



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

Igor Kasper Dedeco

**INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES ANTICRUSTANTES DE
FILMES FINOS DE TiO_2 DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

Joinville

2020

Igor Kasper Dedeco

**INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES ANTICRUSTANTES DE
FILMES FINOS DE TiO₂ DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

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

Orientador: Profa., Dra. Viviane Lilian Soethe Parucker
Coorientador: Prof., Dr. Rafael Gallina Delatorre

Joinville

2020

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

Dedeco, Igor Kasper

INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES ANTICRUSTANTES DE FILMES FINOS DE TiO₂ DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L / Igor Kasper Dedeco ; orientadora, Viviane Lilian Soethe Parucker, coorientador, Rafael Gallina Delatorre, 2020.

90 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Dióxido de titânio. 3. Hidrofilicidade fotoinduzida. 4. Bioincrustação. 5. Antincrustante. I. Parucker, Viviane Lilian Soethe. II. Delatorre, Rafael Gallina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Igor Kasper Dedeco

**INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES ANTICRUSTANTES DE
FILMES FINOS DE TiO₂ DEPOSITADOS EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profª. Dra. Derce De Oliveira Souza Recouvreux
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Julio César Sagás, Dr.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Regis Kovacs Scalice
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Profª., Drª. Viviane Lilian Soethe Parucker
Orientadora
(UFSC)

Prof., Dr. Rafael Gallina Delatorre
Coorientador
(UFSC)

Joinville, 2020.

Este trabalho é dedicado à todas as pessoas que me apoiaram durante a minha caminhada, em especial a minha esposa Francieli Meneghel e filha Luisa Meneghel Dedeco.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge Luiz Salles Dedeco e Ingrid Paulina Kasper Dedeco que sempre estiveram me apoiando nas minhas decisões e sempre ao meu lado.

Gostaria de agradecer à minha orientadora Viviane Lilian Soethe Parucker e ao meu coorientador Rafael Gallina Delatorre que estiveram comigo durante toda esta caminhada e sempre estiveram presentes para discussões, como também pela imensa ajuda na fase final da preparação deste documento, à ambos, meu muito obrigado.

A marina Cubatão pela oportunidade de realizar o ensaio de campo em seu estabelecimento, em especial ao Luciano Medeiros.

Ao Laboratório de Plasma da Universidade do Estado de Santa Catarina (LABPLASMA) que tiveram papel fundamental para a realização do presente trabalho, em especial ao Julio Sagás por todo auxílio e suporte prestado.

Meus agradecimentos ao Laboratório de materiais da Embraco e Laboratório de caracterização de Materiais do ITA pelo grande auxílio na realização das caracterizações, principalmente ao Rodrigo Pessoa pela imensa ajuda neste quesito.

Agradeço a todos que tiveram de forma direta ou indireta me auxiliado para a realização deste trabalho.

RESUMO

Um dos grandes desafios da indústria marítima relaciona-se ao controle dos processos de bioincrustação em superfícies submersas em ambiente aquático por longos períodos. Neste sentido, verifica-se um grande esforço para o desenvolvimento de agentes antincrustantes com impactos ambientais aceitáveis a fim de substituir o biocida tributilestanho, amplamente utilizado até 2008 para grandes embarcações. Neste sentido, no presente trabalho verificou-se o potencial de aplicação de filmes finos de TiO_2 em diferentes espessuras como agente antincrustante. Desta forma, filmes com diferentes espessuras de TiO_2 foram depositados sobre aço inoxidável AISI 316L pela técnica de *magnetron sputtering* e, então, caracterizados pelas técnicas de perfilometria, espectroscopia Raman, difração de raios-X e avaliação do ângulos de contato antes e depois da irradiação por UV-A e UV-C. A caracterização da propriedade antincrustantes dos filmes foi realizada por meio de experimento de campo, onde superfícies com e sem revestimento foram submersas por 110 dias com acompanhamento fotográfico e quantitativo do desenvolvimento da bioincrustação marinha no Rio Cubatão com auxílio do software *PhotoQuad*. Os filmes avaliados consistiam em revestimentos de espessuras de 3,5 nm até 172,5 nm de TiO_2 , sendo que o filme mais fino apresentou característica amorfa e os mais espessos apresentaram estrutura cristalina composta por *rutile* e *anatase*. No que diz respeito à molhabilidade, todas as espessuras apresentaram hidrofiliabilidade fotoinduzida para ambos os comprimentos de onda. Por outro lado, o revestimento com espessura de 172,5 nm se destacou por apresentar transição mais rápida para hidrofiliabilidade e ângulo de contato de até 16 graus para UV-A. Acerca da bioincrustação, foi possível verificar um atraso no início do processo de incrustação da superfície, independentemente da espessura do filme. Também se verificou a redução da área total média incrustada por *Balanus Amphitrite* em superfícies com revestimento de TiO_2 em relação às amostras sem revestimento de até 36%. No estudo identificou-se as diatomáceas *Amphora coffeaeformis*, *Terpsinoë musica* e *Cocconeis fluviatilis* como espécies microincrustantes das superfícies submersas com auxílio da técnica de MEV. No presente estudo verificou-se que filmes com espessuras muito finas, da ordem de 3,5nm até os mais espessos apresentaram ação antincrustante e retardamento do início do processo de bioincrustação.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio. Bioincrustação. Antincrustante. Filme Fino. Magnetron Sputtering. Hidrofiliabilidade fotoinduzida.

ABSTRACT

One of the great challenges of the maritime industry is related to the control of biofouling processes on surfaces submerged in the aquatic environment for long periods of time. In this sense, there is a great effort to develop antifouling agents with acceptable environmental impacts in order to replace the tributyltin biocide, widely used until 2008 for large vessels. Thus, in the present work it was verified the potential of applying thin films of TiO₂ in different thicknesses as an antifouling agent. Therefore, films with different thicknesses of TiO₂ were deposited on AISI 316L stainless steel by the technique of magnetron sputtering and, then, characterized by the techniques of profilometry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and evaluation of the contact angles before and after irradiation by UV-A and UV-C. The characterization of the antifouling properties of the films was carried out through a field experiment, where surfaces with and without coating were submerged for 110 days with photographic and quantitative monitoring of the development of marine biofouling in the Cubatão River with the aid of the PhotoQuad software. The evaluated films consisted of coatings of thickness from 3.5 nm to 172.5 nm of TiO₂, with the thinnest film presenting an amorphous characteristic and the thickest films presenting a crystalline structure composed of rutile and anatase. Regarding the wettability, all thicknesses showed photoinduced hydrophilicity for both wavelengths. On the other hand, the 172.5 nm thick coating stood out for presenting a faster transition to hydrophilicity and a contact angle of up to 16 degrees for UV-A. Regarding biofouling, it was possible to verify a delay in the beginning of the fouling process of the surface, regardless of the thickness of the film. There was also a reduction in the mean total area fouled by *Balanus Amphitrite* on surfaces with TiO₂ coating compared to samples without coating by up to 36%. In the study, the diatoms *Amphora coffeaeformis*, *Terpsinoë musica* and *Cocconeis fluviatilis* were identified as microfoulers species of the submerged surfaces with the aid of the SEM technique. In the present study it was found that films with very thin thicknesses, in the order of 3.5nm to the thickest ones, presented anti-fouling and delayed action in the beginning of the biofouling process.

Keywords: Titanium Dioxide. Biofouling. antifouling. Thin Film. Sputtering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo esquemático da bioincrustação detalhando o tempo necessário para colonização da superfície para cada organismo incrustante.....	18
Figura 2 - Bioincrustação marinha em superfícies artificiais - a) Casco de navio, b) Sistema de medição óptica.....	19
Figura 3 - Representação esquemática de um tanque-rede circular, com evidência a uma rede com bioincrustação real.....	20
Figura 4 - Esquema de um reator de <i>Magnetron Sputtering</i> (MS).....	25
Figura 5 - Curva de histerese: Pressão do sistema em função do Fluxo do gás reativo. a) Curva de histerese genérica. b) Curva de histerese experimental obtida em processo de deposição de TiO ₂	26
Figura 6 – Representação esquemática de uma estrutura do tipo <i>rutile</i> : a) Célula unitária. (b) Distribuição espacial das células unitárias de <i>rutile</i>	28
Figura 7 – Representação esquemática de uma estrutura do tipo <i>anatase</i> : a) Célula unitária. (b) Distribuição espacial das células unitárias de <i>anatase</i>	29
Figura 8 –Representação esquemática dos principais processos que ocorrem durante a fotocatalise de partículas de TiO ₂ após exposição à excitação UV.....	30
Figura 9 - Esquema da reação de foto-evolução do oxigênio na superfície de TiO ₂ em contato com H ₂ O com pH de 1 até 12.....	31
Figura 10 – Representação da medida do ângulo de contato (θ) a) imagem da gota em superfície hidrofílica e b) imagem da gota em superfície hidrofóbica.....	32
Figura 11 - Fenômeno de hidrofilicidade fotoinduzida em filmes de TiO ₂ e TiO ₂ .SiO ₂	34
Figura 12 - Taxa de sobrevivência de <i>E. Coli</i> sobre uma superfície com e sem filme fino de TiO ₂	35
Figura 13 - Ilustração esquemática do processo de degradação fotoinduzida (<i>photokilling</i>) de bactérias em filme de TiO ₂	36
Figura 14 - Evolução visual da bioincrustação de algas em placas de cimento dopadas com TiO ₂ em diferentes concentrações.	37
Figura 15 - Fluxograma das etapas empregadas na execução do trabalho.....	38
Figura 16 – Representação da disposição das amostras e silício na câmara de deposição. a) Vista superior. b) Vista em perspectiva isométrica.	40

Figura 17 – Foto dos filmes de TiO ₂ obtidos com diferentes tempos de deposição: a) 1min, b) 5min, c) 10min, d) 20min, e) 50min.....	42
Figura 18 - Representação esquemática da deposição de TiO ₂ e Ti com degrau sobre substrato de silício.....	45
Figura 19 – Perfilômetro Bruker DektakXT. a) Vista externa, b) Vista do porta-amostra.	45
Figura 20 - Resultado típico de espessura obtido pelo método de perfilometria.	46
Figura 21 - Sistema para medição de ângulo de contato evidenciando a) aparato desenvolvido pelo autor, b) aparato durante medida, c) Micropipeta Monocanal Kasvi Basic 10-100µL. ...	47
Figura 22 - Medida de ângulo de contato pelo <i>software</i> ImageJ – Drop Analysis – LBADSA a) Foto obtida com o sistema mencionado, b) Tratamento da imagem e medição do ângulo de contato.	48
Figura 23 - Equipamento para irradiação e ativação do filme fino por UV-A e UV-C utilizado no presente trabalho.....	48
Figura 24 - Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada no trabalho: Dulux S Blue UVA 9W e Philips TUV PL-S 5W/2P.....	49
Figura 25 - Imagem de satélite indicando a localização da Marina do Cubatão.....	50
Figura 26 - Trapiche utilizado como suporte para imersão das amostras.	50
Figura 27 - Imagem ilustrando o porta-amostra s com as amostras fixadas antes da imersão em ambiente marinho.	51
Figura 28 - <i>Layout</i> das amostras no porta-amostra para imersão.....	52
Figura 29 - Exemplo de avaliação da bioincrustação pelo <i>software Photoquad</i>	53
Figura 30 – Análise de identificação e contagem dos macroorganismos incrustantes.....	53
Figura 31 – Imagem ilustrativa do termômetro TP101 utilizado para medidas de temperatura da água e do ambiente.	55
Figura 32 – Imagem ilustrativa dos recursos utilizados para medida de pH - a) Fitas de medição de pH. b) Medidas de pH sendo realizadas.....	56
Figura 33 - Amostras de silício com deposição de TiO ₂ com diferentes tempos de deposição.	57
Figura 34 - Regressão linear dos dados de espessura obtidos pela técnica de perfilometria. ..	58
Figura 35 - Rugosidade RMS em função da espessura do filme de TiO ₂	59
Figura 36 - Resultado da espectroscopia Raman para os filmes com diferentes espessuras....	61
Figura 37 - Difratoograma dos filmes fino de TiO ₂ obtidos com diferentes espessuras.....	62
Figura 38 - Medidas de ângulo de contato das amostras com diferentes espessuras em função do tempo de irradiação por UV-A.	64

Figura 39 - Resultados do monitoramento da temperatura ambiente e da água e pH do ambiente marinho utilizado no estudo.....	66
Figura 40 – Progressão da bioincrustação durante o período de estudo para todas as amostras.	68
Figura 41 – Imagem da progressão do processo de bioincrustação após 110 dias em ambiente marinho comparando-se : a) Amostra referência B1, b) Amostra com filme depositado durante 50 minutos - 50M1.	69
Figura 42 - Avaliação da area incrustada em função do tempo de exposição utilizando <i>software PhotoQuad</i>	70
Figura 43 - Quantificação da incrustação por <i>B. amphitrite</i> em função do tempo.....	71
Figura 44 –Área incrustada em função da espessura do filme de TiO ₂ após 110 dias de imersão.	72
Figura 45 - Quantificação do diâmetro da base do <i>B. amphitrite</i> em função do tempo utilizando o <i>software PhotoQuad</i>	73
Figura 46 - Quantificação da taxa de crescimento da base do <i>B. Amphitrite</i> utilizando o <i>software PhotoQuad</i>	74
Figura 47 - MEV – <i>B. Amphitrite</i> sobre filmes com espessuras de a)3,5 nm, b)17,2 nm, c)34,5 nm, d)69 nm, e)172,5 nm, f)Referência, sem filme.....	76
Figura 48 – MEV e EDS – Diatomáceas aderidas sobre o filme de TiO ₂ depositados por 5 minutos a)Macroincrustação , b)Microincrustação, c)Microincrustação, d)Região utilizada para análise por EDS, e)Resultado EDS.....	77
Figura 49 – MEV – Diatomáceas aderidas sobre o filme de TiO ₂ com espessura de 17,2 nm a)Vista ampla , b)Diatomáceas.....	78
Figura 50 - MEV – Diatomáceas aderidas na superfície da amostra sem filme de TiO ₂	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estados de molhabilidade para diferentes superfícies.....	32
Tabela 2 - Composição química do substrato utilizado no trabalho.....	39
Tabela 3 - Parâmetros do processo de deposição do filme de Ti metálico.....	41
Tabela 4 – Parâmetros do processo de deposição dos filmes de TiO ₂	41
Tabela 5 - Medidas de ângulo de contato para as amostras com diferentes espessuras.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – Deposição química em fase vapor
DRX	Difração de Raio-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> - Espectroscopia por dispersão de energia
ISO	International Organization for Standardization
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
RMS	<i>Root Mean Squared</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> - Deposição física em fase vapor
UV	Ultravioleta
SPE	Substância Polimérica Extracelular
sccm	<i>Standard Cubic Centimeters per minute</i>
TBT	<i>Tributyltin</i> – Tributílica-estanho
nm	Nanômetro
µm	Micrometro
h ν	Fóton
h ⁺	Buraco
e ⁻	Elétron
eV	Elétron-volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	INCRUSTAÇÃO BIOLÓGICA MARINHA.....	17
2.1.1	Impactos econômicos da bioincrustação.....	18
2.1.2	Sistemas antincrustantes	21
2.2	MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS	22
2.3	DEPOSIÇÃO FÍSICA NA FASE VAPOR (<i>PVD</i>).....	23
2.3.1	Pulverização catódica (<i>sputtering</i>).....	23
2.3.2	<i>Magnetron Sputtering</i>	24
2.3.3	<i>Sputtering</i> Reativo.....	25
2.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	27
2.4.1	Atividade fotocatalítica	29
2.4.2	Hidrofilicidade fotoinduzida e ângulo de contato.....	32
2.4.3	Atividade antimicrobiana e antincrustante.....	34
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	39
3.2	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO ₂	39
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	42
3.3.1	Caracterização química e estrutural.....	42
3.3.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	42
3.3.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	43
3.3.1.3	<i>Espectroscopia de energia dispersiva</i>	44
3.3.2	Caracterização morfológica e da espessura do filme.....	44

3.3.2.1	<i>Perfilometria de contato</i>	45
3.3.3	Caracterização do processo de molhabilidade fotoinduzida	46
3.4	IMERSÃO NO AMBIENTE MARINHO	49
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA BIOINCRUTAÇÃO	52
3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura	54
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE MARINHO	55
3.6.1	Caracterização da Temperatura	55
3.6.2	Caracterização do Potencial Hidrogeniônico (pH)	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ESPESSURA	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA RUGOSIDADE	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA.....	60
4.3.1	Espectroscopia Raman	60
4.3.2	Difração de raios-X (DRX)	61
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE.....	63
4.5	CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA.....	65
4.5.1	Monitoramento da temperatura da água e do ambiente e pH da água	65
4.5.2	Progressão da bioincrustação marinha com base em avaliação visual	67
4.5.3	Avaliação da bioincrustação por MEV e EDS	75
5	CONCLUSÕES	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

A incrustação marinha ocorre em superfícies expostas por um longo período ao ambiente marinho apresentando-se sob a forma de comunidades complexas de plantas, animais e microrganismos (RUFFOLO et al., 2013). Estas comunidades alteram o meio nas quais estão incrustadas, podendo secretar ácidos e, com isso, danificar o local no qual estão fixadas (RUFFOLO et al., 2013). Além disso, esta fixação promove, por exemplo, o aumento do consumo de combustível de embarcações devido ao acréscimo na força de arrasto, sendo um tema de pesquisa e desenvolvimento importante para o setor naval (ZHU et al., 2018).

Incrustação é o acúmulo de partículas, macromoléculas de microrganismos e produtos corrosivos em superfícies (GUILLOT et al., 2015). A adesão de bactérias e subsequente crescimento celular promove o crescimento do biofilme (MA; WINSLOW; LOGAN, 2008), o qual ocorre dentro de poucas horas nas superfícies expostas ao ambiente marinho (RUFFOLO et al., 2013; YEE et al., 2017).

Atualmente existem tecnologias de revestimentos antincrustantes extremamente eficazes, tal como tintas à base de tributilestanho (TBT), utilizada a partir da década de 60. Entretanto, a bioacumulação deste produto no ambiente marinho promove alterações na fauna marinha (RUFFOLO et al., 2013), o que levou à sua proibição para grandes embarcações em 2008 (YEE et al., 2017). Desta forma, pesquisas científicas têm sido realizadas de modo a investigar materiais alternativos com menor impacto ambiental (RUFFOLO et al., 2013).

Neste sentido, no presente estudo avaliou-se a capacidade de filmes de TiO_2 depositados em aço inoxidável austenítico AISI 316L minimizarem ou inibirem a formação do biofilme e conseqüentemente a bioincrustação marinha. A justificativa para a escolha do aço inoxidável reside no fato de o mesmo apresentar elevada resistência à corrosão, reduzindo a formação de óxidos que poderiam dificultar a análise isolada da incrustação marinha. De acordo com a literatura, fases cristalinas de TiO_2 *anatase* e *rutile* apresentam eficácia no que diz respeito à atividade antimicrobiana quando expostos à radiação UV-A (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) e UV-C (MOONGRAKSATHUM; CHEN, 2018), sendo este o foco do estudo aqui apresentado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da espessura nas propriedades de antincrustação marinha e molhabilidade fotoinduzida de filmes finos de TiO_2 depositados sobre aço inoxidável AISI 316L.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Preparar filmes de TiO_2 com diferentes espessuras por meio da técnica de *magnetron sputtering*.
- II. Identificar a composição do material depositado e relacionar com os parâmetros de processo utilizados.
- III. Avaliar a molhabilidade fotoinduzida dos filmes finos obtidos.
- IV. Acompanhar a evolução da bioincrustação marinha sobre os filmes e substratos ao longo do tempo de exposição.
- V. Avaliar a influência da espessura na morfologia e nas fases dos filmes finos obtidos.
- VI. Relacionar a espessura do filme com as propriedades dos revestimentos e comparar com os resultados obtidos acerca da bioincrustação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na sequência são apresentados os principais conceitos teóricos relacionados com o presente trabalho.

2.1 INCRUSTAÇÃO BIOLÓGICA MARINHA

A incrustação é definida como o acúmulo de matéria orgânica ou inorgânica sobre superfícies de substratos artificiais ou vivos (GUILLOT et al., 2015; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009). Por outro lado, a incrustação biológica marinha, ou bioincrustação marinha (*biofouling*) é determinada pela literatura como um processo resultante da colonização ou do crescimento de bactérias, algas e/ou invertebrados sésseis sobre superfícies submersas em águas marinhas, como por exemplo rochas, madeiras e estruturas metálicas (PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009).

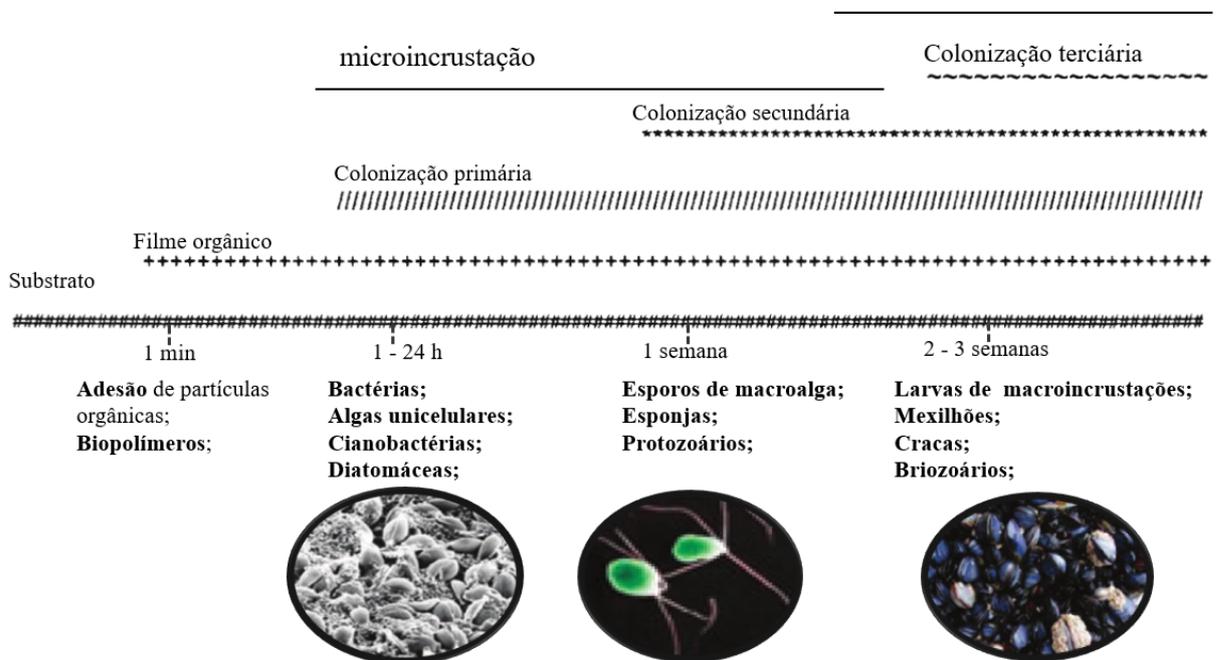
O processo de bioincrustação marinha inicia no instante em que a superfície é submersa no ambiente marinho, ocorrendo a adsorção de biopolímeros presentes na água. Bactérias são atraídas quimicamente durante as primeiras horas de imersão, assim realizando a colonização inicial da superfície pelo processo de adesão reversível. A adesão irreversível das bactérias é a próxima etapa, ocorrendo por mecanismos ativos de adesão de proteínas e produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) (DUSSUD et al., 2018; LAWES; CLARK; JOHNSTON, 2018; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009).

Os estágios iniciais da bioincrustação marinha caracterizam-se pelo estabelecimento de comunidades microincrustantes (*microfouling*), o qual é denominado de colonização primária e secundária. A composição dessas comunidades possui grande dependência das características do meio aquático em que se encontram como por exemplo, salinidade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido e da composição química do substrato (CHAMBERS et al., 2017; LORITE et al., 2011 apud DUSSUD et al., 2018; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009).

A fase de maturação e formação de colônias ocorre através de interações sinérgicas ou competitivas entre os organismos presentes na superfície incrustada, assim resultando no recrutamento ou perda das espécies (DUSSUD et al., 2018; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009).

O processo de *microfouling* ocorre na primeira semana de exposição da superfície ao ambiente marinho, o qual é sucedido pelo processo de colonização terciária, também denominado de macroincrustação (*macrofouling*). Esta última fase da incrustação é iniciada sobre a colonização primária e secundária (*microfouling*). Desta forma, ocorre a sobreposição dos processos até que a macroincrustação seja dominante, conforme é possível visualizar na Figura 1 (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009).

Figura 1 - Modelo esquemático da bioincrustação detalhando o tempo necessário para colonização da superfície para cada organismo incrustante.
macroincrustação



Fonte: Adaptado (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009; ROSENHAHN et al., 2010).

2.1.1 Impactos econômicos da bioincrustação

A presença de organismos incrustados em superfícies artificiais, tais como cascos de embarcações, cais, trocadores de calor e sensores causam a redução ou eliminação da efetividade das funcionalidades de tais equipamentos (ROSENHAHN et al., 2010; YEE et al., 2017).

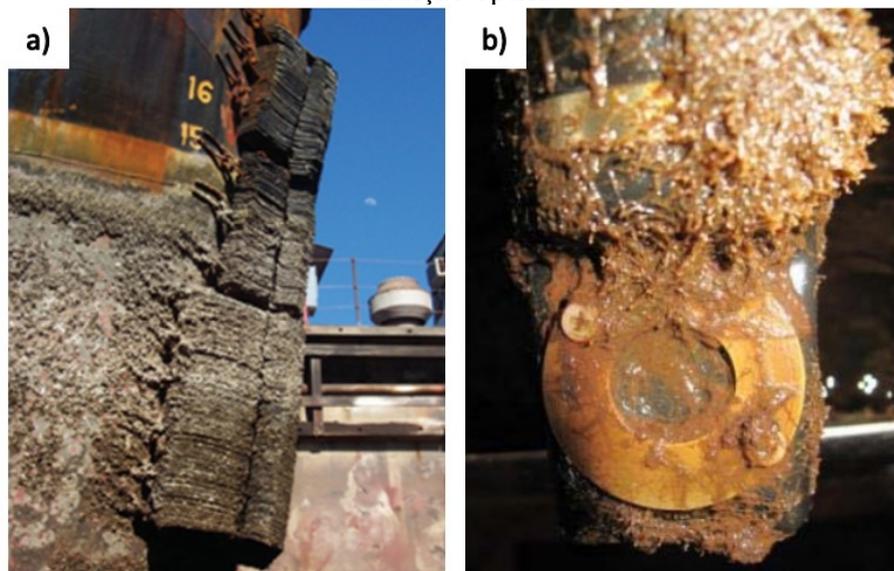
Para a indústria marítima, a bioincrustação nos cascos de embarcações (Figura 2a) torna a superfície dos mesmos irregulares e rugosas, assim aumentando o arrasto e consumo

de combustível, além de promover a redução da manobrabilidade e velocidade de tais embarcações (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

A bioincrustação é reconhecida como um dos maiores obstáculos para a instrumentação científica de forma autônoma no meio marinho, pois todas as superfícies dos sistemas de medição (Figura 2b) estão sujeitas à incrustação, podendo ocasionar erros de medição ou inibição operacional do equipamento (REGAN et al., 2017).

A macroincrustação de organismos altamente calcificados leva ao acréscimo da taxa de corrosão e danos à camada anticorrosiva depositada sobre os materiais que formam o invólucro do sensor. Entretanto, a remoção destes organismos pode resultar em maiores danos à superfície incrustada (REGAN et al., 2017).

Figura 2 - Bioincrustação marinha em superfícies artificiais - a) Casco de navio, b) Sistema de medição óptica



Fonte: Adaptado (BI et al., 2018; MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010; REGAN et al., 2017)

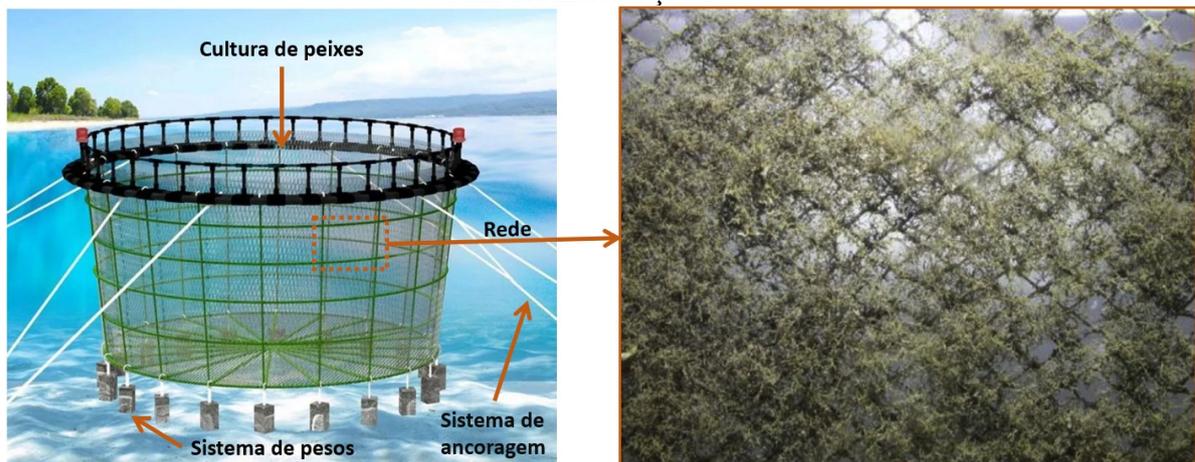
Em trocadores de calor, a bioincrustação pode ocasionar obstrução dos sistemas, formar uma camada isolante entre a superfície do equipamento e o líquido refrigerante, desta forma acarretando em drástico incremento na resistência térmica e, conseqüentemente, redução da eficiência de transferência de calor do sistema (GUILLOT et al., 2015; WANG; LIU, 2011). Outro efeito da bioincrustação em trocadores de calor é o aumento da resistência ao escoamento do fluido e queda de pressão no sistema (GUILLOT et al., 2015).

A incrustação em superfícies submersas também impacta o setor de cultivo de peixes, a aquicultura. Para este setor, a incrustação nas redes do tanque-rede (Figura 3)

representa sérias consequências devido ao fato desta aumentar as forças de arrasto que as estruturas devem suportar durante o seu funcionamento (GANSEL et al., 2015). Com isso ocasionando o aumento das deformações de tais estruturas e favorecendo que as redes entrem em contato com o sistema de pesos (Figura 3) causando atritos e consequentemente falha estrutural (GANSEL et al., 2015).

Além disso, o acúmulo da bioincrustação nos tanques também afeta o bem-estar da população cultivada dentro destes sistemas. A redução do volume interno disponível no tanque devido às deformações e redução na troca de água através das redes ocasiona a degradação da qualidade da água. Cresce, também, a densidade de peixes nestes sistemas, assim impactando negativamente na produção do setor da aquicultura (GANSEL et al., 2015).

Figura 3 - Representação esquemática de um tanque-rede circular, com evidência a uma rede com bioincrustação real.



Fonte: Adaptado (BI et al., 2018)

A necessidade do controle, inibição e remoção da bioincrustação ocasiona uma série de impactos ambientais, uma vez que promove a liberação de produtos químicos durante os processos de limpeza das superfícies incrustadas. O impacto financeiro em decorrência destas operações é estimado em €1 bilhão anuais para a limpeza de filtros de membrana utilizados em plantas de dessalinização. Por outro lado, no segmento de trocadores de calor o custo estimado é da ordem de €2 bilhões e no setor naval verifica-se um gasto de aproximadamente €7 bilhões em função da necessidade de controle e eliminação dos produtos da bioincrustação (COSTA; GARRAIN; BAADEN, 2013).

2.1.2 Sistemas antincrustantes

Estima-se que as primeiras tentativas de combate a bioincrustação marinha em embarcações é datada de 700 a.C, onde foi reportada a utilização de chumbo na superfície submersas das embarcações (TOWNSIN, 2003 apud ROSENHAHN et al., 2010; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004). A literatura aponta para a utilização de misturas com arsênio e enxofre em embarcações como forma de combater a bioincrustação durante o século V a.C. Desde então o setor naval busca meios de controlar este fenômeno (PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009; YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Para Magin, Cooper e Brennan (2010), o termo antincrustante refere-se a qualquer sistema que previne a fixação de organismos em uma superfície. De acordo com Yebra (2004), a primeira patente para tintas antincrustantes com agentes tóxicos em sua composição foi depositada por William Beale em 1625, na qual consta a utilização de cimento, pó de ferro e um mineral não citado. Este componente, não citado na patente, que fora utilizado pelo seu autor era, possivelmente, sulfeto de cobre ou minério de cobre-arsênio (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

Historicamente o termo antincrustante esteve associado durante muito tempo a compostos biocidas, que previnem a incrustação através da toxidez (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009). Neste sentido, os agentes antincrustantes com maior eficácia eram baseados em copolímeros com grupos do biocida tributilestanho (TBT) e óxido cuproso como um agente biocida adicional e pigmento (ROSENHAHN et al., 2010).

Entretanto, a bioacumulação do TBT e outras toxinas de tais agentes no ambiente marinho acarretou problemas ambientais e efeitos adversos na fauna marinha circundante. Devido a estes problemas, o uso de tintas baseadas em TBT foi, a partir de 2008, proibido para uso marinho pela Organização Marítima Internacional (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010; ROSENHAHN et al., 2010).

A resposta do meio científico para a proibição do tributilestanho foi o uso de cobre, zinco e compostos orgânicos como princípios ativos da ação antincrustantes (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010).

Atualmente existem biocidas substitutos do TBT introduzidos em tintas para embarcações, como o Irgarol 1051 (BASF), Diuron (Bayer), SeaNine 211 (DOW), ZcPT,

CuPT, entretanto estas ainda apresentam alta toxicidade ao meio circundante (CHEN; XIA; QIAN, 2017).

Idealmente, o substituto para o TBT é um revestimento ou composto com propriedades antincrustantes (*antifouling*) e baixa aderência superficial para o biofilme, assim gerando o cisalhamento e queda dele durante o movimento da embarcação (*fouling-release*) (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010). O composto também deve possuir impacto ambiental “aceitável” (RUFFOLO et al., 2013), baixa toxicidade para espécies não incrustantes (RAMOS, 2016), boa durabilidade, geração de subprodutos da degradação inócuos (PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009), baixo potencial para bioacumulação e custo de implementação e técnicas de aplicação similares aos praticados atualmente no mercado (RAMOS, 2016).

Desta forma, a compreensão dos mecanismos de crescimento do biofilme e evolução para a macroincrustação são de suma importância para o desenvolvimento de compostos antincrustantes (ROSENHAHN et al., 2010).

Neste sentido, a utilização de filmes finos para o estudo e desenvolvimento destes compostos é interessante uma vez que permite a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas (STRYHALSKI, 2015).

2.2 MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DE FILMES FINOS

Filmes finos podem ser definidos como uma camada, ou várias, de um ou múltiplos materiais depositados sobre o substrato, sendo que tais filmes normalmente possuem espessuras da ordem de nanômetros até alguns micrômetros (RAMOS, 2016), e desta forma, sua microestrutura pode ser completamente diferente daquela apresentada pelo material em *bulk* (BUNSHAH, 2001).

A obtenção destes filmes pode ocorrer por diversas classes de processos, sendo eles químicos como por exemplo a deposição química na fase vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*) (OHRING, 2002; XIANYU; PARK; LEE, 2001) ou físicos, como por exemplo deposição física de vapor (*Physical vapor Deposition – PVD*) (BUNSHAH, 2001; OHRING, 2002). Considerando que uma técnica da classe de processos de PVD será a utilizada no presente trabalho, ela é discutida com maiores detalhes na sequência.

2.3 DEPOSIÇÃO FÍSICA NA FASE VAPOR (*PVD*)

Os processos *PVD* são divididos em três categorias: pulverização catódica (*sputtering*), evaporação ou ablação a laser (BUNSHAH, 2001), e Em todos estes processos o mecanismo de funcionamento envolve a transferência de átomos de forma controlada do material de interesse, denominado de alvo, para o substrato, onde os átomos condensam-se e formam o revestimento. Os processos *PVD* usualmente ocorrem em atmosferas de baixa pressão (OHRING, 2002).

A deposição física na fase vapor está associada a três principais etapas afim de favorecer o crescimento do filme (BUNSHAH, 2001; GUIMARÃES, 2017):

- 1) A vaporização/pulverização dos átomos que irão formar o revestimento;
- 2) O deslocamento destas partículas até a superfície do substrato;
- 3) O crescimento do filme sobre a superfície do substrato;

2.3.1 Pulverização catódica (*sputtering*)

A técnica de pulverização catódica convencional baseia-se na ionização de gases pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em um gás, dando origem a um ambiente denominado plasma (OHRING, 2002; PASCOALI, 2007). O volume ocupado pelo plasma é eletricamente neutro e constituído, majoritariamente, de íons neutros e elétrons (PASCOALI, 2007).

Desta forma, com esta técnica pode-se obter um intenso fluxo de íons energéticos que bombardeiam a superfície do alvo e, conseqüentemente, favorecerem a ejeção do material de interesse em função de uma dada distribuição dentro do reator de trabalho. Esta ejeção ocorre pela transferência de momento e energia dos íons gerados no plasma para os átomos da superfície do alvo (OHRING, 2002). Neste processo, o catodo do sistema pode ser o alvo e o anodo pode ser o substrato ou as paredes do reator (SOETHE, 2004).

Durante a colisão entre os íons e a superfície do alvo existem outros fenômenos que podem ocorrer além do fenômeno de *sputtering*, sendo estes dependentes da energia dos íons incidentes: (OHRING, 2002; RECCO, 2008):

- O íon pode ser refletido e/ou neutralizado;
- O íon pode ser adsorvido na superfície;

- Pode ocorrer a geração de elétrons secundários pela ejeção destes do alvo, sendo partículas importantes para a manutenção da descarga luminescente;
- A implantação iônica pode ocorrer, a qual é caracterizada pela penetração do íon na superfície do alvo;
- Alterações topográficas da superfície, aquecimento, reações químicas e rearranjo da estrutura do material são algumas das implicações do bombardeamento iônico.

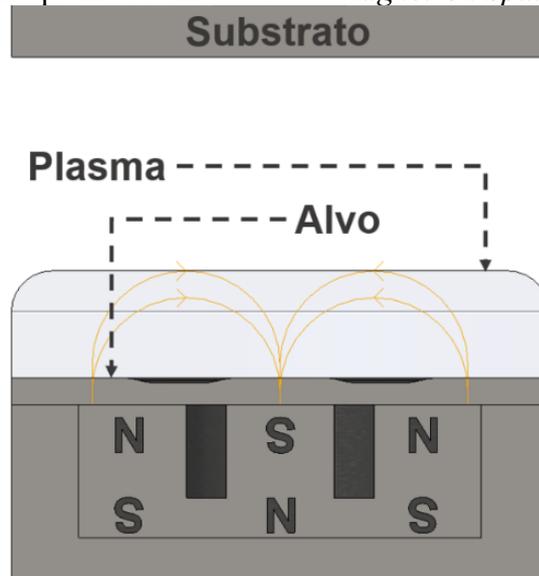
Apesar do processo de *sputtering* convencional ter sido o primeiro a ser utilizado e ser simples ele não é mais aplicado aos meios produtivos atuais devido ao fato de possuir baixa taxa de deposição em comparação com outras técnicas baseadas no mesmo processo, como o *magnetron sputtering*.

2.3.2 Magnetron Sputtering

O processo de deposição por *magnetron sputtering (MS)* consiste na modificação do sistema de *sputtering* convencional, no qual são incluídos ímãs permanentes, ou eletroímãs, devidamente posicionados na parte posterior do alvo, de forma a obter um campo magnético fechado próximo à superfície frontal do mesmo (OHRING, 2002; RECCO, 2008). Um esquema representativo desta técnica pode ser verificado na Figura 4 (a), na qual as linhas do campo magnético estão definidas pelas setas.

O campo magnético irá realizar o confinamento dos elétrons secundários emitidos pelo bombardeamento iônico, desta forma aumentando a eficiência de ionização do gás próximo ao cátodo, aumentando a densidade do plasma e favorecendo a obtenção de maiores correntes de descarga (OHRING, 2002). Com estas diferenças no mecanismo, a técnica *magnetron sputtering* possui maiores taxas de deposição devido ao aumento na razão de ionização (RECCO, 2008).

Figura 4 - Esquema de um reator de *Magnetron Sputtering* (MS)



Fonte: Baseado no trabalho de (RECCO, 2008; SOETHE, 2004; STRYHALSKI, 2015).

2.3.3 *Sputtering* Reativo

A técnica de *sputtering* não reativo, possibilita a obtenção de filmes com as mais diferentes características, mas do mesmo material do alvo (OHRING, 2002; PASCOALI, 2007). Por outro lado, no processo de *sputtering* reativo, utiliza-se além do gás inerte, um gás reativo, proporcionando a formação de compostos do material do alvo com outros elementos (OHRING, 2002; PASCOALI, 2007).

Diferentes gases podem ser utilizados dependendo do composto de interesse, como por exemplo (OHRING, 2002):

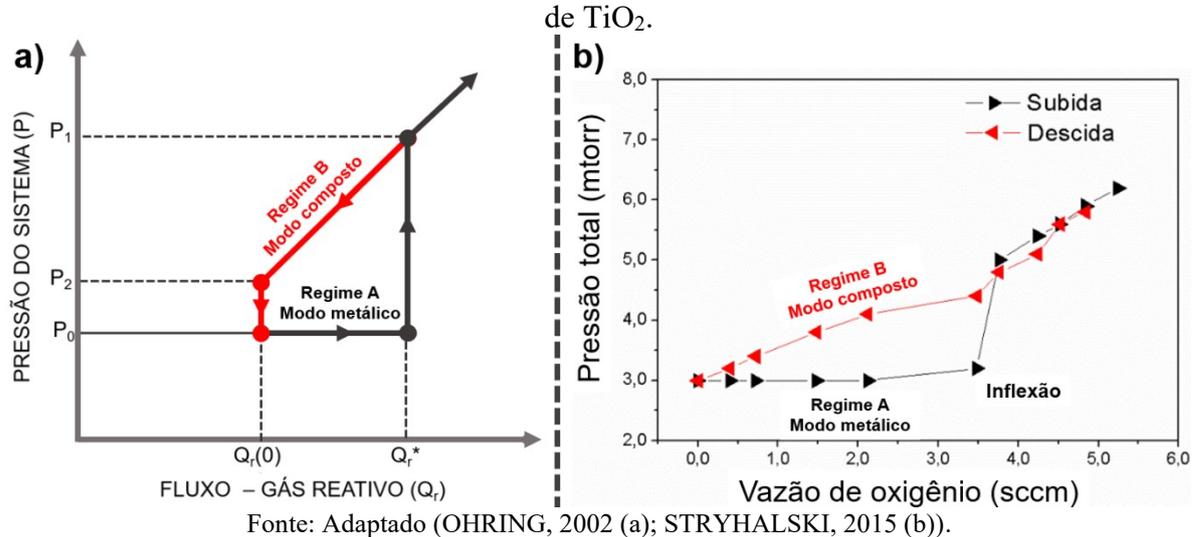
- Oxigênio (Óxidos): TiO_2 , SiO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 ;
- Nitrogênio / Amônia (Nitretos): TiN , TaN , AlN ;
- Metano / Propano (Carbetos): TiC , WC , SiC ;
- H_2S (Sulfetos): CdS , CuS , ZnS ;

Desta forma, caso o filme desejado seja formado por TiO_2 , foco do presente trabalho, é possível utilizar um alvo de Ti com alto grau de pureza e como gás de trabalho uma mistura de argônio e oxigênio afim de obter tal óxido (OHRING, 2002; RECCO, 2008).

O gás reativo é introduzido na câmara por meio de um controlador de fluxo de massa, e no primeiro instante da introdução deste gás, definido um fluxo de massa inicial como $Q_r(0)$ na Figura 5(a) até um certo valor de fluxo Q_r , não existe mudança na pressão total do sistema, indicando que todo gás introduzido na câmara reage e é removido da fase vapor.

Este é o Regime A na Figura 5(a), denominado na literatura como modo metálico (OHRING, 2002; PASCOALI, 2007).

Figura 5 - Curva de histerese: Pressão do sistema em função do Fluxo do gás reativo. a) Curva de histerese genérica. b) Curva de histerese experimental obtida em processo de deposição de TiO_2 .



Entretanto, a partir do ponto crítico Q_r^* , denominado na literatura de envenenamento, ocorre um aumento abrupto na pressão do sistema, indicando acúmulo de gás reativo na câmara, devido à formação de uma camada de composto na superfície do alvo. Este fenômeno é denominado envenenamento do alvo (*target poisoning*), o qual resulta na redução na taxa de deposição do sistema e pode ocasionar a mudança da estequiometria do filme depositado (OHRING, 2002; RECCO, 2008).

A mudança abrupta de pressão do sistema define um segundo regime de operação, denominado de Regime B, denominado de modo composto, na Figura 5(a), onde a pressão do sistema é linearmente proporcional à variação do fluxo mássico do gás reativo (OHRING, 2002). A curva de histerese apresentada na Figura 5(b) foi obtida durante deposição de TiO_2 com uma distância de 2,0 cm entre a tela e o alvo, com tensão na fonte do plasma de 420V e corrente 1,11A (STRYHALSKI, 2015).

A emissão de elétrons secundários é usualmente maior na preparação de compostos, desta forma, a impedância do plasma é reduzida no regime B, modo composto, conseqüentemente a tensão no alvo é reduzida quando utilizado fontes com corrente constante (OHRING, 2002; PASCOALI, 2007). Por outro lado, na deposição de TiO_2 a emissão de elétrons secundários é menor.

O modo composto, apresenta pressões totais mais altas para a mesma vazão do gás reativo em relação ao modo metálico, dando origem ao fenômeno da histerese (PASCOALI, 2007), como por ser verificado na Figura 5(b).

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um óxido semicondutor que cresce naturalmente no formato de minério e possui propriedades como alta fotoatividade, pouca reatividade biológica e química (KÄÄRIÄINEN; KÄÄRIÄINEN; CAMERON, 2009), hidrofobicidade fotoinduzida (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) e baixo custo (PETIT et al., 2016; ZIMBONE et al., 2015). Tendo isto em vista, o presente trabalho utilizará o TiO_2 sintético, obtido sob a forma de filmes finos.

Este composto possui características interessantes que possibilitam uma vasta aplicação na indústria, como por exemplo a remoção de metais pesados das águas residuais (esgoto) por meio da fotocatalise, purificação de ar, desenvolvimento de superfícies com propriedade autolimpante, auto esterilizável ou antiembaçante (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Além disso, é amplamente utilizado em produtos de higiene pessoal como cosméticos e protetor solar, além de alimentos e tintas (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; SARATALE et al., 2018; TANG et al., 2018).

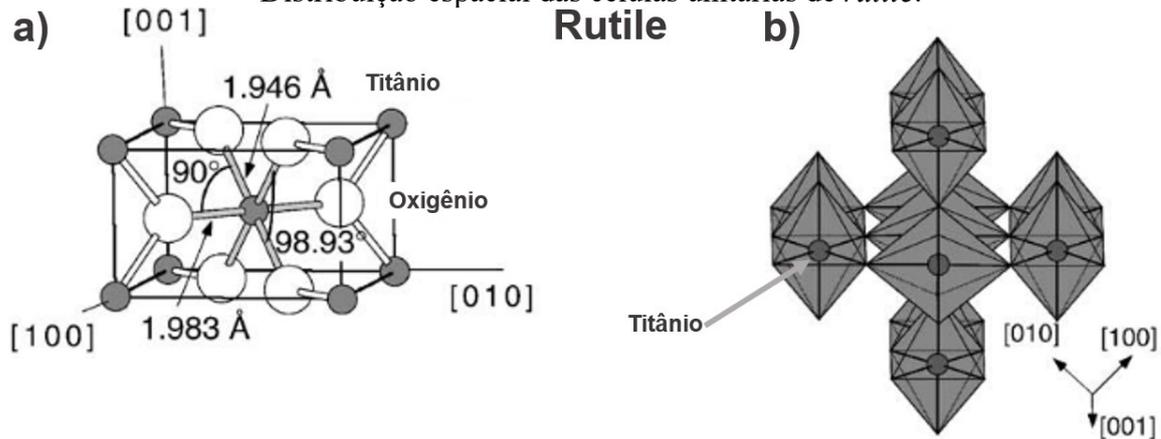
O dióxido de titânio possui três estruturas cristalinas principais, sendo estas a *rutile*, *anatase* e *brookite*, que possuem diferentes propriedades (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Além destas, a literatura também aponta para a existência da estrutura *cotunnite*, que foi sintetizada em altas pressões e é um dos óxidos mais duros conhecidos (DING; CHEN; WU, 2014).

A célula unitária da estrutura cristalina *rutile* é do tipo tetragonal (Figura 6), sendo que em sua estrutura os átomos de titânio estão em coordenação 6 (octaédrica) com o átomo de oxigênio. Na Figura 6(a), é possível visualizar a representação da célula unitária da estrutura *rutile*, onde os átomos de titânio estão definidos pelas esferas escuras e os átomos de oxigênio pelas esferas brancas como também a distâncias entre estes átomos. Na Figura 6(b) é apresentada um esquema da distribuição espacial destas células (DIEBOLD, 2003).

A estrutura *rutile* possui três planos cristalinos principais, sendo que dentre estes, dois possuem baixa energia superficial: (110) e (100). Além disso, o plano (110) possui a maior estabilidade termodinâmica (DIEBOLD, 2003). Entretanto, em estudo realizado com

monocristais de *rutile* com ambos planos cristalinos (110) e (100), estes apresentam ativação fotocatalítica similar para o fenômeno de hidrofilição (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Figura 6 – Representação esquemática de uma estrutura do tipo *rutile* : a) Célula unitária. (b) Distribuição espacial das células unitárias de *rutile*.

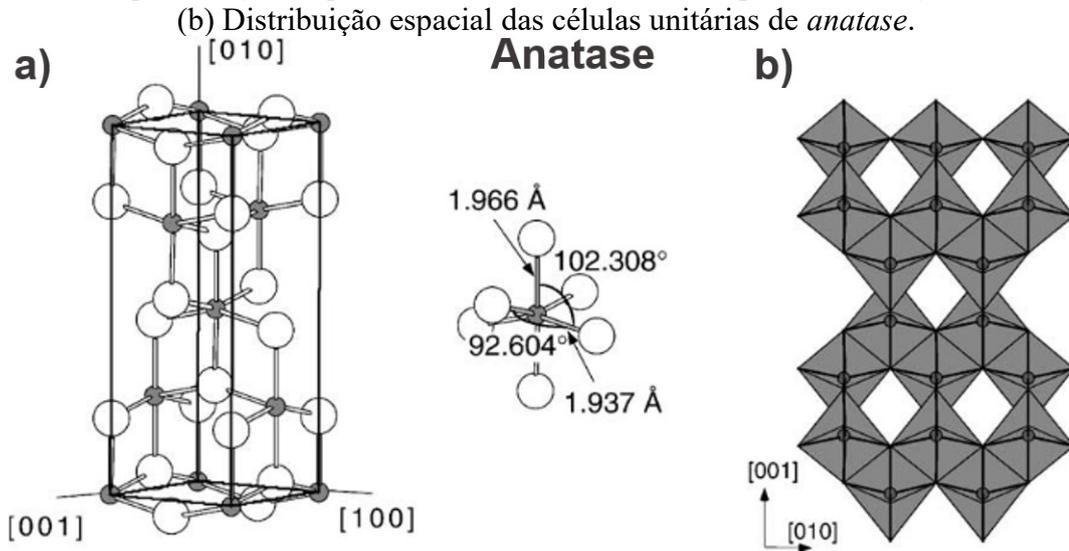


Fonte: Adaptado (DIEBOLD, 2003).

A estrutura cristalina *anatase* também possui organização geométrica tetragonal (Figura 7), e, de forma similar a *rutile*, o átomo de titânio possui coordenação 6 com o átomo de oxigênio. O esquema representativo desta célula unitária é similar ao apresentado na Figura 6 (DIEBOLD, 2003). A *anatase* possui dois planos cristalinos com baixa energia superficial, sendo estes (101) e (001), os quais são comuns em cristais naturais (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Acerca das propriedades eletrônicas, o gap de energia (*band gap*) é de 3,0 eV para a estrutura cristalina *rutile*, a qual corresponde a energia de fótons com comprimento de onda de 414 nm do espectro eletromagnético. Para a estrutura cristalina *anatase* o gap de energia é de 3,2 eV, que por sua vez corresponde ao comprimento de onda 388 nm (KÄÄRIÄINEN; KÄÄRIÄINEN; CAMERON, 2009). Estes valores são baseados no espectro de absorção óptico dos óxidos em questão (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008) e correspondem ao comprimento de onda máximo para ocorrer a excitação nestes semicondutores. Desta forma, a ativação fotocatalítica destes óxidos se encontra na faixa ultravioleta do espectro eletromagnético, dividido em UV-A, UV-B e UV-C com comprimento de ondas de 400 nm até 100 nm, respectivamente.

Figura 7 – Representação esquemática de uma estrutura do tipo *anatase* : a) Célula unitária.



2.4.1 Atividade fotocatalítica

O processo de ampliação de reações químicas através de radiação eletromagnética é denominado de Fotocatálise, ocorrendo em materiais semicondutores, sendo que compostos como TiO_2 , WO_3 , WS_2 , CdS , ZnO , Fe_2O_3 e ZnS apresentam este tipo de característica (DALRYMPLE et al., 2010).

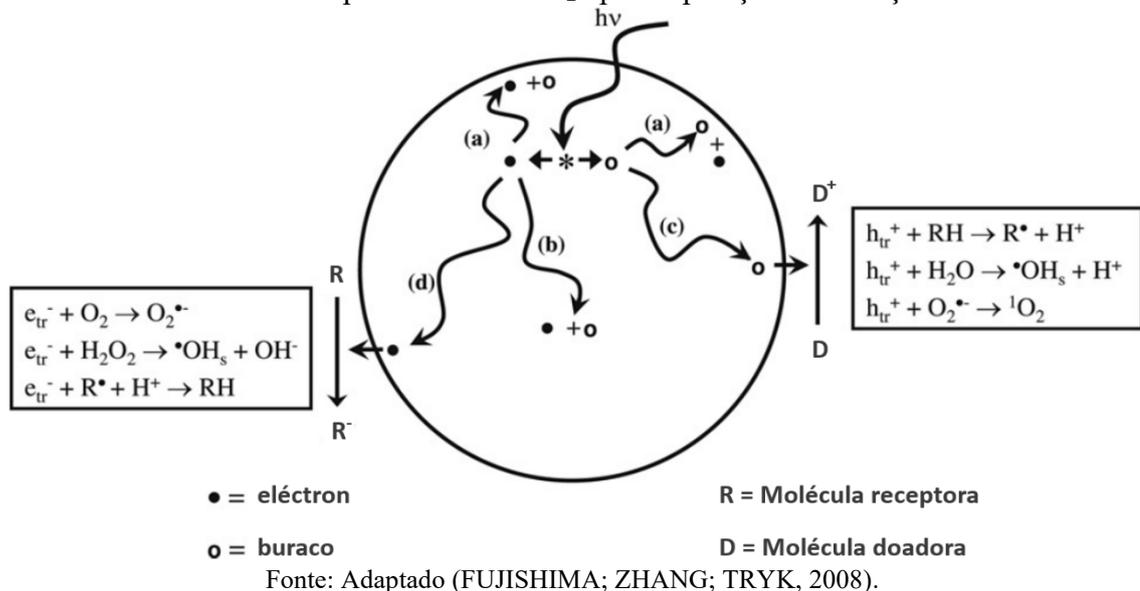
O processo de fotocatalise do TiO_2 inicia-se com a indução de um fóton ($h\nu$), na superfície do semicondutor, com energia igual ou maior que o gap de energia do material, ocorrendo, conseqüentemente, a geração de um par elétron (e^-_{tr}) e a vacância na banda de valência do semicondutor (h^+_{tr}), denominada de buraco (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), conforme pode ser esquematizado na equação (1).



Na sequência, o buraco e o elétron podem reagir na superfície com uma molécula doadora ou receptora, respectivamente, pois ambos são cargas elétricas em movimento, uma positiva e outra negativa. Estas cadeias de reações estão representadas pela indicação (c) e (d) na Figura 8. O elétron pode, também, se recombinar com o buraco em pontos de aprisionamento

na superfície, de acordo com a representação (b) na Figura 8 (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

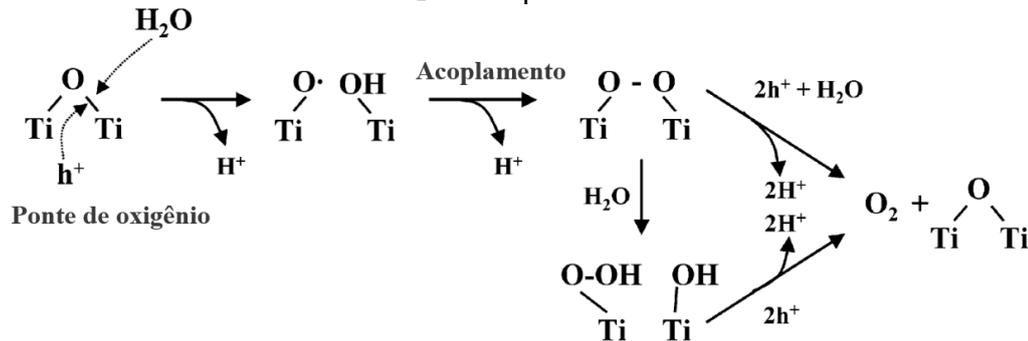
Figura 8 – Representação esquemática dos principais processos que ocorrem durante a fotocatalise de partículas de TiO_2 após exposição à excitação UV.



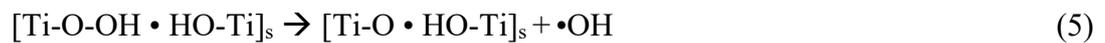
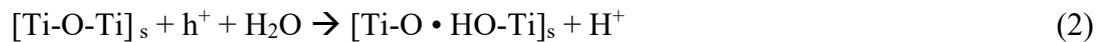
Caso moléculas de água estejam adsorvidas na superfície do filme, o buraco pode reagir com estas moléculas para realizar a formação de radicais de hidroxila ($\bullet OH$), conforme pode ser verificado na Figura 8, interação indicada pela letra (c). De forma similar, caso existam moléculas de oxigênio (O_2) adsorvidas na superfície, os elétrons livres podem reagir com esta molécula para formar superóxidos ($O_2^{\bullet -}$), interação representada pela letra (d) na Figura 8.

Entretanto, existe um mecanismo no qual ocorre a formação de radicais de hidroxila na superfície do TiO_2 após irradiação UV, a qual consiste na substituição nucleofílica da água em uma vacância aprisionada na matriz de oxigênio superficial, conforme pode ser verificado na Figura 9 e Equação 2-5 (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

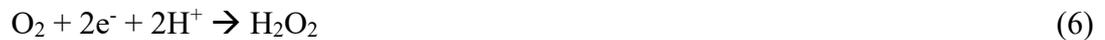
Figura 9 - Esquema da reação de foto-evolução do oxigênio na superfície de TiO₂ em contato com H₂O com pH de 1 até 12.



Fonte: Adaptado (NAKAMURA; NAKATO, 2004).



Além disso, neste processo, pode ocorrer a geração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) pela redução da molécula de oxigênio, conforme pode ser verificado nas equações (6 – 10) (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).



De acordo com Pascoalli (2007), os superóxidos (O₂^{•-}), radicais de hidroxila e peróxido de hidrogênio são altamente reativos e podem ocasionar a quebra de ligações de cadeias carbônicas, efeito responsável pela anulação de microrganismos.

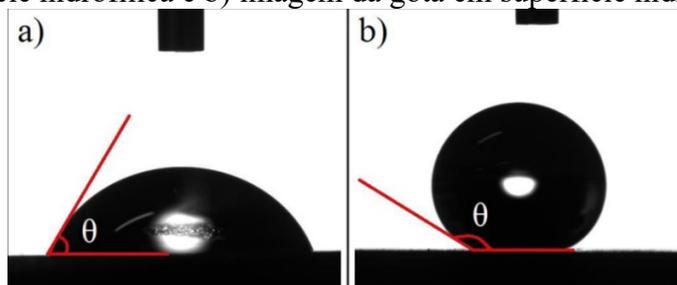
A propriedade autolimpante de superfícies de TiO₂ decorre desta quebra de ligações de cadeias carbônicas em conjunto com a remoção da sujeira comum, favorecendo a presença de uma superfície limpa sem a necessidade de processos químicos ou mecânicos (PASCOALI, 2007).

2.4.2 Hidrofilicidade fotoinduzida e ângulo de contato

A propriedade que pode ser obtida a partir da molhabilidade é a estimativa da energia livre de superfície, para sólidos e tensões superficiais para líquidos (PARTICHELI, 2015). Tendo isto em vista, o grau de molhabilidade de uma superfície pode ser determinado pela medida do grau de espalhamento de uma gota depositada em uma superfície sólida. Esta medida é realizada por meio da avaliação do ângulo de contato (θ), como apresentado na Figura 10, formado entre a base e a tangente sobre a superfície da gota do líquido em estudo (COSTA, 2016). Conhecendo estes valores e a tensão superficial de diferentes líquidos utilizados é possível estimar a energia livre de superfície do sólido (PARTICHELI, 2015).

Acerca do estado de molhabilidade, a superfície é caracterizada como super hidrofílica quando o ângulo (θ) formado é menor que 10° . Superfícies hidrofílicas são caracterizadas por ângulos (θ) menores que 90° (Figura 10a), enquanto que para ângulos maiores que 90° são chamadas de hidrofóbicas (Figura 10b). Superfícies super hidrofóbicas são aqueles que exibem ângulo de contato (θ) superior a 150° (TAKEI et al., 2007).

Figura 10 – Representação da medida do ângulo de contato (θ) a) imagem da gota em superfície hidrofílica e b) imagem da gota em superfície hidrofóbica.



Fonte: Adaptado (PARTICHELI, 2015).

Na Tabela 1 é apresentada a definição das superfícies em função do grau de molhabilidade apresentado.

Tabela 1 - Estados de molhabilidade para diferentes superfícies.

Ângulo de Contato (θ)	Definição
$\theta > 150^\circ$	Super hidrofóbico
$180^\circ > \theta > 90^\circ$	Hidrofóbico
$90^\circ > \theta > 0^\circ$	Hidrofílico
$10^\circ > \theta$	Super hidrofílico

Fonte: Tabela baseada no trabalho de (TAKEI et al., 2007).

O controle da propriedade de molhabilidade das superfícies é um parâmetro importante para inúmeras áreas tecnológicas. Por exemplo, superfícies modificadas de forma a apresentar propriedades de autolimpeza, com características hidrofóbicas, são interessantes para serem aplicadas em painéis solares, vidro arquitetônico e estruturas de estufas (MA; HILL, 2006).

De forma semelhante, as superfícies superhidrofilicas são aplicadas comercialmente no setor automobilístico em espelhos dos retrovisores (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008), pois partículas de água tendem a espalhar-se igualmente nestas superfícies. Caso o volume de água seja pequeno, esta lâmina de água irá evaporar rapidamente. Por outro lado, se o volume for grande, a lâmina de água formada não prejudicará significativamente a visibilidade do condutor (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Este efeito é denominado de antiembaçante.

Por outro lado, superfícies superhidrofóbicas possuem a habilidade de prevenir a formação e adesão do gelo, como também a possibilidade de impermeabilizar superfícies têxteis (MA; HILL, 2006). Estas superfícies podem ser estudadas para aplicação em tubulações, cascos de embarcações e sistemas de microfluidos pois os líquidos que entram em contato com elas sofrem menos atrito (MA; HILL, 2006).

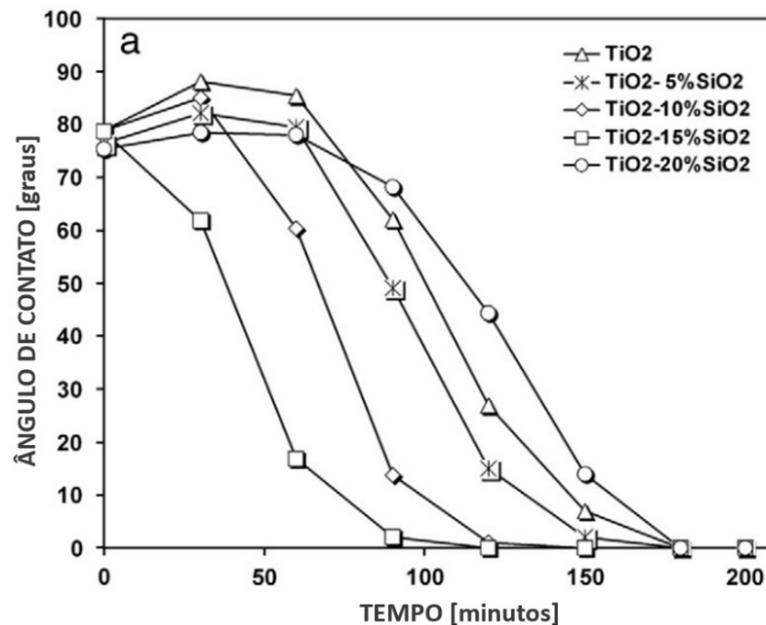
Acerca das propriedades de molhabilidade do TiO_2 , a literatura aponta para o fenômeno de alteração fotoinduzida da molhabilidade. Em outras palavras, isto significa a possibilidade do revestimento, ou superfície, alterar o estado de molhabilidade que a água irá apresentar ao entrar em contato com ela, quando exposta a radiação com luz UV (CARL et al., 2012; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; ZHANG et al., 2013). Estudos de Risse et al (2008) demonstram que filmes de TiO_2 com comportamento superhidrofóbico podem apresentar comportamento superhidrofilico quando submetido a radiação UV. Este efeito também ocorre para líquidos orgânicos (CARL et al., 2012; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; ZHANG et al., 2013). A literatura sugere que este fenômeno ocorre devido à introdução de radicais hidroxila na superfície do filme, levando a uma forte interação com as moléculas de água adsorvidas na superfície (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Portanto, o fenômeno de superhidrofilicidade em superfícies de TiO_2 é pode ser um indicativo da existência de espécies biocidas, sendo estes radicais de hidroxila, superóxidos e peróxido de hidrogênio.

A Figura 11 apresenta o resultado da pesquisa de Boroujeny (2012), que investigou tal fenômeno. No estudo são utilizados filmes preparados pela técnica sol-gel onde foram obtidos revestimentos de TiO_2 e misturas de TiO_2 com SiO_2 em diferentes concentrações.

Estes filmes foram irradiados com luz UV e tiveram os seus respectivos ângulos de contato medidos periodicamente, desta forma demonstrando o efeito de superhidrofilicidade fotoinduzida.

Estudos mostram que as características de molhabilidade da superfície voltam ao estado anterior ao da exposição à radiação ultravioleta após repouso em ambiente isento de iluminação (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Figura 11 - Fenômeno de hidrofilicidade fotoinduzida em filmes de TiO_2 e $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.



Fonte: Adaptado (BOROUJENY; AFSHAR; DOLATI, 2012).

2.4.3 Atividade antimicrobiana e antincrustante

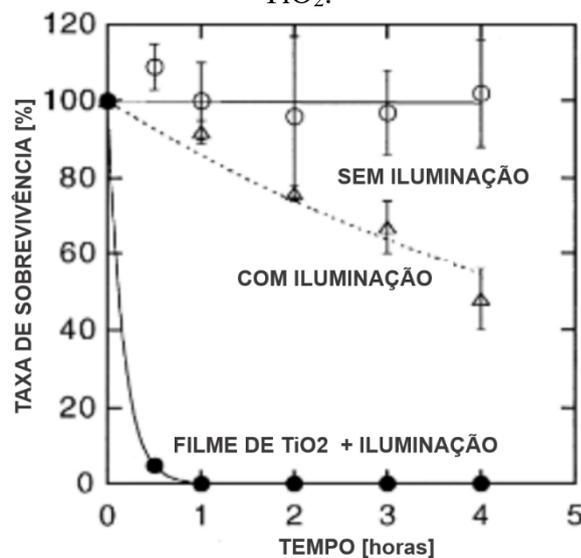
A atividade antimicrobiana do TiO_2 foi reportada pela primeira vez no estudo de Matsunaga et al. (1985), no qual células microbianas poderiam ser eliminadas ao entrar em contato com um catalizador composto por dióxido de titânio e platina exposto à radiação ultravioleta (DALRYMPLE et al., 2010; MATSUNAGA et al., 1985). Desde então diversos trabalhos foram realizados de forma a verificar a efetividade das propriedades antimicrobianas fotoinduzidas do dióxido de titânio (DALRYMPLE et al., 2010).

Entretanto, de acordo com Fujishima et al. (2008) a aplicação de TiO_2 para purificação de água não é efetiva apenas com a irradiação proveniente da luz natural devido à grande quantidade de matéria orgânica a ser tratada, necessitando outras fontes de irradiação (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). Neste sentido, o presente estudo focou em aplicações

que necessitassem da degradação de pouca matéria orgânica, como por exemplo em superfícies auto esterilizantes.

Na Figura 12 é possível verificar a caracterização deste fenômeno no estudo realizado por Kikuchi et al. (1997) em sua publicação. O estudo em questão utilizou-se de placas de vidro soda-lima-sílica (*sodalime glass*) com revestimento multicamada de TiO_2 na parte externa e filme de sílica como camada intermediária. Estas placas receberam 150 μl de suspensão de *Escherichia coli* que foi espalhada pela superfície e então submetida a 4 horas de irradiação com comprimento de onda de 360 nm (UV) por uma lâmpada de 15 W. A Figura 12 apresenta a razão de sobrevivência da colônia de *E. coli* em função do tempo durante a exposição à irradiação UV. Foram avaliadas superfícies com e sem revestimento de TiO_2 . Os resultados demonstram que a razão de sobrevivência cai para 0% após uma hora de irradiação nas amostras com o revestimento.

Figura 12 - Taxa de sobrevivência de *E. Coli* sobre uma superfície com e sem filme fino de TiO_2 .



Fonte: Adaptado (KIKUCHI et al., 1997).

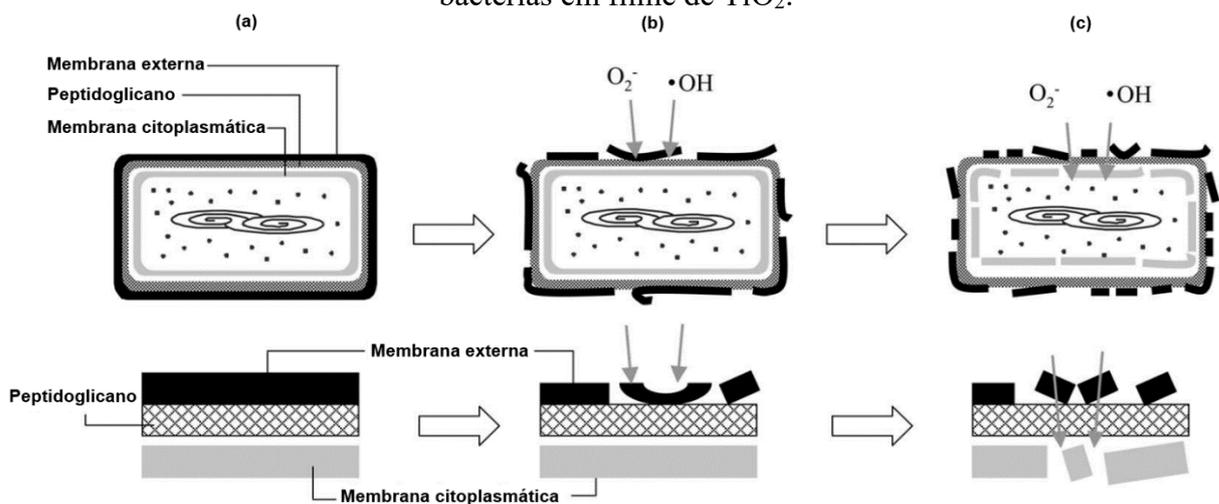
A literatura aponta que a atividade antimicrobiana do TiO_2 está relacionada à produção de radicais de hidroxila, peróxido de hidrogênio e superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) na superfície composta por TiO_2 (CHO et al., 2004; KIKUCHI et al., 1997; ZIMBONE et al., 2015). O estudo de desinfecção de água por Cho et al. (2004) aponta para uma correlação linear entre a liberação de radicais de hidroxila e a inativação de *E. coli*.

Sunada (2003) utilizou-se da técnica de microscopia de força atômica para investigar o processo de degradação de bactérias *E. coli* por filmes de TiO_2 . O mecanismo pelo qual isto

ocorre está representado na Figura 13, que demonstra que este processo se inicia pela decomposição parcial da membrana externa por espécies reativas (Figura 13b). Durante o processo inicial a viabilidade da célula danificada não é afetada com eficácia, entretanto, modifica a permeabilidade da membrana para as espécies reativas (HUANG et al., 2000; SUNADA; WATANABE; HASHIMOTO, 2003).

Após a eliminação da membrana protetiva da célula, o processo oxidativo se dá na membrana citoplasmática (Figura 13c). Assim, durante esta etapa, a permeabilidade da célula cresce progressivamente, iniciando com pequenas moléculas e íons e subsequentemente permitindo o fluxo livre de matéria intracelular para fora da membrana, desta forma causando a morte celular (FOSTER et al., 2011; HUANG et al., 2000; SUNADA; WATANABE; HASHIMOTO, 2003).

Figura 13 - Ilustração esquemática do processo de degradação fotoinduzida (*photokilling*) de bactérias em filme de TiO₂.



Fonte: Adaptado (SUNADA; WATANABE; HASHIMOTO, 2003).

Os resultados do estudo de Sunada et al. (1998) apontam que o mecanismo fotocatalítico dos filmes de TiO₂ proporcionaram a degradação da endotoxina liberada pela morte celular além da atividade antimicrobiana descrita. Este efeito é contrário ao de compostos sabidamente antibactericidas como íons de prata que não possuem esta capacidade (SUNADA et al., 1998). A literatura denomina este mecanismo como processo de mineralização dos componentes da célula danificada (FOSTER et al., 2011; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

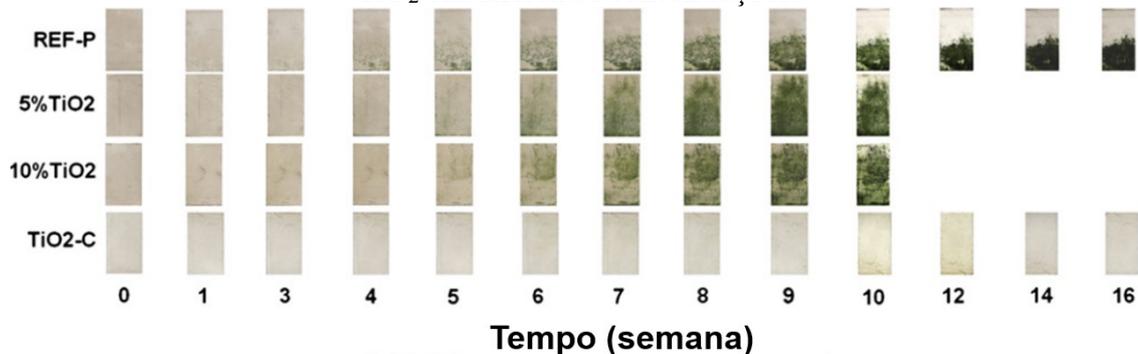
A avaliação da inibição de crescimento e danos na estrutura celular foi demonstrada em espécies de algas *Oedogonium* (LINKOUS et al., 2000) e *Chroococcus* (HONG; MA;

OTAKI, 2005), como também em células cancerígenas HeLa (LAI; LEE, 2009), células de câncer de mama (KIM et al., 2019).

Especialmente relevante para aplicações antincrustantes, Carl et al. (2012) estudou a adesão e razão de sobrevivência de mexilhões *Mytilus galloprovincialis* em superfícies compostas por matrizes do elastômero dimetil polissiloxano (sigla PDMS em inglês) com *microfiller* de TiO_2 em diferentes concentrações. Ele aponta que a incorporação de nanopartículas de TiO_2 foi extremamente eficiente na prevenção da adesão das larvas quando a superfície era fotoativada (CARL et al., 2012).

De forma semelhante, Maury-Ramirez et al. (2013) estudou a influência da concentração de dopagem com TiO_2 e composição das pastas de cimento no crescimento de algas da espécie *Chlorella vulgaris var. viridis chodat.* durante um período de 4 meses. Tendo como objetivo avaliar a possibilidade da aplicação deste composto em construções novas e existentes para evitar o crescimento de algas. Na Figura 14 são apresentadas as concentrações de TiO_2 utilizadas (5% e 10%), entretanto, a amostra com identificação $\text{TiO}_2\text{-C}$ representa um composto comercialmente disponível contendo cimento, sendo este o que apresentou melhor desempenho como agente antincrustante (MAURY-RAMIREZ et al., 2013).

Figura 14 - Evolução visual da bioincrustação de algas em placas de cimento dopadas com TiO_2 em diferentes concentrações.



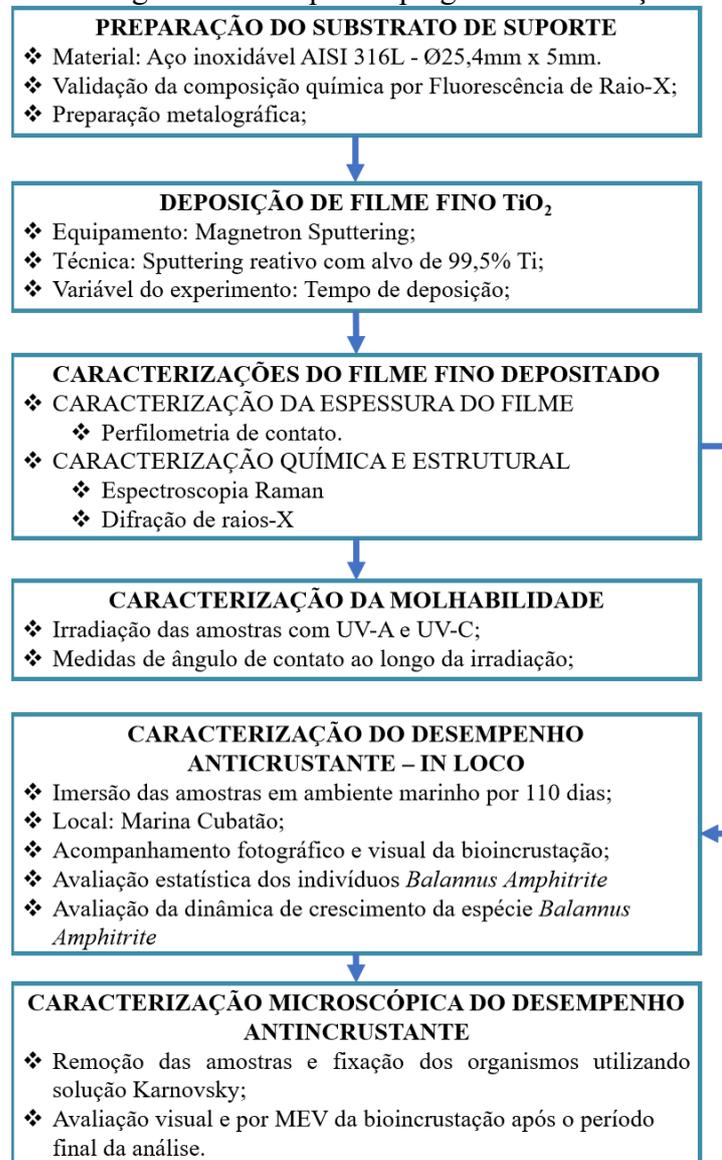
Fonte: Adaptado (MAURY-RAMIREZ et al., 2013).

3 METODOLOGIA

No presente capítulo é apresentada a metodologia empregada neste trabalho de forma a estudar o desempenho antincrustante dos filmes finos de TiO_2 obtidos com diferentes espessuras.

Na Figura 15 é apresentado um fluxograma ilustrativo das atividades realizadas visando atingir os objetivos elencados neste trabalho. Na sequência as etapas descritas no fluxograma são detalhadas.

Figura 15 - Fluxograma das etapas empregadas na execução do trabalho.



Fonte: Autor (2020).

3.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Discos de aço inoxidável AISI 316L com 5 mm de espessura e diâmetro nominal de Ø25,4 mm seccionados de uma barra cilíndrica foram utilizados no presente estudo como substrato para a realização das deposições. Este material foi escolhido devido às suas propriedades de resistência à corrosão em meio marinho, possibilitando isolar o efeito da bioincrustação dos processos oxidativos.

Os substratos foram submetidos ao processo de preparação metalográfica antes de receberem o revestimento de TiO₂, de forma a obter-se superfícies uniformes e com o mínimo de rugosidade, sendo lixados de forma sequencial com lixas d'água com granulometria de 120/320/600/1200 e posteriormente polidos com alumina de granulometria de 1 µm.

A análise química do material do substrato foi realizada pela técnica de Energia Dispersiva por Fluorescência de Raios-X (EDX), sendo que o resultado pode ser verificado na Tabela 2, enquadrando-o na categoria de aço austenítico inoxidável 316L de acordo com a norma ASTM A 666-03 (AFNOR et al., 2016, p. 374).

Tabela 2 - Composição química do substrato utilizado no trabalho.

Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn(%)	Si (%)	P (%)	C (%)	S (%)	Fe (%)
17,2	10	2	1,6	0,34	0,035	0,027	0,025	Balanço

Fonte: Autor (2020).

3.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE TiO₂

Os filmes finos de TiO₂ foram obtidos pela técnica de pulverização catódica (*Magnetron Sputtering*) com o sistema de deposição de filmes finos do Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS) na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville.

Este sistema é composto por uma câmara de deposição com capacidade volumétrica de 1x10⁻² m³, com formato cilíndrico e diâmetro nominal de Ø240 mm. Este sistema apresenta acoplado a ele uma bomba de vácuo mecânica e uma turbomolecular, que visam reduzir a pressão interna do sistema, favorecendo o controle dos parâmetros de processo e possibilitando vácuos mais elevados. A bomba mecânica consiste do modelo Edwards E2M5 possuindo capacidade de bombeamento de 1,66 l.s⁻¹ com a função de realizar o vácuo primário da câmara.

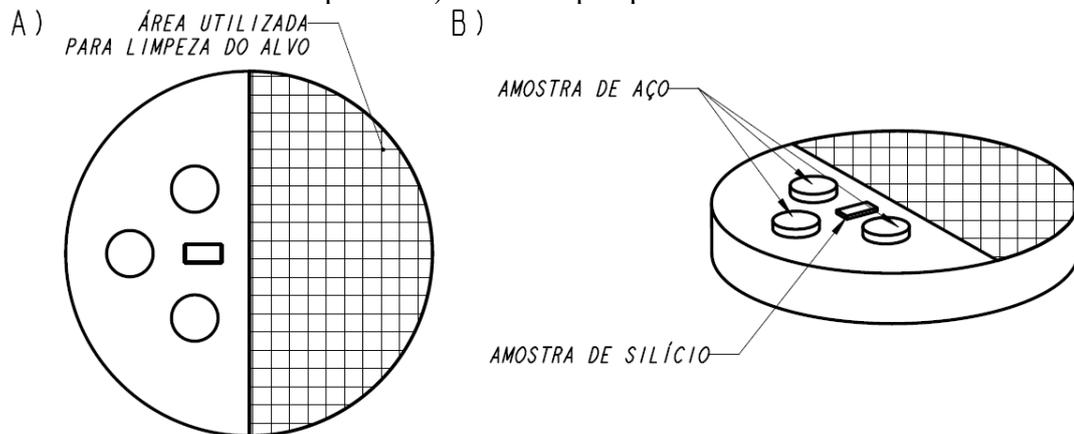
A bomba turbomolecular Pfeiffer HiCube 80 ECO com capacidade de bombeamento de 33 l.s^{-1} é utilizada devido à necessidade de obter alto vácuo na câmara. Para o controle e aferição dos parâmetros de processo são utilizados medidores de pressão que estão listados a seguir com a sua função discriminada.

- Edwards Pennings CP25EK: aferição de pressão para alto vácuo;
- Adixen ASD 2004: aferição da pressão de trabalho;
- Pirani: aferição da pressão atmosférica;

Foi realizado o processo de limpeza da amostra previamente às deposições por meio do banho ultrassônico em álcool isopropílico por 10 minutos.

A disposição dos substratos no porta amostras da câmara está ilustrada na Figura 16, na qual as amostras, com formato circular, estão posicionadas radialmente e uma lâmina de silício monocristalino (100), com formato retangular, alocada próxima as demais amostras de aço. Desta forma, em cada condição de deposição foram utilizadas três amostras de aço e uma de silício, como demonstrado na Figura 16.

Figura 16 – Representação da disposição das amostras e silício na câmara de deposição. a) Vista superior. b) Vista em perspectiva isométrica.



Fonte: Autor (2020).

No presente estudo, foi realizada a deposição de um filme de titânio metálico (Ti) previamente à deposição do filme de TiO_2 afim de obter melhores resultados em relação à adesão do filme (RECCO, 2008). Os parâmetros para deposição de tal filme são baseados nos resultados obtidos em estudo anterior sobre avaliação de filmes finos de TiO_2 como material antincrustante (RAMOS, 2016).

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros do processo de deposição do revestimento de titânio metálico, sendo que estes foram mantidos inalterados para todas as condições de deposição. O gás utilizado durante este processo de deposição foi o argônio.

Tabela 3 - Parâmetros do processo de deposição do filme de Ti metálico.

Parâmetro	Condição (Ti)
Composição do alvo	99,5% Ti
Corrente [A]	1,00
Tensão [V]	395,4±6,9
Temperatura [°C]	200±5
Potência [W]	395,4±6,9
Tempo de deposição [min]	1,0
Fluxo de Ar [sccm]	2,5±0,4

Fonte: Autor (2020).

Os parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes de TiO₂ pelo método de *magnetron sputtering* reativo podem ser verificados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros do processo de deposição dos filmes de TiO₂.

Parâmetro de processo	1M	5M	10M	20M	50M
Corrente Elétrica	DC				
Composição do Alvo	99,5% Ti				
Corrente [A]	1,00				
Tempo de deposição [min]	1	5	10	20	50
Tensão [V]	431±0	420,0±1,4	426,3±0,6	427,2±2,8	423±3,2
Temperatura [°C]	196±0	202±12,7	199,3±8,4*	204,8±9	204±8,6
Pressão Total [mTorr]	3,4±0	3,6±0,3	3,5±0,1	3,7±0,2	3,5±0,2
Pressão Total_{t=0} [mTorr]	3,4				
Pressão Parcial_{Ar} [mTorr]	1,3				
Pressão Parcial_{O2} [mTorr]	2,1				
P_{O2}/P_{total} [%]	62				
Fluxo de Ar [sccm]	1,2	0,8	0,8	1,4	1,0
Fluxo de O₂ [sccm]	3,7	3,6	3,7	4,0	3,4

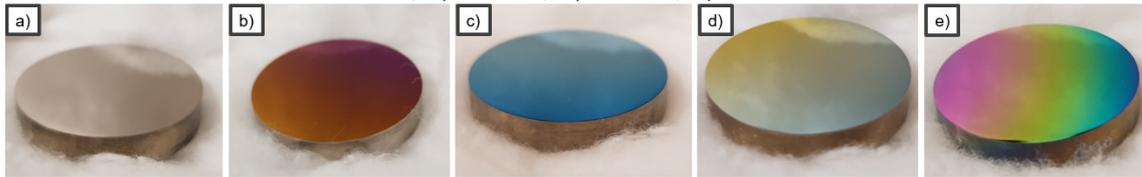
* Temperatura das amostras elevou-se para 234°C após o plasma ser desligado.

Fonte: Autor (2020).

As amostras foram nomeadas de acordo com o tempo de deposição, como por exemplo, para as amostras com 5 min de deposição ficou definido 5M1, 5M2 e 5M3. E para as amostras sem revestimento ficou definido B1, B2 e B3, com B relacionado a amostra branca, sem filme. Tal nomenclatura pode ser observada na Tabela 4.

Na Figura 17 é apresentada uma sequência de fotos dos filmes de TiO₂ obtidos com diferentes tempos de deposição. A diferença na coloração das amostras apresentadas na imagem pode estar relacionada com as diferentes espessuras dos filmes obtidos (LEE; JANG; JUN, 2012), bem como o índice de refração (ANTOŃCZAK et al., 2014) que está relacionado à estrutura cristalina.

Figura 17 – Foto dos filmes de TiO₂ obtidos com diferentes tempos de deposição: a) 1min, b) 5min, c) 10min, d) 20min, e) 50min



Fonte: Autor (2020).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

As caracterizações dos filmes preparados foram realizadas de forma a correlacionar as propriedades dos diferentes revestimentos obtidos com as condições de deposição empregadas, além de realizar a correlação destas propriedades com o desempenho fotocatalítico e antincrustante dos filmes após imersão em ambiente marinho.

3.3.1 Caracterização química e estrutural

A caracterização química e estrutural dos filmes finos foi realizada de forma a correlacionar os parâmetros de processo com a obtenção de diferentes fases e cristalinidade, sendo que no presente trabalho foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios - X (DRX) Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Energia Dispersiva.

3.3.1.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios-X sobre a amostra que é, então, refletido para um detector que se movimenta em sentido angular em sincronia com a fonte do feixe, para a geometria Bragg-Brentano. Os dados obtidos por esta técnica são apresentados como ângulo e intensidade, sendo, desta forma, possível identificar ângulos nos quais ocorrem alta intensidade de detecção, estes denominados de picos, que

estão relacionados à estrutura cristalina do material. Por esta técnica também é possível identificar os parâmetros da rede cristalina, além de quantificar e identificar as fases e planos cristalinos do material em estudo.

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de DRX em módulo de ângulo rasante (1°) Θ - 2Θ com radiação monocromática Cu- K_α . Nesta geometria, o feixe de raios-X é mantido fixo rente à superfície, enquanto o detector pode mudar sua posição angular desacoplado do feixe, sendo o mais adequado na avaliação de filmes finos. Utilizou-se um difratômetro de raios-X PANalytical modelo Empyrean localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), em São José dos Campos/SP.

3.3.1.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman baseia-se na emissão de um laser com comprimento de onda específico e conhecido, sobre o objeto de estudo, onde podem ocorrer o espalhamento Raman e Rayleigh. Na sequência, o espalhamento emitida pela amostra é coletada por um sistema óptico, onde é filtrada a radiação Rayleigh do sinal. Depois, este é submetido à um padrão de difração que irá incidir sobre um sensor semiconductor denominado *CCD*, resultando em um espectro com picos em determinadas faixas de deslocamento Raman que são específicos de estados vibracionais da rede que compõem o material avaliado, e podem ser utilizados para identificar cristais ou fases que existam ali.

Neste trabalho, utilizou-se esta técnica para investigar as fases cristalinas obtidas nos revestimentos durante o processo de deposição do filme.

Para tal, fez-se uso de um espectrômetro Raman modelo LabRAM Evolution da marca Horiba Scientific equipado com laser de estado sólido de Nd:YAG de duas dobras de 532nm em potência aproximada de 6 mW, que se encontra no Laboratório de Caracterização de Materiais no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), em São José dos Campos/SP. O espectro Raman foi obtido em temperatura ambiente utilizando a varredura na região de 100 a 1000 cm^{-1} .

Os dados obtidos a partir desta técnica foram comparados com os espectros Raman disponíveis na base de dados do projeto RRUFF (LAFUENTE et al., 2015) e comparados com a literatura.

3.3.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva

A composição química dos filmes foi avaliada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esta técnica consiste na análise de um espectro de raios-X emitidos pelo material ao ser incidido por um feixe de elétrons, sendo uma tecnologia geralmente acoplada a microscópios eletrônicos. Assim, a técnica baseia-se no princípio de que cada elemento tem uma estrutura atômica única e seu espectro será, da mesma forma, único, o que possibilita a identificação da composição atômica dos materiais, por outro lado podem ocorrer sobreposições de espectros.

O equipamento utilizado no presente trabalho está acoplado ao um MEV Evo 10 do Laboratório de Materiais da Embraco – Joinville, marca Bruker e modelo XFlash Detector 610M.

Para a energia dispersiva por fluorescência de raios-X utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720 do Laboratório Químico da Embraco – Joinville.

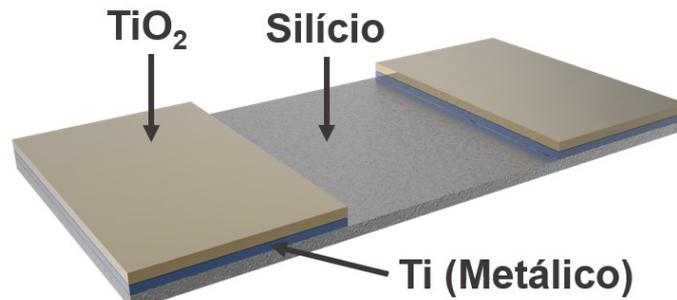
3.3.2 Caracterização morfológica e da espessura do filme

A caracterização morfológica tem o intuito de avaliar a superfície do material de forma a obter suas propriedades topográficas. No presente estudo foi empregada a técnica de perfilometria de contato para realizar a caracterização morfológica dos revestimentos.

A medida da espessura do filme foi realizada fazendo uso de uma lâmina de silício monocristalino parcialmente encoberta por outra lâmina de silício que teve a função de máscara, para formar um degrau entre o filme e a superfície original do substrato. A escolha do silício se deve a sua baixa rugosidade, da ordem de 2 a 4 nm (PANSILA et al., 2012; RAMOS, 2016).

A amostra de silício foi adicionada ao sistema previamente a deposição e posicionada no porta amostras como apresentado na Figura 16. Na Figura 18 pode-se observar um esquema ilustrativo do degrau formado entre o filme (TiO_2) e o silício (substrato), como também o filme intermediário de titânio metálico representado na cor azul para melhor diferenciação.

Figura 18 - Representação esquemática da deposição de TiO_2 e Ti com degrau sobre substrato de silício.

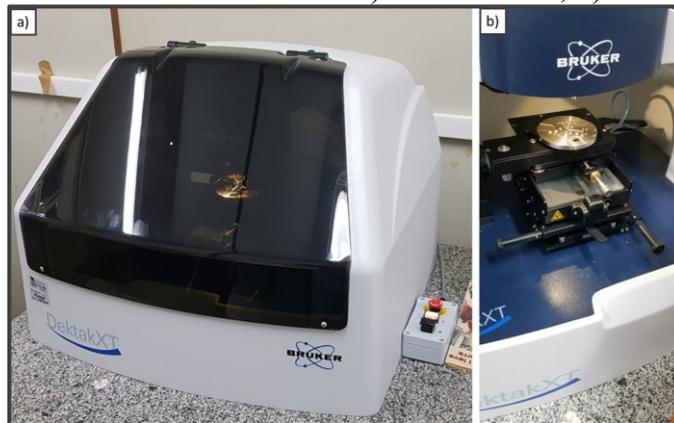


Fonte: Autor (2020).

3.3.2.1 Perfilometria de contato

O equipamento utilizado foi um perfilômetro da marca Bruker, modelo Dektak XT (Figura 19) localizado no Laboratório de Filmes Finos da UDESC – Campus Joinville.

Figura 19 – Perfilômetro Bruker DektakXT. a) Vista externa, b) Vista do porta-amostra.



Fonte: Autor (2020).

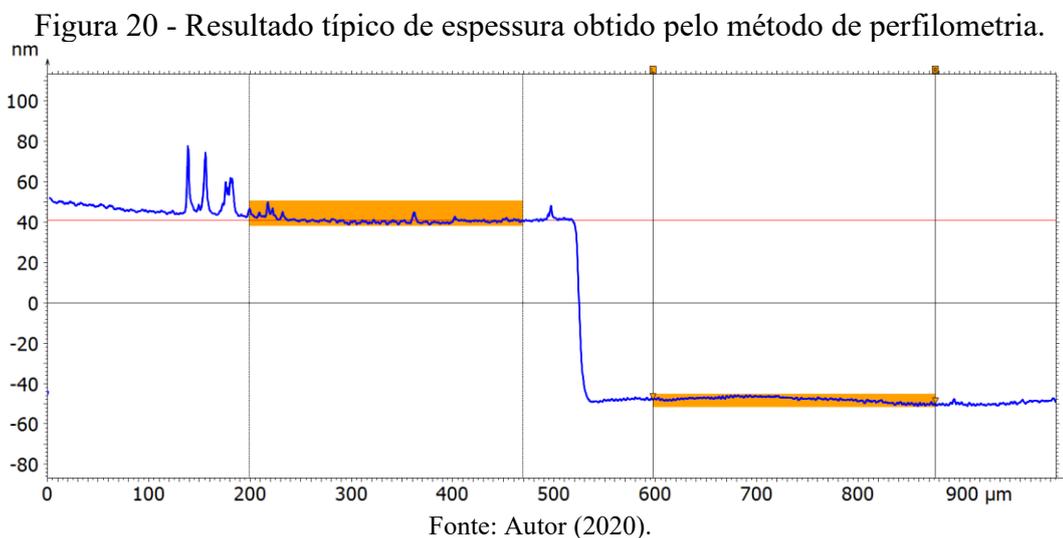
O equipamento é composto por um porta-amostra que possui movimentos de translação no plano da amostra como também de rotação nos eixos paralelos ao plano de translação, desta forma sendo possível corrigir inclinações provenientes da preparação metalográfica previamente realizada. Este também é composto por uma sonda que possui a função de entrar em contato com a superfície da amostra e realizar a varredura dela, coletando assim informações acerca da topografia da superfície, como rugosidade ou variações topográficas (degrau, vales, picos).

A Figura 20 mostra um resultado típico de perfilometria com intuito de averiguar a espessura de um filme, onde o eixo das ordenadas representa a medida de altura e o eixo das

abscissas representa a posição de medição, sendo possível verificar a existência de um degrau. É realizado a média e desvio padrão na região superior e inferior deste degrau de forma a determinar a espessura pela diferença dos valores médios de altura.

As medidas de espessura do filme foram realizadas utilizando um comprimento de varredura de 1000 μm , conforme pode ser verificado no eixo das abscissas da Figura 20.

Anteriormente a definição da espessura, foi realizado o tratamento de dados pelo nivelamento com o intuito de isolar o efeito do ângulo da superfície da amostra e do porta-amostra e utilizou-se do método definido pela ISO 5436-1 para definir os intervalos de medição.



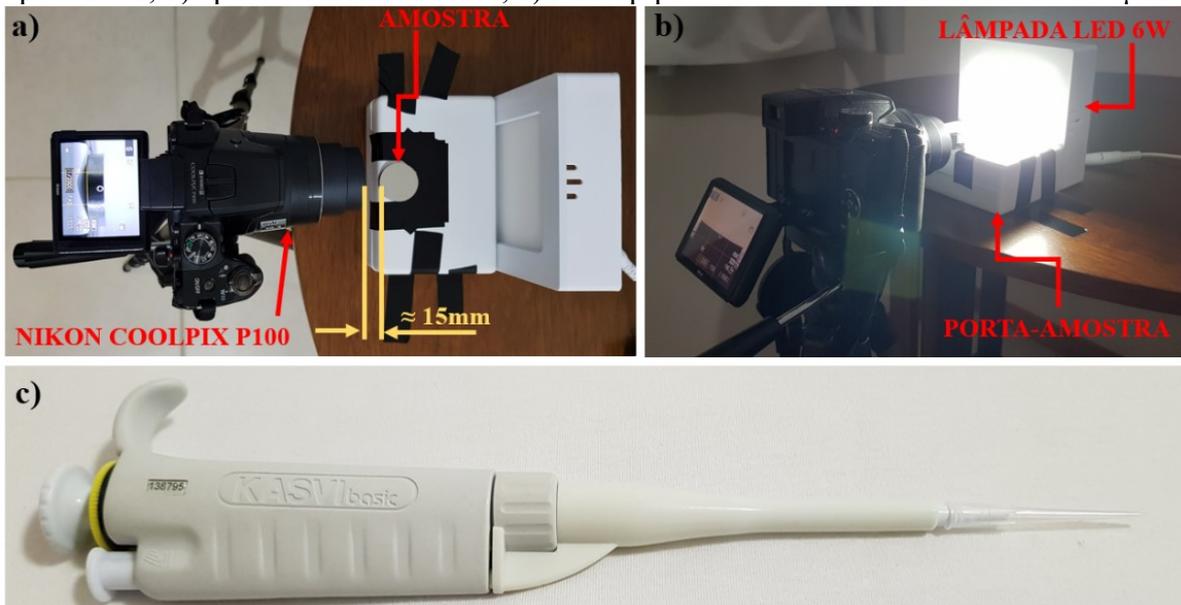
Pela perfilometria também foi possível obter a rugosidade das superfícies estudadas, sendo apenas necessário o tratamento de dados acima discutido e o comprimento de varredura alterado para 2000 μm .

3.3.3 Caracterização do processo de molhabilidade fotoinduzida

A caracterização do processo de molhabilidade fotoinduzida foi realizada com o auxílio da medição do ângulo de contato com exposição das amostras à radiação no espectro ultravioleta (UV). Tal exposição promove a ativação fotocatalítica da superfície e é realizada utilizando-se um aparato (Figura 23) desenvolvido nos estudos de Ramos (2016) o qual permite que o material seja irradiado por radiação do tipo UV-A ou UV-C, podendo ser empregado com diferentes distâncias entre a fonte de radiação e a amostra.

A molhabilidade dos revestimentos foi avaliada com um sistema elaborado pelo autor, que pode ser observado na Figura 21(a). Neste sistema, uma câmera fotográfica, marca Nikon modelo Coolpix P100, foi utilizada para a captação da imagem da gota. A câmera foi posicionada a uma distância de aproximadamente 15 mm da amostra. Uma lâmpada LED de 6W 6500K com difusor foi posicionada na parte posterior da amostra com o intuito de promover uma iluminação homogênea da gota. A Figura 20(b) apresenta o sistema em operação. Para posicionar a gota na superfície utilizou-se uma micropipeta (Figura 21(c)) de forma favorecer um maior controle e reprodutibilidade do volume das gotas utilizadas, sendo que a acurácia do volume da gota aplicada por este método está dentro dos limites de especificação da norma ASTM D7334-2013. Desta forma, o volume do equipamento pôde ser ajustado entre 10 e 100 μl , onde foi utilizado a resolução mínima (10 μl) e esta possibilitava a deposição de três gotas com volume aproximado de 3,33 μl .

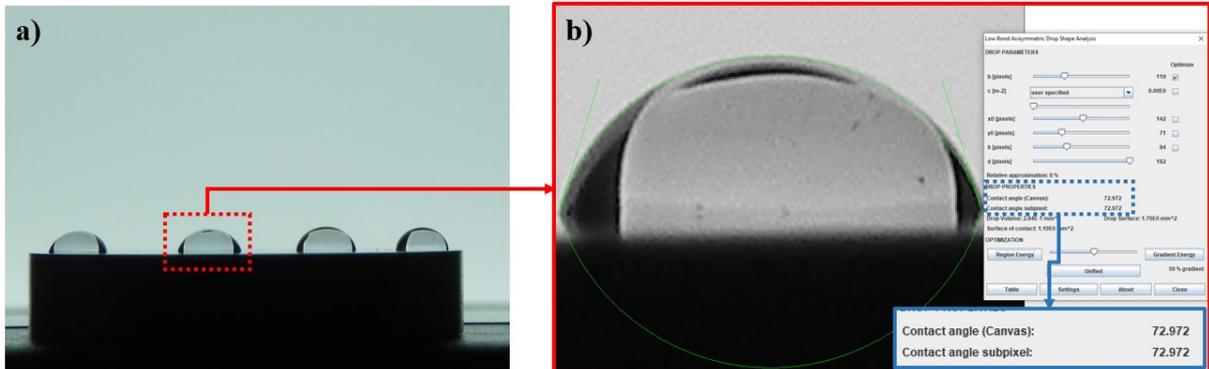
Figura 21 - Sistema para medição de ângulo de contato evidenciando a) aparato desenvolvido pelo autor, b) aparato durante medida, c) Micropipeta Monocanal Kasvi Basic 10-100 μL .



Fonte: Autor (2020).

O tratamento da imagem para obtenção dos valores de ângulo de contato foi realizado pelo *software* ImageJ com o *plugin* Drop Shape Analysis – LBADSA (STALDER et al., 2010). A Figura 22 mostra uma imagem de uma gota de aproximadamente 3,33 μl , e o uso do programa para o cálculo do ângulo de contato.

Figura 22 - Medida de ângulo de contato pelo *software* ImageJ – Drop Analysis – LBADSA
 a) Foto obtida com o sistema mencionado, b) Tratamento da imagem e medição do ângulo de contato.



Fonte: Autor (2020).

Para as medidas de ângulo de contato utilizou-se água destilada como líquido de estudo, onde o ângulo foi medido sequencialmente em intervalos fixos para cada amostra durante o processo de irradiação por UV-C e UV-A no equipamento ilustrado na Figura 23, no qual as amostras foram irradiadas secas. Cada gota teve o seu ângulo medido três vezes e foram depositadas seis gotas em cada amostra para cada medida de ângulo de contato.

Figura 23 - Equipamento para irradiação e ativação do filme fino por UV-A e UV-C utilizado no presente trabalho.

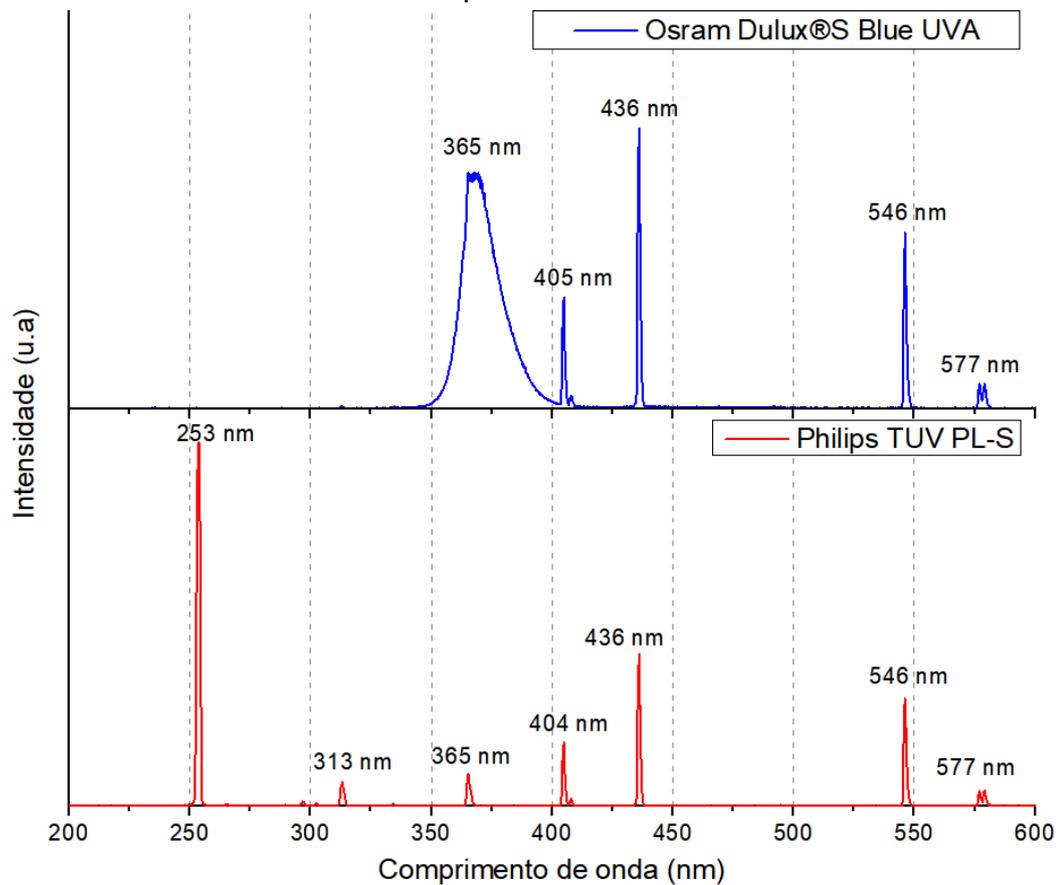


Fonte: RAMOS (2016).

Para a ativação da superfície por UV-C e UV-A foram utilizadas as lâmpadas Philips TUV PL-S 5W/2P e Dulux S Blue UVA 9W, respectivamente. A Figura 24(a) e Figura 24(b) apresentam o espectro de emissão de fótons para cada lâmpada, respectivamente, medidos com espectrômetro UV-VIS modelo USB4000 da marca OceanOptics com resolução de 1 nm e tempo de integração de 50 milissegundos. O sensor foi posicionado a, aproximadamente, 20

mm de distância da lâmpada. O espectro mostra a preponderância de um pico no comprimento de onda de 365 nm para uma lâmpada (Osram Dulux®S Blue UVA), na faixa de UV-A, e na outra lâmpada (Philips TUV PL-S) a preponderância para comprimento de onda de 253 nm, na região de UV-C. Desta forma, as lâmpadas utilizadas estão de acordo com os propósitos deste trabalho.

Figura 24 - Espectro de emissão da lâmpada UV utilizada no trabalho: Dulux S Blue UVA 9W e Philips TUV PL-S 5W/2P.



Fonte: Autor (2020).

3.4 IMERSÃO NO AMBIENTE MARINHO

A Marina do Cubatão, localizada na Rua Timbé, bairro Jardim Paraíso – Joinville, foi o sítio de exposição das amostras ao ambiente marinho, o qual possui o objetivo de caracterizar a evolução da bioincrustação marinha sobre os filmes finos de TiO₂ com diferentes espessuras depositados sobre o substrato de aço inoxidável AISI 316L.

A Figura 25 demonstra uma imagem de satélite da Marina Cubatão anexa ao Rio Cubatão, com localização sendo representada pelo *pin* na imagem em questão.

De acordo com os resultados de salinidade apresentados no estudo de Ramos (2018, p.58), a água do ambiente aquático circundante que a marina se encontra pode ser classificada como salobra pela Resolução Conama 357/05, sendo interessante do ponto de vista de aplicação do material estudado.

Figura 25 - Imagem de satélite indicando a localização da Marina do Cubatão.



Fonte: United States Geological Survey (2020).

Utilizou-se o trapiche flutuante de forma a possibilitar que o porta-amostra acompanhasse a variabilidade do nível da água durante o processo de imersão e consequente bioincrustação, como pode ser verificado na Figura 26. A fixação do aparato ocorreu na extremidade da estrutura mencionada e foi realizada por intermédio de corda de poliéster e um mosquetão manufaturado em alumínio, sendo este último utilizado para facilitar a remoção do aparato da água.

Figura 26 - Trapiche utilizado como suporte para imersão das amostras.



Fonte: Autor (2020).

Utilizou-se de abraçadeiras de *Nylon* comerciais de forma a realizar a fixação das amostras no porta-amostra (Figura 27). Aplicou-se, também, uma corda com filamento de

poliéster como precaução para eventual processo oxidativo do porta-amostra que viesse a comprometer a estrutura e ocasionar a perda dos objetos de estudo.

O porta-amostra, apresentado na Figura 27 é composto por aço com baixo teor de carbono e pintado afim de resistir à oxidação proveniente do ambiente em que se encontra. Nesta figura, pode-se observar que o ponto de fixação do porta-amostra no trapiche identificado pelo mosquetão vermelho, ficou submerso verticalmente na água.

Figura 27 - Imagem ilustrando o porta-amostros com as amostras fixadas antes da imersão em ambiente marinho.



Fonte: Autor (2020).

A disposição das amostras de cada condição está representada na Figura 28, na qual é possível verificar a nomenclatura adotada no presente estudo, como também o fato das amostras 50M1/2 estarem abaixo das demais amostras com filme depositados. Isto se deve ao fato de que não havia espaço no porta-amostra para colocar todas as condições lado a lado. Entretanto, as amostras de controle B1 e B2 estão ao lado destas.

Figura 28 - *Layout* das amostras no porta-amostra para imersão.



Fonte: Autor (2020).

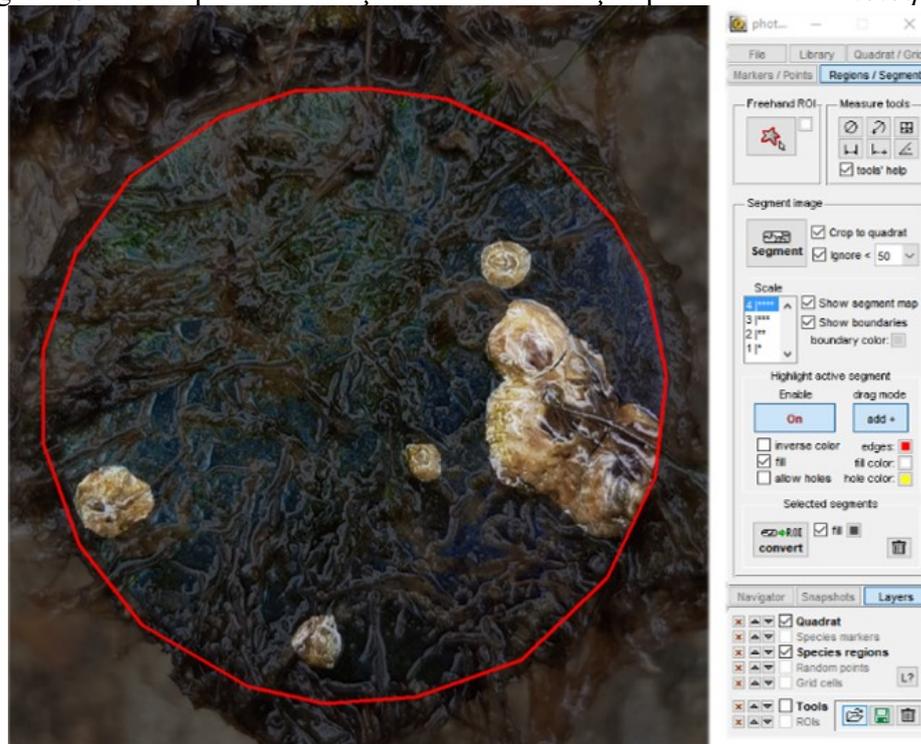
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO

A evolução da bioincrustação foi avaliada por meio do acompanhamento periódico das amostras submetidas ao ambiente marinho durante o período de 110 dias, entre os dias 23 de novembro de 2019 e 06 de fevereiro de 2020. O acompanhamento foi feito através de documentação fotográfica de cada amostra e posteriormente foi realizado o tratamento destes dados com o auxílio do software *Photoquad* (TRYGONIS; SINI, 2012) de forma a obter resultados quantitativos da progressão da bioincrustação na superfície amostral.

A Figura 29 demonstra a aplicação do software *Photoquad* para quantificar a bioincrustação, em destaque, na área de interesse delimitada pela circunferência vermelha. O parâmetro quantitativo utilizado foi o percentual da área recoberta pela incrustação e a quantidade de indivíduos da população da bioincrustação.

Os dados coletados relativos a cada tempo de deposição e amostras referências foram condensados a fim de calcular-se o desvio padrão amostral, sendo representado pela barra de erro nos resultados.

Figura 29 - Exemplo de avaliação da bioincrustação pelo software *Photoquad*.



Fonte: Autor (2020).

A Figura 30 ilustra um exemplo da metodologia empregada para contagem dos organismos incrustantes nas amostras, sendo a área de análise representada pela circunferência vermelha. O software utilizado fornece uma medida proporcional da área circunlada, da área total e do diâmetro.

Figura 30 – Análise de identificação e contagem dos macroorganismos incrustantes.



Fonte: Autor (2020).

Para avaliar a bioincrustação e realizar as imagens é necessária uma etapa de limpeza após a remoção do ambiente aquático, livrando as amostras de sujeiras não incrustantes como

lodo e outros materiais, que foi realizada com enxágue em água tratada. A documentação fotográfica ocorreu após o processo de limpeza em todos os acompanhamentos.

Após o período de estudo, as amostras foram submetidas ao processo de fixação e desidratação alcoólica da superfície com o intuito de possibilitar a avaliação da bioincrustação por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que este procedimento baseia-se no estudo de Ramos (2016).

O processo de fixação supramencionado consiste na imersão das amostras em uma solução denominada de Karnovsky por um período de aproximadamente 100 horas em ambiente refrigerado, sendo a composição desta solução descrita abaixo para um volume de 100 mL:

- Paraformaldeído [8%] – 50 mL;
- Glutaraldeído [25%] – 10 mL;
- Solução Tampão Fosfato [0,2 M – pH 7,3] – 40 mL;

As amostras foram lavadas posteriormente com solução tampão de fosfato [0,2 M] três vezes consecutivas durante 20 minutos e então desidratadas em álcool etílico com concentrações crescentes, iniciando-se em 30% até 99%. Cada imersão possuía duração média de 5 minutos. Então, as amostras foram imersas em solução de álcool etílico com concentração de 99% de forma a manterem-se armazenadas até a data próxima a realização do MEV. Antes da análise de microscopia as amostras foram levadas a uma estufa para promover um processo de secagem durante 2 horas a uma temperatura de 50°C. Esta etapa é necessária para que se possa fazer o revestimento das amostras com material condutor a fim de permitir realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na produção de imagens da superfície da amostra pelo escaneamento desta com um feixe de elétrons.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de avaliar a microincrustação e macroincrustação, e investigar possíveis trincas presentes no filme.

O equipamento utilizado foi um MEV EVO 10 da fabricante ZEISS localizado no Laboratório de Materiais da Embraco – Joinville, que permite magnificação máxima teórica da ordem de 10^6 vezes.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE MARINHO

A caracterização de parâmetros como pH, salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido do ambiente circundante à bioincrustação utilizado no estudo foi realizado uma vez que tais parâmetros estão intimamente relacionados com tal fenômeno, conforme levantado pelo estudo de Garcia (2015). Neste estudo foram avaliados dois ambientes marinhos da costa de Santa Catarina no qual se observou os parâmetros que mais influenciam no processo de bioincrustação. Neste sentido, durante o acompanhamento da evolução a bioincrustação foram realizadas medidas de parâmetros como temperatura ambiente e da água, como também a aferição do pH *in loco* e coleta da água para posterior avaliação das propriedades físico-química.

3.6.1 Caracterização da Temperatura

A aferição da temperatura ambiente e da água do Rio Cubatão no momento da avaliação das amostras foi realizada com o termômetro TP101 demonstrado na Figura 31. As medições foram coletadas quando o valor apresentado no visor demonstrava flutuações de no máximo 0,1 °C.

Figura 31 – Imagem ilustrativa do termômetro TP101 utilizado para medidas de temperatura da água e do ambiente.



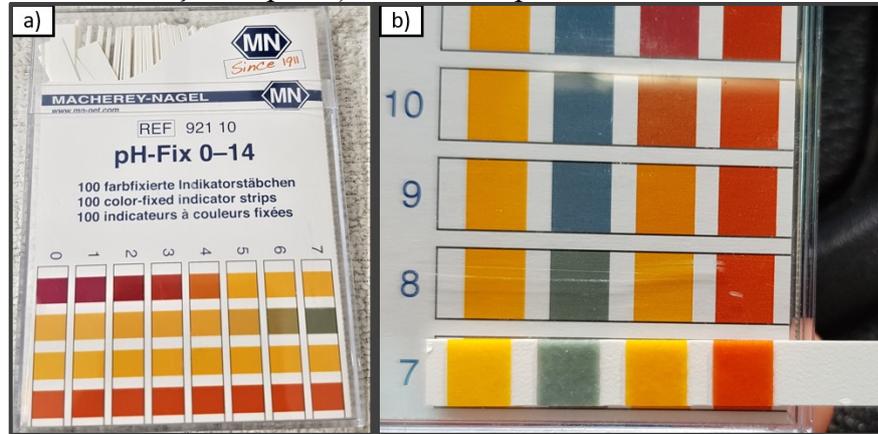
Fonte: Autor (2020).

3.6.2 Caracterização do Potencial Hidrogeniônico (pH)

O potencial hidrogeniônico, comumente denominado de pH, foi medido utilizando fitas de medição de pH, modelo pH-Fix 0-14 do fabricante Macherey-Nagel (Figura 32 (a)), o qual possui resolução de medição de 1,0 pH.

As medidas foram realizadas *in loco* com o equipamento mencionado e então documentada por fotografia para posterior averiguação com a escala, conforme pode ser verificado na Figura 32 (b).

Figura 32 – Imagem ilustrativa dos recursos utilizados para medida de pH - a) Fitas de medição de pH. b) Medidas de pH sendo realizadas.



Fonte: Autor (2020).

Os valores de pH medidos pelo método analógico foram complementados pela avaliação em laboratório com a amostra de água coletada de cada visita ao local do experimento. Utilizou-se um PHmetro de bancada, modelo Q400MT da fabricante QUIMIS para realizar tais aferições.

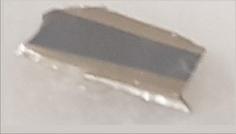
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos no presente estudo com o objetivo de avaliar o potencial antincrustante de filmes finos de TiO_2 .

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESPESSURA

As espessura dos filmes de TiO_2 e Ti foram obtidas utilizando-se da metodologia descrita no capítulo 3.3.2 e 3.3.2.1. Na Figura 33 são apresentadas imagens dos revestimentos sobre o silício utilizado para a medida das espessuras.

Figura 33 - Amostras de silício com deposição de TiO_2 com diferentes tempos de deposição.

Amostra				
1M (Si)	5M (Si)	10M (Si)	20M (Si)	50M (Si)
				
1 minuto	5 minutos	10 minutos	20 minutos	50 minutos

Fonte: Autor (2020).

A caracterização da espessura do filme foi realizada com medidas do perfil do degrau em 5 posições, possibilitando, assim, o cálculo da média e do desvio padrão. É importante salientar que os valores de espessura obtidos são compostos pela espessura do filme intermediário de titânio, e do filme de TiO_2 .

Resultados da espessura em função do tempo, juntamente com a barra de erro relativa ao desvio padrão das medidas, estão apresentados na Figura 34. Os resultados indicam que o filme com a menor espessura possui aproximadamente 44,8 nm, enquanto o filme mais espesso apresenta espessura de aproximadamente 221 nm.

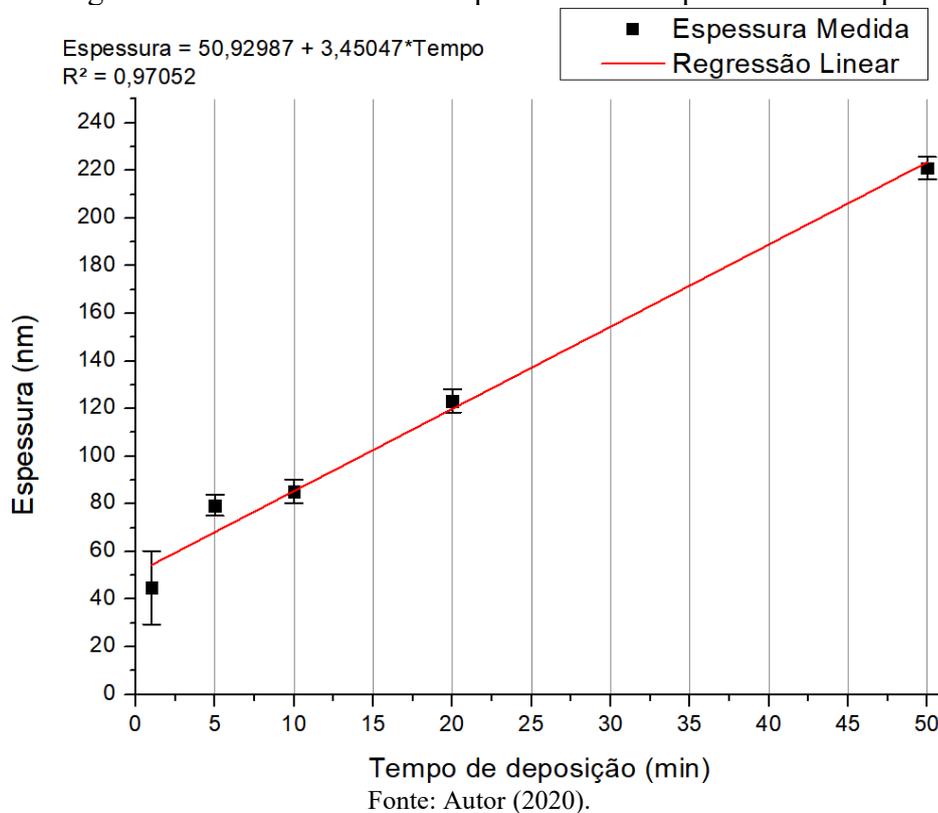
Com o intuito de estimar a taxa de deposição reativa e a espessura resultante da deposição metálica, utilizou-se da técnica de regressão linear com base nos dados brutos. Este procedimento permite determinar, por meio da inclinação da reta, a taxa de deposição para os diferentes tempos, sendo que o valor para $t = 0$ relaciona-se com a espessura estimada do filme de titânio metálico.

A Figura 34 apresenta os dados em gráfico de dispersão como também a regressão linear obtida, na qual é possível verificar que a taxa de deposição estimada pela técnica de

regressão linear é da ordem de 3,45 nm/min. O valor da constante apresentado na equação de linearização representa a estimativa da espessura do filme intermediário de Ti metálico, de 50,9 nm que corresponde também a sua respectiva taxa de deposição por minuto, uma vez que o tempo de deposição foi de um minuto.

Com os resultados obtidos acerca da estimativa da taxa de deposição, observa-se que os filmes reativos possuem espessuras de, aproximadamente, 3,5 nm, 17,2 nm, 34,5 nm, 69 nm e 172,5 nm da condição de deposição reativa de 1 minuto até 50 minutos respectivamente.

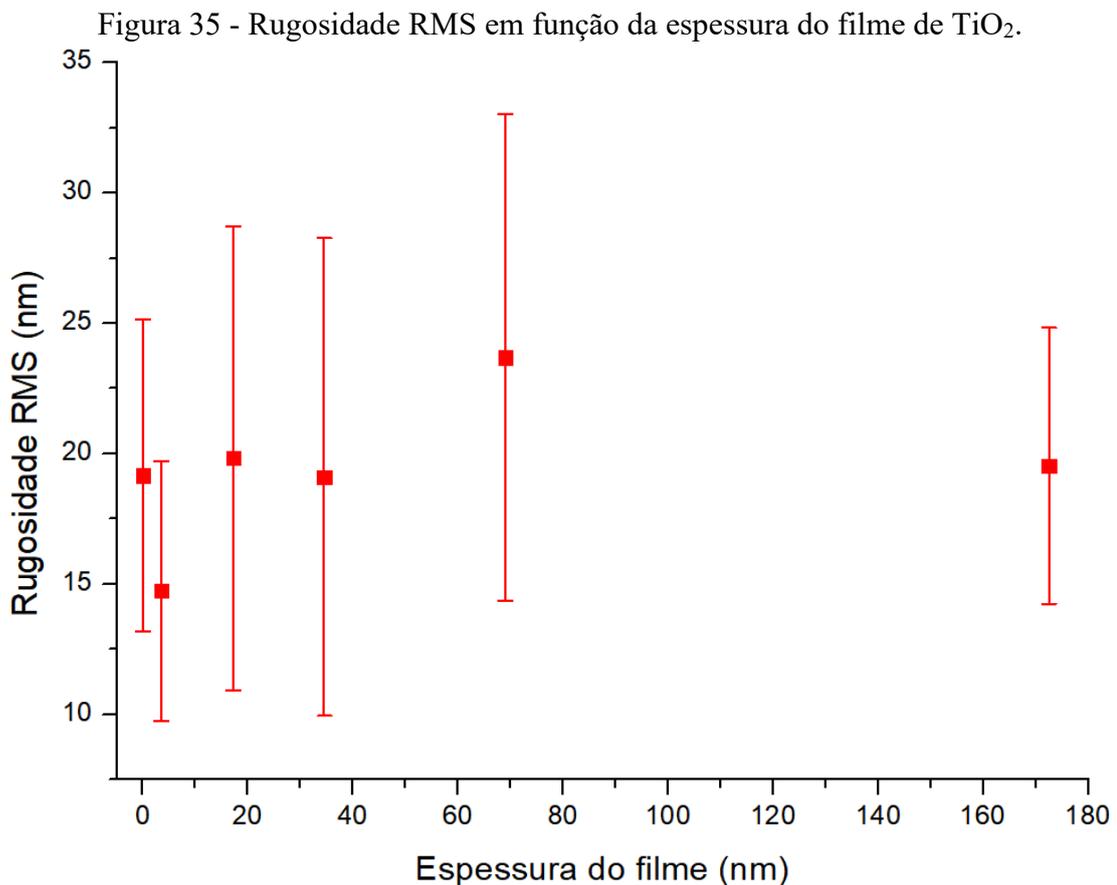
Figura 34 - Regressão linear dos dados de espessura obtidos pela técnica de perfilometria.



De acordo com os resultados apresentados, o acréscimo no tempo de deposição favoreceu o aumento da espessura dos filmes, como esperado. A taxa de deposição e espessura dos filmes obtidos assemelham-se com estudo que balizou a escolha dos parâmetros de processo (RAMOS, 2016). Por outro lado, devido à utilização da espessura como parâmetro de estudo foi possível caracterizar a espessura do filme de TiO_2 de forma isolada. Com isso, os dados apresentados posteriormente serão em função da espessura estimada de TiO_2 .

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RUGOSIDADE

Além de auxiliar a obtenção das medidas de espessura, utilizou-se a técnica de perfilometria para estimar a rugosidade das amostras com e sem revestimento, que posteriormente foram imersas em ambiente marinho. A perfilometria foi efetuada em amostras com filmes de TiO_2 depositados com diferentes tempos e em amostras sem revestimento. A rugosidade foi obtida com base no parâmetro da raiz do valor quadrático médio (RMS). Os dados estão apresentados na Figura 35, onde os valores de rugosidade estão dispostos em função da espessura do filme de TiO_2 . Foram realizadas cinco medidas de rugosidade para cada amostra, em diferentes pontos da superfície e então calculada a média e o desvio padrão que estão representados na Figura 35.



Fonte: Autor (2020).

A caracterização da rugosidade da superfície é de suma importância no presente trabalho, uma vez que a mesma pode impactar na adesão dos microrganismos que irão participar do processo de incrustação marinha, conforme apontado pelo estudo de Kerr e

Cowling (2003). De acordo com os resultados apresentados na Figura 35 é possível observar que não há diferença estatística entre as amostras com e sem revestimento de TiO₂ no que diz respeito à rugosidade da superfície. Neste sentido, acredita-se que este parâmetro deve ter uma pequena influência nos resultados comparativos de bioincrustação e molhabilidade observados no presente trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

Amostras de cada condição foram submetidas as análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman com o intuito de avaliar os arranjos cristalinos formados durante o processo de deposição.

4.3.1 Espectroscopia Raman

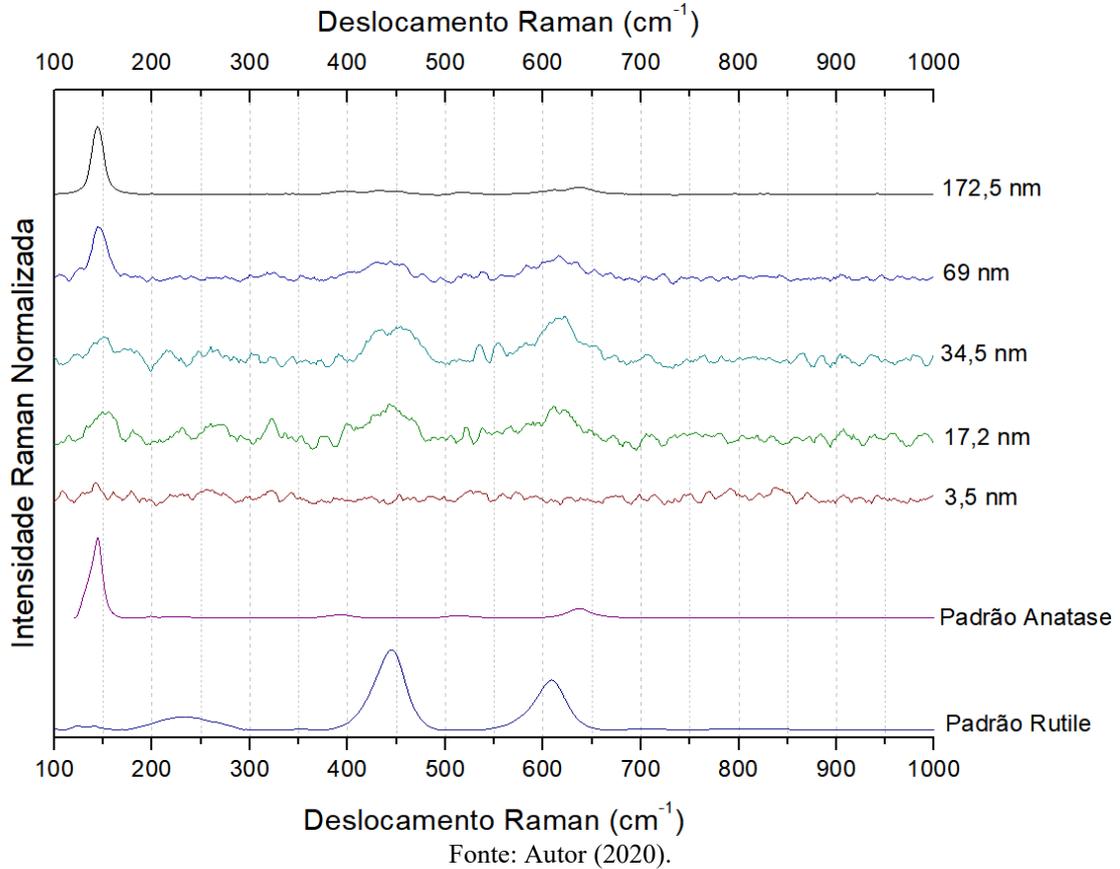
A avaliação pela técnica de espectroscopia Raman foi realizada em todas as amostras com revestimento. Os dados obtidos a partir desta técnica foram normalizados em função do sinal de maior intensidade para cada medida de forma a realizar a identificação da fase cristalina (Figura 36). Nesta figura pode-se observar os espectros Raman para *rutile* (R060493 – 532 nm) e *anatase* (R070582 – 532 nm) obtidos a partir da base de dados do projeto RRUFF, também utilizou-se dos modos de vibração da anatase e rutile reportados por Frank et al. (2012).

Não é possível identificar nenhum pico característico da *anatase*, *rutile* ou *brookite* no filme de TiO₂ com espessuras de 3,5 nm, podendo-se propor que tal filme apresenta característica amorfa.

Por outro lado, é possível verificar a formação da estrutura cristalina *rutile* e *anatase* em espessuras de TiO₂ acima de 17,2 nm, com picos em 233,4 cm⁻¹, 445 cm⁻¹ (B_{1g}) e 609,4 cm⁻¹ (A_{1g}), como também *anatase*. Entretanto, não foi possível identificar o modo vibracional B_{1g} da *rutile*, em 138 a 145 cm⁻¹, devido à sua sobreposição com o modo vibracional E_g(1) da *anatase* (FRANK et al., 2012).

Para os filmes com espessuras superiores a 69 nm verificou-se o acréscimo da intensidade dos modos vibracionais relacionados à fase cristalina *anatase* como pode ser observado no espectro da Figura 36, tendo uma banda de maior intensidade em 143,6 cm⁻¹ (E_g(1)) e de menor intensidades em 394 cm⁻¹ (B_{1g}), 514 cm⁻¹ (B_{2g}) e 637,5 cm⁻¹ (E_g(3)).

Figura 36 - Resultado da espectroscopia Raman para os filmes com diferentes espessuras.

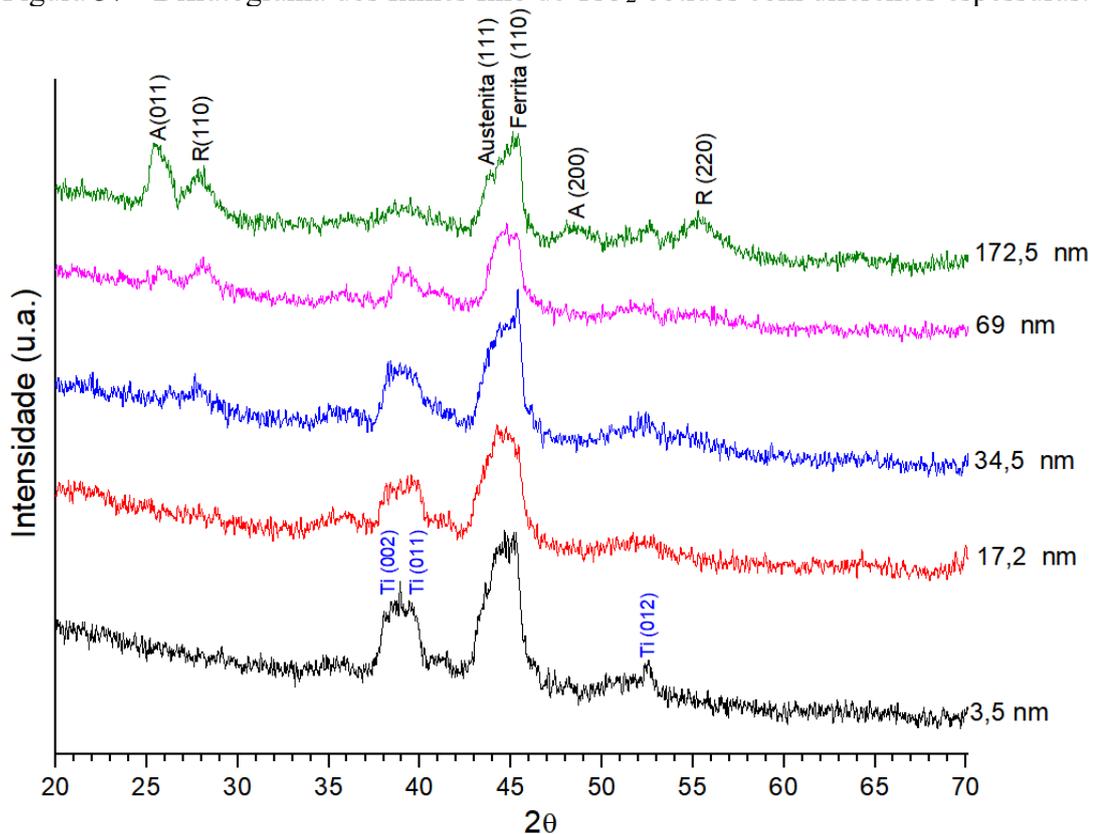


4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização da estrutura cristalina foi realizada em todas as amostras com revestimento por meio da técnica de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante. O difratograma obtido pode ser visualizado na Figura 37, juntamente com a identificação das fases formadas, com as fases anatase (A), rutile (R) e titânio alfa (Ti). A caracterização das fases foi feita com base na literatura (DADFAR et al., 2007; PESSOA et al., 2015; RAMOS, 2016; ZIĘTALA et al., 2016).

No difratograma apresentado é possível verificar forte presença do substrato, aço AISI 316L (DADFAR et al., 2007; RAMOS, 2016; ZIĘTALA et al., 2016), para todas as condições de deposição, mesmo tendo realizado a análise de DRX no modo rasante. Também é possível apontar a presença do filme intermediário de Titânio alfa com planos cristalinos (002), (011) e (012) (PESSOA et al., 2015).

Figura 37 - Difratoograma dos filmes fino de TiO₂ obtidos com diferentes espessuras.



Fonte: Autor (2020).

Avaliando-se os resultados, pode-se observar que não foi possível identificar fases cristalinas formadas de TiO₂ para os filmes depositados durante um minuto e cinco minutos, devido a sua baixa espessura de 3,5 nm e 17,2 nm.

Por outro lado, pode-se observar a formação de *rutile* (110), em 27,4° (PESSOA et al., 2015), a partir de 34,5 nm de espessura, sendo que este resultado corrobora com os obtidos pelas análises de Raman desta amostra. O início da formação da *anatase* (011) (PESSOA et al., 2015) pode ser verificado a partir de 69 nm de espessura no ângulo de 25,6°.

A intensidade do sinal oriundo do filme intermediário de titânio é reduzida na amostra com 172,5 nm de espessura, sendo este resultado esperado devido à maior espessura deste filme em comparação com os demais. Observa-se a presença de picos de *anatase* (200), em 48° (PESSOA et al., 2015), e *rutile* (220), em 55,2° (PESSOA et al., 2015), nesta condição de deposição.

Desta forma, é possível verificar a formação de TiO₂ cristalino em todas as amostras a partir de 34,5 nm de espessura, em especial a fase cristalina *rutile* e *anatase*. Entretanto, no espectro Raman é possível verificar um acréscimo na intensidade dos modos vibracionais relacionados à fase cristalina *anatase*, apontando, assim, para uma mudança de fase em

relação ao crescimento do filme. De forma similar, Kääriäinen (2009) aponta, em seu estudo, que a principal influência da espessura nas propriedades fotocatalíticas dos filmes finos de TiO_2 está relacionada à fase cristalina formada e a razão entre *anatase* e *rutile* obtida. Os resultados acerca das fases cristalinas nos filmes mais espessos se assemelham aos encontrados por Ramos (2016). Observa-se também uma maior sensibilidade da Espectroscopia Raman para baixas espessuras, entretanto sem conseguir avaliar filmes com espessuras da ordem de 3,5 nm.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE

Uma maneira de avaliar a produção de radicais de hidroxila pela irradiação dos filmes e verificar a influência ou relação deste comportamento com o processo de bioincrustação consiste em analisar a molhabilidade dos revestimentos utilizando a metodologia descrita no capítulo 3.3.3 com e sem irradiação UV-A e UV-C. Desta forma, foi realizado a medida do ângulo de contato previamente a irradiação das superfícies por UV de forma a verificar a molhabilidade inicial e estão apresentadas na Tabela 5, sendo a amostra sem filme denominado referência. Os valores de ângulo de contato observados qualificam as superfícies como hidrofóbicas nessas condições, sem diferença apreciável entre elas. Portanto, nestas condições o material da superfície não afetou a molhabilidade. A rugosidade, outro parâmetro relevante para a molhabilidade, não interfere neste caso pois todas as superfícies possuem o mesmo nível deste parâmetro.

Tabela 5 - Medidas de ângulo de contato para as amostras com diferentes espessuras.

Espessura do filme	3,5 nm	17,2 nm	34,5 nm	69 nm	172,5 nm	Ref. - 0 nm
Ângulo de contato	94,6±1,7	93,4±4,5	93,1±3,6	92,9±4,5	84,8±6,8	88,6±7,5

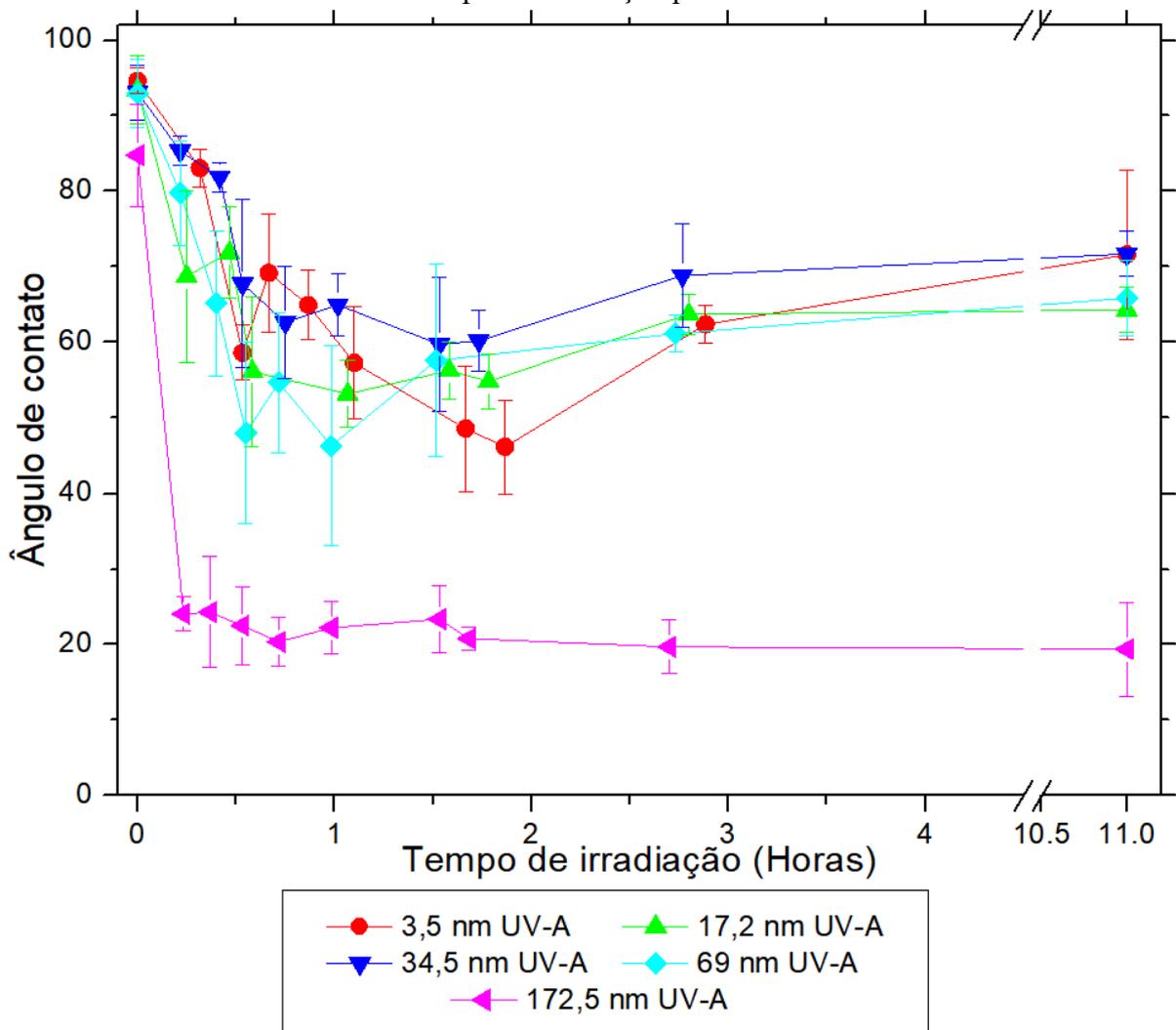
Fonte: Autor (2020).

Na Figura 38 são apresentados os resultados do ângulo de contato para as amostras com diferentes espessuras em função do tempo de irradiação por UV-A.

As amostras com filme fino apresentaram modificação do comportamento da molhabilidade após o início do experimento quando irradiadas com UV-A, chegando ao estado de hidroflicidade. Observando os resultados, verifica-se que a amostra com espessura de filme igual a 172,5 nm apresentou acentuada alteração em seu ângulo de contato, mantendo-se com valores muito abaixo das demais durante todo o tempo analisado. A

intensidade da alteração está totalmente relacionada com a intensidade na produção de espécies de hidroxila, o que permite concluir que a amostra mais espessa apresentou elevada produção de espécies biocidas nas condições do experimento, em apenas 15 minutos de exposição. Os demais revestimentos apresentaram uma evolução mais lenta e uma menor variação de hidrofiliicidade, que foi independente da espessura, o que implica em uma produção de espécies biocidas menos intensos, entretanto que não é desprezível, inclusive a superfície com menor espessura, de 3,5 nm.

Figura 38 - Medidas de ângulo de contato das amostras com diferentes espessuras em função do tempo de irradiação por UV-A.



Fonte: Autor (2020).

A alteração da molhabilidade por UV-C foi avaliada apenas em dois pontos, antes da irradiação e após 11 horas de irradiação, desta forma, todas as superfícies revestidas apresentaram superhidrofiliicidade quando irradiadas por UV-C, sendo obtido valores de

9,8±3,6 graus. Isto se deve à maior energia dos fótons interagindo com a superfície do filme fino, em relação ao UV-A, e conseqüentemente gerando maiores quantidades de radicais de hidroxila que, de acordo com a literatura está correlacionado com o efeito de hidrofiliçidade fotoinduzida (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

A diferença verificada na reação à radiação UV-A no filme com a espessura de 172,5 nm está relacionada a alteração da estrutura cristalina, sendo que este resultado vai de encontro com o que foi reportado por Kääriäinen (2009), onde a atividade fotocatalítica, assim definido pelos autores, é alterada com o crescimento dos filmes e conseqüente alteração da estrutura cristalina. No estudo em questão, o filme com fase cristalina predominantemente *anatase* se mostrou mais eficaz no desempenho fotocatalítico, desta forma, apontando que os resultados obtidos para o filme mais espesso está vinculado à maior detecção de *anatase* nesta condição.

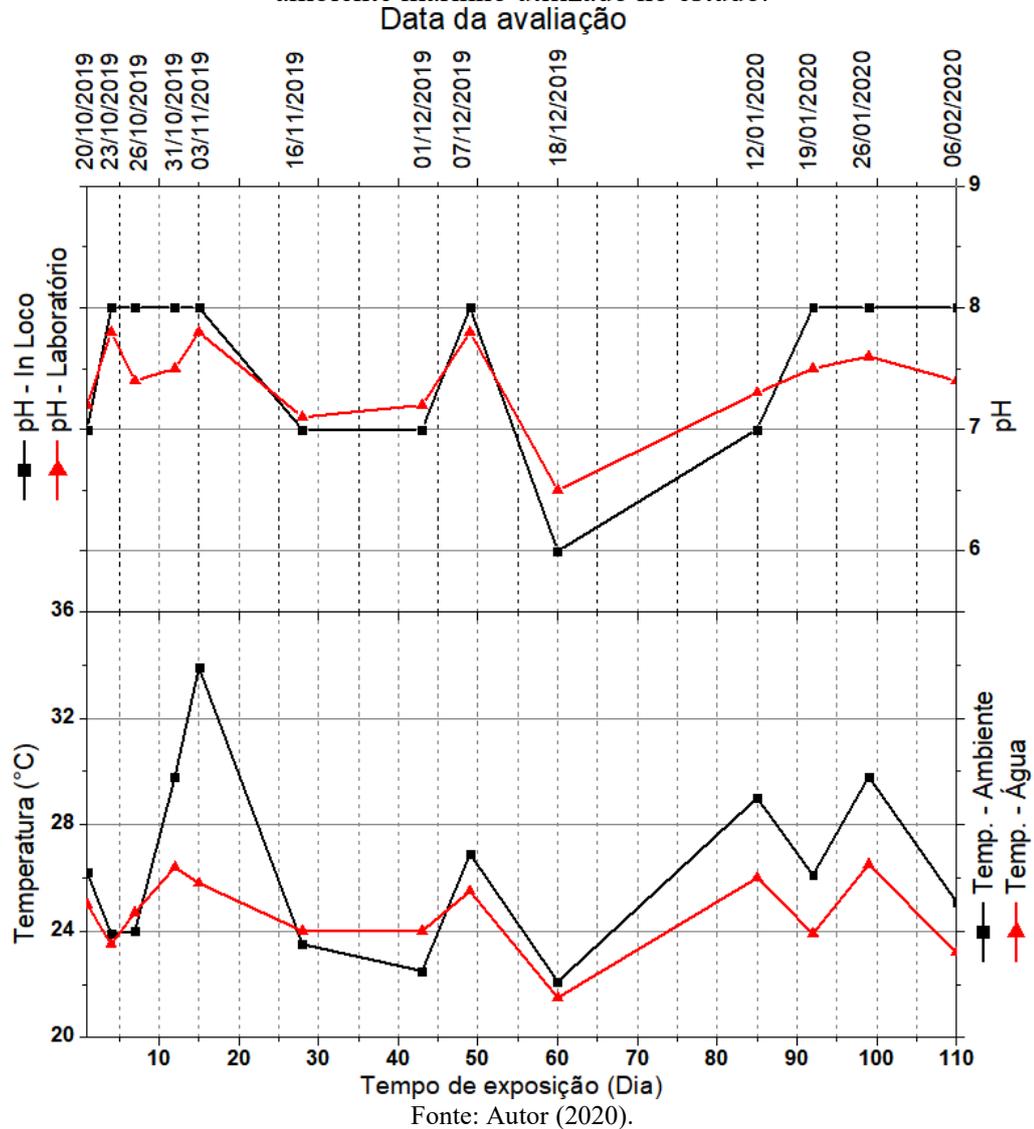
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

Nesta seção são apresentados os resultados do monitoramento da temperatura e pH da água do ambiente marinho no qual as amostras ficaram alojadas. Além disso, são apresentados na sequência os resultados do acompanhamento visual da evolução da bioincrustação nos revestimentos estudados.

4.5.1 Monitoramento da temperatura da água e do ambiente e pH da água

Os valores da temperatura e do pH da água da Marina Cubatão, bem como os resultados da temperatura do ambiente, foram obtidos conforme a metodologia descrita na seção 3.6.1 e 3.6.2. Na Figura 39 pode-se observar o comportamento da temperatura durante o período no qual as amostras ficaram imersas na água, sendo que o eixo das abscissas corresponde aos dias percorridos a partir da imersão do porta amostras na marina.

Figura 39 - Resultados do monitoramento da temperatura ambiente e da água e pH do ambiente marinho utilizado no estudo.



De acordo com os resultados, pode-se observar uma pequena variação da temperatura da água durante o período de análise, da ordem de $24,6 \pm 1,4^\circ\text{C}$, sendo estes valores esperados para os meses de outubro até fevereiro para a região do estudo (GARCIA, 2015). Por outro lado, a temperatura do ambiente apresentou-se mais instável, com média em $26,4 \pm 3,4^\circ\text{C}$, entretanto esta flutuação é esperada visto que o aumento da temperatura do ar causa um aumento na temperatura da água em menor amplitude (MORRILL; BALES; CONKLIN, 2005).

Acerca do pH, ele manteve-se estável durante o período estudado, apresentando valores médios de $7,5 \pm 0,7$ para as medições *in loco* e $7,4 \pm 0,4$ para as medições realizadas em laboratório. Estes resultados estão de acordo com o esperado para a localidade estudada

conforme estudo da qualidade da água superficiais de Joinville em 2016 (Secretaria do Meio Ambiente de Joinville, 2016).

O estudo de Garcia (2015) aponta para os meses de outubro até fevereiro como os de maior temperatura em regiões próximas a estudada, o que pode vir a contribuir com uma maior incidência de incrustação (FARHAT et al., 2016; LEE et al., 1998; MELO; BOTT, 1997) nestes meses, objeto de interesse do estudo.

4.5.2 Progressão da bioincrustação marinha com base em avaliação visual

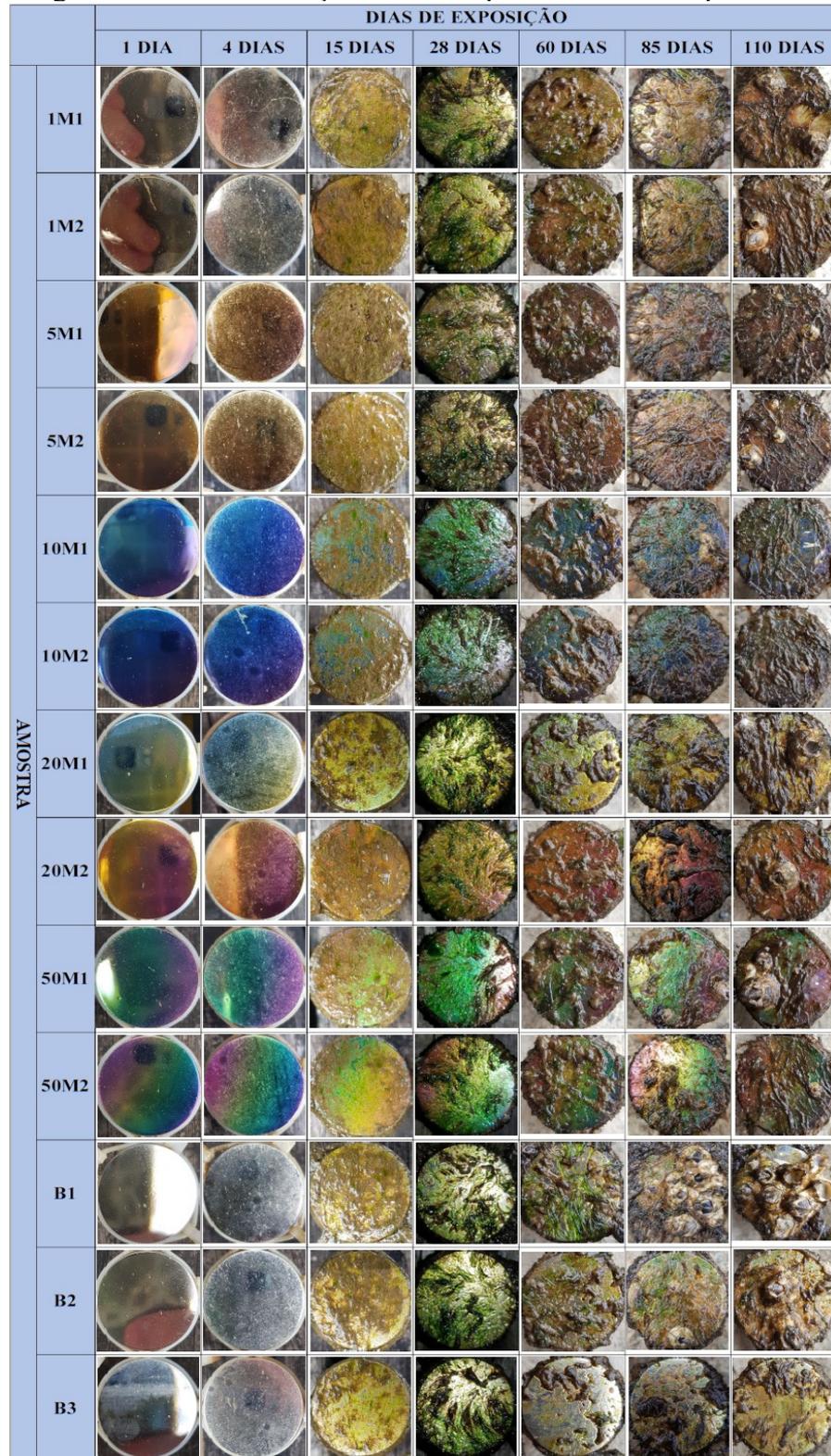
De forma a investigar o comportamento dos revestimentos de TiO_2 quando submetidos ao ambiente marinho, realizou-se um acompanhamento visual e periódico dos mesmos conforme descrito na metodologia apresentada nas seções 3.4 e 3.5.

Na Figura 40 pode-se observar um conjunto de fotos das amostras nos primeiros 28 dias de imersão em ambiente marinho como também a etapa intermediária, em 60 dias de exposição e na data da extração das amostras, após 110 dias de exposição. A Figura 40 apresenta um resumo das imagens obtidas durante o período de estudo, sendo apresentadas 91 das 169 fotos obtidas durante as análises.

Ao observar as imagens pode-se constatar a presença das fases iniciais do processo de bioincrustação, no qual fica evidenciada a adesão de particulados na superfície. É possível também identificar o crescimento de algas em todas as amostras a partir de 15 dias de imersão, facilmente identificável na coluna do vigésimo oitavo dia da Figura 40.

A Figura 40 evidencia o processo de colonização e crescimento de macroincrustações, conforme descrito na seção 2.1, na qual ocorre a adesão de mexilhões e cracas, como também a competição entre os organismos pela área incrustada (Figura 41), onde a área incrustada por um organismo é tomada por outro. Este efeito pode ser visto, por exemplo na amostra B1, que teve sua superfície incrustada inicialmente por algas e posteriormente por outro organismo macroscópico.

Figura 40 – Progressão da bioincrustação durante o período de estudo para todas as amostras.



Fonte: Autor (2020).

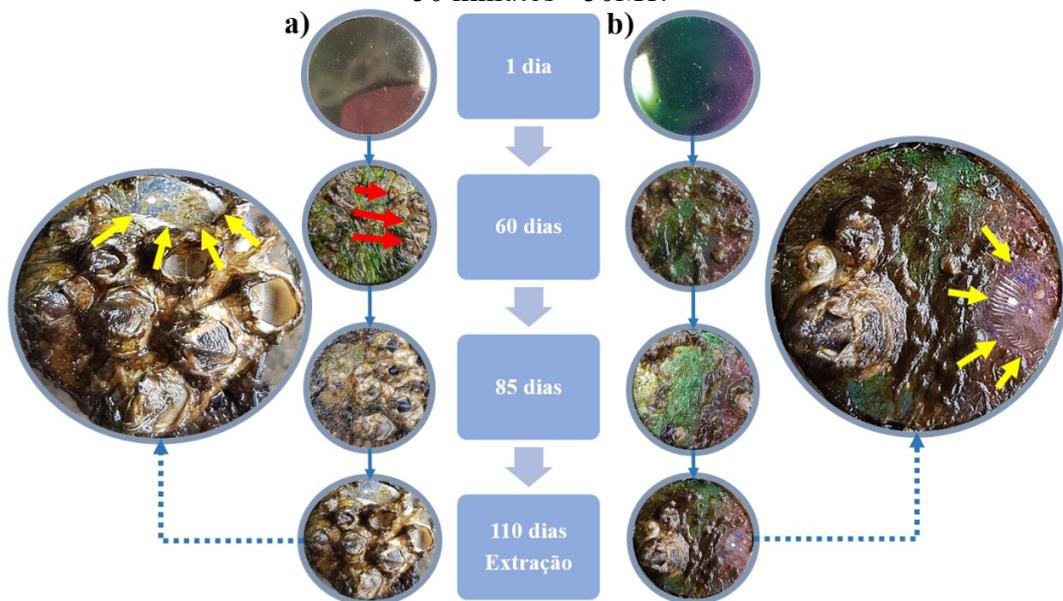
Após 60 dias de imersão pôde-se observar o início da fixação de crustáceos marinhos (cracas) na superfície das amostras, principalmente na amostra B1, sem revestimento. A

Figura 41 demonstra um comparativo entre o primeiro dia de imersão e o início da colonização por crustáceos após 60 dias de exposição para as amostras sem revestimento e aquelas revestidas com dióxido de titânio durante 50 minutos (espessura de 172,5 nm). Estas amostras foram escolhidas por apresentarem incrustações em grande escala.

Na imagem, o crustáceo está identificado com uma seta vermelha, sendo possivelmente um *B. amphitrite*, um tipo de macroorganismo muito comum na costa brasileira, com domínio de aproximadamente 70% sobre as demais espécies encontradas (FERREIRA, 2003). A presença deste macroorganismo é justificada pela sua resistência às variações na temperatura e salinidade, além de sua rápida proliferação (FERREIRA, 2003).

Avaliando-se as imagens apresentadas na Figura 41, pode-se sugerir que houve um processo de destacamento do *B. amphitrite* nas amostras com e sem revestimento, sendo que este fenômeno ficou mais evidente após o nonagésimo nono dia e está representado na Figura 41 por setas amarelas.

Figura 41 – Imagem da progressão do processo de bioincrustação após 110 dias em ambiente marinho comparando-se : a) Amostra referência B1, b) Amostra com filme depositado durante 50 minutos - 50M1.

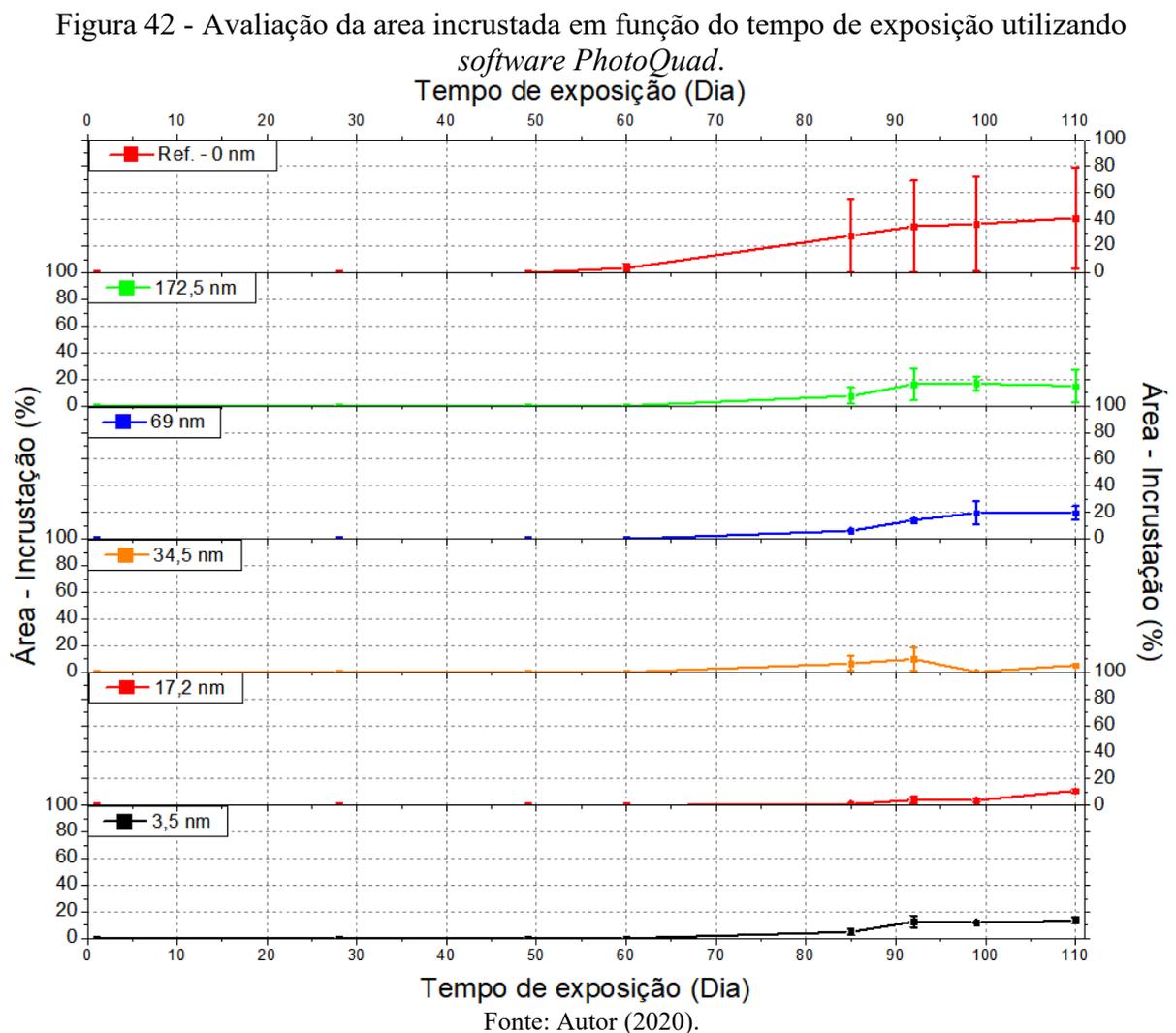


Fonte: Autor (2020).

A literatura aponta que a macroincrustação tem início entre 15 e 21 dias após a imersão da superfície em ambiente marinho (ABARZUA; JAKUBOWSKI, 1995; PEREZ DA GAMA; PEREIRA-CRESPO; COUTINHO, 2009; ROSENHAHN et al., 2010), entretanto,

no presente estudo foi possível verificar este fenômeno a partir do sexagésimo dia para todas as amostras.

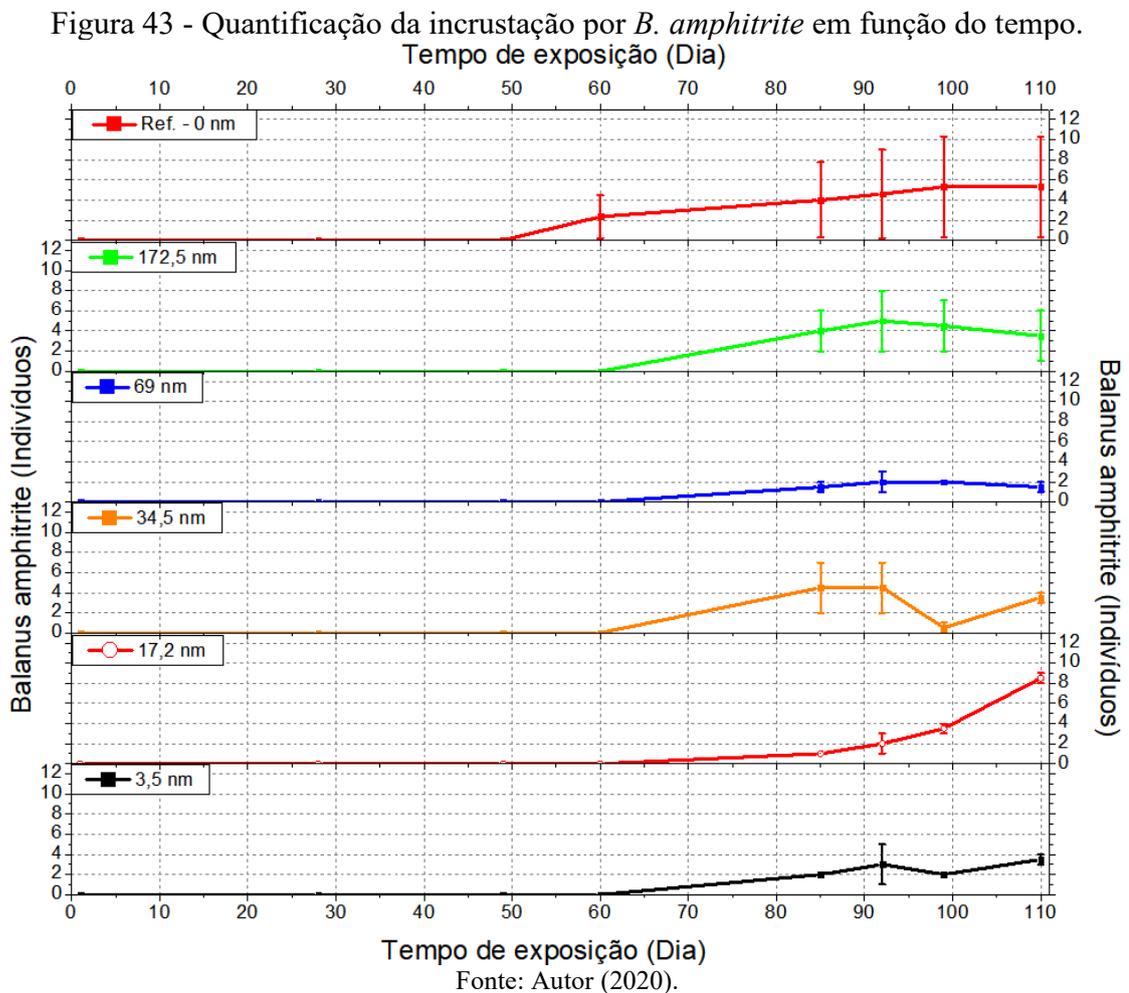
No presente estudo optou-se por isolar a incrustação provocada pela espécie *B. amphitrite*, mesmo observando que todas as amostras tiveram suas superfícies incrustadas por algas. Esta escolha permite maior precisão na quantificação da incrustação, visto que as áreas isentas e incrustadas possuem maior contraste entre si. Além disso, é possível evidenciar o comportamento de uma das espécies mais comuns em processos de bioincrustação em cascos de embarcações. Na Figura 42 são apresentados os dados relacionados à proporção de área incrustada pela espécie *B. amphitrite* para cada amostra em função do tempo de exposição ao ambiente marinho. Os valores de área foram encontrados utilizando-se o *software PhotoQuad*, de acordo com a metodologia descrita na seção 3.5.



É notável a diferença da área média incrustada das amostras não revestidas (Ref.) em relação às que possuíam TiO_2 , como também o aparecimento desta incrustação a partir do sexagésimo dia, desta forma, adiantado em relação às amostras revestidas.

Por outro lado, é perceptível a queda da área incrustada após o nonagésimo nono dia para a amostra espessura de 34,5 nm. Isto pode ser explicado pelo fenômeno de destacamento mencionado anteriormente. É relatado na literatura a capacidade destes organismos de se reestabelecerem em superfícies após a ocorrência deste fenômeno (RITTSCHOFF et al., 2008).

Na Figura 43 são apresentados os dados coletados acerca da quantificação de indivíduos incrustados na superfície. Para a realização desta avaliação utilizou-se do acompanhamento visual definido na seção 3.5.

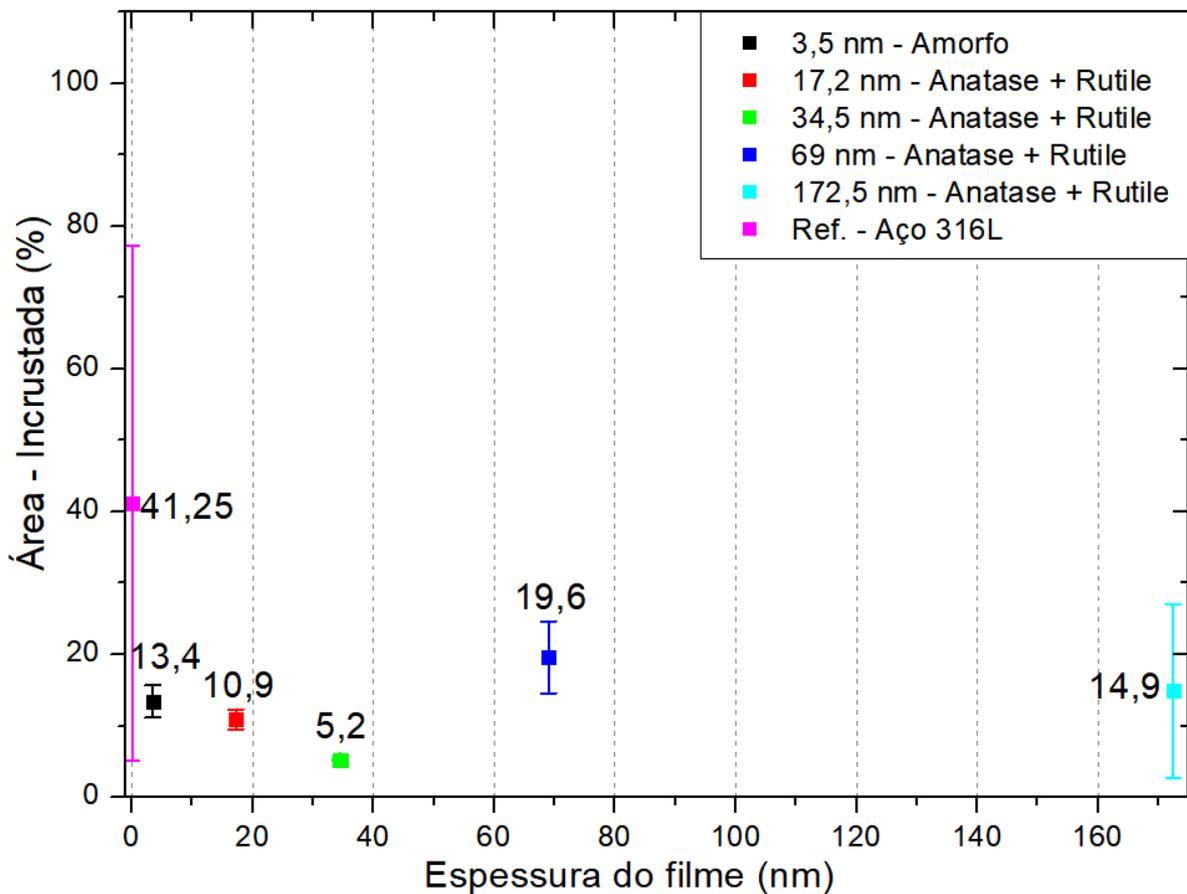


A Figura 44 apresenta os dados acerca do percentual de área incrustada por *B. amphitrite* em função do tempo de deposição no último dia de exposição ao ambiente marinho. Nesta figura estão identificadas também as fases cristalinas formadas para cada

espessura de filme, como exposto na seção 4.3. Verifica-se uma significativa diferença entre as médias das áreas incrustadas das amostras com e sem revestimento, bem como uma tendência maior de incrustação quando a superfície contém filmes de TiO_2 mais espessos. Dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se dizer que esta diferença da adesão por parte do macroorganismo *B. amphitrite* tem pouca relação com a rugosidade da superfície dos filmes, tendo em vista a baixa variação deste parâmetro entre todas as amostras, como pode ser observado na Figura 35, sendo atribuída à características de origem química da superfície.

Esta diferença pode estar relacionada a ativação fotocatalítica por UV-A, como apresentando nos estudos de Clemente et al. (2019) e demonstrada anteriormente no presente estudo. Entretanto, a inibição do desenvolvimento bacteriano na superfície pode não estar relacionada exclusivamente à ativação da fotocatalise por radiação, pois, conforme demonstrado por Pessoa et al. (2017) este fenômeno pode ocorrer também sem envolvimento de incidência de UV, porém em escala reduzida (MOONGRAKSATHUM; CHEN, 2018).

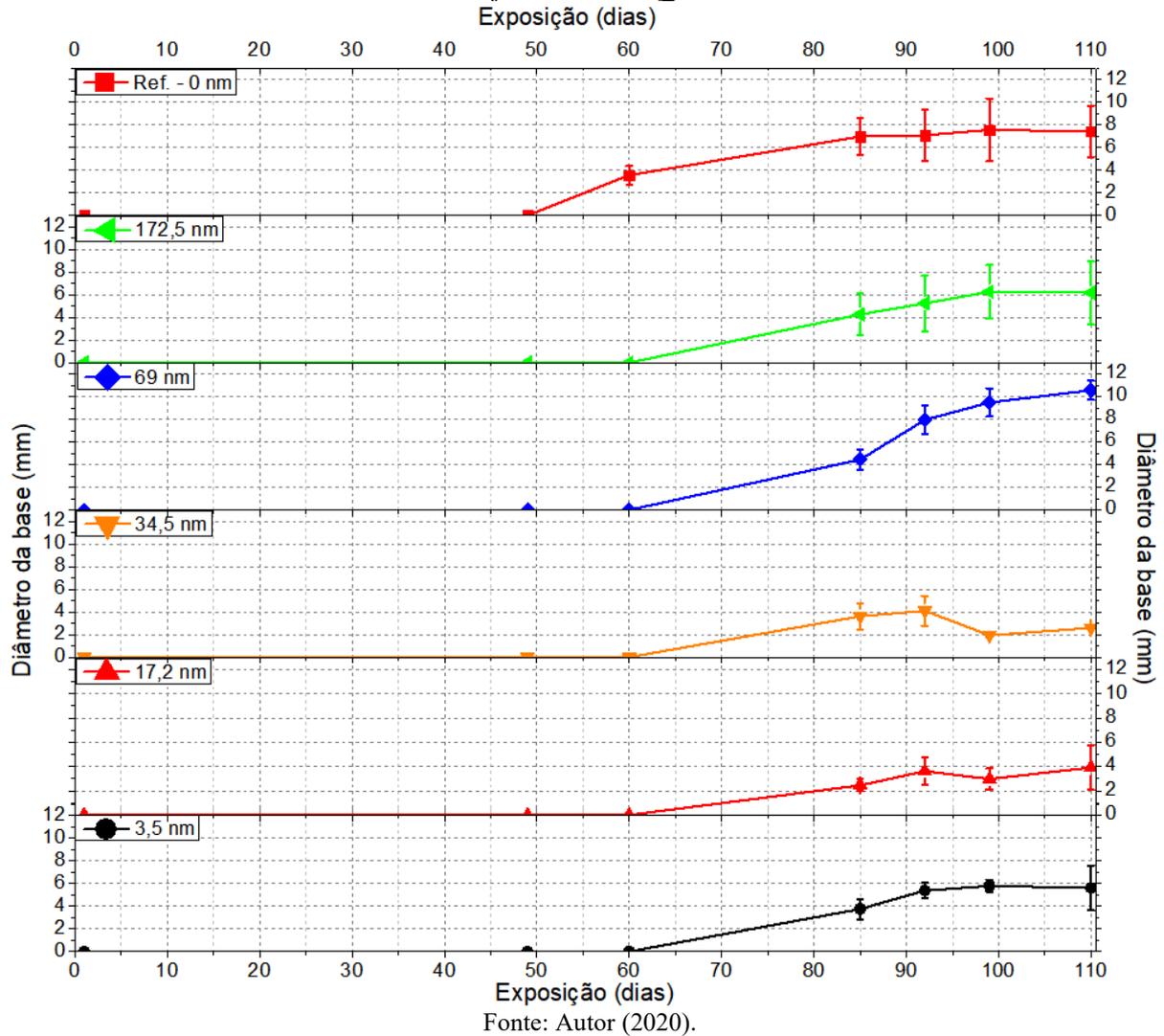
Figura 44 –Área incrustada em função da espessura do filme de TiO_2 após 110 dias de imersão.



Fonte: Autor (2020).

Ainda sobre o crescimento da macroincrustação, a Figura 45 apresenta os dados acerca da avaliação do diâmetro da base da macroincrustação *B. amphitrite* em função do tempo para cada condição de deposição, onde a barra representa o desvio padrão das medidas entre as amostras. É possível destacar que nas amostras de referência não houve mudanças significativas da média do diâmetro da base da macroincrustação após o octogésimo quinto dia, visto que uma destas amostras já estava com grande parte de sua área incrustada.

Figura 45 - Quantificação do diâmetro da base do *B. amphitrite* em função do tempo utilizando o software *PhotoQuad*.



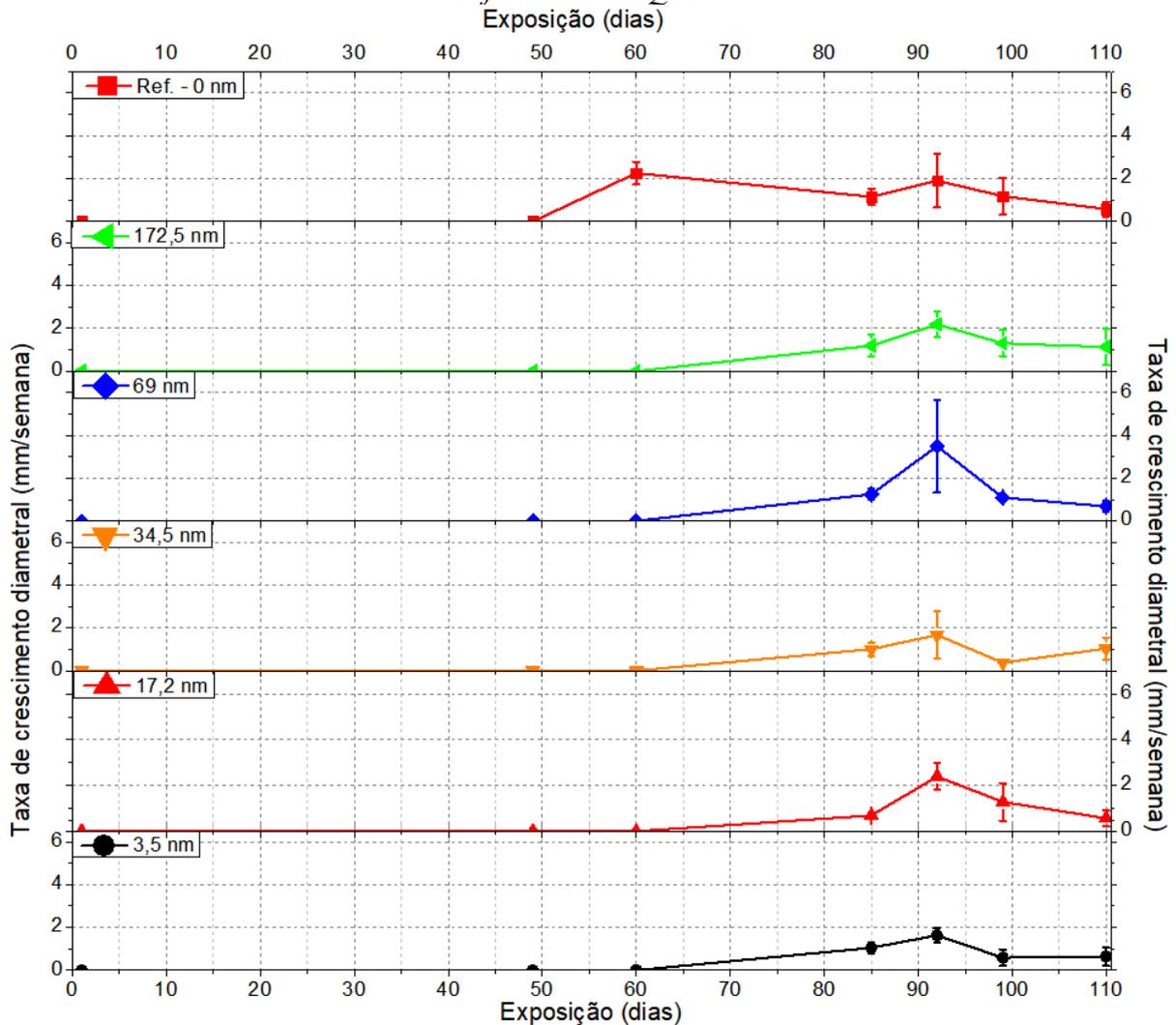
Por outro lado, as amostras com espessuras do filme igual ou acima de 69 nm apresentaram crescimento mais acentuado da macroincrustação em relação às demais condições de deposição.

As quedas no diâmetro da base médio, Figura 45, presentes nas amostras com espessuras de 17,2 e 34,5 nm estão relacionadas ao destacamento dos organismos da superfície.

Os resultados do diâmetro da base dos organismos obtidos nas amostras referência e com filmes de TiO₂ com espessura acima ou igual a 69 nm estão em acordo com o esperado para organismos com aproximadamente 8 semanas de incrustação (LI et al., 2016).

A Figura 46 apresenta a taxa de crescimento da macroincrustação com base nos dados apresentados anteriormente (Figura 45). Os valores estão em milímetros por semana e representam o crescimento do diâmetro da base do organismo em estudo.

Figura 46 - Quantificação da taxa de crescimento da base do *B. Amphitrite* utilizando o software *PhotoQuad*.



Fonte: Autor (2020).

Em relação à taxa de crescimento da espécie *B. amphitrite*, todas as condições revestidas com TiO₂ apresentaram comportamento similar, tendo maior taxa de crescimento em torno de 2 mm/semana, entre os dias 85 a 92 e posteriormente reduzindo-a. A amostra referência apresentou a sua maior taxa de crescimento médio aos 60 dias.

Sendo assim, os resultados obtidos acerca da caracterização da bioincrustação marinha em função do tempo de exposição demonstram o retardo no início do processo de macroincrustação pela espécie *B. amphitrite* em superfícies revestidas com TiO₂ de maneira independente da espessura do filme.

Os resultados para o último dia de imersão apontam para a inibição deste processo parcialmente para filmes de TiO₂ de todas as espessuras. Por outro lado, não ocorreu a inibição total do processo de incrustação marinha, conforme demonstrado possível pelo estudo de Carl et al. (2012) para mexilhões *M. galloprovincialis* e parcialmente de algas *Oedogonium* (LINKOUS et al., 2000) e *C. vulgaris* (MAURY-RAMIREZ et al., 2013), sendo estes realizados em laboratório. Entretanto, esta diferença está relacionada ao fato de o presente estudo utilizar-se de estudo de campo e iluminação ambiente para fotoativação das superfícies de TiO₂. No presente estudo foi possível isolar o efeito da oxidação do substrato, assim, possibilitando a caracterização da incrustação marinha por longos períodos de exposição em contraste com os resultados obtidos em estudos anteriores (RAMOS, 2016).

4.5.3 Avaliação da bioincrustação por MEV e EDS

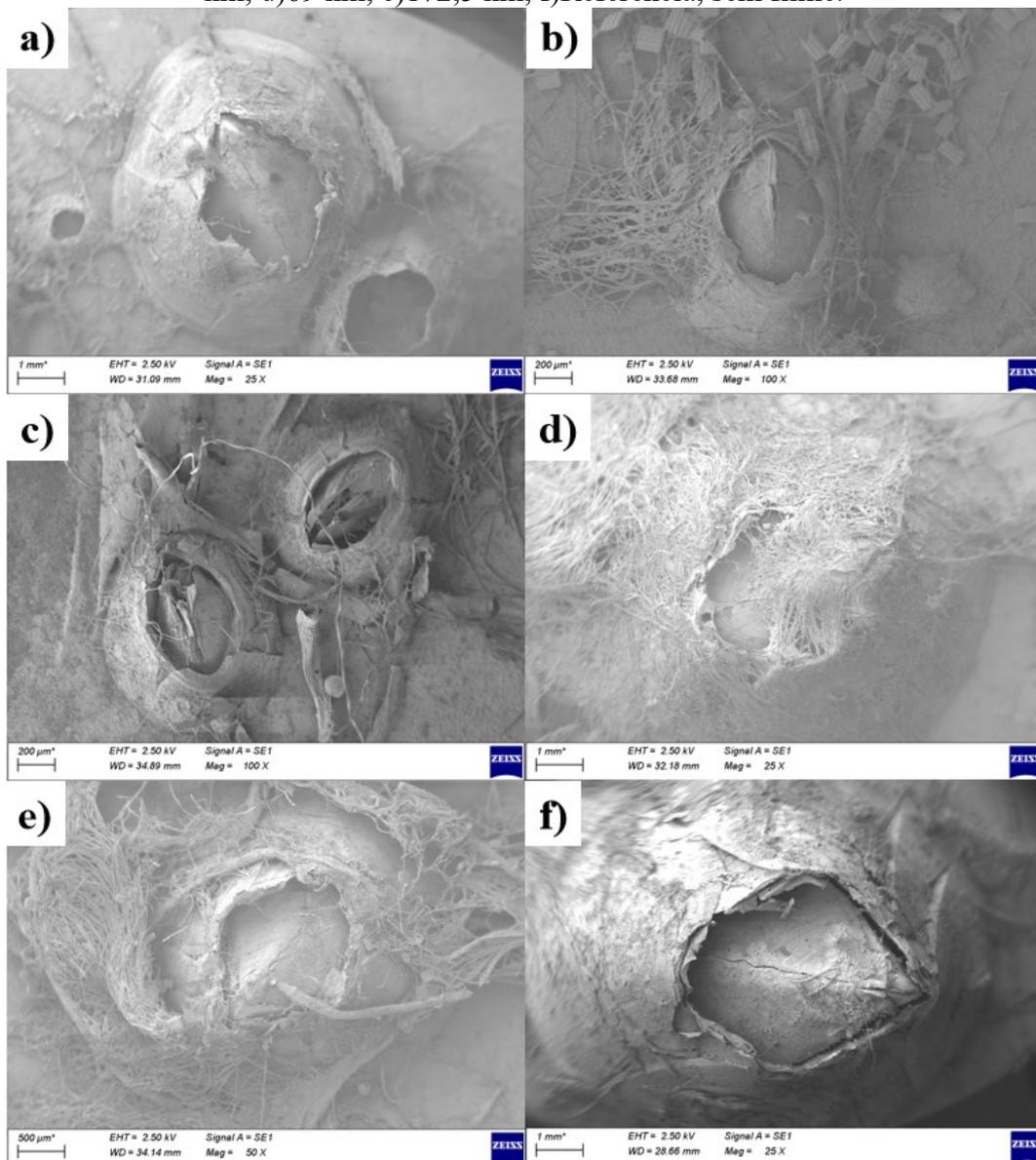
As amostras foram removidas do ambiente marinho ao final de 110 dias de exposição e submetidas ao processo de fixação do material incrustado antes de serem analisadas por MEV, conforme descrito na seção 3.5.

A Figura 47 apresenta micrografias da superfície das amostras estudadas evidenciando a macroincrustação. É válido ressaltar que as escalas estão distintas entre as micrografias devido à diferença de tamanho entre os organismos incrustados, visto que estes não tiveram crescimento homogêneo. Em conjunto com a macroincrustação observada é possível, também, verificar a incrustação por algas, este sendo o material filamentoso visível na Figura 47 em todas as condições estudadas.

Micrografias da região incrustada da amostra com filme podem ser observadas na Figura 48(a), onde é possível verificar as macroincrustações também presentes na Figura 47. A Figura 48(b) e Figura 48(c) mostram a região incrustada por diatomáceas, possivelmente

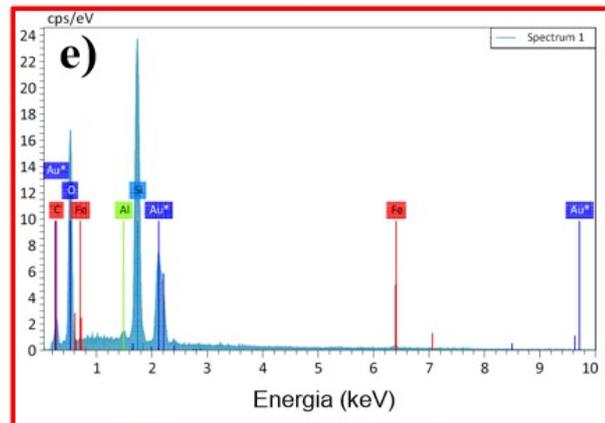
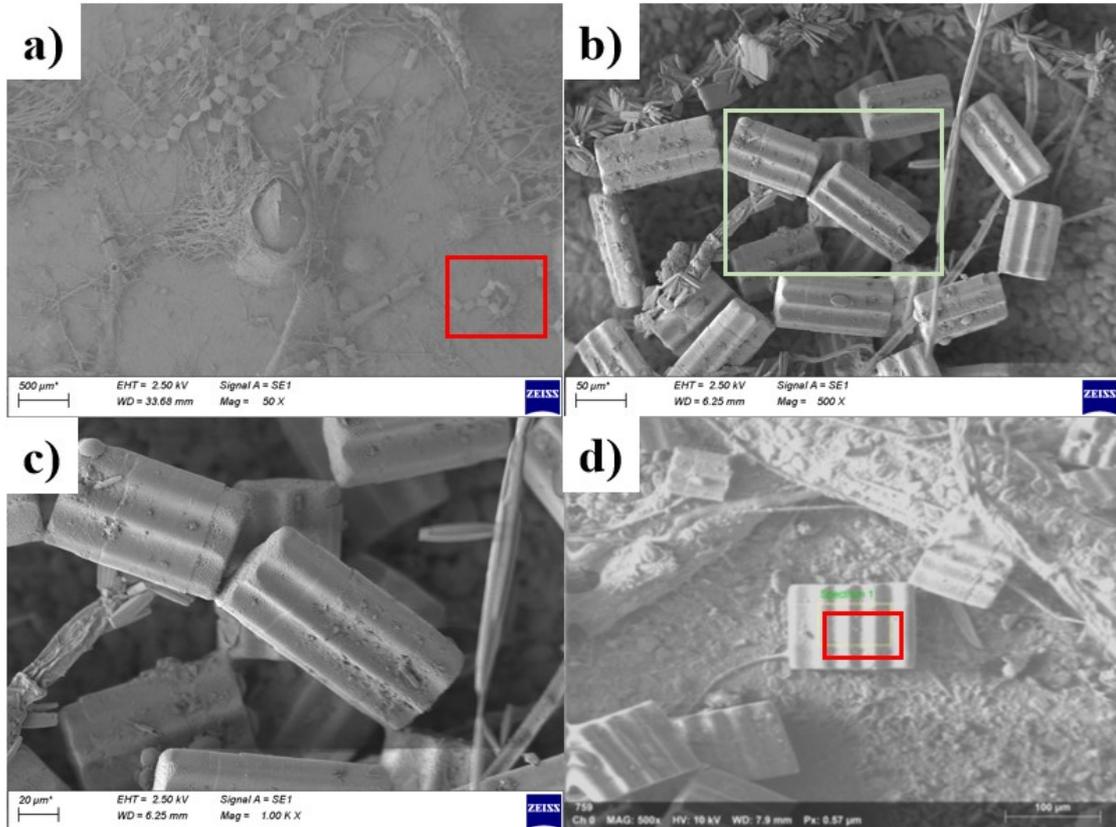
sendo da espécie *Terpsinoë musica* (CARMONA JIMÉNEZ; BELTRÁN MAGOS; SALINAS CAMARILLO, 2017), nativa da costa brasileira (PROCOPIAK; FERNANDES; MOREIRA-FILHO, 2006). A avaliação por EDS (Figura 48(d) e Figura 48(e)) indica a massa relativa dos elementos encontrados e o erro da medição, sendo possível verificar a presença de silício e oxigênio, elementos presentes neste tipo de microrganismo (CARMONA JIMÉNEZ; BELTRÁN MAGOS; SALINAS CAMARILLO, 2017). De acordo com as análises, em todas as condições de deposição e amostras sem revestimentos apresentaram os mesmos tipos de microrganismos.

Figura 47 - MEV – *B. Amphitrite* sobre filmes com espessuras de a)3,5 nm, b)17,2 nm, c)34,5 nm, d)69 nm, e)172,5 nm, f)Referência, sem filme.



Fonte: Autor (2020).

Figura 48 – MEV e EDS – Diatomáceas aderidas sobre o filme de TiO₂ depositados por 5 minutos a) Macroincrustação , b) Microincrustação, c) Microincrustação, d) Região utilizada para análise por EDS, e) Resultado EDS.

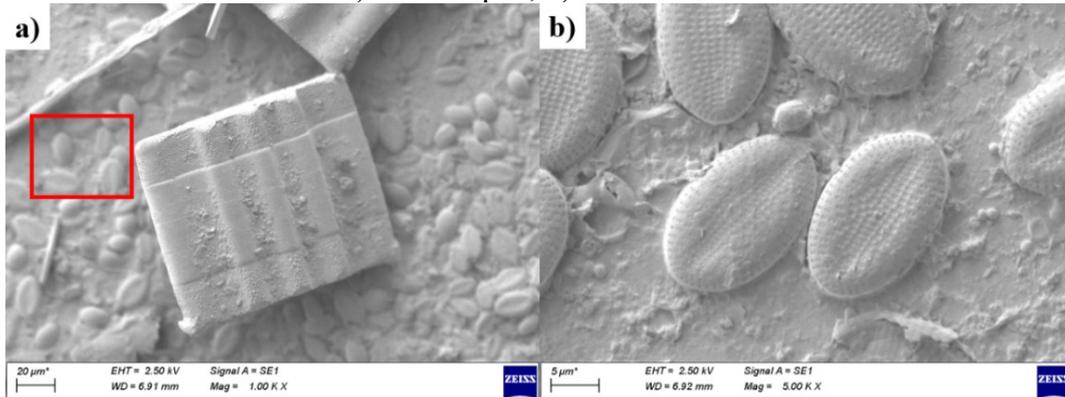


Elemento	Número atômico	Massa (%)	Erro (%)
Silício	14	44,2	0,7
Oxigênio	8	41,2	2,0
Carbono	6	11,6	0,8
Ferro	26	2,2	0,1
Alumínio	13	0,8	0,04

Fonte: Autor (2020).

A diatomácea verificada no filme com espessura de 17,2 nm pode ser visualizada novamente na Figura 49(a). Por outro lado, na Figura 49(b) é possível verificar outra diatomácea, possivelmente da espécie *Cocconeis fluviatilis*, sendo esta nativa da região estudada (PROCOPIAK; FERNANDES; MOREIRA-FILHO, 2006).

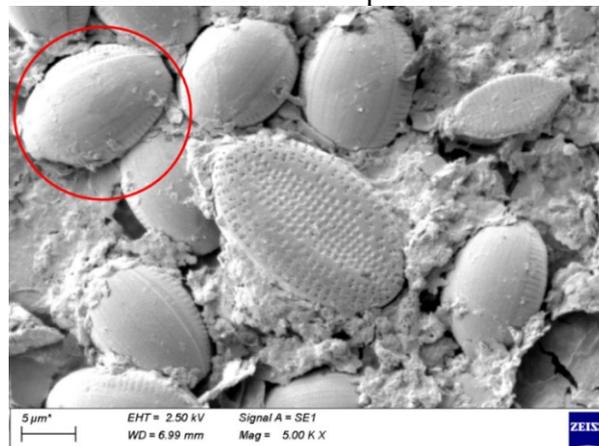
Figura 49 – MEV – Diatomáceas aderidas sobre o filme de TiO₂ com espessura de 17,2 nm
a) Vista ampla, b) Diatomáceas



Fonte: Autor (2020).

Na Figura 50 pode-se visualizar diatomáceas não discutidas anteriormente, estando destacada pela circunferência vermelha sendo possivelmente da espécie *Amphora coffeaeformis* (LANDOULSI; COOKSEY; DUPRES, 2011; ROMAGNOLI et al., 2014). As diatomáceas compõe grande parte do biofilme formado e aderido em superfícies submersas sendo que diferentes espécies são encontradas em cascos de embarcações (MOLINO; WETHERBEE, 2008). Este gênero é conhecido na literatura por conseguir colonizar superfícies antincrustantes de TBT e óxido cuproso (MOLINO; WETHERBEE, 2008).

Figura 50 - MEV – Diatomáceas aderidas na superfície da amostra sem filme de TiO₂.



Fonte: Autor (2020).

O trabalho de Deng et al. (2017) demonstra o potencial antincrustante do TiO_2 em diatomáceas da espécie *Phaeodactylum tricornutum* por intermédio de irradiação UV.

Nas amostras estudadas não foi possível verificar o destacamento, ou trincas, do filme depositado como também não foi possível detectar o organismo *B. amphitrite* em fase *cypriid*, isto é, previamente a fixação deste na superfície.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho realizou-se um estudo de campo de forma a avaliar a bioincrustação marinha em superfícies imersas durante um período pré-estabelecido. Para tal, realizou-se a deposição de filmes finos de dióxido de titânio com diferentes espessuras a partir de técnica de *magnetron sputtering*. Obteve-se filmes de TiO₂ com espessuras de 3,45nm a 172,5nm com diferentes estruturas cristalinas, sendo mais evidente a fase *rutile* para os filmes mais finos e a fase *anatase* para os filmes mais espessos. Todos os filmes apresentaram rugosidade similares com as amostras referências, isto é, sem filme.

Medidas de ângulo de contato foram realizadas de forma a avaliar o efeito da fotocatalise durante o processo de irradiação das superfícies, com e sem revestimento por irradiação UV-A e UV-C. De acordo os resultados, observou-se que a superfície com filme com espessura de 172,5 nm apresentou molhabilidade superhidrofílica tanto após ser irradiada por UV-A quanto por UV-C. Por outro lado, o filme com espessura de 69 nm ou mais finos apresentaram alteração acentuada da molhabilidade após ser irradiada por UV-C, contudo, estes filmes apresentaram, apenas, alteração moderada do seu ângulo de contato ao serem irradiados por UV-A, esta característica aponta para alteração da estrutura cristalina entre os filmes. Por outro lado, todas as superfícies revestidas viraram superhidrofílicas ao serem irradiadas por UV-C por 11 horas, demonstrando assim que existe o fenômeno até para os filmes mais finos.

Acerca da avaliação da bioincrustação, no presente estudo verificou-se e identificou-se microincrustação em todas as superfícies expostas ao ambiente marinho. Identificou-se as espécies *T. musica*, *C. fluviatilis* e *A. coffeaeformis* como as formadoras da microincrustação no ambiente envolvido, e no material de trabalho. Através de comparação com outros trabalhos, aparentemente a macroincrustação observada mais evidente é a espécie *B. amphitrite*, muito comum na costa brasileira, conhecida como craca. Além disso, buscou-se quantificar a evolução da macroincrustação pela espécie *B. amphitrite* em função do tempo de exposição. As superfícies sem filme apresentaram notável incrustação no período avaliado, enquanto as superfícies revestidas apresentaram este efeito em menor escala. Além disso, pôde-se observar, nas amostras revestidas, um atraso de 10 dias no início da bioincrustação em comparação aquelas sem revestimento. O efeito de retardamento e diminuição na macroincrustação das superfícies com filme deve estar ocorrendo sem a ativação por luz, que poderia ter origem no espectro solar que contém também uma pequena intensidade de

ultravioleta, entretanto está dificultada pelas características da exposição em um ambiente com leito de terra inundada, ou popular “lodo”. Isto permite concluir que o efeito deve ser ampliado se o ambiente for limpo, permitindo maior interação com a radiação solar, ou a ativação for imposta com o auxílio de fontes de ultravioleta.

Neste sentido, pode-se sugerir que o filme de TiO_2 dificulta a adesão da macroincrustação na superfície, entretanto é possível apontar que após a adesão dos primeiros organismos, estes crescem normalmente independentemente da existência do filme. O crescimento de macroincrustações nas superfícies com filme pode estar relacionado ao fato de que estas podem ter ficado submersas em lodo durante a maré baixa no ensaio de campo, assim dificultando a ativação fotocatalítica. Isto fica evidente quando considerado a nítida e rápida ativação fotocatalítica por UV-A do filme mais espesso, visto que este apresentou resultados acerca da propriedade antincrustantes similares aos demais, desta forma o efeito antincrustante do TiO_2 está relacionado a outros fatores além da fotocatalise.

Como mencionado anteriormente, os revestimentos de TiO_2 apresentaram menor incidência de bioincrustação para o período estudado em relação à referência, com destaque ao filme com espessura de 34,5 nm e estrutura cristalina *rutile* e *anatase*. Desta forma, é possível concluir que existe potencial para aplicação antincrustante de filmes compostos por TiO_2 , sendo que o presente trabalho aponta para estrutura cristalina composta por *anatase* e *rutile* como a mais efetiva para tal aplicação. Acerca da propriedade fotocatalítica é possível concluir que há influência da espessura do filme nesta, em especial na fase cristalina formada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a alteração da metodologia da avaliação da bioincrustação em ambiente marinho, depositando o filme em placas de vidro de forma a facilitar a quantificação.
- Estudar a dopagem do filme de TiO_2 com prata ou cobre afim de avaliar o potencial antincrustante e fotocatalítico destes filmes.
- Estudar a aplicação de estudos laboratoriais com diatomáceas de forma a avaliar o potencial antincrustantes dos filmes de TiO_2 .
- Estudar a formação do biofilme nas horas iniciais e avaliar o potencial antincrustante nesta etapa.

REFERÊNCIAS

- ABARZUA, S.; JAKUBOWSKI, S. Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. 1. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. **Marine Ecology Progress Series**, v. 123, n. 1–3, p. 301, 1995.
- AFNOR, A. et al. **Handbook of Comparative World Steel Standards, 5th Edition**. 5th. ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 2016.
- ANTOŃCZAK, A. J. et al. The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium. **Applied Physics A**, v. 115, n. 3, p. 1003–1013, 28 jun. 2014.
- BI, C.-W. et al. Drag on and flow through the hydroid-fouled nets in currents. **Ocean Engineering**, v. 161, n. September 2017, p. 195–204, ago. 2018.
- BOROUJENY, B. S.; AFSHAR, A.; DOLATI, A. Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316L stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 20, p. 6355–6360, 2012.
- BUNSHAH, R. F. **Handbook of hard coatings-deposition technologies, properties and applications**. 1. ed. New York: Noyes Publications, 2001.
- CARL, C. et al. Enhancing the efficacy of fouling-release coatings against fouling by *Mytilus galloprovincialis* using nanofillers. **Biofouling**, v. 28, n. 10, p. 1077–1091, 2012.
- CARMONA JIMÉNEZ, J.; BELTRÁN MAGOS, Y.; SALINAS CAMARILLO, V. H. Morphological and environmental characterization of *Terpsinoë musica* (Biddulphiaceae, Bacillariophyceae) in tropical streams from Mexico. **Diatom Research**, v. 32, n. 2, p. 185–193, 2017.
- CHAMBERS, C. et al. Silver doped titanium dioxide nanoparticles as antimicrobial additives to dental polymers. **Dental Materials**, v. 33, n. 3, p. e115–e123, 2017.
- CHEN, L.; XIA, C.; QIAN, P. Y. Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests. **Progress in Organic Coatings**, v. 109, n. April, p. 22–29, 2017.
- CHO, M. et al. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 1069–1077, fev. 2004.

CLEMENTE, A. et al. Staphylococcus aureus resists UV-A at low irradiance but succumbs in the presence of TiO₂ photocatalytic coatings. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 193, n. March, p. 131–139, 17 abr. 2019.

COSTA, D.; GARRAIN, P. A.; BAADEN, M. Understanding small biomolecule-biomaterial interactions: A review of fundamental theoretical and experimental approaches for biomolecule interactions with inorganic surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101 A, n. 4, p. 1210–1222, 2013.

COSTA, J. R. DA. **A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA E MOLHABILIDADE DE FILMES FINOS**. [s.l.] Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016.

DADFAR, M. et al. Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel. **Materials Letters**, v. 61, n. 11–12, p. 2343–2346, maio 2007.

DALRYMPLE, O. K. et al. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 27–38, 2010.

DENG, X.-Y. et al. Biological effects of TiO₂ and CeO₂ nanoparticles on the growth, photosynthetic activity, and cellular components of a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 87–96, jan. 2017.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, jan. 2003.

DING, Y.; CHEN, M.; WU, W. Mechanical properties, hardness and electronic structures of new post-cotunnite phase (Fe₂P-type) of TiO₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 433, n. 1, p. 48–54, 2014.

DUSSUD, C. et al. Colonization of non-biodegradable and biodegradable plastics by marine microorganisms. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, n. JUL, p. 1–13, 2018.

FARHAT, N. M. et al. Effect of water temperature on biofouling development in reverse osmosis membrane systems. **Water Research**, v. 103, p. 149–159, out. 2016.

FERREIRA, C. G. W. **Bioincrustação**. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Aqüicultura, Departamento de Aqüicultura, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

FOSTER, H. A. et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and

mechanism of antimicrobial activity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847–1868, 2011.

FRANK, O. et al. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 42, p. 14567–14572, 2012.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 15 dez. 2008.

GANSEL, L. C. et al. Drag of Clean and Fouled Net Panels-Measurements and Parameterization of Fouling. **PloS one**, v. 10, n. 7, p. e0131051, 7 jul. 2015.

GARCIA, J. A. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DO AMBIENTE MARINHO PARA VALIDAÇÃO DE RESERVATÓRIO DE TESTES LABORATORIAIS RELACIONADOS AOS EFEITOS DE BIOINCRUSTAÇÃO**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

GUILLOT, J. et al. Combining a molecular modelling approach with direct current and high power impulse magnetron sputtering to develop new TiO₂ thin films for antifouling applications. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 186–193, 2015.

GUIMARÃES, M. C. R. **Deposição e caracterização de filmes finos de CrN depositados por diferentes processos de magnetron sputtering**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 20 nov. 2017.

HONG, J.; MA, H.; OTAKI, M. Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 99, n. 6, p. 592–597, jun. 2005.

HUANG, Z. et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 130, n. 2–3, p. 163–170, 2000.

JOINVILLE. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. **PROGRAMA DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DE JOINVILLE/SC: Relatório de Índice de Qualidade de Água - Bacia do Rio Cubatão**. Joinville, 2016.

KÄÄRIÄINEN, M. L.; KÄÄRIÄINEN, T. O.; CAMERON, D. C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6666–6670, 2009.

KERR, A.; COWLING, M. J. The effects of surface topography on the accumulation of biofouling. **Philosophical Magazine**, v. 83, n. 24, p. 2779–2795, ago. 2003.

KIKUCHI, Y. et al. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 106, n. 1–3, p. 51–56, jun. 1997.

KIM, H. et al. Titanium dioxide nanoparticles induce apoptosis by interfering with EGFR signaling in human breast cancer cells. **Environmental Research**, v. 175, n. September 2018, p. 117–123, 2019.

LAFUENTE, B. et al. 1. The power of databases: The RRUFF project. In: **Highlights in Mineralogical Crystallography**. Berlin, München, Boston: DE GRUYTER, 2015. p. 1–30.

LAI, T.-Y.; LEE, W. Killing of cancer cell line by photoexcitation of folic acid-modified titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 204, n. 2, p. 148–153, 2009.

LANDOULSI, J.; COOKSEY, K. E.; DUPRES, V. Review – Interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion. **Biofouling**, v. 27, n. 10, p. 1105–1124, 16 nov. 2011.

LAWES, J. C.; CLARK, G. F.; JOHNSTON, E. L. Disentangling settlement responses to nutrient-rich contaminants: Elevated nutrients impact marine invertebrate recruitment via water-borne and substrate-bound cues. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 984–992, 2018.

LEE, H. J. et al. On-line monitoring and quantitative analysis of biofouling in low-velocity cooling water system. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 1, p. 71–77, jan. 1998.

LEE, J. H.; JANG, G. E.; JUN, Y. H. Investigation and evaluation of structural color of TiO₂ coating on stainless steel. **Ceramics International**, v. 38, n. SUPPL. 1, p. S661–S664, jan. 2012.

LI, H.-X. et al. Recyclable plastics as substrata for settlement and growth of bryozoans *Bugula neritina* and barnacles *Amphibalanus amphitrite*. **Environmental Pollution**, v. 218, n. August, p. 973–980, nov. 2016.

LINKOUS, C. A. et al. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 22, p. 4754–

4758, 2000.

MA, H.; WINSLOW, C. J.; LOGAN, B. E. Spectral force analysis using atomic force microscopy reveals the importance of surface heterogeneity in bacterial and colloid adhesion to engineered surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 62, n. 2, p. 232–237, 2008.

MA, M.; HILL, R. M. Superhydrophobic surfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, n. 4, p. 193–202, out. 2006.

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

MATSUNAGA, T. et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, n. 1–2, p. 211–214, ago. 1985.

MAURY-RAMIREZ, A. et al. Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, n. 1, p. 93–100, 2013.

MELO, L. F.; BOTT, T. R. Biofouling in water systems. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 14, n. 4, p. 375–381, maio 1997.

MOLINO, P. J.; WETHERBEE, R. The biology of biofouling diatoms and their role in the development of microbial slimes. **Biofouling**, v. 24, n. 5, p. 365–379, 2008.

MOONGRAKSATHUM, B.; CHEN, Y. W. Anatase TiO₂ co-doped with silver and ceria for antibacterial application. **Catalysis Today**, v. 310, n. May 2017, p. 68–74, 2018.

MORRILL, J. C.; BALES, R. C.; CONKLIN, M. H. Estimating Stream Temperature from Air Temperature: Implications for Future Water Quality. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 1, p. 139–146, jan. 2005.

NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO₂ (Rutile) Particles, Revealed by in Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 4, p. 1290–1298, 1 fev. 2004.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. Elsevier, 2002.

PANSILA, P. P. et al. Preparation of Pure Anatase TiO₂ Thin Films by DC Sputtering Technique: Study on the Effect of Oxygen Partial Pressure. **Advanced Materials Research**,

v. 463–464, n. February, p. 1415–1419, 2012.

PARTICHELI, M. J. **Estrutura e molhabilidade de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado expostos a radiação**. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PEREZ DA GAMA, B. A.; PEREIRA-CRESPO, R.; COUTINHO, R. A bioincrustação Marinha. **Biologia Marinha**, n. January, p. 299–318, 2009.

PESSOA, R. S. et al. Effect of substrate type on structure of TiO₂ thin film deposited by atomic layer deposition technique. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 10, n. 1, p. 38–42, 2015.

PESSOA, R. S. et al. TiO₂ coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 73–84, 2017.

PETIT, M. et al. An introduction to photocatalysis through methylene blue photodegradation. **European Journal of Physics**, v. 37, n. 6, 2016.

PROCOPIAK, L. K.; FERNANDES, L. F.; MOREIRA-FILHO, H. Diatomáceas (Bacillariophyta) marinhas e estuarinas do Paraná, Sul do Brasil: lista de espécies com ênfase em espécies nocivas. **Biota Neotropica**, v. 6, n. 3, p. 1–28, 2006.

RAMOS, E. M. **Estudo De Filmes Finos De Ti_xO_y Depositados Em Aço-Carbono Para Aplicação Antincrustante**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

RECCO, A. A. C. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 15 ago. 2008.

REGAN, F. et al. **Antifouling studies and coating strategies for marine deployed structures**. OCEANS 2017 - Aberdeen . IEEE, jun. 2017. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/8084952/>>

RITTSCHOF, D. et al. Barnacle reattachment: a tool for studying barnacle adhesion. **Biofouling**, v. 24, n. 1, p. 1–9, 1 jan. 2008.

ROMAGNOLI, T. et al. SEM analysis of the epibenthic diatoms on *Eudendrium racemosum* (Hydrozoa) from the Mediterranean Sea. **TURKISH JOURNAL OF BOTANY**, v. 38, n. 3, p. 566–594, 2014.

ROSENHAHN, A. et al. The role of “inert” surface chemistry in marine biofouling prevention. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 17, p. 4275, 7 maio 2010.

RUFFOLO, S. A. et al. Marine Antifouling for Underwater Archaeological Sites: TiO₂ and Ag-Doped TiO₂. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

SARATALE, R. G. et al. A comprehensive review on green nanomaterials using biological systems: Recent perception and their future applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 170, n. May, p. 20–35, 2018.

SOETHE, V. L. **Desposição de filmes metálicos sobre a poli(Tereftalato de etileno) via Triodo-Magnetron- Sputtering: influência da corrente e das voltagem nas propriedades do filmes**. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

STALDER, A. F. et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1–3, p. 72–81, jul. 2010.

STRYHALSKI, J. **Propriedades óticas e elétricas de filmes de óxido de titânio dopados com nióbio**. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.

SUNADA, K. et al. Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 5, p. 726–728, 1 mar. 1998.

SUNADA, K.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1, p. 227–233, 2003.

TAKEI, G. et al. Tuning microchannel wettability and fabrication of multiple-step Laplace valves. **Lab on a Chip**, v. 7, n. 5, p. 596–602, 2007.

TANG, Y. et al. Photocatalytic production of hydroxyl radicals by commercial TiO₂nanoparticles and phototoxic hazard identification. **Toxicology**, v. 406–407, n. May, p. 1–8, 2018.

TRYGONIS, V.; SINI, M. photoQuad: A dedicated seabed image processing software, and a comparative error analysis of four photoquadrat methods. **Journal of Experimental Marine**

Biology and Ecology, v. 424–425, p. 99–108, ago. 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **EarthExplorer**. Disponível em: <<https://earthexplorer.usgs.gov/>>. Acesso em: 15 out. 2019.

WANG, L. L.; LIU, M. Y. Pool boiling fouling and corrosion properties on liquid-phase-deposition TiO₂ coatings with copper substrate. **AIChE Journal**, v. 57, n. 7, p. 1710–1718, jul. 2011.

XIANYU, W. X.; PARK, M. K.; LEE, W. I. Thickness Effect in the Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films Derived from Sol-Gel Process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 6, p. 903–907, 2001.

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

YEE, M. S.-L. et al. Enhanced marine antifouling performance of silver-titania nanotube composites from hydrothermal processing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 701–711, maio 2017.

ZHANG, X. et al. Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 319–323, 2013.

ZHU, Z. et al. Study on the bactericidal performance of graphene/TiO₂ composite photocatalyst in the coating of PEVE. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 116–124, 2018.

ZIĘTALA, M. et al. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. **Materials Science and Engineering: A**, v. 677, p. 1–10, nov. 2016.

ZIMBONE, M. et al. Photocatalytical and antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles obtained by laser ablation in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 487–494, abr. 2015.