{O}_2$   $p[\text{O}_2]$  e pressão total  $p_t$  em Pascal (Pa), neste caso  $p[\text{O}_2] / p_t \approx 39$ .

#### 3.1.2 Amostras

As amostras de vidro com e sem revestimento com 76,2mm de comprimento, 25,4mm de largura e 1mm de espessura foram pesadas antes de serem colocadas em água do mar. Estas medidas podem ser observadas na Figura 20. O filme possui espessura de 522,1nm obtida por meio da técnica de perfilometria no Laboratório de Filmes Finos do Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da UDESC. Este equipamento funciona pela movimentação do porta-amostras, em que uma ponta sofre movimentos verticais, ao passar pela superfície da amostra, conforme a rugosidade da mesma (BONA, 2017).

Figura 20- Amostras analisadas. Com filme (esquerda), sem filme (direita)

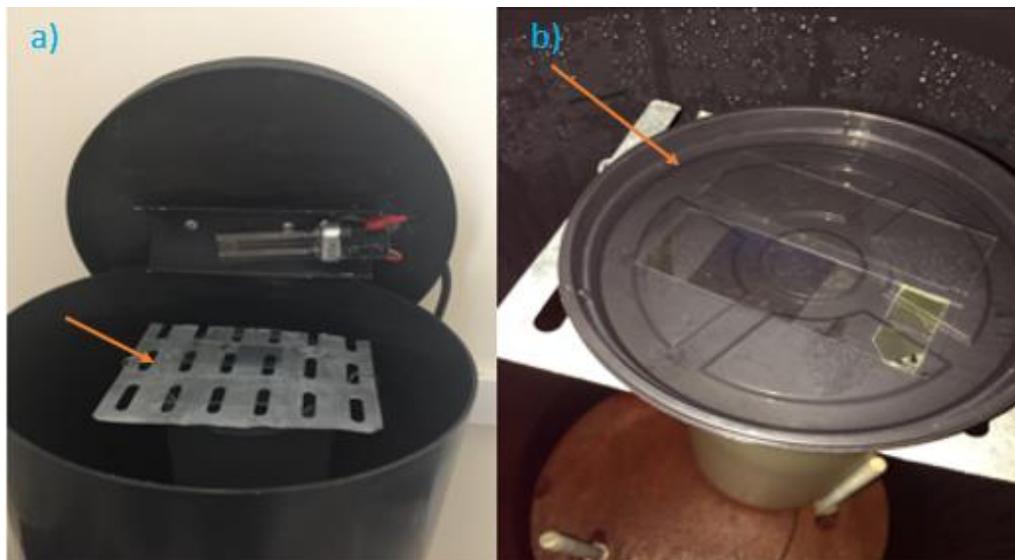


Fonte: Autor (2017).

### 3.1.3 Ensaio de molhabilidade

A molhabilidade foi avaliada por meio do ângulo de contato. Foi realizada uma medida antes da exposição UV para comparação e depois com a exposição UV. Primeiramente foi feita a medição com as amostras confinadas numa câmara com a lâmpada UV- C sem água, e depois foi feita com as amostras submersas na água em um recipiente circular de 11,5 cm de diâmetro. As amostras ficavam a 3 cm de distância da lâmpada, tanto submersa quanto não submersa. No caso quando estavam submersas, a água tinha o nível de 1 cm. A Figura 21 ilustra o procedimento.

Figura 21 – Amostras na câmara de UV sem água (esquerda), submersas (direita)



Fonte: Autor (2017).

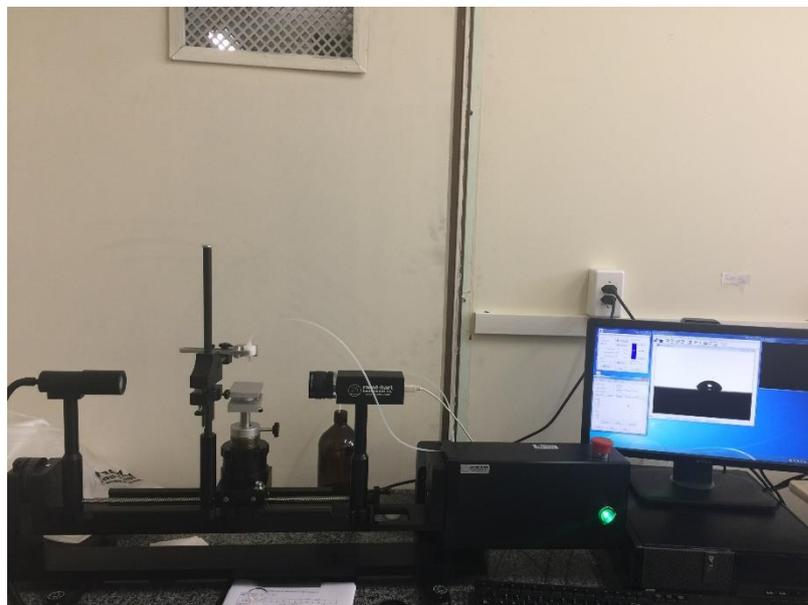
A câmara de UV foi desenvolvida no mestrado de Ramos (2016) e consiste num recipiente plástico de formato cilíndrico no qual as amostras são expostas a iluminação UV-C, como é possível observar na Figura 21. A água utilizada para submergir as amostras foi retirada da torneira.

Os tempos de exposição foram pré-estabelecidos e na sequência a irradiação foi feita as medidas de ângulo de contato utilizando o goniômetro. As amostras eram deixadas 1 hora sendo irradiadas, tanto para submerso quanto não submerso, e depois foi feito a medição. O processo se estendeu até completar 24 horas de irradiação.

### 3.1.3.1 Goniômetro

O equipamento utilizado foi o Ramé-Hart Modelo 590 Automed Goniometer/Tensiometer, localizado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies da UDESC Campus Joinville. O aparelho gera uma imagem por meio de uma câmara instalada, medindo o ângulo de contato entre uma gota e a superfície da amostra. A energia de superfície do filme e a hidrofiliicidade são informações obtidas através de medidas de ângulo de contato. A Figura 22 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 22- Goniômetro utilizado para as medições de ângulo de contato



Fonte: Autor (2017).

As medidas de ângulo de contato foram feitas com gotas com volume  $1,0 \mu\text{l}$ . Foram feitas medidas com água deionizada, diiodometano e água do mar. Nas duas amostras foram feitas medidas em, pelo menos, três pontos diferentes, sendo que o equipamento realiza dez

medidas em cada ponto com intervalo de 1,0 s entre as medidas. Os resultados apresentados são a média e o desvio padrão do conjunto de medidas realizadas nas amostras.

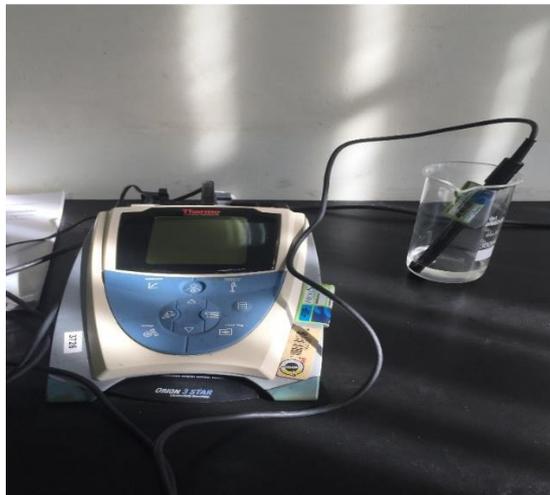
### 3.1.3.2 Água do mar utilizada no experimento

A água do mar utilizada como um dos elementos para a medição dos ângulos de contato foi retirada da praia de Portobello, em Santa Catarina, sendo utilizada durante todo o experimento de molhabilidade, tanto com as amostras submersas quanto as amostras secas. Esta água foi caracterizada no Laboratório de Materiais da Sociedade Educacional de Santa Catarina (UNISOSIESC) quanto a sua salinidade, pH e densidade.

#### 3.1.3.2.1 Salinidade

O valor de salinidade da água do mar foi obtido por meio da utilização de um medidor de condutividade de bancada (condutivímetro), Thermo Scientific, linha Orion 1112000 3- Star, 115/220 VAC, ilustrado na Figura 23.

Figura 23- Condutivímetro utilizado



Fonte: Autor (2017).

A unidade da condutividade obtida é em mS/cm (mili-Siemens por centímetro). Basicamente, neste tipo de equipamento, uma corrente elétrica é levada a passar pelo material sendo avaliada a resistência à passagem ao fluxo de corrente. Quanto mais sais encontrados na água, maior a taxa de condutividade. A condutividade de uma solução eletrolítica é a expressão numérica quantitativa da sua capacidade de transportar a corrente elétrica. Ela é definida como sendo o inverso da resistência elétrica de 1 cm<sup>3</sup> do líquido a uma temperatura de 25°C (GEHAKA, 2013).

A água do mar é uma mistura de 96,5% de moléculas de água pura e cerca de 3,5% de outros materiais, tais como sais, gases dissolvidos, substâncias orgânicas e partículas não solúveis. A presença adicional dos sais influencia a maioria das propriedades físicas da água do mar (densidade, compressibilidade, ponto de congelamento, temperatura). Algumas propriedades como viscosidade e absorção de luz não são significativamente afetadas pela salinidade (PYSOCEAN, 2013).

O valor de salinidade encontrado foi de 2,546 g/l de solução.

### 3.1.3.2.2 pH

O pH é o símbolo para grandeza físico-química ‘Potencial Hidrogeniônico’. Essa grandeza indica acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa (GEHAKA,2013).

Neste experimento, o equipamento utilizado para medir o pH foi o PHmetro de bancada, ilustrado na Figura 24, que tem o princípio de funcionamento similar ao do condutivímetro.

Figura 24- PHmetro utilizado na medição



Fonte: Autor (2017).

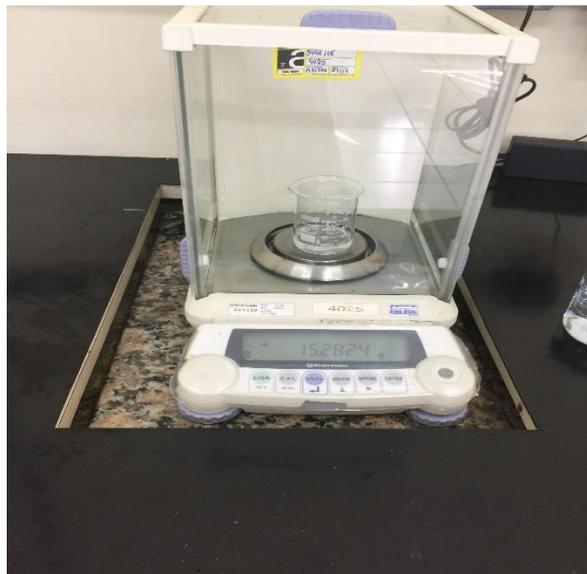
O equipamento é da marca QUIMIS, modelo Q400MT. O equipamento é composto por um eletrodo conectado a um potenciômetro, que possibilita a conversão de potencial do eletrodo em unidades de pH. Quando o eletrodo é submerso na amostra ele produz milivolts, que são transformados para uma escala de pH (PROLAB, 2014).

### 3.1.3.2.3 Densidade

A densidade é uma medida do grau de concentração de massa em determinado volume. O experimento para medida da densidade da água do mar foi realizado por meio das seguintes etapas, estando ilustrado na Figura 25:

- um béquer com a solução (15ml) foi colocado em uma balança digital, tarada de forma a descontar a massa do recipiente.
- São feitas duas medições na balança com consequente retirada da média dos valores obtidos.

Figura 25- Balança utilizada para medir a massa da amostra

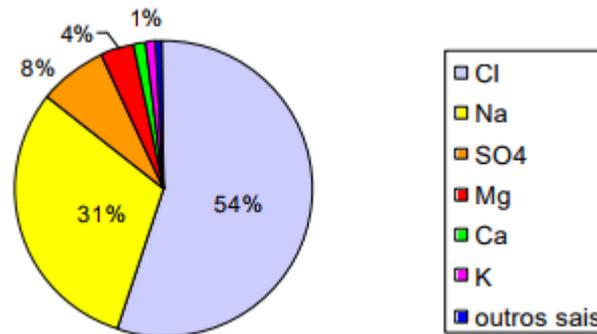


Fonte: Autor (2017).

A balança digital é da marca SHIMADZU, modelo AUY220.

Os três parâmetros, salinidade, pH e densidade podem ser obtidos por meio de caracterizações químicas. Entretanto, a caracterização completa da água, incluindo todos os íons é algo mais complexo e não será abordado neste trabalho. A água do mar contém quase todos os elementos, do hidrogênio ao urânio. Apenas sete elementos, ilustrados na Figura 26 respondem por cerca de 93,5% dos sais dissolvidos, todos em sua forma iônica (MATSUURA, 2001; VISSER, 2001).

Figura 26- Abundância relativa dos principais sais presentes na água do mar



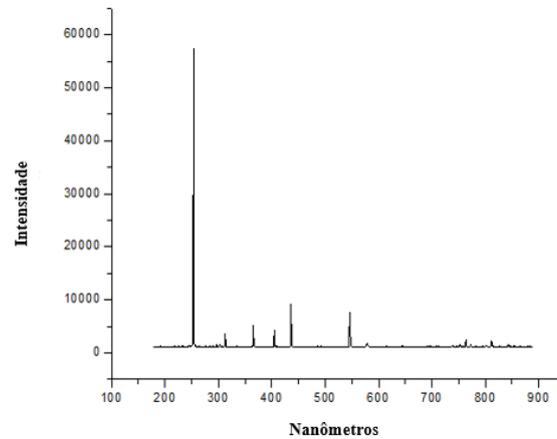
Fonte: Alves (2006, p.40).

A composição química da água do mar é única e os principais fatores de diferenciação são: a alta concentração de solutos e a baixa flutuação geográfica da concentração (ALVES, 2006). Embora os mares e oceanos estejam sujeitos a movimentos oriundos dos ciclos hidrológicos, a água do mar apresenta características constantes, tanto em sua profundidade quanto em sua extensão (LIBES, 1992).

### 3.2 ESPECTRO DE EMISSÃO ÓTICA

No presente trabalho foi utilizada uma lâmpada da marca Philips, modelo TUV PL-S 5W para promover a irradiação UV-C sobre as amostras. A Figura 27 apresenta o espectro de emissão óptica da lâmpada utilizada, obtida com um espectrômetro UV-VIS, da marca Ocean Optics, modelo USB4000, com resolução de 1,0 nm. A estrutura base do espectrômetro é relativamente simples e resume-se a um colimador (aparato destinado a restringir o ângulo de um feixe de radiação) que capta a radiação eletromagnética e uma rede de difração, que separa a radiação em vários comprimentos de onda (KNOOW, 2015).

Figura 27-Espectro de emissão UV-C



Fonte: Autor (2017).

Pela medição dos espectros de emissão da lâmpada é possível determinar a energia dos fótons fornecida pela lâmpada, correspondente ao comprimento de onda mais intenso.

Para calcular a energia do fóton, em eV, quando temos o comprimento de onda ( $\lambda$ ), necessariamente em angstroms, utiliza-se a seguinte equação (Max Planck):

$$E = \frac{12400}{\lambda} \quad \text{Equação 10}$$

O comprimento de onda da emissão foi em torno de 253,33 nm (aproximadamente). Como 1 Angstrom equivale a  $10^{-10}$  e 1nm equivale  $10^{-9}$  m, então  $\lambda = 253,3 \text{ nm} = 2533,3$  Angstroms. Logo, a energia do fóton da lâmpada utilizada é de aproximadamente 4,895 eV para o primeiro pico.

A luz ultravioleta ocupa uma ampla faixa de comprimentos de onda numa região não ionizante do espectro eletromagnético entre os raios-x (200 nm) e a luz visível (400 nm). Ela pode ser subdividida em três regiões, UV- C com comprimentos de onda curto, UV-B com comprimentos de onda médio e UV-A com comprimentos de onda longos. A eficiência da radiação UV-C contra uma ampla variedade de microrganismos tem sido reportada e existe há um longo tempo um interesse na aplicação para desinfecção (BINTSIS; LITOPOULOU-TZANETAKI; ROBINSON, 2000).

Durante os testes de molhabilidade, tanto para amostras submersas quanto não submersas os tempos de exposição foram de 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 500 e 960 minutos.

### 3.3 EXPOSIÇÃO AO AMBIENTE MARINHO

As amostras foram expostas ao ambiente marinho na marina Cubatão, localizada em Joinville. O objetivo da exposição é avaliar a evolução da bioincrustação sobre o filme fino de dióxido de titânio e a lâmina de vidro sem filme, afim de comparar em qual há o maior crescimento da incrustação. Na Figura 28 é apresentada a imagem do local em que as amostras foram expostas.

Figura 28- Trapiche onde foram alocadas as amostras para acompanhamento do processo de bioincrustação marinha



Fonte: Autor (2017).

A região possui água salobra (“Resolução CONAMA 357”, 2005), e há movimentação de embarcações, tornando-se um ambiente ideal para uma investigação mais realista da eficiência do filme quanto a bioincrustação marinha

Para a alocação das amostras foi utilizado um aparato retangular de plástico adaptado para alocar as duas lâminas de vidro, com e sem o filme, e possibilitar que a face metalizada ficasse exposta a água do mar. Na Figura 29 é apresentada uma imagem ilustrativa do aparato utilizado para fixação das amostras.

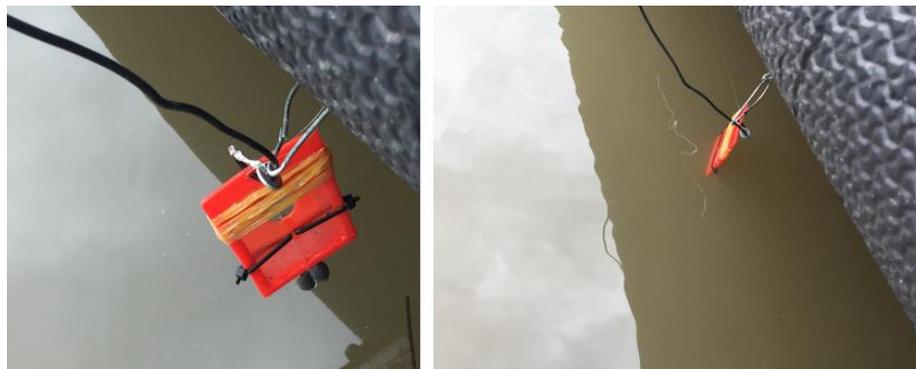
Figura 29- Aparato utilizado para alocação das amostras em água do mar



Fonte: Autor (2017).

O aparato foi fixado no trapiche da marina, por meio de um arame revestido, sendo direcionado para o fundo da água por meio da alocação de pesos na extremidade inferior, como pode ser observado na Figura 30.

Figura 30- Posicionamento do aparato na água através do trapiche

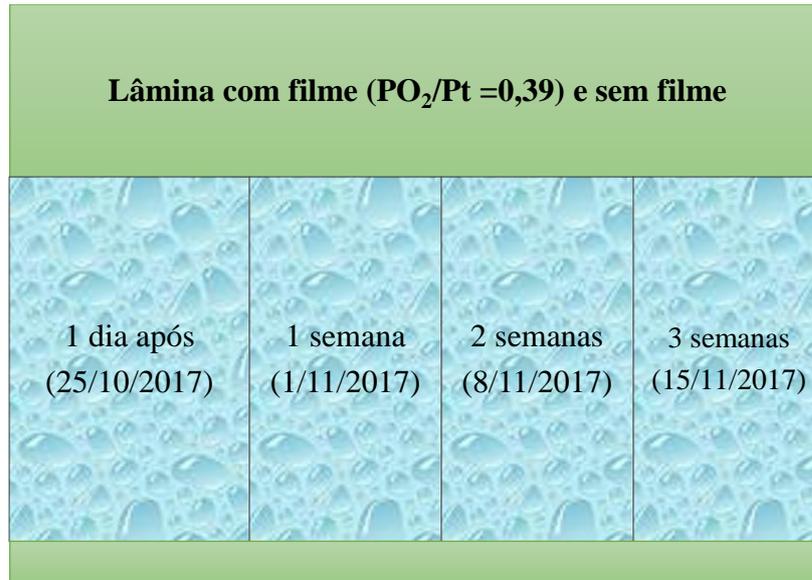


Fonte: Autor (2017).

A amostra foi alocada a uma distância de aproximadamente 3cm da superfície da água, de forma a aproximar o experimento daquele realizado em laboratório.

As amostras ficaram neste ambiente durante 3 semanas, sendo que semanalmente foram retiradas fotos das amostras para que se pudesse avaliar a evolução da bioincrustação. A Figura 31 apresenta um esquema evidenciando o cronograma de análise das amostras.

Figura 31- Cronograma de análise dos filmes de TiO<sub>2</sub> alocados em água do mar



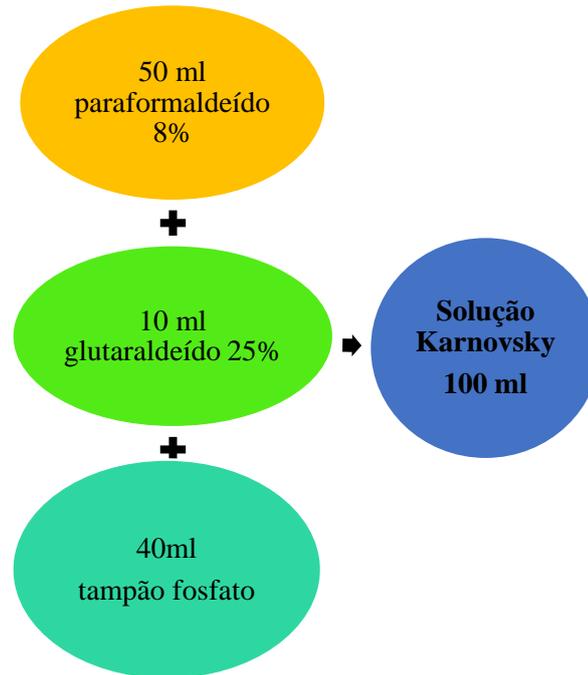
Fonte: Autor (2017).

### 3.4 FIXAÇÃO DO ORGANISMOS INCRUSTANTES

Após a terceira semana, as amostras foram levadas ao laboratório de Química da UFSC para que fosse iniciado o processo de fixação dos microrganismos para a análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.

O tratamento para a fixação dos microrganismos envolve a solução Karnovsky, na qual as peças ficaram imersas durante 48 horas em ambiente refrigerado sendo posteriormente realizada uma desidratação com álcool etílico. Na Figura 32 são evidenciadas as etapas para o preparo da solução Karnovsky.

Figura 32- Composição da solução fixadora Karnovsky

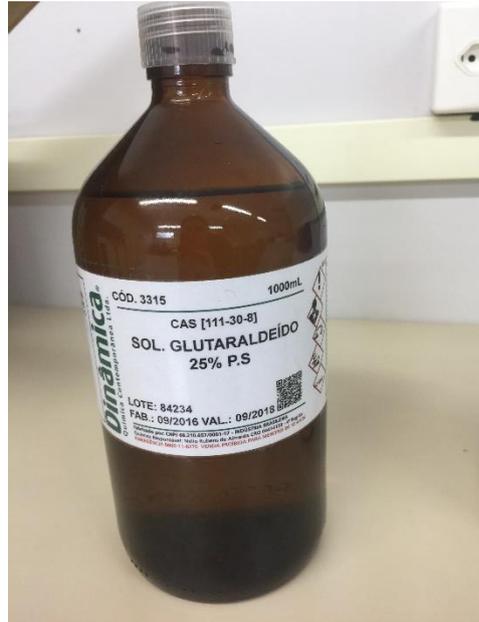


Fonte: Autor (2017).

### 3.4.1 Preparo da solução Karnovsky

A fixação é a primeira etapa na preparação de amostras para exames microscópicos e tem o propósito de estabilizar e preservar a organização celular mesmo após procedimentos subsequentes como a desidratação, e exposição ao feixe de elétrons (RIEMERSMA, 1968). A solução fixadora Karnovsky é uma mistura de aldeídos e seu princípio é baseado no fato de o paraformaldeído penetrar na amostra mais rapidamente que o glutaraldeído, e estabilizar temporariamente estruturas que serão subsequentemente fixadas mais permanentemente pelo glutaraldeído (KARNOVSKY, 1965). A solução tampão fosfato adicionada serve para manter o pH constante, pois como já mencionado, o pH pode influenciar no biofilme, e conseqüentemente na incrustação.

Figura 33 – Glutaraldeído 25% utilizado no preparo da solução Karnovsky



Fonte: Autor (2017).

#### 3.4.1.1 Preparo da solução paraformaldeído 8%

A solução de 8% é composta por:

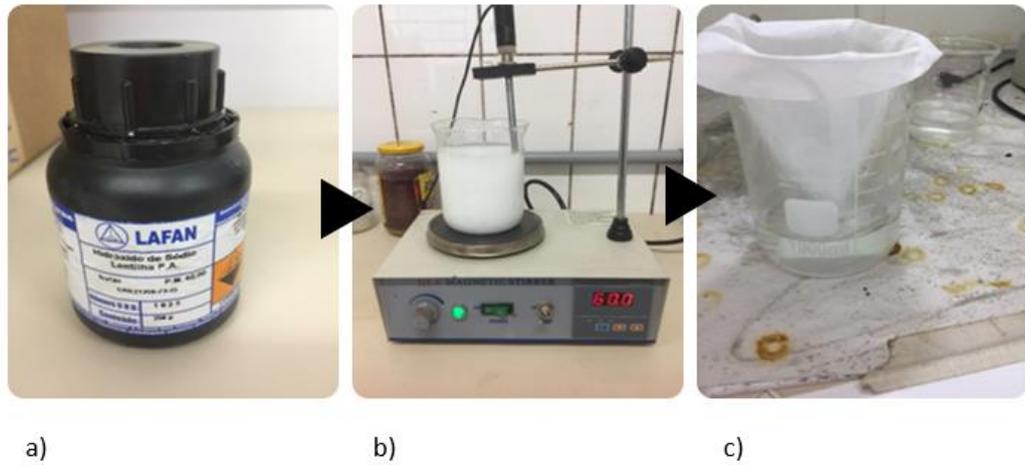
- 40g de paraformaldeído;
- 2g de NaOH (hidróxido de sódio);
- 450 ml de água destilada, porém no experimento foi utilizado água comum (da torneira).

Para preparar a solução de hidróxido de sódio, numa balança digital foi pesado 2g de NaOH e em seguida foi diluída em 1 litro de água num balão volumétrico.

Em seguida, em um béquer de 500ml foi colocado 450 ml de água e diluído 40g de paraformaldeído. A mistura foi levada num agitador magnético a uma temperatura de 60 ° C.

Durante a agitação, foi gotejado com o auxílio de uma pipeta a solução de hidróxido de sódio, feita anteriormente, até que a mistura ficasse transparente. Logo em seguida foi feito a filtração utilizando um papel filtro. Essas etapas são ilustradas na Figura 34.

Figura 34- Hidróxido de sódio a), Agitador magnético b), Filtração do paraformaldeído



Fonte: Autor (2017).

#### 3.4.1.2 Solução tampão fosfato

A solução tampão é composta pela mistura de outras duas soluções, solução A e solução B.

##### *Solução A:*

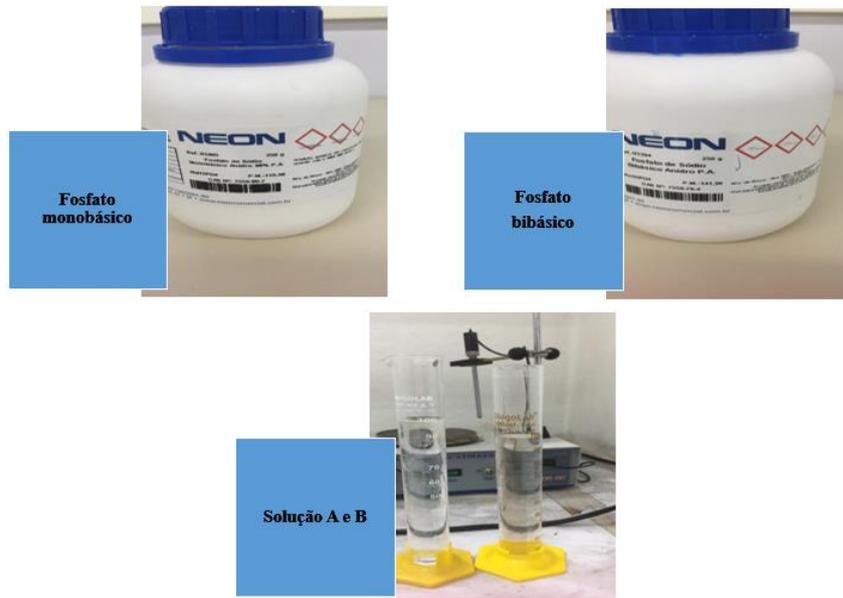
- 2,76 gramas de fosfato monobásico;
- 100 ml de água.

##### *Solução B:*

- 5,66 gramas de fosfato bibásico;
- 100 ml de água;
- 7,18 gramas de fosfato dibásico;
- 100 ml de água.

Para se obter uma solução 0,1M, que é o pretendido, foi misturado 40 ml da mistura das soluções A e B em 40 ml de água. A figura 35 mostra os produtos utilizados no preparo da solução tampão.

Figura 35- Produtos e soluções para a formação da tampão fosfato



Fonte: Autor (2017).

Para o preparo da solução Karnovsky, foi feita uma mistura de 50ml de paraformaldeído 8%, 10ml de glutaraldeído 25% e 40ml da solução fosfato (solução A+ solução B). As amostras, tanto a com filme quanto a sem filme foram imersas na solução Karnovsky e deixadas em um ambiente refrigerado por 48 horas.

O procedimento para fazer as soluções de paraformaldeído 8%, solução tampão fosfato e a solução Karnovsky foi retirado do protocolo de processamento de amostras para MET, mas funciona para o MEV também.

### 3.4.2 Desidratação das amostras

Após as amostras ficarem 48 horas imersas na solução Karnovsky, fez-se a imersão das amostras na solução tampão fosfato, na qual foram deixadas por 1 hora. Depois as amostras foram desidratadas com álcool em concentrações de 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 99% por um período de cinco minutos em cada concentração. Ao final, as peças foram imersas em álcool 99% até a realização do MEV.

Figura 36-Álcool etílico usado no procedimento e amostras armazenadas em álcool para o MEV



Fonte: Autor (2017).

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após a fixação, as amostras foram levadas para a Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Campus Itabira, para a realização do MEV. O microscópio eletrônico de varredura forma imagens tridimensionais, com uma notável profundidade de foco. Estas imagens são produzidas através da interação inicial de um feixe de elétrons com a amostra, que é mantida sob condições de alto vácuo (BIOLOGIA CELULAR UFG, 2011).

O equipamento utilizado é da marca Tescam, modelo EasyProbe. As amostras, que estavam em álcool, foram secadas em ar quente antes do MEV.

### 3.6 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Uma das aplicações de medição de ângulo de contato é avaliação da energia de superfície. Quando um determinado líquido se espalha por uma superfície sólida lisa, o deslocamento da linha de interseção trifásica (LIT) (ar, líquido e sólido) representa este movimento. Três tipos de interface aparecem: sólido/ar, líquido/sólido e líquido/ar. Cada interface possui uma determinada área de contato entre as faces correspondentes, possuindo um valor único de energia de superfície. Se uma gota de líquido for colocada sobre um sólido, sua área superficial se deformará de acordo com os valores de energia de superfície em todas as interfaces envolvidas, chegando a um valor final, em estado de equilíbrio. A energia de superfície depende, em primeira aproximação, apenas da composição química dos interagentes em cada interface (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

Um modelo de energia de superfície bastante empregado é o de Owens –Wendt (OW), na qual divide a energia em forças polares e dispersivas (Equação 11) (OWENS; WENDT,

1969). Esse método também abrange o caráter da interface formada entre duas superfícies, pois sugere que as interações ocorram somente em forças da mesma natureza (Equação 12).

$$\gamma_S^T = \gamma_S^P + \gamma_S^d \quad \text{Equação 11}$$

$$\gamma_{S/L} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}) \quad \text{Equação 12}$$

Inserindo a equação de Young (Equação 13) na Equação 2, torna-se possível obter uma relação entre ângulo de contato e as componentes dispersivas e polares (Equação 14). Devido a equação possuir duas incógnitas,  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^P$ , se faz necessário o uso de dois líquidos padrões com tensões superficiais conhecidas, no caso, água deionizada e diodometano, usados na avaliação de ângulo de contato.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{S/L}}{\gamma_L} \quad \text{Equação 13}$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}) \quad \text{Equação 14}$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões sobre o estudo da molhabilidade de filmes finos de dióxido de titânio utilizando água do mar, água deionizada e diodometano. A seção de apresentação dos resultados é dividida conforme apresentado na Figura 37.

Figura 37- Esquema das etapas a serem discutidas nesta sessão do trabalho



Fonte: Autor (2017).

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Um dos líquidos utilizados para as medidas de ângulo de contato foi a água do mar. A utilização deste líquido justifica-se pelo interesse em investigar o efeito isolado de uma gota de água do mar sobre um filme fino de  $\text{TiO}_2$  irradiado com radiação equivalente à da emitida pelo sol, na frequência UV-C. Esta investigação permite avaliar a relação entre a atividade fotocatalítica do filme com a gota de água do mar. Desta forma, pode-se correlacionar este comportamento com a capacidade que o filme possui de minimizar a incrustação marinha. Neste sentido, de forma a caracterizar a água do mar utilizada, realizou-se ensaios, descritos na Seção 3.1.3.4, obtendo-se os valores de salinidade, densidade e pH deste líquido. Na Tabela 3 é apresentado os resultados da caracterização da água do mar utilizada no experimento.

Tabela 3-Principais características da água do mar utilizada

<b>Condutividade (mS/cm)</b>	47,6
<b>Salinidade (g/l)</b>	2,546
<b>pH</b>	7,82
<b>Densidade média (g/ml)</b>	1,0185

Fonte: Autor (2017).

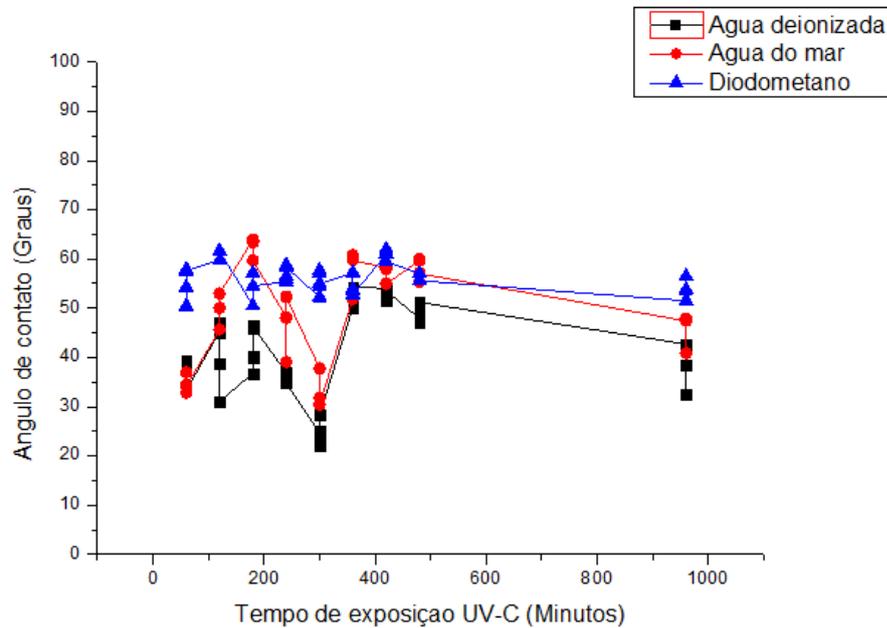
Cada região marinha tem suas próprias características, e conhecê-las é um passo importante da análise de bioincrustação, pois como já mencionado no Capítulo 2, vários fatores na água do mar podem afetar a formação do biofilme, e conseqüentemente o sucesso do crescimento de organismos incrustantes na superfície de interesse. A água do mar em questão possui características comuns a maioria dos mares da costa brasileira. Por estar localizado na região sul do Brasil, onde geralmente há temperaturas mais baixas, a ocorrência da bioincrustação pode ser menor, pois como visto na Seção 2.1.2.1, a faixa de temperatura ideal para a formação do biofilme está entre 20 a 45° C, o que engloba a maioria dos mares brasileiros.

#### 4.2 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE

A molhabilidade dos filmes finos foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato com a exposição à radiação UV-C, com a amostra submersa e não submersa, descrito na Seção 3.1.3. Estas medidas permitem avaliar o efeito da hidrofobicidade fotoinduzida.

Na Figura 38 é apresentado o gráfico do ângulo de contato em função do tempo após a exposição à radiação UV-C para o filme de dióxido de titânio com 39% de O<sub>2</sub>, com a amostra submersa em água.

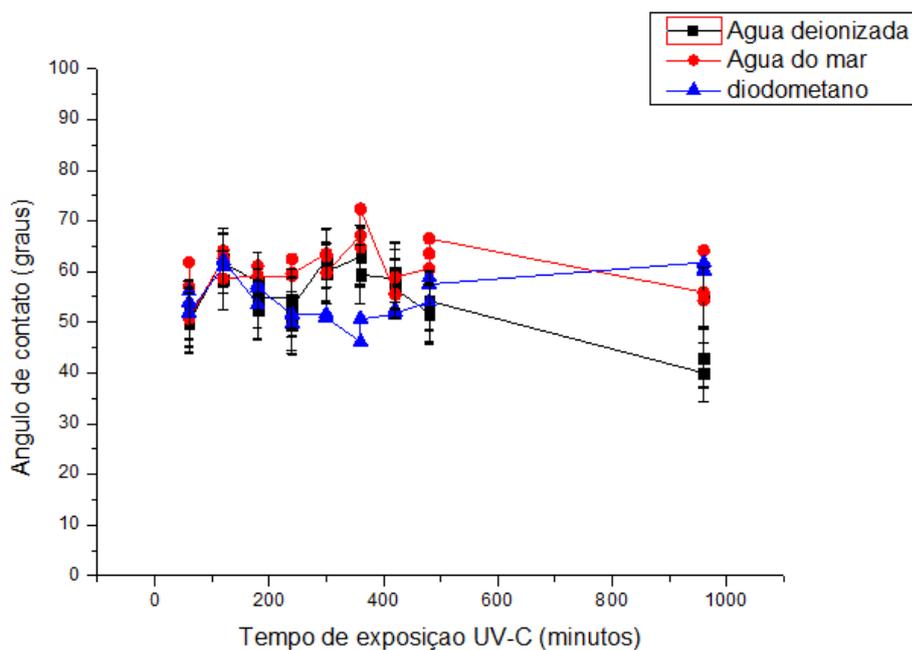
Figura 38- Medidas do ângulo de contato após a incidência de radiação UV-C em ambiente com água potável.



Fonte: Autor (2017).

Na Figura 39 é apresentado o gráfico do ângulo de contato em função do tempo após a exposição à radiação UV-C com a amostra não submersa em água.

Figura 39- Medidas do ângulo de contato após a incidência de radiação UV-C em ambiente seco



Fonte: Autor (2017).

O objetivo da realização dos experimentos em ambientes seco e molhado durante a exposição à radiação UV-C era identificar as possíveis interferências da interação da radiação com a água e aproximar as análises da realidade, visto que no presente estudo visa-se utilizar o dióxido de titânio como material antincrustante aplicado a equipamentos navais, como cascos de embarcações. Neste sentido, foram realizadas 3 medidas em diferentes pontos da amostra, sendo que em cada medida foram realizadas 10 leituras.

Analisando o comportamento do ângulo de contato no gráfico da figura 39, com as amostras submersas, percebe-se que a água deionizada e água do mar apresentam um ângulo de contato inicial aproximado de 38°. Por outro lado, o diodometano apresenta ângulo maiores, da ordem de 55°. O comportamento do deste durante toda a exposição foi o que menos sofreu variações, se mantendo na faixa de 50° a 60°. O diodometano, é um líquido de alta densidade, com característica apolar, não reagindo com a água. Isso possivelmente pode atrapalhar na dispersão da gota pela superfície, uma vez que, sua formula molecular não é igual à da água, comprometendo a formação do radical OH. Segundo Pascoali (2007), a presença do oxigênio é um fator fundamental para o aumento da eficiência do fenômeno da hidrofiliçidade. A formação dos radicais hidroxilas na superfície do filme faz com que a haja mais afinidade desta com a água, do que com outras substâncias, como o diodometano ou óleo.

A água do mar e a água deionizada sofreram maiores variações durante o processo de irradiação como é possível observar na Figura 38. Uma das causas para essas grandes variações está no estado físico da superfície. O filme continha pequenas discontinuidades, que podem ter atrapalhado os resultados, visto que são espaços sem a presença do dióxido de titânio, dificultando a reação fotocatalítica. A água do mar, apesar de apresentar a mesma fórmula molecular que a água deionizada, apresenta sais que contem íons, que podem modificar o comportamento da molhabilidade. Além disso, apresenta uma densidade mais elevada, dificultando o espalhamento da gota. Entretanto, pode-se observar que a superfície do filme depois de irradiada por UV-C e medida com água do mar apresentou um comportamento hidrofílico, com valores de ângulo de contato em torno de 40°. A água deionizada foi a que apresentou os melhores resultados, com os menores valores da ângulo de contato, da ordem de 38°. Por ser pura e predominantemente polar apresenta boa molhabilidade sobre a superfície do filme após a irradiação.

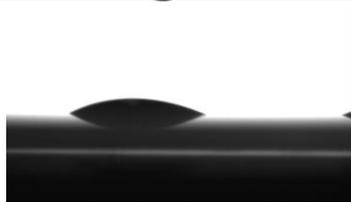
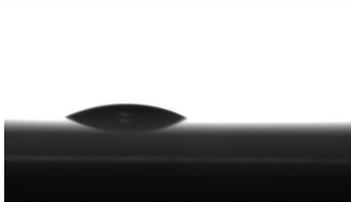
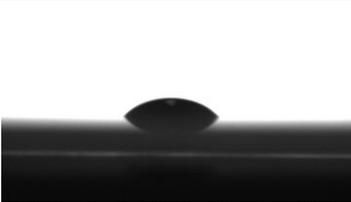
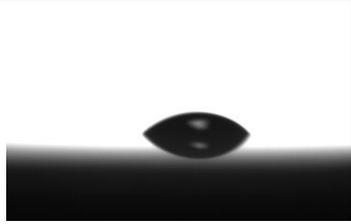
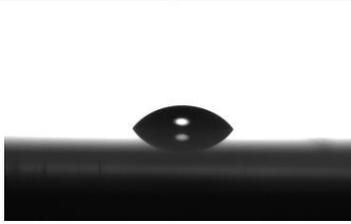
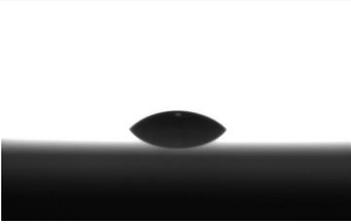
Observando a Figura 39 verifica-se que a água deionizada apresentou alterações significativas de molhabilidade ao longo do processo de exposição à radiação UV-C alcançando os menores ângulos, principalmente ao final da exposição. A água do mar não sofreu alteração significativa se comparado àquela em ambiente submerso, porém apresentou valores mais altos

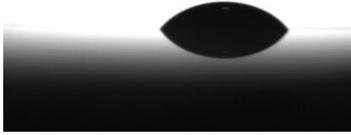
de ângulo de contato. Avaliando-se o ângulo de contato para o diodometano, verifica-se que o mesmo apresentou um comportamento praticamente oposto quando em ambiente submerso, aumentando o ângulo ao final da exposição. A exposição a seco apresentou valores sem muitas variações com relação ao experimento com água. A explicação pode estar no fato de que com a amostra colocada em ambiente seco houve maior interação da radiação, entretanto, quando submersa, uma parcela menor da radiação efetivamente chegou a amostra e promoveu processos de fotocatalise.

As regiões em que o filme estava deslocado podem ter interferido no comportamento fotocatalítico da amostra e na sua molhabilidade. Além disso, o processo de secagem da amostra após retirada da câmara com água, basicamente utilizando um pano seco liso, pode ter deixado que partículas minúsculas de fios (ou poeira contida no pano) ficassem sobre a superfície, alterando a interação do líquido com a superfície irradiada, dificultando espalhamento da gota.

Apesar do comportamento para os três líquidos serem distintos em termos do ângulo de contato em função do tempo de irradiação à UV-C, pode-se observar, ao analisar o Quadro 1, que em todos os casos houve alteração na molhabilidade do filme em função do tempo. No Quadro 1 é possível observar a evolução das gotas de cada um dos líquidos estudados ao longo do experimento para amostra submersa em água.

Quadro 1– Molhabilidade do filme fino de TiO<sub>2</sub> no experimento com amostra submersa

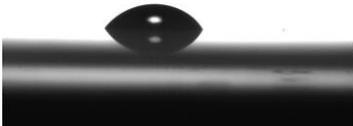
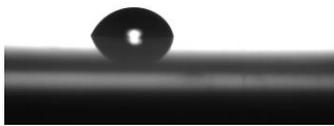
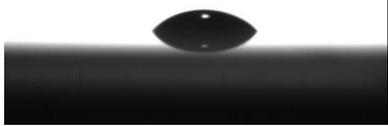
Água deionizada	Água do mar	Diodometano
 $\theta = 38,2^\circ$ Tempo = 60 minutos	 $\theta = 36,9^\circ$ Tempo = 60 minutos	 $\theta = 50,5^\circ$ Tempo = 60 minutos
 $\theta = 50,0^\circ$ Tempo = 360 minutos	 $\theta = 54,9^\circ$ Tempo = 360 minutos	 $\theta = 55,9^\circ$ Tempo = 360 minutos

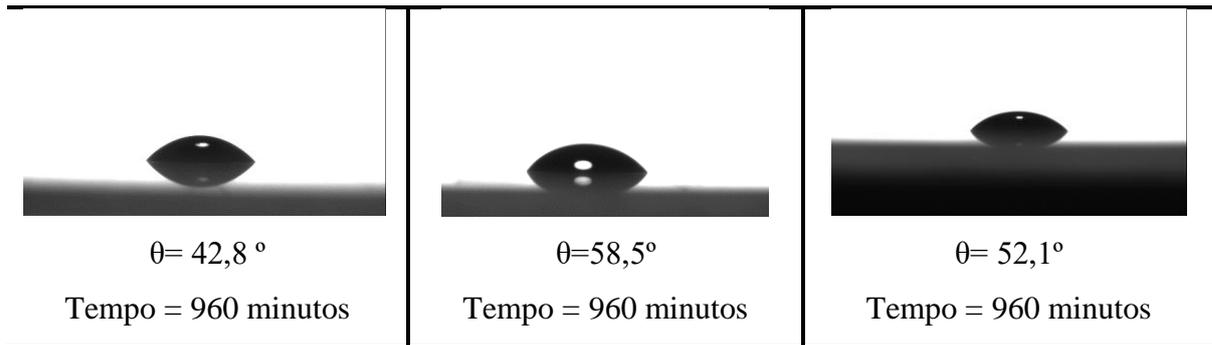
		
$\theta = 42,7^\circ$ Tempo = 960 minutos	$\theta = 47,4^\circ$ Tempo = 960 minutos	$\theta = 51,5^\circ$ Tempo = 960 minutos

Fonte: Autor (2017).

O tempo apresentado na tabela é dado em termo dos minutos nos quais o filme ficou exposto à radiação UV-C, submerso em água. Pelas imagens das gotas, pode-se observar uma alteração no comportamento da molhabilidade do filme. No Quadro 2 é apresentada a evolução das gotas dos três líquidos testados após irradiação UV-C na situação onde o filme não ficou submerso em água (ambiente seco). Cabe ressaltar que a água do mar e a água deionizada tiveram resultados muito semelhantes, pois apesar de não se conhecer a polaridade, sabe-se que ela é composta em maioria de água, tendendo a ter este comportamento

Quadro 2- Molhabilidade do filme fino de  $\text{TiO}_2$  no experimento com amostra em ambiente seco

Água deionizada	Água do mar	Diodometano
		
$\theta = 52,4^\circ$ Tempo = 60 minutos	$\theta = 61,9^\circ$ Tempo = 60 minutos	$\theta = 55,7^\circ$ Tempo = 60 minutos
		
$\theta = 62,9^\circ$ Tempo = 360 minutos	$\theta = 67,2^\circ$ Tempo = 360 minutos	$\theta = 51,2^\circ$ Tempo = 360 minutos



Fonte: Autor (2017).

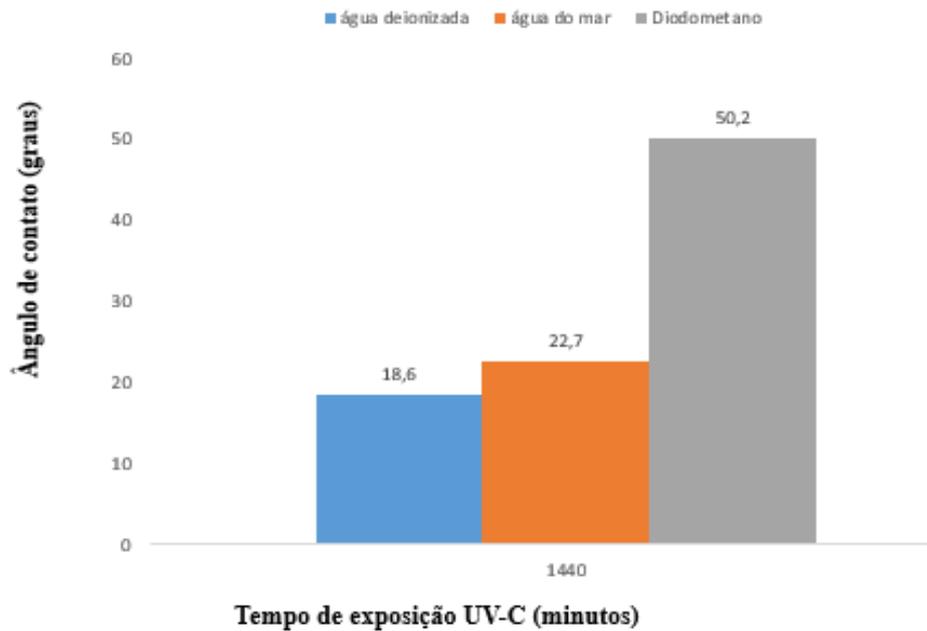
O experimento com a amostra exposta à radiação UV-C em ambiente seco demonstrou que há uma alteração na molhabilidade do filme fino. Comparando com os resultados apresentados no Quadro 1, pode-se observar que o ângulo de contato aumentou em relação ao experimento com água nos tempos mostrados, principalmente para água deionizada e água do mar. O diodometano, por sua vez, sofreu poucas variações em ambos experimentos.

De modo geral, o experimento com a amostra submersa apresentou menores ângulos de contato do que o experimento em ambiente seco, principalmente na água deionizada e água do mar. Porém, o experimento em ambiente seco sofreu menores variações de ângulos, ao contrário do outro experimento que teve ao longo do processo variações mais bruscas de medidas. Uma das hipóteses para o experimento em ambiente seco ter um desempenho um pouco inferior ao submerso é pela posição da peça na câmara de UV-C. O filme pode ter ficado em uma região onde a radiação não atingiu com grande intensidade. O ambiente molhado, apesar de ter a água com uma “barreira” entre o filme e a lâmpada, ocorrendo difrações quando a luz penetra na água, pode ter apresentado melhores resultados devido a seu posicionamento perto lâmpada. Outra hipótese, que já havia sido comentada, é na qualidade da superfície do filme. O experimento em ambiente seco foi o último a ser feito. Quando foi feita a última medida do experimento com amostra submersa, o filme apresentava pequenas “rachaduras”, provavelmente por ter ficado tanto tempo submerso em água e sendo irradiado, a água pode ter deslocado algumas regiões do filme. Isso pode ter influenciado a eficiência da fotocatalise.

Outro fator que pode ter influenciado positivamente ambos os experimentos com relação a molhabilidade foi o fato da lâmpada estar a 3 cm de distância da peça (em ambos experimentos), fazendo com que as ondas eletromagnéticas atuem com mais intensidade. Como a lâmpada utilizada é UV-C, com comprimento de onda de aproximadamente 253,33 nm, não apresenta grande absorção pelo oxigênio quanto uma onda de comprimento inferior a 200 nm, agindo diretamente na peça (CARDOSO, 2007).

A figura a seguir ilustra o comportamento do filme sendo exposto a irradiação UV-C durante 24 horas seguidas, no experimento com amostras submersas em água.

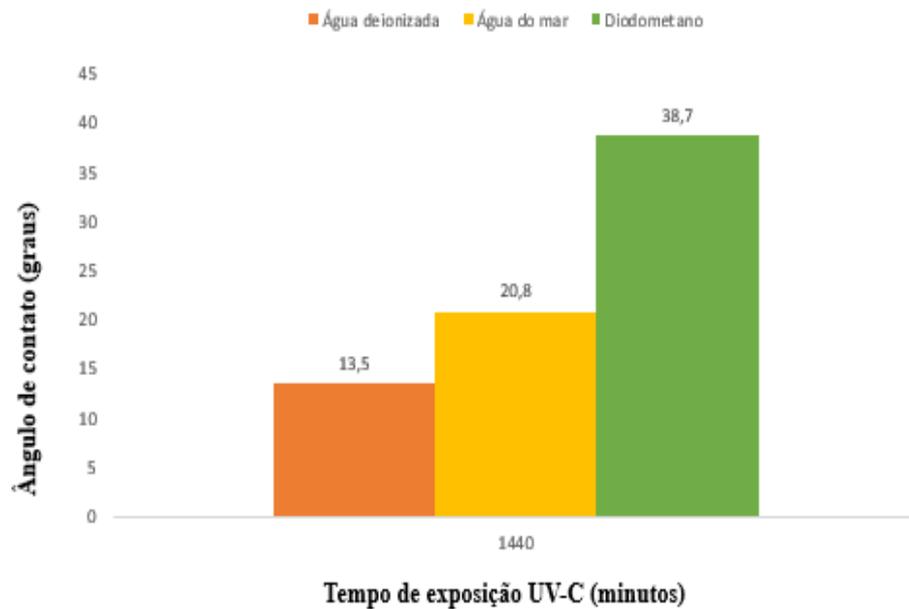
Figura 40- Molhabilidade do filme no experimento com amostras submersas em água durante 24 horas seguidas.



Fonte: Autor (2017).

Na figura acima, percebe-se que o aumento contínuo do tempo de exposição à radiação UV-C pelos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  diminui drasticamente o ângulo de contato para água deionizada e água do mar, e varia pouco em relação ao diodometano. Este comportamento está atrelado a efetiva atividade fotocatalítica dos filmes finos que pode ser observada tanto na água do mar quanto na água deionizada. A figura a seguir ilustra o mesmo procedimento, porém em ambiente seco.

Figura 41- Molhabilidade do filme no experimento em ambiente seco durante 24 horas seguidas



Fonte: Autor (2017).

No experimento realizado em ambiente seco, com o filme de  $\text{TiO}_2$  sendo exposto à radiação UV-C durante 24 horas contínuas, verifica-se uma eficiência ainda mais significativa no processo de ativação fotocatalítica dos revestimentos. Percebe-se, então que com o aumento do tempo de exposição há uma maior molhabilidade dos filmes. Os baixos valores do ângulo de contato podem ser explicados pela proximidade da amostra com a fonte de radiação UV-C, que possui um comprimento de onda curto, atinge a peça com mais intensidade, aumentando a geração de vacâncias e favorecendo os processos de fotocatalise. Comparando os dois experimentos, a grande diferença se deu nas medidas do diodometano. Uma das possíveis causas para esse acontecimento são as condições da superfície do filme. O experimento com ambiente seco foi feito bem antes do com ambiente submerso. A peça de início não apresentava muitas imperfeições, como buracos, arranhões, gorduras, e isso pode ter contribuído para o melhor desempenho. O caráter hidrofílico esteve presente em todos os experimentos. Verifica-se, ao comparar as Figuras 40 e 41, que a presença da coluna de água sobre a amostra altera a molhabilidade final do revestimento após o processo de irradiação. A presença da água deve ser o motivo pelo qual, a molhabilidade para os filmes expostos ao ambiente molhado apresentaram valores de ângulo de contato maior para todos os líquidos estudados. Isto se deve,

possivelmente, a menor energia incidente sobre a amostra devido a interação da radiação com o fluido localizado sobre a amostra imersa.

Estudos mostram que as ondas de Ultravioleta-C são letais a bactérias, vírus e outros microrganismos presentes na água. A luz UV-C está em uma frequência eletromagnética com comprimento de onda menor do que a luz visível, mas maior do que a do raio X. Possui capacidade de produzir alterações físicas quando absorvida por substâncias orgânicas. A faixa de interesse situa-se entre os comprimentos de onda de 200 a 280 nm. O comprimento de onda com maior intensidade é de 254 nm, que inclusive é germicida, utilizado na desinfecção biológica na indústria alimentícia. O UV-C destrói efetivamente microrganismos presentes na água, sem a utilização de produtos químicos, atuando diretamente e alterando o material genético das células, impedindo sua reprodução (CLEAN JUMP, 2017). Sendo assim, pode-se assumir que o efeito da radiação UV-C contribui significativamente para o sucesso da fotocatalise, pois como possui um comprimento de onda mais curto, atinge a região com mais rapidez e intensidade.

#### 4.2 ENERGIA DE SUPERFÍCIE

De forma a investigar a relação entre a atividade fotocatalítica e a possível adesão de microrganismos sobre a superfície do filme, quando o mesmo for imerso em água do mar, deve-se avaliar a energia de superfície do material em estudo. Desta forma, para o cálculo desta grandeza foram empregadas as equações apresentadas na Seção 3.6. A Tabela 4 apresenta os resultados das componentes polar e dispersiva das energias de superfície dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , considerando todo o período de exposição da amostra à radiação UV-C, em ambiente submerso. Para esta avaliação foi utilizada água deionizada e diodometano, uma vez que apresentam suas componentes de tensão superficial conhecidas. A componente polar da água deionizada possui energia de superfície igual a 51 mN/m e a dispersiva de 21,8 mN/m. O diodometano possui componente polar 0 mN/m e componente dispersiva de 50,8 mN/m.

Tabela 4-Componentes de tensão superficial, experimento com amostra submersa

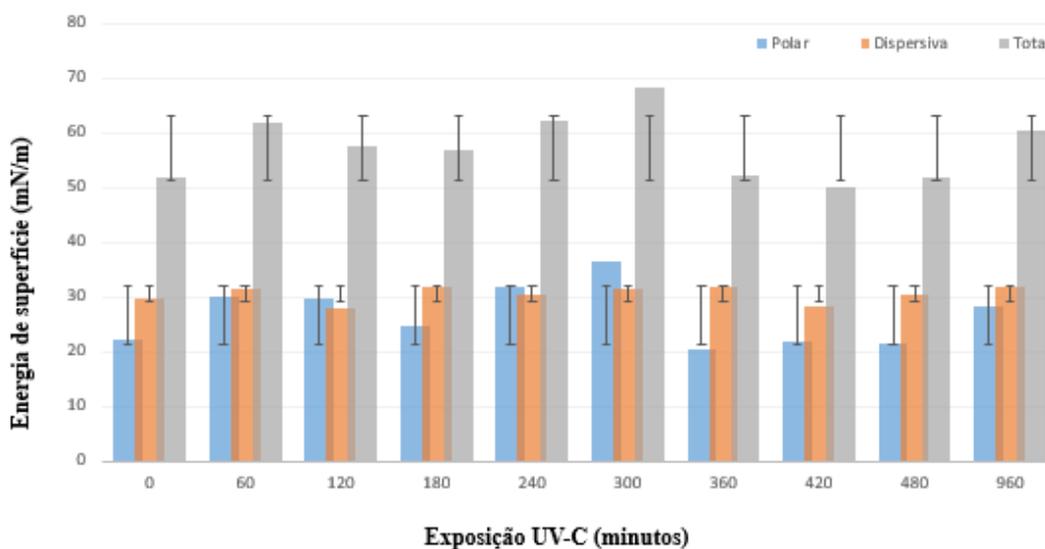
<b>Tempo de exposição UV-C (minutos)</b>	<b><math>\theta</math> água deionizada (graus)</b>	<b><math>\theta</math> diodometano (graus)</b>	<b><math>\gamma_S^P</math> (mN/m)</b>	<b><math>\gamma_S^d</math> (mN/m)</b>
0	$51,49 \pm 0,17$	$58,28 \pm 0,21$	$22,24 \pm 0,14$	$29,56 \pm 0,13$
60	$38,2 \pm 0,48$	$50,5 \pm 0,56$	$30,22 \pm 0,35$	$31,56 \pm 0,32$

120	41,64 ±1,23	61,03±0,17	29,68±0,83	27,98±0,10
180	45,31 ±0,98	54,04 ±0,51	24,84±0,65	31,98±0,30
240	35,58 ±0,18	56,62±0,23	31,67±0,14	30,58±0,13
300	25,01±0,48	54,74±0,37	36,5±0,26	31,6±0,21
360	50±0,33	55,9±0,36	20,54±0,24	31,69±0,20
420	53,25±0,15	60,82±0,20	21,51±0,12	28,10±0,11
480	51,91±0,76	56,67±0,13	21,42±0,49	30,55±0,07
960	42,7±0,73	51,5±0,37	28,38±0,47	32,07±0,21

Fonte: Autor (2017).

Conforme a Tabela 4, para cada hora analisada durante o experimento, foi feito o cálculo da energia de superfície, utilizando a equação de Owens-Wendt descrita na Seção 3.6. A energia de superfície total é a soma da componente dispersiva com a componente polar. A seguir, é apresentado o gráfico da Figura 42 ilustrando as energias de superfície durante o experimento com a amostra submersa.

Figura 42- Gráfico das energias de superfícies para amostra submersa em água



Fonte: Autor (2017).

Para melhor compreender os resultados obtidos e as diferenças entre os ângulos de contatos dos diferentes líquidos utilizados no experimento é interessante observar o comportamento da energia de superfície. No gráfico da Figura 42, percebe-se que a maior

energia de superfície encontrada foi no tempo de 300 minutos, na qual teve-se os menores ângulos de contato, onde o caráter polar é dominante em relação ao dispersivo, resultando numa interação entre as forças polares das superfícies. Como já mencionado no Capítulo 2, o filme fino de TiO<sub>2</sub> quando irradiado com luz UV-C ganha energia suficiente para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução, o que possibilita seu deslocamento pela estrutura cristalina. Ao alcançar a superfície, o elétron participa de reações com a água e o oxigênio, formando radicais hidroxila, oxigênio nascente ou peróxido de hidrogênio. Na banda de valência, o espaço vazio deixado pelo elétron, ou buraco, contém cargas elétricas positivas. O buraco também podem se deslocar pelo cristal. Ao chegar a superfície, este reage com o oxigênio pertencente ao dióxido de titânio. No local ficam adsorvidos dois radicais hidroxilas, aumentando a energia livre de superfície. A alta energia livre possibilita que uma gota se espalhe completamente, formando um filme contínuo, facilitando a remoção de impurezas. Para isso, o ângulo de contato será baixo, de caráter hidrofílico ou superhidrofílico, o que seria o grande ideal. Portanto, a análise de energia de superfície é complementar a de ângulo de contato. Quanto maior a energia, menor o ângulo e maior a molhabilidade, constituindo em uma película autolimpante. A tabela a seguir mostra os resultados das componentes polar e dispersiva do filme para os ângulos de contato durante toda a exposição UV-C, em ambiente seco. Novamente foi utilizado água deionizada e diodometano, pois já possuem as suas componentes superficiais conhecidas.

Tabela 5- Componentes de tensão superficial, experimento com amostra em ambiente seco

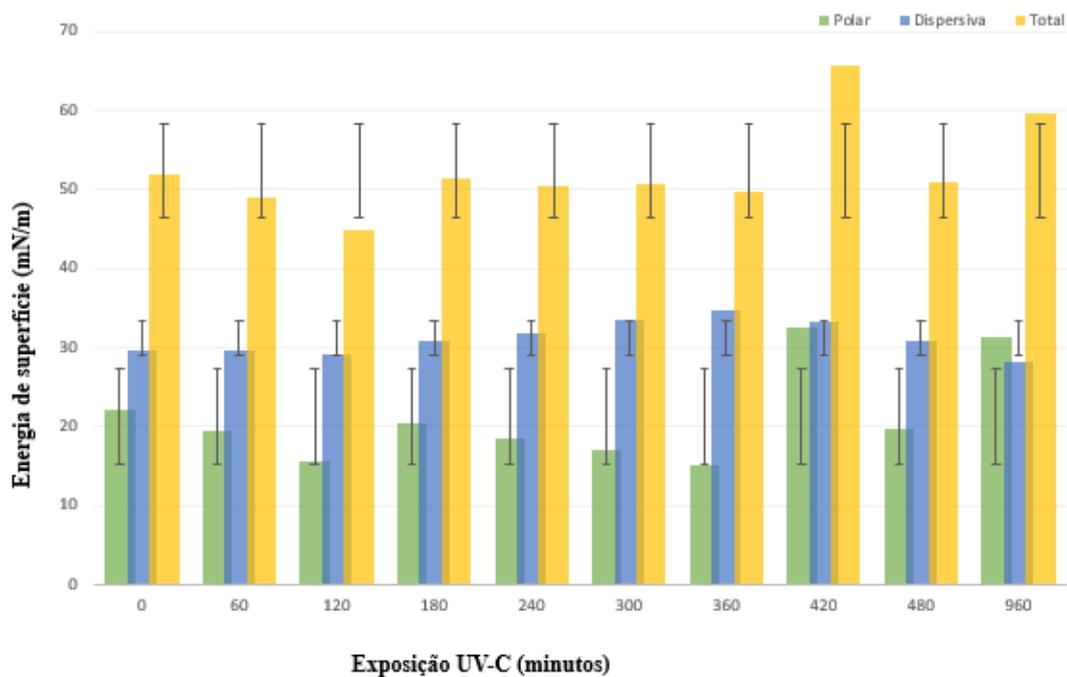
<b>Tempo de exposição UV-C (minutos)</b>	<b><math>\theta</math> água deionizada (graus)</b>	<b><math>\theta</math> diodometano (graus)</b>	<b><math>\gamma_S^p</math> (mN/m)</b>	<b><math>\gamma_S^d</math> (mN/m)</b>
0	51,49 ± 0,17	58,28 ± 0,21	22,24 ± 0,14	29,56 ± 0,13
60	52,4 ± 1,85	55,7 ± 0,37	19,42 ± 1,26	29,59 ± 0,22
120	61,95 ± 0,06	58,97 ± 0,48	15,70 ± 0,14	29,17 ± 0,28
180	53,25 ± 0,42	55,89 ± 0,31	20,34 ± 0,29	30,94 ± 0,31
240	55,31 ± 0,65	50,98 ± 0,16	18,60 ± 0,40	31,78 ± 0,09
300	56,50 ± 0,51	51,27 ± 0,05	17 ± 0,31	33,56 ± 0,03
360	62,9 ± 0,32	51,2 ± 0,40	15,02 ± 0,21	34,75 ± 0,22
420	30,95 ± 0,46	51,99 ± 0,06	32,53 ± 0,24	33,16 ± 0,03

480	52,60±0,22	49,14±0,40	19,84±0,17	30,97±0,22
960	42,7±1,20	52,1±0,06	31,37±0,76	28,13±0,03

Fonte: Autor (2017).

Conforme a Tabela 5, para cada hora analisada durante o experimento, foi feito o cálculo da energia de superfície, utilizando a equação de Owens-Wendt, descrita na Seção 3.6. A energia de superfície total é a soma da componente dispersiva com a componente polar. O gráfico da Figura 43 apresenta os resultados descritos na tabela 6, para os filmes de TiO<sub>2</sub> irradiados por UV-C em ambiente seco.

Figura 43- Gráfico das energias de superfícies para amostra em ambiente seco



Fonte: Autor (2017).

Segundo a Figura 43, no tempo de 420 minutos tem-se a maior energia de superfície. Na Tabela 6, este tempo corresponde ao menor ângulo de contato para a água deionizada. Isto significa que, novamente, a alta energia de superfície está relacionada ao baixo ângulo de contato da água, visto que essa é uma molécula polar e mais propensa a formar os radicais hidroxilas. Assim como no experimento com a amostra submersa, em ambiente seco esse comportamento também é visto, e pode-se concluir que ambos os experimentos apresentaram alta molhabilidade dos filmes de TiO<sub>2</sub> quando se tem uma alta energia de superfície. A alta molhabilidade, que é a atração do líquido com a superfície, permite a formação de uma película

fina de água, que irá “varrer” a superfície, não deixando água acumulada em gotículas. Essa película é mantida esticada pela tensão superficial.

Outra observação importante, é que quanto maior a energia de superfície, menor é a componente polar do sólido, principalmente em relação a água, pois como é uma molecular polar, um baixo valor da componente polar do sólido significa um alto ângulo de contato entre o líquido e o sólido, e conseqüentemente maior o caráter hidrofóbico da superfície. Quando a superfície é hidrofóbica, apresenta baixa componente polar e as moléculas de água aderem fracamente a superfície e fortemente entre si. A tensão superficial faz com que as “aglomerações” entre as moléculas assumam uma forma esférica, pois apresenta menor razão entre área superficial e volume. É por isso que esse fenômeno é mais comum de ser encontrado, pois envolve minimizar a área superficial, e conseqüentemente, a energia gasta no processo (KEHRWALD, 2009). Isso implica no estudo de revestimentos que proporcionem o aumento da energia superficial como o revestimento de TiO<sub>2</sub>, abordado neste trabalho. O TiO<sub>2</sub> quando submetido a irradiação UV-C, tem em sua superfície dois radicais hidroxilas adsorvidos, o que faz com aumente a componente de tensão polar entre sólido e líquido, principalmente quando o líquido é água, uma molécula polar, que irá se atrair mais fortemente à superfície, aumentando a energia de superfície.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

A amostra com filme fino e a amostra de vidro foram imersas 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 amostras foram avaliadas quanto a presença de bioincrustação através de análises visuais e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

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

A análise visual da evolução da bioincrustação marinha sobre o filme e a lamina de vidro foi realizada no primeiro dia de imersão e posteriormente, semanalmente (durante três semanas).

Na Figura 44 são apresentadas as imagens das amostras no suporte apresentado na Seção 3.3. Durante três semanas, as amostras foram retiradas do mar sendo que, na sequência, fazia-se a aquisição de uma imagem fotográfica.

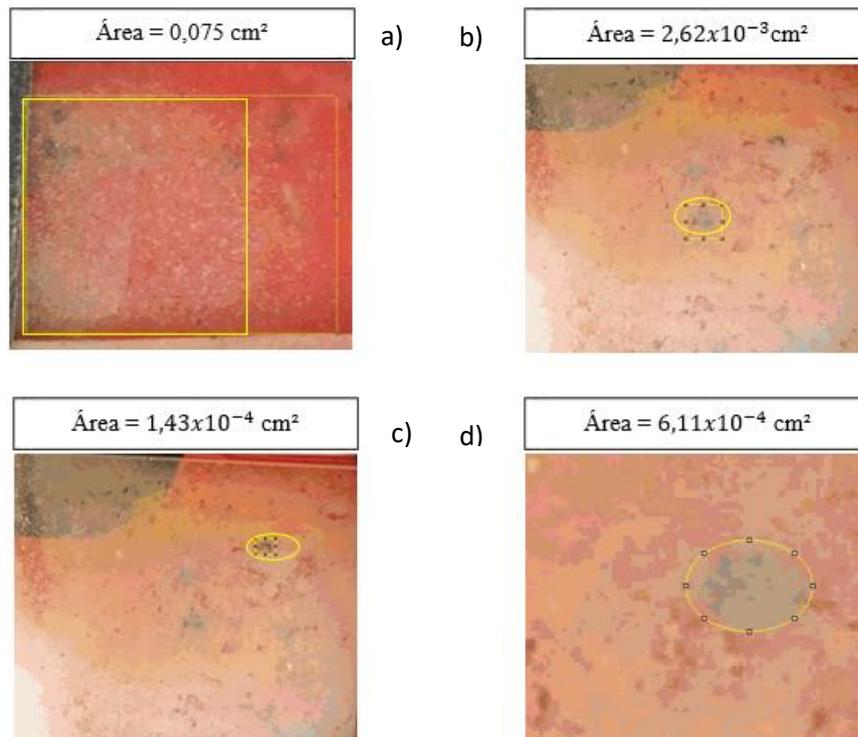
Figura 44-Acompanhamento visual da bioincrustação marinha em função do tempo



Fonte: Autor (2017).

Por meio destas análises, percebeu-se que apesar do pouco tempo de exposição, as amostras apresentaram um aspecto mais “sujo”. A presença de organismos macro incrustantes como cracas, algas e mexilhões não foi encontrada, porém deve-se ressaltar que a quantidade de material aderido depende do tempo de exposição. Como mencionado na Seção 2.1, nos primeiros minutos de imersão de uma superfície limpa na água, ocorre uma simples reação física na qual se forma uma camada de filme composto de materiais orgânicos, como proteínas, polissacarídeos e proteoglicanos. Este passo dura cerca de 1 minuto, segundo Olsen (2009), e fornece uma superfície adesiva (biofilme) para os microrganismos aderirem, portanto, esta etapa ocorreu nas amostras. O biofilme formado vai se desenvolvendo conforme as bactérias e algas vão aderindo a superfície. Durante a formação do biofilme, as diatomáceas são os contribuintes mais importantes. A figura a seguir mostra uma área aproximada dos possíveis pontos do biofilme na primeira semana de imersão.

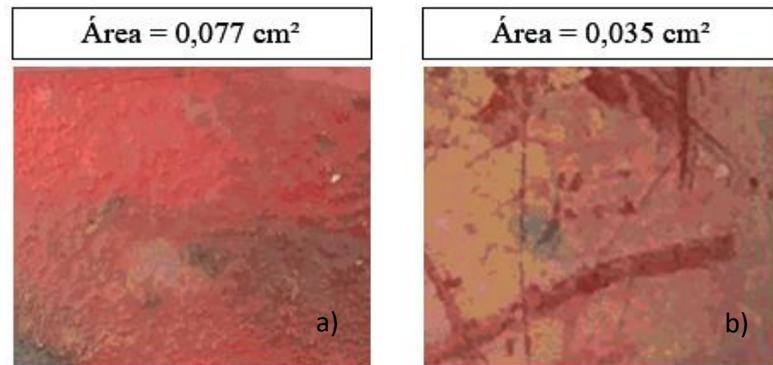
Figura 45- Áreas do biofilme na primeira semana de imersão marinha.



Fonte: Autor (2017).

A área de cada figura foi obtida com a utilização do software ImageJ. O software calcula a área selecionada através de pixels, e logo depois converte para unidade de comprimento (cm). Em todas as imagens foi utilizado um fator de aumento de forma a ilustrar melhor o biofilme. Os pontos selecionados são possíveis posições no filme de  $\text{TiO}_2$  onde pode ter havido o início do processo de bioincrustação, com a respectiva área calculada. A Figura 45 (a) refere-se a lâmina de vidro sem o revestimento do filme, sendo possível identificar na mesma a presença de maior nível de impurezas que na amostra com revestimento, sendo este um indicativo de formação do biofilme. A Figura 45 (b), (c) e (d), referem-se a ampliação das amostras recobertas, evidenciando os pontos com revestimento desgastado, sendo estes, possivelmente, regiões mais propícias ao início do processo de bioincrustação. Na Figura 46 é apresentado os resultados das imagens obtidas das amostras após duas semanas de imersão em água do mar.

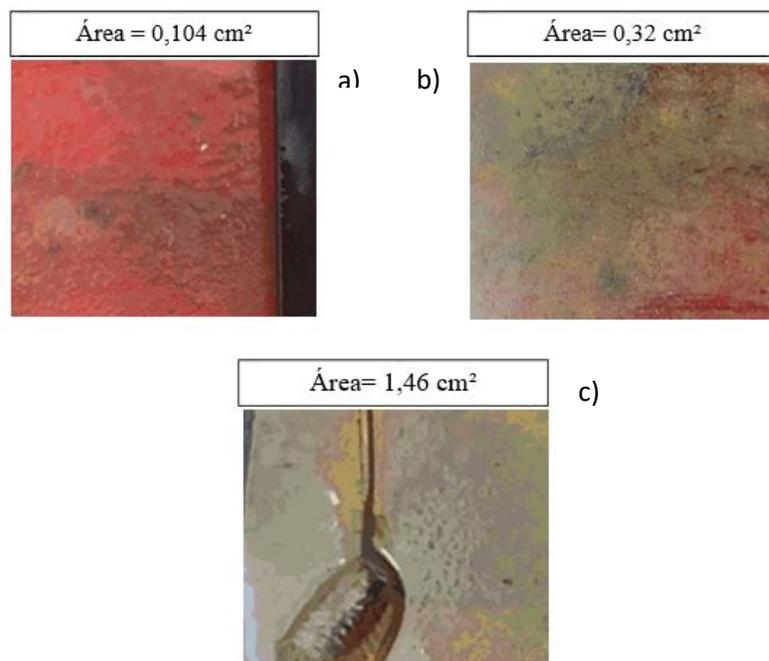
Figura 46- Áreas do biofilme na segunda semana de imersão marinha.



Fonte: Autor (2017).

Neste imagem, as áreas mostradas também são aproximadas. A Figura 46 (a) refere-se à lâmina de vidro sem filme enquanto que a Figura 46 (b) refere-se à amostra revestida com filme de TiO<sub>2</sub>. Percebe-se um aumento da possível região onde se encontra o biofilme, tanto para o vidro quanto (principalmente) para o filme. Na Figura 47 são apresentados os resultados das imagens das amostras após três semanas de imersão em água do mar.

Figura 47- Áreas do biofilme na terceira semana de imersão marinha.



Fonte: Autor (2017).

Na imagem acima, novamente as áreas apresentadas são aproximadas, mas ilustram a formação do biofilme. Na Figura 47 (b) pode-se observar a lâmina de vidro, que aumentou

consideravelmente o tamanho da área analisada. Na Figura 47 (a), pode-se observar uma parte do filme, possivelmente incrustada, e na Figura 47 (c), é possível observar, sobre o filme a presença de um pequeno crustáceo sobre a superfície. Pode-se notar que durante três semanas ocorreu a formação de uma película mais escura e que a lâmina de vidro apresentou maior área de formação do biofilme. Porém é através do MEV que se pode avaliar com maior profundidade a característica destas superfícies, pois o recurso principal do software ImageJ utilizado foi a ampliação da imagem e o cálculo da possível área de incrustação. Através da microscopia é que se pode avaliar com maior detalhamento a superfície. Essas imagens confirmam a literatura apresentada, na qual diz que após duas ou três semanas de exposição em ambiente marinho uma complexa comunidade biológica é fixada sobre a superfície. Pode-se verificar a formação deste biofilme pela presença de pequenos crustáceos sobre a superfície. Estes animais se alimentam de nutrientes presentes na superfície da amostra, podendo ser este um indicativo de formação do biofilme, composto de materiais orgânicos.

Ao longo das três semanas é possível que tenham ocorrido as etapas mencionadas na Figura 1. A macro fauna presente é provavelmente composta de larvas ou esporos. Não foram localizados cracas, algas verdes (*Ulva linza*) e mexilhões por meio desta análise superficial. Entretanto, o tempo de imersão no ambiente marinho pode ter contribuído para o não desenvolvimento das espécies mais conhecidas. Conforme mencionado na bibliografia deste trabalho, algumas variáveis afetam a formação do biofilme. Uma delas são as propriedades da superfície, que quanto mais lisas apresentam menor teor de enxofre se comparado a uma superfície áspera.

Outra característica importante para a formação do biofilme é a temperatura. Como já mencionado na Seção 2.1.2.1, em geral, a faixa ideal de temperatura das espécies que constituem a comunidade incrustante é 20° C a 45° C. Na primeira semana de imersão a temperatura ambiente era em torno de 21° C, mas teve uma queda devido às fortes chuvas que seguiram naquela semana. Na segunda semana já estava um tempo bem quente, a temperatura ambiente estava em 32°C. Na terceira e última semana de experimento, havia uma temperatura em torno de 28° C. Pelas imagens mostradas anteriormente, a segunda e principalmente a terceira semana apresentaram maior formação do biofilme. Isso pode ter influência da temperatura, principalmente porque os meses de outubro e novembro estão mais próximos do verão.

Outros fatores mencionados na Seção 2.1.2.1 são relevantes para a formação do biofilme encontrado nas amostras. Como mencionado por Bott e Melo (1997), a bioincrustação é reduzida para maior velocidade da água ou corpo se movendo sobre a água. Como as amostras

ficaram numa marina, sujeitas ao movimento de lanchas e barcaças pode ter favorecido a formação bioincrustante, já que são embarcações de planeio com altas velocidades. O pH da água e os nutrientes também favorecem a formação ou não do biofilme. Neste caso, um monitoramento da água da marina deve ser feita regularmente.

Com relação a molhabilidade, por mais que as componentes de tensão superficial da água do mar não sejam conhecidas, a energia de superfície durante a imersão no meio marinho não foi tão baixa, pois visualmente não apresentou tanta incrustação. Conforme visto na Seção 4.2, a água deionizada provoca alta energia de superfície para baixos ângulos de contato, porém como a água do mar utilizada nas medições de ângulo de contato apresentou um comportamento parecido com a água deionizada, então há uma hidroflicidade entre na interface do filme e o meio aquoso, provavelmente com ângulos de contato maiores, visto que a distância entre a luz solar e a peça é maior do que a utilizada no experimento com água, justificado na Seção 3.3, onde devido a maré baixa, o aparato teve que ser rebaixado. Esses fatores aliados às características do meio resultaram na formação de um biofilme na superfície das amostras, sendo que por meio de técnicas como o MEV podem ser mais bem caracterizados.

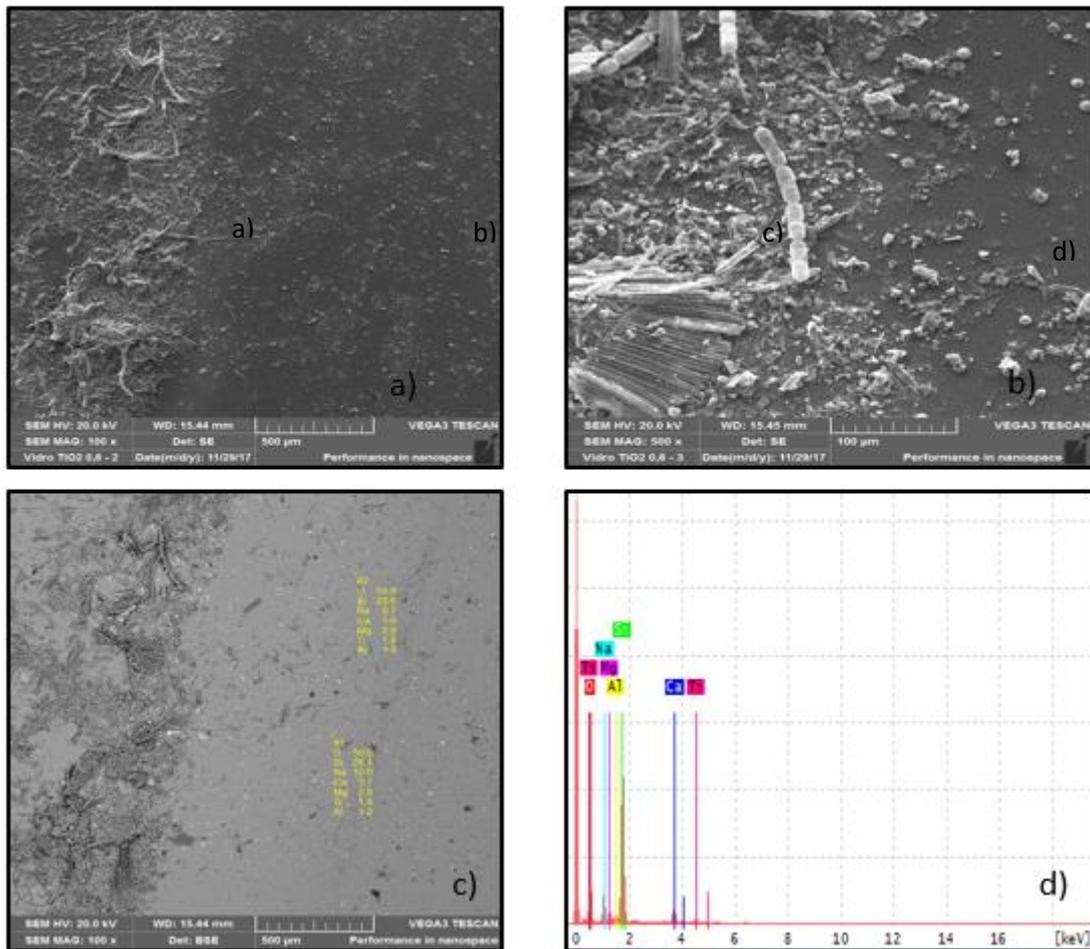
Outro ponto importante, é que além da distância entre a radiação do sol e a peça ser maior que 3 centímetros, a água do mar possui maior densidade que a água deionizada, além de possuir íons e outros elementos e nutrientes, o que faz com que os organismos incrustem sobre qualquer superfície imersa, afim de se alimentarem e estabilizarem. Neste caso, uma superfície hidrofóbica será mais incrustante, pois o alto ângulo de contato faz com que a gota não se espalhe pela superfície, logo concentrando mais nutrientes em um espaço.

#### **4.3.2 Análise da bioincrustação marinha por MEV**

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, as amostras foram caracterizadas por MEV. Antes de serem encaminhadas à análise, foram preparadas de forma a fixar e desidratar os microrganismos sobre a superfície, processo descrito na Seção 3.4.

Na Figura 48 são apresentadas as imagens das análises MEV na superfície com filme de  $\text{TiO}_2$ .

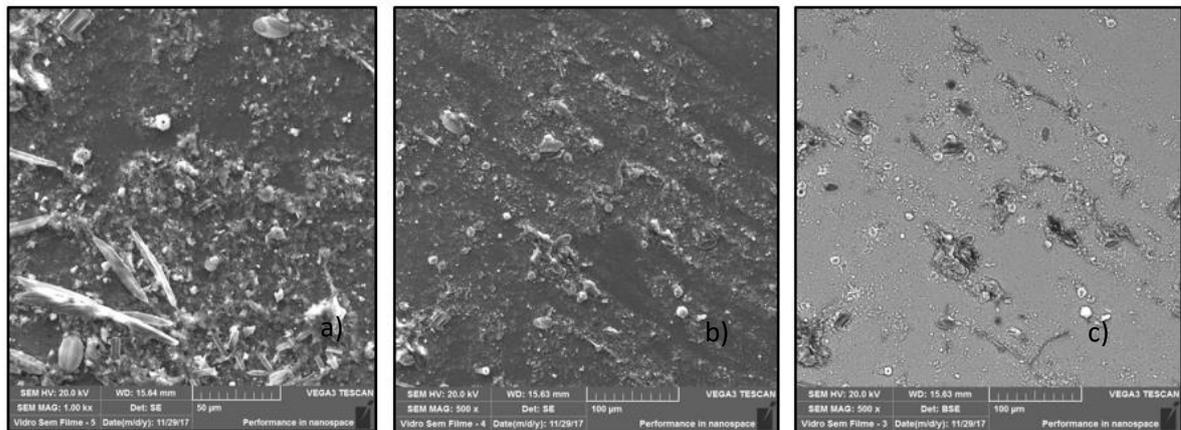
Figura 48- Imagem da análise por MEV para amostra com filme



Fonte: Autor (2017).

A Figura 48 apresenta o MEV, a), b) e c) e o EDS (Eletroscopia de Energia Dispersiva), d) para a amostra com filme. Pela Figura 48 a), percebe-se uma certa rugosidade pelo filme. Pode ser possivelmente um biofilme. Na Figura 48 b), é possível visualizar uma bactéria do tipo bacilo. Logo, conclui-se que há uma sociedade de seres microscópicos instaladas na amostra, portanto, há sim um biofilme formado e conforme visto nas Figuras 45, 46 e 47, isso significa que há nutrientes suficiente no ambiente marinho para o desenvolvimento destes microrganismos, explicando também o motivo de pequenos crustáceos (Figura 47 c)) estarem se locomovendo pela peça, pois provavelmente há alimento na superfície da amostra (nutrientes do biofilme). Com relação ao EDS, Figura 48 d), percebe-se alta taxa de titânio, que no caso é do próprio filme. O sódio (Na) mostrado no gráfico é devido ao ambiente marinho, rico em sais. A taxa de silício pode estar relacionada a algum órgão rígido de molusco. A Figura 49 apresenta o MEV para a lâmina de vidro pura.

Figura 49-Imagem da análise por MEV para amostra sem filme



Fonte: Autor (2017).

Pela Figura 49 a), percebe-se presença de diatomáceas, o que pode significar um biofilme mais evoluído, e conforme a figura 1 (Seção 2.1.1), já é um processo bioquímico, ou seja, irreversível. As Figuras 49 b) e c) mostram pontos de rugosidade, o que pode significar o próprio biofilme formado, como também sujeiras e possíveis esporos de algas (macro organismos). O vidro puro apresentou maior incrustação, visto que a presença de diatomáceas significa um ambiente mais evoluído, visto que estas são as principais responsáveis pelo desenvolvimento do filme condicionado e pelo sucesso da etapa inicial da bioincrustação, facilitando a aderência dos macro organismos.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho envolveu um estudo experimental da molhabilidade de filmes finos de dióxido de titânio e da bioincrustação na superfície do filme e da lâmina de vidro. O filme fino de  $\text{TiO}_2$  avaliado possui teor de 39% de  $\text{O}_2$  com estrutura cristalina das fases anatase e rutilo.

O trabalho propôs uma metodologia de estudo experimental, de forma a avaliar a molhabilidade do filme fino de  $\text{TiO}_2$  após a exposição UV-C, com e sem a imersão em água, visando aproximar as análises da realidade a qual estão sujeitas, utilizando água deionizada, dióxido de carbono e água do mar para a medição do ângulo de contato. Também desenvolveu-se metodologias para caracterizações da bioincrustação como preparação das amostras com fixação e desidratação alcoólica para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura. Foi realizada uma caracterização da água do mar utilizada, visto que poderia variar alguns componentes dependendo da região marítima na qual se encontrava. São necessários outros experimentos de caracterização do filme, como Ensaio de Difração de Raios X, Espectrometria Raman e Espectrometria de Energia Dispersiva. Com relação ao experimento em ambiente marinho faltou um monitoramento semanal da água, para avaliar pH, temperatura, densidade, de modo que complementasse a explicação sobre a formação do biofilme. Seria interessante utilizar a água da marina Cubatão nas análises de molhabilidade.

Com relação aos resultados do ensaio de campo não foi possível fazer uma avaliação precisa da dimensão do biofilme. Entretanto, a presença da macro incrustação não foi visualizada. Isso pode ser devido ao fato de as amostras terem ficado apenas 3 semanas na marina, às condições do ambiente, a hidrofobicidade do filme de  $\text{TiO}_2$ , visto que, segundo os cálculos de energia de superfície, a água apresenta ângulos de contato  $<90^\circ$  com a superfície, portanto possui uma boa tensão superficial. O substrato de vidro também pode ter contribuído para a não ocorrência de elevada bioincrustação, já que é uma cerâmica lisa, com pouco teor de enxofre.

O experimento com água do mar mostrou-se satisfatório em relação a molhabilidade, pois em nenhum momento observou-se ângulo de contato maior que  $90^\circ$ . Em três semanas de imersão em água marinha, a peça, embora tenha apresentado um biofilme, apresentou menor incrustação que a amostra de lâmina de vidro pura.

Neste trabalho conclui-se que o filme fino de  $\text{TiO}_2$  quando avaliado quanto a sua molhabilidade com água do mar apresenta bom comportamento hidrofílico, e isso demonstra

que tem potencial antincrustante, embora mais experimentos devam ser feitos com mais variáveis para se ter resultados mais precisos e detalhados. Este experimento teve duração de 3 meses, porém teve resultados satisfatórios com relação a molhabilidade da água deionizada e água do mar, principalmente em relação a energia de superfície. Recomenda-se mais tempo de experimentos, principalmente na exposição ao ambiente marinho.

Com relação a atividade fotocatalítica, conclui-se que em todos os experimentos ocorre fotocatalise, pois não houve diferenças nas condições testadas, em todas as análises foram utilizados os mesmos parâmetros, a única diferença se deu através do tempo de exposição UV-C. Percebe-se que quanto maior o tempo de exposição da radiação, maior a eficiência da fotocatalise, apresentando no final de 24 horas ângulos baixíssimos, como apresentado nas Figuras 40 e 41. Portanto, quanto maior o tempo de irradiação UV-C, menor o ângulo de contato e maior a molhabilidade da superfície, o que significa maior eficiência da fotocatalise. Isto também está relacionado a alta energia de superfície livre, pois a eficiência da fotocatalise provem da maior quantidade de radicais hidroxila (OH) na superfície da peça. A alta exposição da UV-C pode fazer com que mais fótons sejam enviados a superfície do filme, e esses possuem maior a energia que a energia de *band gap* do material, deslocando mais pares elétrons- buraco pelo cristal, fazendo com que estes reajam com oxigênio da água e da titânia e formando os radicais OH, que aumentaram a energia de superfície, aumentando a molhabilidade, e consequentemente, gerando baixos ângulos de contato.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Monitoramento da água em que as amostras serão expostas.
- Testar com outros percentuais de O<sub>2</sub> no filme fino de TiO<sub>2</sub>.
- Avaliar a molhabilidade do filme fino em outros tipos de substrato, como o aço 1020, usado no casco de navios.
- Fazer caracterização química e estrutural do filme fino.
- Fazer caracterização morfológica do filme com relação às medidas de espessura.
- Realizar o experimento em ambiente marinho nas quatro estações do ano.
- Realizar o ensaio de molhabilidade com as amostras em diferentes profundidades dentro da câmara de UV-C, para ver o resultado dos ângulos em diferentes alcances de ondas eletromagnéticas.
- Utilizar a lâmpada UV-A e comparar as medições de ângulo de contato com relação aos resultados em exposição UV-C.
- No processo de preparação da solução fixadora, utilizar sempre água destilada.

## REFERÊNCIAS

ABARZUA S, JAKUBOWSKI S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. **Mar Ecol Prog Ser**, 1995, 123: 301–312

ADMIRAAL, W.. Influence of light and temperature on the growth rate of estuarine benthic diatoms in culture. **Marine Biology**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.1-9, 1977. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00395586>.

AGUSTINA, T.E.; ANG, H.M.; VAREEK, V.K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.264-273, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003>.

AL-SHAMALI, S. S.Photocatalytic degradation of methylene blue in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst assisted solar radiation. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, n. 4, p. 172-176, 2013.

ALVES, T.L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação**. 2006. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-rio, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.9206>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

ANDERSON, W.G. Wettability Literature Survey- Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability. **Journal Of Petroleum Technology**, [s.l.], v. 38, n. 10, p.1125-1144, 1 out. 1986. Society of Petroleum Engineers (SPE). <http://dx.doi.org/10.2118/13932-pa>.

AUTUMN, K et al. Adhesive force of a single gecko foot-hair. **Nature**, [s.l.], v. 405, n. 6787, p.681-685, jun. 2000. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/35015073>.

BAIER, R. E. et al. Surface properties determine bioadhesive outcomes: Methods and results. **Journal Of Biomedical Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 4, p.337-355, abr. 1984. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820180404>

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**, [s.l.], v. 176-177, p.396-428, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.

BERNTSSON, K.M et al. Reduction of barnacle recruitment on micro-textured surfaces: Analysis of effective topographic characteristics and evaluation of skin friction. **Biofouling**, [s.l.], v. 16, n. 2-4, p.245-261, nov. 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010009378449>.

BERS, A.V; WAHL, M. The Influence of Natural Surface Microtopographies on Fouling. **Biofouling**, [s.l.], v. 20, n. 1, p.43-51, fev. 2004. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010410001655533>.

BINTSIS, T; LITOPOULOU-TZANETAKI, E; ROBINSON, R.K. Existing and potential applications of ultraviolet light in the food industry - a critical review. **Journal Of The Science Of Food And Agriculture**, [s.l.], v. 80, n. 6, p.637-645, 1 maio 2000. Wiley-Blackwell. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0010\(20000501\)80:63.0.co;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-0010(20000501)80:63.0.co;2-1).

BIOLOGIA CELULAR UFG. **Preparo de Material Biológico para Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em:  
<<http://biologiachelularufg.blogspot.com.br/2011/04/>>. Acesso em: 25 nov. 2017.

BLAKE, D.M. Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, vol. 4, 2001, **NREL**

BONA, R. **MOLHABILIDADE E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES FINOS DE TIOX DEPOSITADOS POR TRIODO MAGNETRON SPUTTERING EM DIFERENTES PRESSÕES PARCIAIS DE O<sub>2</sub>**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.

BOWEN, J, PETTITT, M.E, KENDALL, K, et al. The influence of surface lubricity on the adhesion of *Navicula perminuta* and *Ulva linza* to alkanethiolself-assembled monolayers. **J R Soc Interface**, 2007, 4: 473–477

BRESSY, C; LEJARS, M. **The Journal Of Ocean Technology**. Toulon, p. 19-28. dez. 2014. Disponível em:  
<[https://www.researchgate.net/profile/Marlene\\_Lejars/publication/271179593\\_Marine\\_Fouling\\_An\\_Overview/links/54bf69850cf28ce68e6b4e8d/Marine-Fouling-An-Overview.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Marlene_Lejars/publication/271179593_Marine_Fouling_An_Overview/links/54bf69850cf28ce68e6b4e8d/Marine-Fouling-An-Overview.pdf)>. Acesso em: 3 set. 2017.

BROUWER, J.F.C. de et al. Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry on isolated extracellular fractions and intact biofilms of three species of benthic diatoms. **Journal Of Microbiological Methods**, [s.l.], v. 65, n. 3, p.562-572, jun. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mimet.2005.10.001>.

CALLOW, M E. Ship fouling Problems and solutions. **Chemistry and Industry (London)**, 1990, 5:123–127

CALLOW, M. E.; FLETCHER, R. L. The influence of low surface energy materials on bioadhesion — a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 34, n. 3-4, p.333-348, jan. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0964-8305\(94\)90092-2](http://dx.doi.org/10.1016/0964-8305(94)90092-2).

CALLOW, M.E. et al. PRIMARY ADHESION OF ENTEROMORPHA (CHLOROPHYTA, ULVALES) PROPAGULES: QUANTITATIVE SETTLEMENT STUDIES AND VIDEO MICROSCOPY1. **Journal Of Phycology**, [s.l.], v. 33, n. 6, p.938-947, dez. 1997. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.0022-3646.1997.00938.x>

CALLOW, J. A. et al. The application of atomic force microscopy to topographical studies and force measurements on the secreted adhesive of the green alga *Enteromorpha*. **Planta**, [s.l.], v. 211, n. 5, p.641-647, 6 out. 2000. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s004250000337>.

- CALLOW, J et al. Cellular and molecular approaches to understanding primary adhesion in Enteromorpha: an overview. **Biofouling**, [s.l.], v. 16, n. 2-4, p.141-150, nov. 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010009378439>.
- CALLOW, M.E, CALLOW, J.A, ISTA, L.K, et al. The use of self-assembled monolayers (SAMs) of different wettability to study surface selection and primary adhesion processes of zoospores of the green alga *Enteromorpha*. **Appl Environ Microbiol**, 2000, 66: 3249–3254
- CALLOW, M; A CALLOW, J. Marine biofouling: a sticky problem. **Biologist London**, Birmingham, v. 2, n. 49, p.4-10, fev. 2002
- CALLOW, J.A, CALLOW, M.E. Biofilms. **Prog Mol Subcell Biol**, 2006, 42: 141–169
- CALLOW, J. A; CALLOW, M. E. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. **Nature communications**, v. 2, p. 244, 2011.
- CHAMP, M. A. Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 46, n. 8, p.935-940, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x\(03\)00106-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(03)00106-1).
- CAO, S, et al. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. **Chinese Science Bulletin**, Pequim, v. 56, n. 7, p.598-612, mar. 2011.
- CARDOSO, C.F. **Avaliação da esterilização de filme de polietileno com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- CARL, C et al. Where to Settle—Settlement Preferences of *Mytilus galloprovincialis* and Choice of Habitat at a Micro Spatial Scale. **Plos One**, [s.l.], v. 7, n. 12, p.52358-52358, 14 dez. 2012. Public Library of Science (PLoS). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0052358>.
- CARP, O, C.L. HUISMAN, A. RELLER, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33–177.
- CEBECI, F.Ç. et al. Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Antifogging Coatings. **Langmuir**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.2856-2862, mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la053182p>.
- CHAMBERS, L.d. et al. Corrigendum to “Modern approaches to marine antifouling coatings” [Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3642–3652]. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 2, p.412-413, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.001>.
- CHIANG, W.C, CHYOU, S. D, HUANG, R, et al. Control of marine biofouling by conductive coatings. **Corros Prevent Control**, 2000, 47:121–128.
- CHONG, M.N et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 10, p.2997-3027, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- CLEAN JUMP. **Ultravioleta-C**. Disponível em: <[http://cleanjump.com.br/ultravioleta-c\\_11.html](http://cleanjump.com.br/ultravioleta-c_11.html)>. Acesso em: 22 nov. 2017.

COOKSEY, K. E, WIGGLESWORTH. C. Adhesion of bacteria and diatoms to surfaces in the sea: A review. **Aquat Microb Ecol**, 1995, 9: 87–96

CORNELL UNIVERSITY, Extension Toxicology Network, 5123 **Comstock Hall, Cornell University**, Ithaca, New York 14853-0901, 9/1993.

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

DALBY, J.E.; YOUNG, C.M. Variable effects of ascidian competitors on oysters in a Florida epifaunal community. **Journal Of Experimental Marine Biology And Ecology**, [s.l.], v. 167, n. 1, p.47-57, mar. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0981\(93\)90183-o](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0981(93)90183-o).

DEVIA, D.M. et al. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 14, p.6181-6185, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.027>.

DINESHRAM, R. et al. Biofouling studies on nanoparticle-based metal oxide coatings on glass coupons exposed to marine environment. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [s.l.], v. 74, n. 1, p.75-83, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.06.028>.

DOBRETISOV, S et al. Novel Antifoulants: Inhibition of Larval Attachment by Proteases. **Marine Biotechnology**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.388-397, 14 abr. 2007. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10126-007-7091-z>.

DOHRMAN, P. **Como converter condutividade específica em salinidade**. Disponível em: <[http://www.ehow.com.br/converter-condutividade-especifica-salinidade-como\\_294985/](http://www.ehow.com.br/converter-condutividade-especifica-salinidade-como_294985/)>. Acesso em: 22 nov. 2017.

D'SOUZA, F; BHOSLE, N.B. Analysis of Microfouling Products Formed on Metallic Surfaces Exposed in a Marine Environment. **Biofouling**, [s.l.], v. 19, n. 2, p.95-107, abr. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/0892701021000026147>

EDERTH, T. et al. Anomalous settlement behavior of *Ulva linza* zoospores on cationic oligopeptide surfaces. **Biofouling**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.303-312, 27 jun. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/0892701080219260>

EGAN, B. 1987. Marine microbial adhesion and its consequences. In Sleight M A ed. **Microbes in the sea**. John Willey & sons. Inc, New York

Encyclopædia Britannica. 2008a. Barnacle. Encyclopædia Britannica Online.

Encyclopædia Britannica. 2008b. Mussel. Encyclopædia Britannica Online.

Encyclopædia Britannica. 2008c. Bryozoa. Encyclopædia Britannica Online.

Encyclopædia Britannica. 2008d. Seaweed. Encyclopædia Britannica Online.

FEIL, A.F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiOx formados por DC Magnetron Sputtering reativo: estudo de transição estrutural**. 2006. 173 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade

Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10923/3382>>. Acesso em: 12 nov. 2017.

FELIZZOLA, J. F. **Especiação de compostos butílicos de estanho em sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FINLAY, J et al. Adhesion Strength of Settled Spores of the Green Alga Enteromorpha. **Biofouling**, [s.l.], v. 18, n. 4, p.251-256, jan. 2002. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010290029010>

FITRIDGE, I. 2011. **The ecology of hydroids (Hydrozoa: Cnidaria) in Port Phillip Bay, Australia, and their impacts as fouling species in longline mussel culture**. PhD (tese).Department of Zoology, The University of Melbourne, Australia. 147pp.

FLEMMING, H.C, GRIEBE, T, SCHAULE, G. Antifouling strategies in technical systems—a short review. **Water Sci Technol**, 1996, 34:517-524 COSTERTON, J.W. Overview of microbial biofilms. **J Ind Microbiol**, 1995, 15: 137–140

FLETCHER, M, LOEB, G I. Influence of substratum characteristics on the attachment of a marine pseudomonad to solid surfaces. **Appl Environ Microbiol**, 1979, 37: 67–72.

FONTANA, L.C.; MUZART, J.I.R Triode magnetron sputtering TiN film deposition. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 114, n. 1, p.7-12, abr. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00032-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00032-8).

FREUND, L. B.; SURESH, S. Thin Film Materials. **Cambridge University Press**, [s.l.], p.922-923, 2004. Cambridge University Press. <http://dx.doi.org/10.1017/cbo9780511754715>. Disponível em: <[http://web.mae.ufl.edu/sankar/Publications/PDFArticles/2005/Review of Thin Films.pdf](http://web.mae.ufl.edu/sankar/Publications/PDFArticles/2005/Review%20of%20Thin%20Films.pdf)>. Acesso em: 11 nov. 2017.

FUJISHIMA, A; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, [s.l.], v. 238, n. 5358, p.37-38, jul. 1972. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>

FUJISHIMA, A. HASHIMOTO, K. WATANABE, T. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, Fundamentals and Applications, **BKC Inc.**, Tokyo, 1999.

FUJISHIMA, A; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-21, jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1389-5567\(00\)00002-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1389-5567(00)00002-2).

FUSETANI, N. Biofouling and antifouling. **Natural Product Reports**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.94-104, 2004. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b302231p>.

GEBESHUBER, Ille C.; STACHELBERGER, H; DRACK, M. Diatom Bionanotribology—Biological Surfaces in Relative Motion: Their Design, Friction, Adhesion, Lubrication and Wear. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.79-87, 1 jan. 2005. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2005.018>.

GEHAKA. **Manual de Instruções Condutivímetro microprocessado de bancada CG1800**. Disponível em: <[https://www.gehaka.com.br/produtos/linha-analitica/condutivimetro-de-bancada/cg1800/manual\\_cg1800.pdf](https://www.gehaka.com.br/produtos/linha-analitica/condutivimetro-de-bancada/cg1800/manual_cg1800.pdf)>. Acesso em: 21 nov. 2017.

GOGATE, P.R; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances In Environmental Research**, [s.l.], v. 8, n. 3-4, p.501-551, mar. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191\(03\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191(03)00032-7).

GONG, X; SELONI, A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookiteTiO<sub>2</sub>surfaces. **Physical Review B**, [s.l.], v. 76, n. 23, p.72-75, 10 dez. 2007. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.76.235307>.

GRANQVIST, C. Solar energy materials, **Appl. Phys. A**, 52 (1991), pp. 83-93

GROSS, F; ZEUTHEN, E. The Buoyancy of Plankton Diatoms: A Problem of Cell Physiology. **Proceedings Of The Royal Society B: Biological Sciences**, [s.l.], v. 135, n. 880, p.382-389, 26 out. 1948. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.1948.0017>.

GROZEA, C.M. et al. Water-Stable Diblock Polystyrene-block-poly(2-vinyl pyridine) and Diblock Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) Cylindrical Patterned Surfaces Inhibit Settlement of Zoospores of the Green Alga Ulva. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.1004-1012, 13 abr. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm900065b>

HABIBI, M. H; TALEBIAN, N; CHOI, J. The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.103-110, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.016>.

HAN, C et al. Titanium dioxide-based antibacterial surfaces for water treatment. **Current Opinion In Chemical Engineering**, [s.l.], v. 11, p.46-51, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2015.11.007>.

HEAD, R.M et al. Gregarious Settlement in Cypris Larvae: the Effects of Cyprid Age and Assay Duration. **Biofouling**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.123-128, abr. 2004. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010410001715473>.

HENDERSON, R.K. et al. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. **Water Research**, [s.l.], v. 42, n. 13, p.3435-3445, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.032>.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 53, n. 1, p.115-129, 15 out. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00107-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00107-8).

HIGGINS, M.J. et al. Characterization of the Adhesive Mucilages Secreted by Live Diatom Cells using Atomic Force Microscopy. **Protist**, [s.l.], v. 153, n. 1, p.25-38, mar. 2002. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1078/1434-4610-00080>.

HIGGINS, M.J. et al. THE STRUCTURE AND NANOMECHANICAL PROPERTIES OF THE ADHESIVE MUCILAGE THAT MEDIATES DIATOM-SUBSTRATUM ADHESION AND MOTILITY1. **Journal Of Phycology**, [s.l.], v. 39, n. 6, p.1181-1193, dez. 2003. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.03-027.x>.

HOFFMAN, A.J.; CARRAWAY, Elizabeth R.; HOFFMANN, Michael R. Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor

Colloids. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.776-785, maio 1994. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00054a006>.

HOFFMANN, M.R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.69-96, jan. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a004>.

HORIGUCHI, T. et al. Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan. **Journal Of The Marine Biological Association Of The United Kingdom**, [s.l.], v. 74, n. 03, p.651-669, ago. 1994. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s002531540004772x>.

HU, Y; TSAI, H; HUANG, C. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 23, n. 5, p.691-696, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219\(02\)00194-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219(02)00194-2).

HUANG, S; HADFIELD, M.G. Composition and density of bacterial biofilms determine larval settlement of the polychaete *Hydroides elegans*. **Marine Ecology Progress Series**, [s.l.], v. 260, p.161-172, 2003. Inter-Research Science Center. <http://dx.doi.org/10.3354/meps260161>.

HÜBLER, R. **Revestimentos protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN**. Tese (Doutorado) em Ciências, Porto Alegre, (1994) 201p.

HUNG, O.S. et al. Do effects of ultraviolet radiation on microbial films have indirect effects on larval attachment of the barnacle *Balanus amphitrite*? **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, [s.l.], v. 323, n. 1, p.16-26, set. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jembe.2005.02.016>.

ISHIKAWA, W; LUCAS, J.V. **Briozoários**. Disponível em: <[http://www.planetainvertebrados.com.br/index.asp?pagina=especies\\_ver&id\\_categoria=28&id\\_subcategoria=&com=1&id=179&local=2](http://www.planetainvertebrados.com.br/index.asp?pagina=especies_ver&id_categoria=28&id_subcategoria=&com=1&id=179&local=2)>. Acesso em: 29 out. 2017.

ISTA L, CALLOW, M, FINLAY, J, et al. Effect of substratum surface chemistry and surface energy on adhesion of marine bacteria and algal spores. **Appl Environ Microbiol**, 2004, 70: 4151–4157

JACOBSEN, S.D. **Propriedades tribocorrosivas de multicamadas Ti/TiN: dependência do comprimento de modulação e proporção da camada cerâmica**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10923/3274>>. Acesso em: 1 nov. 2017.

JONSSON, P. R.; BERNTSSON, K. M.; LARSSON, A. I. LINKING LARVAL SUPPLY TO RECRUITMENT: FLOW-MEDIATED CONTROL OF INITIAL ADHESION OF BARNACLE LARVAE. **Ecology**, [s.l.], v. 85, n. 10, p.2850-2859, out. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1890/03-0565>

KAMINO, K. Barnacle cement proteins: importance of disulfide bonds in their insolubility. **Journal Of Biological Chemistry**, [s.l.], p.27360-27365, 5 jun. 2000. American Society for Biochemistry & Molecular Biology (ASBMB). <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.m910363199>

- KAMINO, K. Novel barnacle underwater adhesive protein is a charged amino acid-rich protein constituted by a Cys-rich repetitive sequence. **Biochemical Journal**, [s.l.], v. 356, n. 2, p.503-507, 1 jun. 2001. Portland Press Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1042/0264-6021:3560503>.
- KARNOVSKY, M.J. 1965. A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolality for use in electron microscopy. **Journal of Cellular Biology** 27: 137-138
- KEHRWALD, A.M. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL NA MOLHABILIDADE E ADESÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE FLUORSILANOS**. 2009. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009
- KEMPF G. 1937. On the effect of roughness on the resistance of ships. *Trans INA* 79:109 – 119
- KHANDPARKER, R.D; BHOSLE, N.B. Extracellular polymeric substances of the marine fouling diatom *Navicula rostrata* Wm.Sm. **Biofouling**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.117-127, jul. 2001. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010109378471>
- KIØRBOE, T. Turbulence, Phytoplankton Cell Size, and the Structure of Pelagic Food Webs. **Advances In Marine Biology**, [s.l.], p.1-72, 1993. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2881\(08\)60129-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0065-2881(08)60129-7).
- KNOOW. **Espectrômetro: Conceito de Espectrômetro**. Disponível em: <<http://knoow.net/cienciasexactas/fisica/espectrometro/>>. Acesso em: 23 nov. 2017.
- KOTRIKLA, A. Environmental management aspects for TBT antifouling wastes from the shipyards. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 90, p.77-85, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.07.017>.
- KRISHNAN, S et al. Comparison of the Fouling Release Properties of Hydrophobic Fluorinated and Hydrophilic PEGylated Block Copolymer Surfaces: Attachment Strength of the Diatom *Navicula* and the Green Alga *Ulva*. **Biomacromolecules**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.1449-1462, maio 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/bm0509826>
- KRISTENSEN, J.B et al. Antifouling enzymes and the biochemistry of marine settlement. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 26, n. 5, p.471-481, set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.05.005>.
- KRUG, P. Defence of benthic invertebrates against surface colonization by larvae: A chemical arms race. **Prog Mol Subcell Biol**, 2006, 42: 1–53
- KUEMPEL, E.D; RUDER, A. **Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>)**. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Publications/techrep42/TR42-4.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.
- LATASA, C et al. Biofilm-associated proteins. **Comptes Rendus Biologies**, [s.l.], v. 329, n. 11, p.849-857, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crv.2006.07.008>.
- LAU, S.C K, HARDER T, QIAN, P.Y. Induction of larval settlement in the serpulid polychaete *Hydroides elegans* (Haswell): Role of bacterial extracellular polymers. **Biofouling**, 2003, 19: 197–204

- LE BLANC, A.R, LANDRY T, MIRON G. 2003. Fouling organisms of the blue mussel *Mytilus edulis*: their effect on nutrient uptake and release. **J Shellfish Res** 22:633–638.
- LERNER, I, TBT Alternatives Projected To Reach \$1 Billion by 2005, **Chemical Market Reporter**, June 12, 2000, Copyright 2000 Schnell Publishing Company, Inc.
- LESLEY A.E; ZAVORTINK, M. Proceedings of the Royal Society of London. Series B, **Biological Sciences** Vol. 218, No. 1212 (Jun. 22, 1983), pp. 345-348
- LEWIN, R. Microbial adhesion is a sticky problem. **Science**, [s.l.], v. 224, n. 4647, p.375-377, 27 abr. 1984. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.6143401>.
- LIANG, C.H, HUANG, N.B. Research on electrochemical behavior of titanium-supported anodic coating in electrolytic anti-fouling of brine. **Mater Chem Phys**, 2008, 111: 244–248
- LIDE, D.R, CRC Handbook of Chemistry and Physics, **CRC Press**, 2004
- LIND, J.L. et al. Substratum adhesion and gliding in a diatom are mediated by extracellular proteoglycans. **Planta**, [s.l.], v. 203, n. 2, p.213-221, 26 set. 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s004250050184>.
- LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, John T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 3, p.735-758, maio 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- LIU, Y; WANG, A; CLAUS, R. Molecular Self-Assembly of TiO<sub>2</sub>/Polymer Nanocomposite Films. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 101, n. 8, p.1385-1388, fev. 1997. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp962591e>.
- LODEIROS, C et al. Growth and survival of the pearl oyster *Pinctada imbricata* (Röding 1758) in suspended and bottom culture in the Golfo de Cariaco, Venezuela. **Aquaculture International**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.327-338, 2002. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022451608405>.
- LOEB, G I.; NEIHOF, R. A. Marine Conditioning Films. **Applied Chemistry At Protein Interfaces**, [s.l.], p.319-335, jun. 1975. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1975-0145.ch016>. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1975-0145.ch016>>. Acesso em: 13 set. 2017.
- LÖBL, P.; HUPPERTZ, M.; MERGEL, D. Nucleation and growth in TiO<sub>2</sub> films prepared by sputtering and evaporation. **Thin Solid Films**, [s.l.], v. 251, n. 1, p.72-79, out. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90843-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(94)90843-5).
- LORENC, A. **Coastal Blue Mussels are in Decline, and the Solution May Lie a Hundred Miles Offshore**. Disponível em: <<http://newenglandoceanodyssey.org/coastal-blue-mussels-are-in-decline-and-the-solution-may-lie-a-hundred-miles-offshore/>>. Acesso em: 29 out. 2017
- LUDGATE, J. Economic and technological impact of TBT legislation on the USA marine industry. **Proceedings, The Oceans - An International Workplace Conference**, v.4, p.1309-1313, 1987.
- MAISSEL, L. Handbook of Thin Film Technology, New York (1970).

MAKI, J.S, RITTSCHOF, D, SCHMIDT, A R, et al. Factors controlling adhesion of bryozoan larvae: A comparison of bacterial films and unfilmed surfaces. **Biol Bull**, 1989, 177: 295–302

MANNING, L.M.; LINDQUIST, N. Helpful habitant or pernicious passenger: interactions between an infaunal bivalve, an epifaunal hydroid and three potential predators. **Oecologia**, [s.l.], v. 134, n. 3, p.415-422, 9 jan. 2003. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00442-002-1134-y>.

MANNO, D. et al. Titanium oxide thin films for NH<sub>3</sub> monitoring: Structural and physical characterizations. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 82, n. 1, p.54-59, jul. 1997. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.365848>.

MARCEL, G. **Como as cracas se reproduzem?** Disponível em: <<http://www.euquerobiologia.com.br/2015/04/como-as-cracas-se-reproduze.html>>. Acesso em: 29 out. 2017.

MARTINES, E et al. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns. **Nano Letters**, [s.l.], v. 5, n. 10, p.2097-2103, out. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nl051435t>.

MELO, L.F, PINHEIRO, M.M. P. S, BOTT, R.R, PINHEIRO, J.D. 1988. Effect of design and operation variables. **Fouling science and technology**. p 223-232.

MELO, L.F; BOTT, T.R. Biofouling in water systems. **Experimental Thermal And Fluid Science**, [s.l.], v. 14, n. 4, p.375-381, maio 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0894-1777\(96\)00139-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0894-1777(96)00139-2).

MESSANO, L.V et al. The effect of biofouling on localized corrosion of the stainless steels N08904 and UNS S32760. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 63, n. 5, p.607-614, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.04.006>.

MILLS, A; HUNTE, S.L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 108, n. 1, p.1-35, jul. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(97\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(97)00118-4).

MILLS, A et al. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 160, n. 3, p.213-224, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00205-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00205-3)

MOLINO, P.J. et al. Diatom Adhesives: Molecular and Mechanical Properties. **Biological Adhesives**, [s.l.], p.57-86, 2016. Springer International Publishing. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-46082-6\\_3](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-46082-6_3).

MOYSE, J. A Comparison of the Value of Various Flagellates and Diatoms as Food for Barnacle Larvae. **Ices Journal Of Marine Science**, [s.l.], v. 28, n. 2, p.175-187, 1 set. 1963. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/icesjms/28.2.175>.

MURALIDHARAN, J et al. Physicochemical analyses of the exopolysaccharides produced by a marine biofouling bacterium, *Vibrio alginolyticus*. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 38, n. 6, p.841-847, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(02\)00021-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(02)00021-3).

NICHOLLS, D. Complexes and First-Row Transition Elements, **MacMillan Education**, Hong Kong, 1974.

ODLING, K. An in vivo study of exocytosis of cement proteins from barnacle *Balanus improvisus* (D.) cyprid larva. **Journal Of Experimental Biology**, [s.l.], v. 209, n. 5, p.956-964, 1 mar. 2006. The Company of Biologists. <http://dx.doi.org/10.1242/jeb.02031>.

OLLIS, D.F. Contaminant degradation in water. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.480-484, jun. 1985. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00136a002>.

OLSEN, S. M. et al. Enzyme-based antifouling coatings: a review. **Biofouling**, [s.l.], v. 23, n. 5, p.369-383, out. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010701566384>.

OLSEN, S. M. Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. **Dissertation for Doctoral Degree**. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2009.

OMAE, I. Organotin antifouling paints and their alternatives. **Applied Organometallic Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 2, p.81-105, 2003. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.396>.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 13, n. 8, p.1741-1747, ago. 1969. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.

PACLIBARE J, EVELYN, T.P.T, ALBRIGHT, L.J, Prospero-Porta L. 1994. Clearing of the kidney disease bacterium *Renibacterium salmoninarum* from seawater by the blue mussel *Mytilus edulis*, and the status of the mussel as a reservoir of the bacterium. **Dis Aquat Org** 18:129–133.

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

PASMORE, M. et al. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 194, n. 1, p.15-32, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(01\)00468-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00468-9).

PATIL, J; ANIL, Ac. Influence of diatom exopolymers and biofilms on metamorphosis in the barnacle *Balanus amphitrite*. **Marine Ecology Progress Series**, [s.l.], v. 301, p.231-245, 2005. Inter-Research Science Center. <http://dx.doi.org/10.3354/meps301231>.

PHYSOCEAN. **Propriedades da água do mar**. Disponível em: <<http://www.physocean.icm.csic.es/IntroOc/lecture03-pt.html>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

PINHEIRO, M. M. V. P. S. et al. Effect of Design and Operating Variables on Biofouling. **Fouling Science And Technology**, [s.l.], p.223-232, 1988. Springer Netherlands. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2813-8\\_15](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-2813-8_15).

POULSEN, N.C. et al. Diatom gliding is the result of an actin-myosin motility system. **Cell Motility And The Cytoskeleton**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.23-33, set. 1999. Wiley-Blackwell. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0169\(199909\)44:13.0.co;2-d](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-0169(199909)44:13.0.co;2-d).

PREMPHET, P. et al. Optimization of DC magnetron sputtering deposition process and surface properties of HA-TiO<sub>2</sub> film. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 4, n. 5, p.6372-6380, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.141>.

PROLAB. **Saiba como é o funcionamento do pHmetro**. Disponível em: <<http://www.prolab.com.br/blog/saiba-como-e-o-funcionamento-phmetro/>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

RAI, R, V.BAI, J.A. 2011. Nanoparticles and Their Potential Application as Antimicrobials, Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances. In: Méndez-Vilas, A., Ed., Formatex, **Microbiology Series**, No. 3, Vol. 1, Spain, 197-209.

RAMOS, E.M. **ESTUDO DE FILMES FINOS DE Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> DEPOSITADOS EM AÇO-CARBONO PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

RASCIO, V.J.D. ANTIFOULING COATINGS: WHERE DO WE GO FROM HERE. **Corrosion Reviews**, [s.l.], v. 18, n. 2-3, p.133-154, jan. 2000. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/correv.2000.18.2-3.133>.

**Resolução CONAMA 357**. Brasil CONAMA,2005.

RIEMERSMA, J.C. Osmium tetroxide fixation of lipids for electron microscopy a possible reaction mechanism. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - Lipids And Lipid Metabolism**, [s.l.], v. 152, n. 4, p.718-727, jul. 1968. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0005-2760\(68\)90118-5](http://dx.doi.org/10.1016/0005-2760(68)90118-5).

ROACH, H et al. **The Effects of Tributyltin on the Marine Environment**. Disponível em: <<https://seagrant.uaf.edu/nosb/papers/2004/soldotna-tbt.html>>. Acesso em: 21 out. 2017.

ROSENHAHN, A, et al. Zeta potential of motile spores of the green alga *Ulva linza* and the influence of electrostatic interactions on spore settlement and adhesion strength. **Biointerphases**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.7-11, mar. 2009. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3110182>.

ROSENHAHN A, FINLAY, J.A, PETTIT, M.E, et al. Zeta potential of motile spores of the green alga *Ulva linza* and the influence of electrostatic interactions on spore settlement and adhesion strength. **Biointerphases**, 2009, 4: 7–11

ROSS, K.A, THORPE, J.P, NORTON, T.A, BRAND, A.R. 2002. Fouling in scallop cultivation: help or hindrance? **J Shellfish Res** 21:539–547.

SCARDINO, A. J.; HARVEY, E.; NYS, R. de. Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics. **Biofouling**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.55-60, jan. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010500506094>.

SCARDINO, A.J.; GUENTHER, J.; NYS, R. de. Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix. **Biofouling**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.45-53, jan. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010701784391>.

SCHILP, S et al. Settlement and adhesion of algal cells to hexa(ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers with systematically changed wetting properties. **Biointerphases**, [s.l.], v. 2, n. 4, p.143-150, dez. 2007. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2806729>.

SCHULTZ, M.P; SWAIN, Geoffrey W. The influence of biofilms on skin friction drag. **Biofouling**, [s.l.], v. 15, n. 1-3, p.129-139, maio 2000. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010009386304>.

SCHULTZ, M.P. Frictional Resistance of Antifouling Coating Systems. **Journal Of Fluids Engineering**, [s.l.], v. 126, n. 6, p.1039-1047, 2004. ASME International. <http://dx.doi.org/10.1115/1.1845552>.

SCHUMACHER, J.F. et al. Engineered antifouling microtopographies – effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. **Biofouling**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.55-62, jan. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08927010601136957>.

SHIRTCLIFFE, N.J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 161, n. 1-2, p.124-138, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>.

SILVA, A.O; RIELLA, H. G; Universidade Federal de Santa Catarina. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando RF-Magnetron Sputtering**. Florianópolis, 2000. 122 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

SØRENSEN, H. **Seaweed on wet rocks, stock photo**. Disponível em: <<https://www.colourbox.com/image/seaweed-on-wet-rocks-image-1822147>>. Acesso em: 29 out. 2017.

STATZ, A, FINLAY, J, DAL SIN, J, et al. Algal antifouling and fouling-release properties of metal surfaces coated with a polymer inspired by marine mussels. *Biofouling*, 2006, 22: 391–399

STEINBERG, P.D.; SCHNEIDER, R; KJELLEBERG, S. Chemical defenses of seaweeds against microbial colonization. **Biodegradation**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.211-220, 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1008236901790>.

STONE, J.R; FRITZ, S. Three-dimensional modeling of lacustrine diatom habitat areas: Improving paleolimnological interpretation of planktic. **Limnology And Oceanography**, [s.l.], v. 49, n. 5, p.1540-1548, set. 2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.2004.49.5.1540>.

STOODLEY, P, SAUER, K, DAVIES, D.G, et al. Biofilms as complex differentiated communities. **Annu Rev Microbiol**, 2002, 56: 187–209

- SURVEY, Hawaii Biological. **Balanus amphitrite**. Disponível em:  
<[http://www2.bishopmuseum.org/HBS/invertguide/species\\_pdf/balanusamphitrite.pdf](http://www2.bishopmuseum.org/HBS/invertguide/species_pdf/balanusamphitrite.pdf)>.  
Acesso em: 21 out. 2017.
- TADASHI, M, TAE, K. L. Electrochemical prevention of biofouling. **Electrochemistry**, 2000, 68: 847–852.
- TANAKA, K; CAPULE, M.F.V.; HISANAGA, T. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 187, n. 1-2, p.73-76, nov. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90486-s](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-s).
- TAYLOR, C. J. et al. Does Chemistry Really Matter in the Chemical Vapor Deposition of Titanium Dioxide? Precursor and Kinetic Effects on the Microstructure of Polycrystalline Films. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 121, n. 22, p.5220-5229, jun. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja984446f>.
- TENTARDINI, E.K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. 2004. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Cap. 2. Disponível em:  
<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/5612/000473080.pdf?sequence=1>>.  
Acesso em: 9 nov. 2017.
- TOWNSIN, R.L. The Ship Hull Fouling Penalty. **Biofouling**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.9-15, jan. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/0892701031000088535>.
- UNESP. **Protocolo de processamento de amostras para MET**: Preparo da solução de Karnovsky (Karnovsky, 1965) (volume final de 100ml). Disponível em:  
<<http://www.ibb.unesp.br/Home/UnidadesAuxiliares/CentrodeMicroscopiaEletronica-CME/protocolo-de-processamento-de-amostras-para-met.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2017.
- VERDIER, T et al. Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Alone or in Coatings on E. coli: The Influence of Methodological Aspects. **Coatings**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.670-686, 22 ago. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings4030670>.
- XAVIER, L.F.W, MOREIRA, I. M. N. S., HIGARASHI, M M. et al. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto silica gel chromatographic plates impregnated with TiO<sub>2</sub>. **Quím. Nova**, May/June 2005, vol.28, no.3, p.409-413. ISSN 0100-4042
- WAHL, M.; HAY, M. E.; ENDERLEIN, P. Effects of epibiosis on consumer–prey interactions. **Hydrobiologia**, [s.l.], v. 355, n. 1/3, p.49-59, 1997. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1003054802699>
- WALT, D.R et al. The effect of gravity on initial microbial adhesion. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 107, n. 2, p.334-336, out. 1985. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90185-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(85)90185-7).
- WANG, Y. et al. Extracellular Matrix Assembly in Diatoms (Bacillariophyceae) (II. 2,6-Dichlorobenzonitrile Inhibition of Motility and Stalk Production in the Marine Diatom *Achnanthes longipes*). **Plant Physiology**, [s.l.], v. 113, n. 4, p.1071-1080, 1 abr. 1997. American Society of Plant Biologists (ASPB). <http://dx.doi.org/10.1104/pp.113.4.1071>.

- WANG, R et al. Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO<sub>2</sub> Surfaces. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.135-138, jan. 1998. Wiley-Blackwell. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4095\(199801\)10:23.0.co;2-m](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1521-4095(199801)10:23.0.co;2-m).
- WATANABE, T. NAKAJIMA, A. WANG, R. MINABE, M. KOIZUMI, S. FUJISHIMA A. HASHIMOTO K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass, **Thin Solid Films**, v 351, p 260-263, 1999.
- WATERS, C.M, BASSLER, B. L. Quorum sensing: Cell-to-cell communication in bacteria. **Annu Rev Cell Dev Biol**, 2005, 21: 319–346
- WEINBERGER, B. R.; GARBER, R. B.. Titanium dioxide photocatalysts produced by reactive magnetron sputtering. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 66, n. 18, p.2409-2411, maio 1995. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.113956>.
- WOODRUFF, L, BEDINGER, G, 2013, Titanium—Light, strong, and white: **U.S. Geological Survey Fact Sheet** 2013–3059, 2 p. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/fs/2013/3059/>> Acesso em: 12 nov. 2017.
- YANQING, Zheng et al. Hydrothermal Preparation and Characterization of Brookite-Type TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites. **Journal Of Materials Science Letters**, [s.l.], v. 19, n. 16, p.1445-1448, 2000. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1011010306699>.
- 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**, [s.l.], v. 50, n. 2, p.75-104, jul. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
- YUAN, Y; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. **Surface Science Techniques**, [s.l.], p.3-34, 2013. Springer Berlin Heidelberg. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1_1).
- ZYWITZKI, O. et al. Effect of structure and morphology on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> layers. **Surface And Coatings Technology**, [s.l.], v. 202, n. 11, p.2488-2493, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.036>.