

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

KEVIN FELIPPE DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE FILMES FINOS DE TiO_x SOBRE AÇO
API 5L X65 PARA APLICAÇÃO ANTI-INCRUSTANTE EM ESTRUTURAS E
COMPONENTES OFFSHORE**

Joinville

2019

KEVIN FELIPPE DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE FILMES FINOS DE TiO_x SOBRE AÇO
API 5L X65 PARA APLICAÇÃO ANTI-INCRUSTANTE EM ESTRUTURAS E
COMPONENTES OFFSHORE**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de bacharel no Curso de Graduação em Engenharia Naval do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Dr. Rafael Gallina Delatorre

Coorientadora: Dra. Viviane Lilian Soethe

Joinville

2019

KEVIN FELIPPE DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE FILMES FINOS DE TiO_x SOBRE AÇO
API 5L X65 PARA APLICAÇÃO ANTI-INCRUSTANTE EM ESTRUTURAS E
COMPONENTES OFFSHORE**

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

Joinville, 04 de Julho de 2019.

Prof. Luís Fernando Peres Calil, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Rafael Gallina Delatorre, Dr.
Orientador

Prof. Gabriel Benedet Dutra Dr. Eng.
Membro

Prof^a. Viviane Lilian Soethe, Dr^a
Coorientadora

Prof. Diego Alexandre Duarte Dr.
Membro

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Goreti Crespi de Souza e Vilson Valmor de Souza, com todo o meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus, por estar comigo em todos os momentos da minha vida e me ajudando em todas as conquistas e momentos de dificuldades. Também a Ele por ter me dado pais que nos últimos anos abriram mão de conquistas materiais próprias para me proporcionar uma educação de qualidade, ao me suportarem financeiramente em outra cidade.

A minha mãe Maria Goreti Crespi de Souza, que dedicou com todas as forças para que fosse possível meu conforto, o lar e minhas conquistas, com seu apoio de mãe, seus braços confortáveis e suas palavras sagradas.

Ao meu pai Wilson Valmor de Souza, que sempre me deu suas palavras positivas, proporcionou suporte para atingir meus méritos, sempre esteve ao meu lado quando as emoções me deixavam confuso e sempre esteve de braços abertos.

À minhas irmãs, Raissa de Souza por todo o incentivo durante os anos de faculdade e Krishna de Souza (*in memoriam*) que em algum lugar deve estar vibrando com a minha vitória.

Aos meus orientadores Prof. Rafael Gallina Delatorre e Prof^ª. Dra. Viviane Lilian Soethe, sempre disponíveis e atenciosos. Mestres, meu muito obrigado pela amizade, orientação, críticas e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho e principalmente para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelo ensino gratuito e de qualidade e seu corpo docente pelos ensinamentos proporcionados ao longo da graduação.

Aos meus amigos Octavio Bauler, Gustavo Marchiori e Felipe Santos por me apoiarem, incentivarem e me ajudarem perante as dificuldades.

Aos meus colegas de trabalho do FÓRMULA CEM e LaTS, pelo crescimento pessoal e profissional durante esses anos de convívio.

À USIMINAS que por meio do colaborador Renato Acypreste de Araújo, forneceram amostras do aço API X65 para a execução do trabalho.

Ao SENAI Joinville que por meio do professor e amigo, Dinor Martins Junior, disponibilizou o centro de usinagem da instituição para a preparação das amostras.

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

Ao Laboratório de Filmes finos do Grupo de Óptica do CCT /UDESC, que através do professor Ricardo Zanon, foi possível realizar as análises de rugosidade com Microscópio Confocal de Varredura.

À MetaLab, pela excelência em prestação de serviços e pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo através de análises de MEV e EDS. Também gostaria de agradecer toda atenção e suporte da equipe MetaLab, em especial Julio Venera, Marcio Rossi e Douglas Maiola.

À Marina Cubatão, em especial Luciano Medeiros e Cristiane Medeiros, por disponibilizarem o local para análise em ambiente marinho.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho, o meu reconhecimento.

A persistência é o caminho do êxito.

(Charles Chaplin)

RESUMO

Os processos de bioincrustação marinha são frequentemente observados em diversos materiais utilizados pela indústria offshore. Atualmente, há um grande esforço no desenvolvimento de pesquisas científicas que conduzam a soluções para este problema, buscando a mínima agressão ambiental. O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser uma alternativa, devido ao desempenho antimicrobiano e atóxico. Considerando a relevância do problema a nível global e ausência de uma solução ecologicamente correta, será realizada uma avaliação do potencial anti-incrustante de filmes finos de TiO_x depositados em três condições diferentes (Condição 1: TiO_2 |Ti|Aço [200°C]; Condição 2: TiO_2 |Ti|Aço [289°C]; Condição 3: TiO_2 |Aço [289°C]) pelo processo de Grid-Assisted Magnetron Sputtering Reativo em substrato de aço API 5L X65 PSL2. O filme foi caracterizado morfológicamente por perfilometria, microscopia ótica confocal e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização físico-química ocorreu através de análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e ângulo de contato. Através destas técnicas de caracterização, pode-se avaliar a eficiência fotocatalítica, homogeneidade e a molhabilidade do filme obtido. Após as caracterizações as amostras foram alocadas em ambiente marinho, as margens da Baía da Babitonga e monitoradas semanalmente para o estudo do processo anti-incrustante. As diferentes condições de deposição não induziram a grandes diferenças de comportamento, sendo que todas as amostras apresentaram propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas, indicando independência destes parâmetros nas propriedades biocidas. Entretanto as condições 1 e 2 apresentaram baixo ancoramento do filme, em maior evidência na condição 1, depositada em temperatura mais baixa [200°C] e na condição 3, revestida sem a subcamada de titânio puro. É possível concluir que os filmes de TiO_x se mostraram promissores na proteção anti-incrustante para aplicação em estruturas e componentes marítimos.

Palavras-chave: Óxidos de titânio. Bioincrustação. Filmes finos. Revestimento anti-incrustante.

ABSTRACT

Marine biofouling processes are often observed in various materials used by the offshore industry. Currently, there is a great effort in the development of scientific researches that lead to solutions to this problem, seeking the minimum environmental aggression. Titanium dioxide (TiO_2) may be an alternative, due to antimicrobial and non-toxic performance. Considering the relevance of the problem at the global level and the absence of an ecologically correct solution, an evaluation of the anti-fouling potential of TiO_x thin films deposited under three different conditions will be carried out (Condition 1: TiO_2 | Ti [200°C]; Condition 2: TiO_2 | Ti [289°C]; Condition 3: TiO_2 | Steel [289°C]) by the Grid-Assisted Magnetron Sputtering Reactive process on API 5L X65 PSL2 steel substrate. The film was morphologically characterized by profilometry, confocal optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The physicochemical characterization occurred through Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and contact angle analysis. Through these characterization techniques, can be evaluated the photocatalytic efficiency, homogeneity and wettability of the obtained film. After the characterizations, the samples were placed in a marine environment at the margins of the Babitonga Bay, and monitored for the study of the antifouling process. The different deposition conditions, such as temperature and layer, did not induce large differences in behavior, and all the samples presented hydrophilic and photocatalytic properties, indicating the independence of these parameters in the biocidal properties. However, conditions 1 and 2 presented low anchorage of the film, most evidenced in condition 1, deposited at lower temperature [200°C] and in condition 3, coated without the sublayer of pure titanium. It was conclude that the TiO_x films proved promising in antifouling protection for application in marine structures and components.

Keywords: Titanium oxides. Biofouling. Thin films. Anti-fouling coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diversidade e escala dos organismos incrustantes representativos.....	21
Figura 2 - Cronologia da bioincrustação marinha.....	23
Figura 3 - Adsorção bacteriana: forças dominantes em função da distância da camada macromolecular previamente adsorvida.	22
Figura 4 – Processos de formação da bioincrustação.....	24
Figura 5 – Sistema de exploração e monitoramento submerso de óleo e gás.....	27
Figura 6 – Energia renovável offshore.....	28
Figura 7 – Opções de estruturas para geradores eólicos offshore por profundidade	28
Figura 8 – Problemas causados pela incrustação marinha em equipamentos offshore	30
Figura 9 - Carregamento hidrodinâmicos em estruturas offshore.....	31
Figura 10 - Comportamento de uma tubulação com a presença de VIV.....	31
Figura 11 – Representação da distribuição de incrustação marinha em uma estrutura do tipo jaqueta	32
Figura 12 – Serviços de operações submarinas	33
Figura 13 - Forma cristalina do dióxido de titânio nas fases (a) <i>Anatase</i> e (b) <i>Rutile</i> (c) <i>Brookite</i>	36
Figura 14 – Transição de fase do dióxido de titânio	37
Figura 15 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio nas fases (a) <i>Anatase</i> e (b) <i>Rutile</i>	37
Figura 16 – Processo de fotocatalise TiO ₂	39
Figura 17 - Esquema do processo de molhabilidade de uma superfície sólida	42
Figura 18 - Relação entre o ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade.	43
Figura 19 – Mecanismo de hidrofiliçidade fotoinduzida	44
Figura 20 - Sputtering convencional (a) e magnetron sputtering (b).	46
Figura 21 – Representação esquemática do método Triode-Magnetron Sputtering	47
Figura 22 - Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho.....	50
Figura 23 – Dimensões das amostras (mm)	51
Figura 24 – (a) Antes do processo de usinagem (b) Depois do processo de usinagem.....	52
Figura 25 – Substrato polido	52
Figura 26 – Esquema do reator utilizado para a deposição por <i>Grid-Assisted Magnetron Sputtering</i> ..	53
Figura 27 – Esquema de organização no porta amostra.....	55
Figura 28 – Conjunto de equipamentos para a deposição por <i>Grid-Assisted Magnetron Sputtering</i> : (1) Câmara de deposição; (2) Bomba de vácuo turbomolecular; (3) Bomba de vácuo mecânica; (4) Controlador de fluxo de gases.	56
Figura 29 – Perfilômetro BRUKER modelo DektakXT	58
Figura 30 - Microscópio Ótico Confocal Leica modelo DCM 3D.....	59
Figura 31 - Aparato utilizado para irradiação UV-C: (a) Sem água e (b) com água.....	61
Figura 32 – Esquema de medição do ângulo de contato	61

Figura 33 – Goniômetro Ramé-Hart modelo 590	62
Figura 34 - Localização Marina Cubatão	63
Figura 35 - Bioincrustação nos flutuadores da Marina Cubatão.....	63
Figura 36 – Aparato utilizado para avaliação em ambiente marinho.....	64
Figura 37 – Interface do software photoQuad	65
Figura 38 – Amostras após o processo de deposição por <i>Grid-Assisted Magnetron Sputtering</i>	66
Figura 39 - Taxa de deposição e espessura para cada condição de deposição	68
Figura 40 – Topografia dos filmes de TiO _x : (a) Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C]; (b) Amostra 2 TiO ₂ Ti Aço [289°C]; (c) Amostra 3 TiO ₂ Aço [289°C]; (d) Aço API X65	70
Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV: (a) Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C]; (b) Amostra 2 TiO ₂ Ti Aço [289°C]; (c)Amostra 3 TiO ₂ Aço [289°C]	71
Figura 42 - Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C] (a) Trinca no revestimento; (b) Falha de recobrimento do substrato	71
Figura 43 – EDS Amostra 1: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento ..	73
Figura 44 – Amostra 1: Partícula ferrosa	73
Figura 45 – Amostra 1: Partícula de titânio na superfície do revestimento.....	74
Figura 46 - EDS Amostra 2: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento ...	74
Figura 47 - EDS Amostra 3: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento ...	75
Figura 48 - Ângulo de contato das amostras sem UV-C	76
Figura 49 – Ângulo de contato após a incidência de UV-C em ambiente seco.....	77
Figura 50 – Gotas depositadas sobre os revestimentos: (a) Logo após a exposição de radiação UV; (b) Após 150 minutos	78
Figura 51 – Ângulo de contato após incidência de UV-C com amostras submersas em água potável ..	79
Figura 52 - Gotas depositadas sobre os revestimentos que estavam submersos: (a) Logo após a exposição de radiação UV; (b) Após 150 minutos.....	80
Figura 53 – Regiões afetadas para análise de performance: a) Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C]; (b) Amostra 2 TiO ₂ Ti Aço [289°C]; (c) Amostra 3 TiO ₂ Aço [289°C]; (d) Primer; (e) Aço API X65....	81
Figura 54 – Análise semanal das amostras submetidas ao ambiente marinho: Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C]; Amostra 2 TiO ₂ Ti Aço [289°C]; Amostra 3 TiO ₂ Aço [289°C]; Primer; Aço API X65	82
Figura 55 – Evolução da perda de área de análise	83
Figura 56 – Análise da superfície das amostras revestidas com filmes de TiO _x Semana 5.....	84
Figura 57 – Percentual de bioincrustação encontrada nas superfícies analisadas.....	84
Figura 58 – Semana 4 e 5: Amostra 1 TiO ₂ Ti Aço [200°C]; Amostra 2 TiO ₂ Ti Aço [289°C]; Amostra 3 TiO ₂ Aço [289°C]; Primer; Aço API X65	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores que afetam a adsorção de microrganismo a superfície	24
Tabela 2 - Características gerais do TiO ₂	38
Tabela 3 - Classificação dos aços API em função do limite de escoamento	49
Tabela 4 – Especificação de composição química para o aço X65.....	49
Tabela 5 - Composição química do aço API X65 PSL2 (valores % em peso)	51
Tabela 6 – Condições de deposição	57
Tabela 7 – Rugosidade média (Sa) e Rugosidade Quadrática Média (Srms)	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	American Petroleum Institute
Ar	Referente ao Argônio
ARBL	Alta Resistência e Baixa Liga
CB	Banda de Condução
CO ₂	Referente ao gás dióxido de carbono
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Corrente contínua
e ⁻	Elétrons
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E _g	Diferença de energia entre VB e CB
EPS	Extracellular Polymeric Substances
eV	Elétron Volt
h ⁺	Vacância
H ₂ O	Referente ao óxido de hidrogênio (água)
h _v	Energia Band Gap
IMO	International Marine Organization
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetro
O ₂	Referente ao oxigênio molecular
OH•	Referente à hidroxila
pH	Potencial de Hidrogênio Iônico
PSL	Product Specification Level
PVD	Physical Vapor Deposition
ROS	Reactive Oxygen Species
ROV	Remotely Operated Vehicle
Sa	Rugosidade média da superfície
sccm	Centímetros Cúbicos por Minuto em condição padrão
Srms	Rugosidade quadrática média da superfície
TBT	Tributylestanho
TCMS	Triclorometilsilano
TCMTB	2-(tiocianometiltio) benzotiazol
TiO ₂	Dióxido de Titânio

UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Ultra Violeta
VB	Banda de Valencia
VIV	Vibração Induzida por Vórtices

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos.....	19
2	REVISÃO TEÓRICA	20
2.1	BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA	20
2.1.1	Fatores que influenciam a bioincrustação	24
2.1.2	Problemas devido a bioincrustação marinha na indústria offshore	26
2.1.3	Métodos de proteção contra a bioincrustação marinha.....	34
2.2	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	36
2.2.1	Fotocatálise do TiO₂	39
2.2.2	Molhabilidade.....	42
2.3	FILMES FINOS	44
2.3.1	Deposição de Filmes Finos	45
2.3.1.1	Sputtering Reativo	45
2.3.1.2	Magnetron Sputtering	46
2.3.1.3	Grid-Assisted Magnetron Sputtering.....	47
2.4	AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA	48
2.4.1	Aço Carbono Microligado API 5L X65 PSL2	48
3	METODOLOGIA	50
3.1	MATERIAIS.....	51
3.2	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	51
3.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO _x	53
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO _x	57
3.4.1	Caracterização Morfológica.....	57

3.4.1.1	Perfilometria	58
3.4.1.2	Microscopia Ótica Confocal	59
3.4.1.3	Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
3.4.2	Caracterização Físico-Química.....	60
3.4.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	60
3.4.2.2	Ângulo de Contato	60
3.4.3	Análise em Ambiente Marinho	62
3.4.3.1	Avaliação de performance anti-incrustante	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO _x	66
4.1.1	Caracterização Morfológica.....	67
4.1.1.1	Perfilometria	67
4.1.1.2	Rugosidade.....	69
4.1.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
4.1.2	Caracterização Físico-Química.....	72
4.1.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	72
4.1.2.2	Ângulo de Contato	75
4.1.3	Análise em Ambiente Marinho	81
4.1.3.1	Avaliação de performance anti-incrustante	81
5	CONCLUSÃO	86
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88

1 INTRODUÇÃO

A bioincrustação marinha ou biofouling, é um processo natural de colonização e crescimento de micro e macrorganismos sobre superfícies submersas em água do mar, ocasionando um problema global na gestão de sistemas aquosos em várias atividades industriais. A incrustação marinha está associada a danos ambientais e econômicos, com consequências que podem atingir patamares bastante elevados (SILVA et al., 2014).

Como exemplo, a indústria offshore de óleo e gás no Brasil, que está crescendo a um ritmo sem precedentes, impulsionada pelas descobertas no pré-sal, consideradas entre as mais importantes em todo o mundo na última década. Essa província é composta por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial. Devido a elevada importância dessa fonte energética e sua complexidade exploratória, verifica-se forte apelo para o desenvolvimento de soluções tecnológicas diversas, entre as quais as soluções que minimizem o processo de bioincrustação, principalmente em equipamentos e estruturas expostas ao severo ambiente marinho. (PETROBRAS, 2019; MATIAS, 2010).

O acúmulo de bioincrustação estimula a corrosão e aumenta o carregamento estrutural, afetando principalmente as respostas hidrodinâmicas decorridas pelas forças de arrasto, podendo ocasionar sérios problemas estruturais além de dificultar os procedimentos de inspeção e manutenção (APOLINARIO; COUTINHO, 2009; GAMA et al., 2009; KLIJNSTRA et al, 2017).

O potencial risco à integridade das pessoas, contaminação do meio ambiente e a possibilidade de ocasionar prejuízos financeiros à companhia, tornam o gerenciamento da bioincrustação fundamental dentro do portfólio de prioridades da confiabilidade de equipamentos e instalações usados para a indústria de exploração offshore (GARCIA; SANTOS, 2013).

As formas de combate à bioincrustação têm sido tradicionalmente dominadas pelo campo da química, com o uso de substâncias biocidas em tintas, que previnem a incrustação através da toxidez. Essas substâncias provocam efeitos altamente nocivos não só na comunidade incrustante, mas também em outras formas de vida marinha (GAMA; PEREIRA, 1995).

Atualmente, os revestimentos anti-incrustantes encontrados no mercado, a base de tintas, reduzem seu desempenho ao longo do tempo, e tornando-se ineficazes posteriormente. Desta forma, estes equipamentos precisam periodicamente ser submetidos a processos de raspagem ou hidrojateamento, necessitando de monitoramento por mergulhadores ou veículos operados remotamente (ROV – Remotely Operated Vehicle), sendo estas soluções onerosas e nem sempre eficazes. (GAMA et al., 2009).

A preocupação com o meio ambiente e a busca por atender os requisitos das legislações vigentes estão direcionando a ciência e tecnologia ao desenvolvimento de soluções não tóxicas. Diante disso, o presente trabalho realiza um estudo da utilização de filmes finos como revestimentos capazes de atender as demandas da sociedade, no sentido de minimizar a observação da incrustação biológica, assim como as modificações ambientais.

Filmes finos de TiO_x , serão depositados sobre substratos de aço API 5L X65 PSL2. Tal aço, normatizado pela American Petroleum Institute, de classe 5L, são do tipo ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga), associando resistência e tenacidade à baixas temperaturas e alto limite de escoamento. Esse tipo de aço têm sido amplamente utilizados no segmento de Petróleo e Gás, de maneira a viabilizar o transporte e exploração das bacias petrolíferas. São geralmente empregados em estruturas, equipamentos e tubulações submersas. A literatura tem demonstrado a eficiência de superfícies de TiO_2 quanto a propriedades bactericidas, sem o envolvimento de substâncias tóxicas, o que motiva a utilização deste material no desenvolvimento deste tema.

1.1 OBJETIVOS

Para estudar a problemática de incrustações marinhas em estruturas e componentes offshore, propõe-se neste trabalho os seguintes objetivos.

1.1.1 Objetivo Geral

Preparar filmes finos de TiO_x em substrato metálico aço API 5L X65 PSL2 e avaliar o desempenho anti-incrustante em ambiente marinho.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Obter filmes finos de TiO_x , por meio da técnica de pulverização catódica (Grid-Assisted Magnetron Sputtering Reativo) na superfície de peças de aço API 5L X65;
- II. Avaliar a ação fotocatalítica dos revestimentos de TiO_x através de medidas de ângulo de contato;
- III. Compreender a influência da propriedade fotocatalítica do TiO_2 na ação bactericida destas superfícies;
- IV. Avaliar a influência do emprego de subcamadas de Ti nas propriedades dos revestimentos de TiO_x ;
- V. Avaliar a influência da temperatura de preparação nas propriedades dos revestimentos de TiO_x ;
- VI. Avaliar a potencialidade anti-incrustante dos revestimentos preparados através de ensaios em ambiente marinho;

2 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais conteúdos referentes ao desenvolvimento teórico do trabalho, bem como os processos de bioincrustação marinha, deposição de filmes finos, dióxido de titânio e fotocatalise, sendo esses os principais conceitos para compreensão do tema e do experimento realizado.

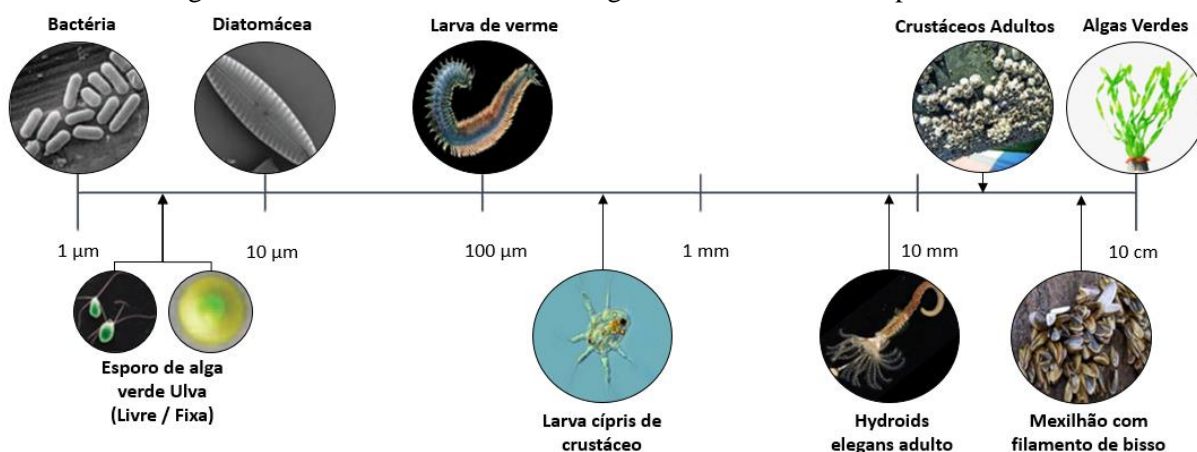
2.1 BIOINCRUSTAÇÃO MARINHA

A bioincrustação marinha (biofouling), é um fenômeno natural definido pelo acúmulo de micro e macrorganismos marinhos que agem sobre superfícies naturais ou artificiais, submersas em ambiente marinho. (YANG et al., 2014; LEHAITRE et al., 2008).

O crescimento desses organismos estão fortemente relacionados com a região em que o substrato se encontra. A bioincrustação é governada por diversos fatores incluindo: temperatura, oxigenação da água, salinidade, pH, incidência de luz solar, profundidade e a quantidade de nutrientes presentes no ambiente marinho. Segundo Apolinario e Coutinho (2009), águas costeiras tendem a apresentar maior risco de crescimento da incrustação, quando comparadas a águas profundas e escuras (KILL et al., 2006).

Sabe-se que cerca de 4000 espécies podem colonizar superfícies em meio marinho. A Figura 1 demonstra a gama diversificada de organismos representativos da bioincrustação marinha e suas dimensões. Organismos incrustantes variam em tamanho de micrômetros (bactérias, diatomáceas, esporos de algas) a centímetros (crustáceos, algas, mexilhões) (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004; LEJARS et al., 2004).

Figura 1 - Diversidade e escala dos organismos incrustantes representativos



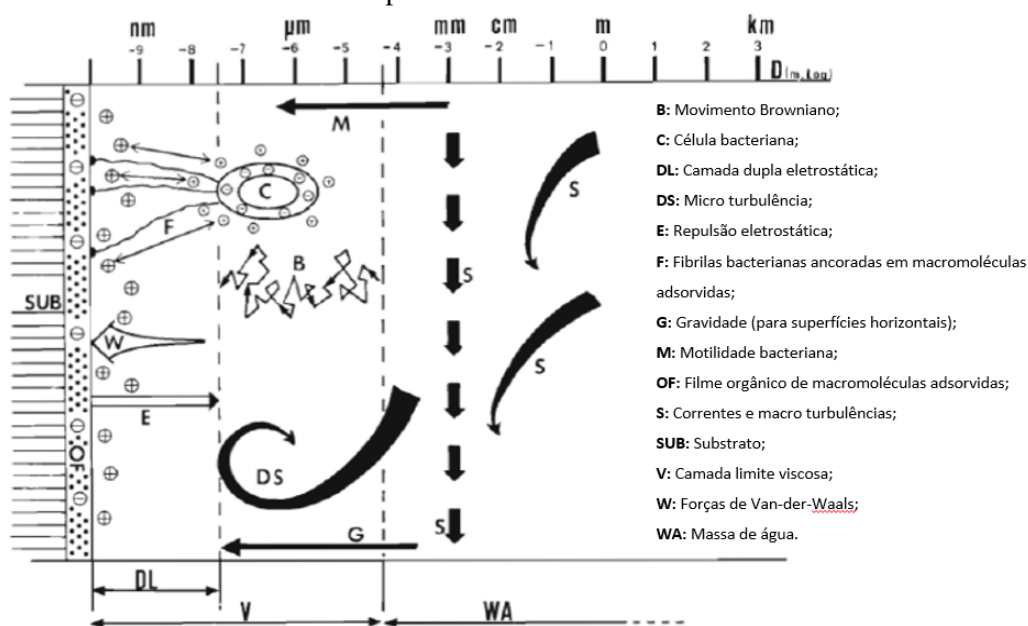
Fonte: Adaptado de Callow (2011)

No ambiente marinho, a comunidade incrustante é formada por micro e macroincrustação. A colonização de uma superfície é composta por uma fase de aproximação reversível ("adsorção") e uma fase de fixação não reversível ("adesão"). A micro incrustação pode ser dividida em três subetapas:

- Etapa 1: Acúmulo e condicionamento de um filme primário por adsorção de moléculas orgânicas, proteínas e polissacarídeos, governada por forças físicas: movimento browniano (movimento aleatório das partículas suspensas num fluido), interação eletrostática, gravidade e forças de Van-der-Waals.
- Etapa 2: Colonização primária reversível, envolvendo forças de Van-der-Waals fracas de microrganismos unicelulares formando a matriz do biofilme. Em seguida há uma adesão irreversível de bactérias através de substâncias poliméricas extracelulares (extracellular polymeric substances - EPS) que exibe uma matriz esponjosa.
- Etapa 3: Colonização secundária que ocorre através da formação do biofilme primário, podendo promover a fixação de espécies multicelulares, por exemplo esporos de macroalgas, formando o conhecido lodo.

A primeira e segunda etapa acontece em segundos ou minutos, já a terceira em algumas horas ou dias (ALKAWAREEK et al., 2014; SILVA et al., 2014; MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010). A Figura 2 apresenta algumas das principais reações que contemplam o processo de adesão de microrganismos.

Figura 2 - Adsorção bacteriana: forças dominantes em função da distância da camada macromolecular previamente adsorvida.

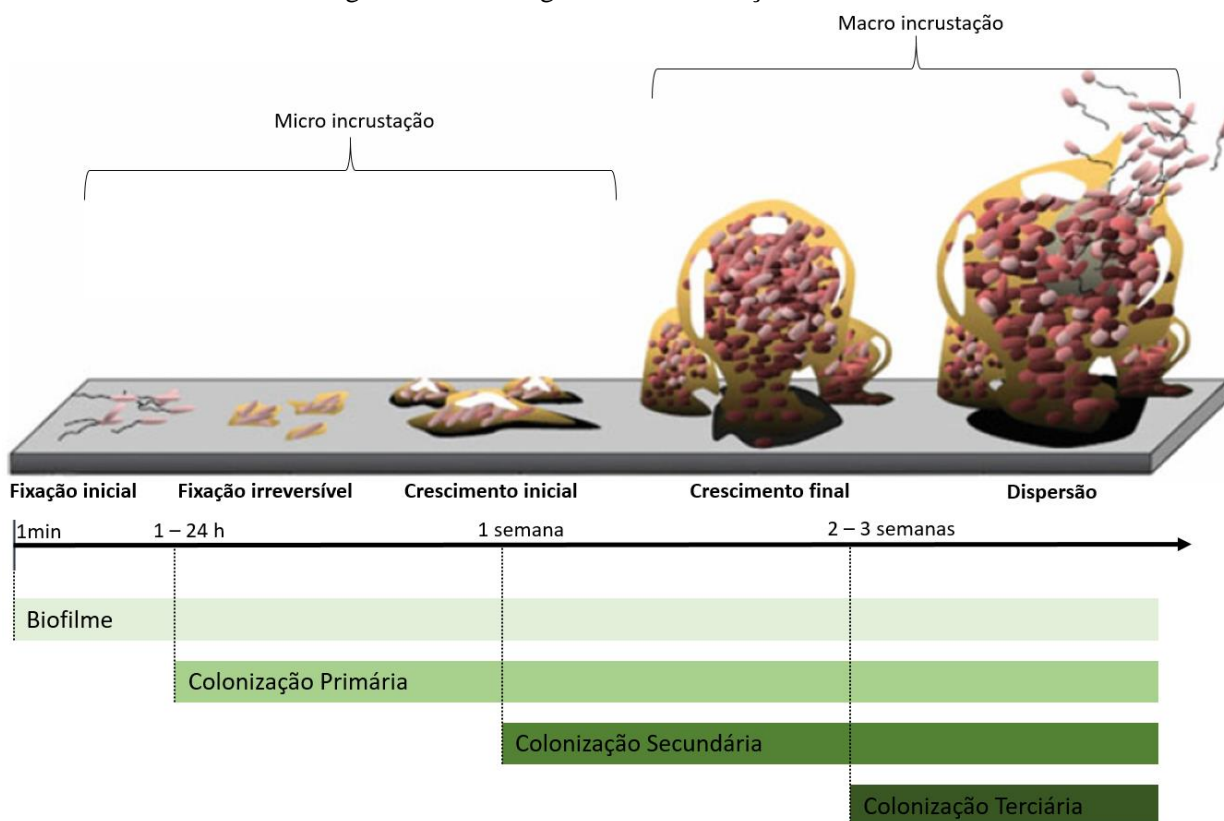


Fonte: Adaptado de Wahl (1989)

Por último, o processo de macroincrustação, que envolve o final da colonização secundária e toda a colonização terciária. Neste estágio, acontece o assentamento de larvas de invertebrados marinhos e esporos de algas. Com isso, o ambiente fica totalmente favorável à fixação de pequenos animais marinhos e macroalgas. Os organismos macro incrustantes tem por características o rápido crescimento e adaptação a diferentes ambientes (YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). O período de macroincrustação, desenrola-se de dias a semanas em que uma superfície esteja imersa. Alguns dos organismos presentes nessa fase são macroalgas, corais, esponjas, moluscos e mexilhões (SILVA et al., 2014).

A Figura 3 ilustra, esquematicamente em linha do tempo, o processo de formação da bioincrustação marinha.

Figura 3 - Cronologia da bioincrustação marinha

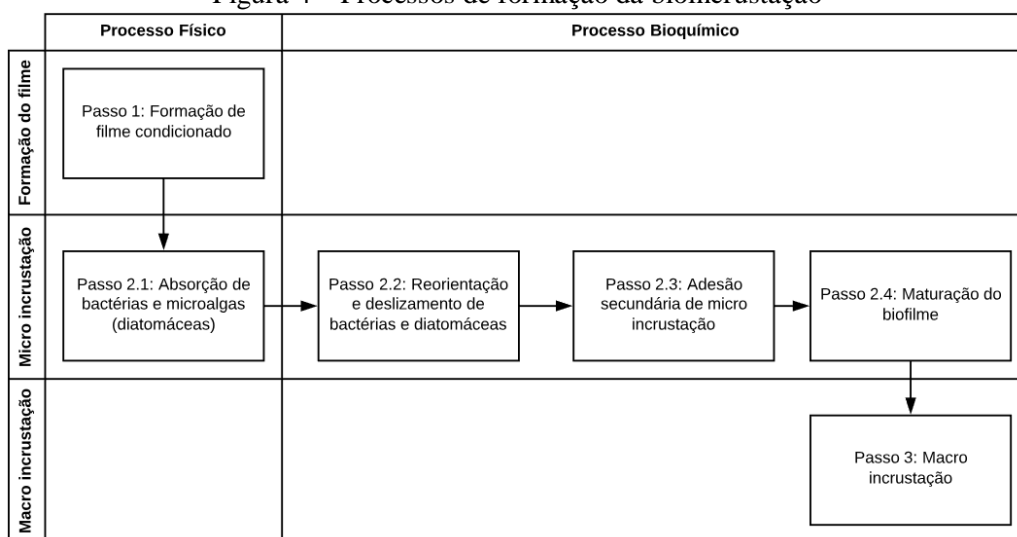


Fonte: Adaptado de Davis et al. (2002)

Várias investigações mostraram que o processo de bioincrustação ocorre por reações físicas e reações bioquímicas. As reações físicas são governadas por fatores como interação eletrostática, fluxo de água, forças hidrodinâmicas, propriedades do substrato, viscosidade e levam à formação do biofilme condicionador e adsorção de microrganismos. As reações bioquímicas incluem disponibilidade de nutrientes, secreção de EPS, movimentação e adesão secundária de microrganismos. Vale ressaltar que fatores biológicos (competição, predação) afetam a arquitetura do biofilme e o desenvolvimento da macroincrustação (DOBRETISOV, 2010).

A Figura 4, demonstra o processo de formação da bioincrustação, segmentada por processo físico e bioquímico.

Figura 4 – Processos de formação da bioincrustação



Fonte: Adaptado de Cao et al. (2010)

Enquanto as reações físicas são geralmente reversíveis, as reações bioquímicas são efetivamente irreversíveis. Assim, seria mais fácil prevenir a incrustação biológica durante as reações físicas do que as reações bioquímicas. A inibição bem sucedida das reações físicas restringiria as reações bioquímicas posteriores (CAO et al., 2010).

2.1.1 Fatores que influenciam a bioincrustação

Para o desenvolvimento de revestimentos anti-incrustantes, uma das primeira etapas é a análise dos fatores que influenciam a bioincrustação. O grau de adsorção é responsável por representar o quão suscetível a bioincrustação está a superfície, o mesmo depende de uma série de variáveis, mostradas na Tabela 1, que estão relacionadas aos tipos de microrganismos, das características da superfície imersa e das condições que o líquido se encontra (FLEMMING et al., 2009).

Tabela 1 - Fatores que afetam a adsorção de microrganismo a superfície

Microrganismos	Superfície	Líquido
Espécies	Composição Química	Temperatura
Composição da População Mista	Carga da Superfície	pH
Densidade Populacional	Tensão Superficial	Substâncias Orgânicas Dissolvidas
Fase de Crescimento	Hidrofobicidade	Substâncias Inorgânicas Dissolvidas
Quantidade de Nutrientes	Filme Condicionado	Matéria Suspensa
Hidrofobicidade	Rugosidade	Viscosidade
Carga da Superfície	Porosidade	Pressão
Resposta Fisiológica Devido a Aderência (SPE)		Forças Cisalhantes
		Camada Limite
		Forças Verticais (Fluxo)

Fonte: Adaptado de Flemming e Schaule (1988)

Alguns desses fatores são mais influentes na formação do biofilme. A seguir, a influência de alguns destes fatores será descrita com mais detalhes:

- Nutrientes: o crescimento do biofilme é limitado pela quantidade de nutrientes disponível para replicação celular e produção do EPS. Em águas com deficiência de nutrientes não haverá a adesão de bactérias (OLSEN, 2009).
- Temperatura: a temperatura ótima para o desenvolvimento dos microrganismos presentes na água é entre 20 à 30°C (OLSEN, 2009). A temperatura da água do mar fica entre -2°C nos polos à 28°C na linha do equador, podendo alcançar 35°C em algumas áreas, devido à isso em áreas polares a formação do biofilme é reduzida (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).
- Salinidade: a salinidade é dependente da profundidade, sendo que para a superfície do oceano pode variar de 3,3 à 3,8% em massa. Os espécimes mais comuns que formam o biofilme marinho não suportam água com baixa salinidade, logo isso afetará seu crescimento (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004)
- pH: a acidez da água do mar é uma propriedade estável. O pH é levemente alcalino variando de 8,0 à 8,3. Sabe-se que controlando o pH e mantendo-o perto do limite crítico (transição ácido/alcalino), provoca-se a inibição do crescimento do biofilme, entretanto isso é praticamente impossível com um revestimento em contato com a água do mar (OLSEN, 2009).
- Turbulência: no geral, o biofilme é reduzido em locais onde há uma grande velocidade da água ou o corpo submerso está em movimento. A morfologia do biofilme é dependente da velocidade da água, como por exemplo, algumas espécies de pseudomonas, apresentam maiores densidades em águas com alta velocidade (OLSEN, 2009).
- Superfície: superfícies rugosas possuem mais biofilme do que superfícies lisas, já que em superfícies com baixa rugosidade a força para adesão dos organismos é menor, entretanto, após o desenvolvimento do biofilme inicial este fator não é mais relevante (OLSEN, 2009).
- Luminosidade: a quantidade de luz nas camadas superiores dos oceanos influencia na salinidade, temperatura e na taxa de fotossíntese das algas

controlando também os nutrientes disponíveis na água afetando, desta forma, a taxa de bioincrustação (YEBRA; KIIL; DAMJOHANSEN, 2004).

Segundo Flemming e Schaule (1988), esses fatores podem interferir entre si ou ser intensificados em várias combinações. O desenvolvimento de revestimentos anti-incrustantes envolvem as particularidades do substrato e as características bioadesivas dos organismos incrustantes. As características do substrato que tem influência sobre a adesão de incrustações são: propriedades físico-químicas da superfície limpa e condicionada, características físicas (como rugosidade) e biológicas (filmes bacterianos). Assim, em muitos casos, soluções individuais são preferidas em relação a soluções simples, gerais ou rápidas (CALLOW; FLETCHER, 1994).

Considerado como um dos principais problemas na gestão de sistemas marinhos nas mais variadas atividades industriais, a bioincrustação pode afetar sensores, bombas, sistemas de purificação de águas (membranas), tubulações e equipamentos destinados a exploração de óleo e gás, cascos de navios, cabos de ancoragem, estruturas submersas de fazendas eólicas, além de outras superfícies submersas. Alguns dos problemas enfrentados pelo segmento de exploração energética offshore serão descritos a seguir.

2.1.2 Problemas devido a bioincrustação marinha na indústria offshore

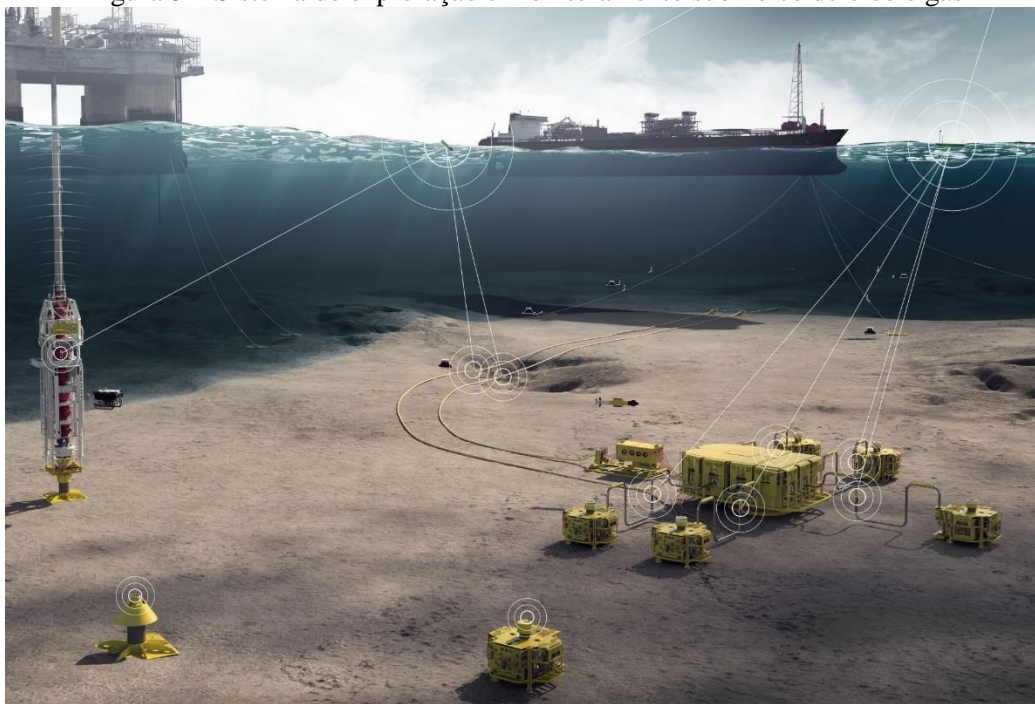
Com os avanços da indústria de exploração energética offshore, novas estruturas artificiais acabaram sendo inseridas no ambiente marinho, criando novas possibilidades para formação de bioincrustação.

Na indústria de óleo e gás as plataformas de exploração offshore podem ser consideradas as maiores estruturas feitas pelo homem em ambiente marinho, estimasse que exista mais de 8000 plataformas offshore pelo mundo (PARENTE et al., 2006). Segundo o IBP, dados de novembro de 2017, a Petrobras possuía 196 plataformas, das quais 151 estavam em operação, ostentando o título de empresa que opera o maior número de plataformas flutuantes de produção do mundo.

Ao longo dos anos, têm-se desenvolvido e aplicado soluções tecnológicas cada vez mais sofisticadas no ramo de engenharia submarina para poder atender a demanda de produção em lâminas d'água cada vez mais profundas. Na Figura 5, pode-se observar a quantidade de equipamentos, tanto de exploração como de monitoramento e a complexidade desses sistemas

submersos, vale ressaltar que esses equipamentos estão mais suscetíveis a incrustação marinha em relação a estruturas que se movimentam.

Figura 5 – Sistema de exploração e monitoramento submerso de óleo e gás



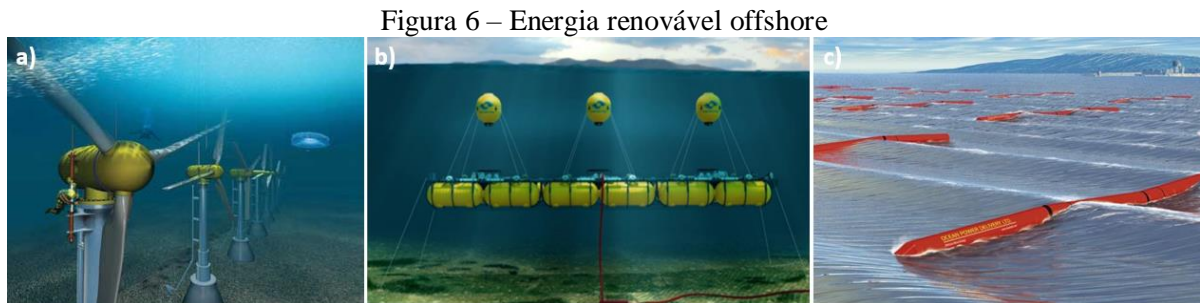
Fonte: 4subsea (2019)

No setor de exploração petrolífera offshore, equipamentos e plataformas operam em condições severas no meio marítimo, sofrendo com longas paradas para realização de manutenções, perda de eficiência nos sistemas de refrigeração com água marinha, além do aumento do carregamento estático e hidrodinâmico das estruturas. (APOLINARIO; COUTINHO, 2009)

Segundo Apolinario e Coutinho (2009), revestimentos anti-incrustantes custam em torno de US\$22.000,00 por riser (tubulações que interligam uma estrutura de produção offshore a um sistema submarino de exploração), considerando que a produção em uma plataforma opere com aproximadamente 50 risers, podemos assumir um custo de US\$ 1.100.000,00 para revestir apenas os 100m de cada riser. O tempo de inatividade se relaciona diretamente com a quantidade de produto que está sendo enviado, o que pode se estender a US\$ 10 milhões por dia. (CHARACKLIS, 1991).

No segmento de energias renováveis offshore, que incluem várias formas de extração de energia dos oceanos e mares, as tecnologias offshore mais comuns e bem sucedidas desenvolvidas até agora são baseadas em vento, ondas e marés (RUSU; VENUGOPAL, 2019).

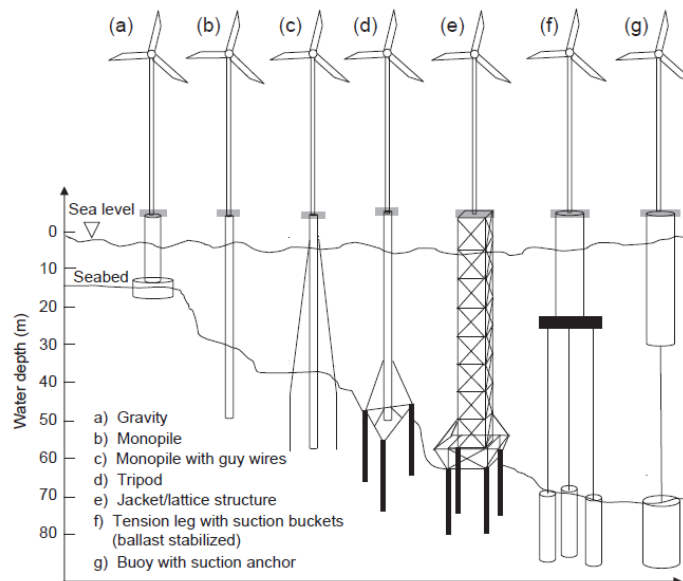
A Figura 6, exemplifica alguns tipos e conceitos de geração de energia renovável em ambiente marinho: a) energia por movimento de marés e b) energia por ondas conceito submerso e c) energia por ondas conceito superficial.



Fonte: Adaptado de Marine Energy Research (2019)

A geração de energia eólica offshore, representada pela Figura 7, expõe os diversos tipos de estruturas submersas que os geradores eólicos podem comportar.

Figura 7 – Opções de estruturas para geradores eólicos offshore por profundidade



Fonte: O'Kelly (2016)

A incrustação biológica em estruturas artificiais induz a custos extras, através da redução do desempenho do equipamento e da sua vida útil. A obstrução de conversores marítimos de energia renovável são considerados a principal consequência gerada pela bioincrustação neste segmento, acarretando o aumento de peso e arrasto, impactando negativamente a eficiência do conversor (TITAH-BENBOUZID; BENBOUZID, 2017).

As tecnologias de correntes de marés, exemplificada na Figura 6 no item a), estão desenhadas para aproveitar a energia cinética do rápido movimento da água nas zonas de marés (ANDRITZ HYDRO HAMMERFEST, 2019). O acúmulo de bioincrustação nas lâminas da turbina aumentam o arrasto e agregam massa. Segundo Walker et al. (2014), a presença de incrustação marinha pode aumentar em 50% o coeficiente de arrasto, implicando na redução das eficiência das pás da turbina e, portanto, diminuindo a geração geral de energia (TITAH-BENBOUZID; BENBOUZID, 2017).

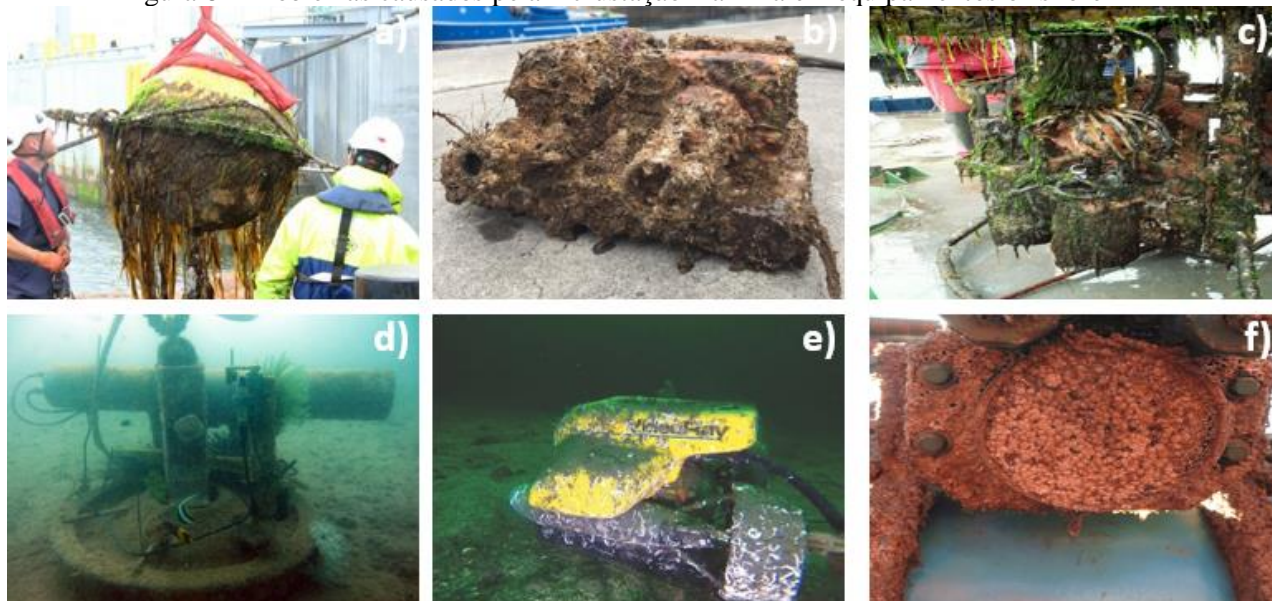
A energia gerada através das ondas por meio de boias, ilustrada pela Figura 6 no item b) e c), tem o seu funcionamento comprometido devido a bioincrustação. Ao afetar as boias de onda, agrega-se massa adicional prejudicando a fluatibilidade do sistema e restringindo sua movimentação, esse impacto está diretamente relacionado na redução de eficiência de captura de energia. Além disso, resultará no aumento das turbulências ao redor da boia, aumentando assim a dissipação de energia devido a perdas viscosas induzidas pela alta rugosidade da superfície da boia, afetando o desempenho do conversor de energia das ondas (TITAH-BENBOUZID; BENBOUZID, 2017).

Em relação aos sistemas de aquisição de dados, tanto para o segmento de pesquisa oceanográfica quanto para sistemas de monitoramento de equipamentos de exploração offshore, a bioincrustação marinha causa danos na instrumentação oceanográfica. Ela cresce indiscriminadamente em quase todas as superfícies, gerando erros nos sensores e obscurecendo os sistemas ópticos (JEHAN ZOUAK, 2017).

Segundo Tom Hull (2014), as boias de monitoramento mais próximas da costa são as mais afetadas, de modo que o surgimento de macroincrustação reduz para apenas duas semanas de aquisição de dados sem ruídos. Segundo ele, métodos de remoção da incrustação marinha por escova são de certa forma eficazes, porém não aplicáveis a sensores de oxigênio que possuem uma membrana permeável sensível ao invés de um vidro de quartzo rígido como em outros sensores, entretanto com ao passar das seções de limpeza as superfícies vão se desgastando, inviabilizando esse tipo de prevenção.

A Figura 8 evidencia alguns dos principais problemas causados pela incrustação marinha em equipamentos offshore. a) boia de geração de energia por ondas com elevado nível de incrustação marinha, sendo removida para manutenção; b) sensor de monitoramento oceanográfico completamente envolvido pela bioincrustação; c) instrumento oceanográfico para coleta de amostras de água em camadas sucessivas de água; d) sistema de monitoramento para sensores submarinos; e) ROV (veículo submarino operado remotamente); f) câmera de monitoramento submarina, observe que a lente está totalmente obstruída.

Figura 8 – Problemas causados pela incrustação marinha em equipamentos offshore

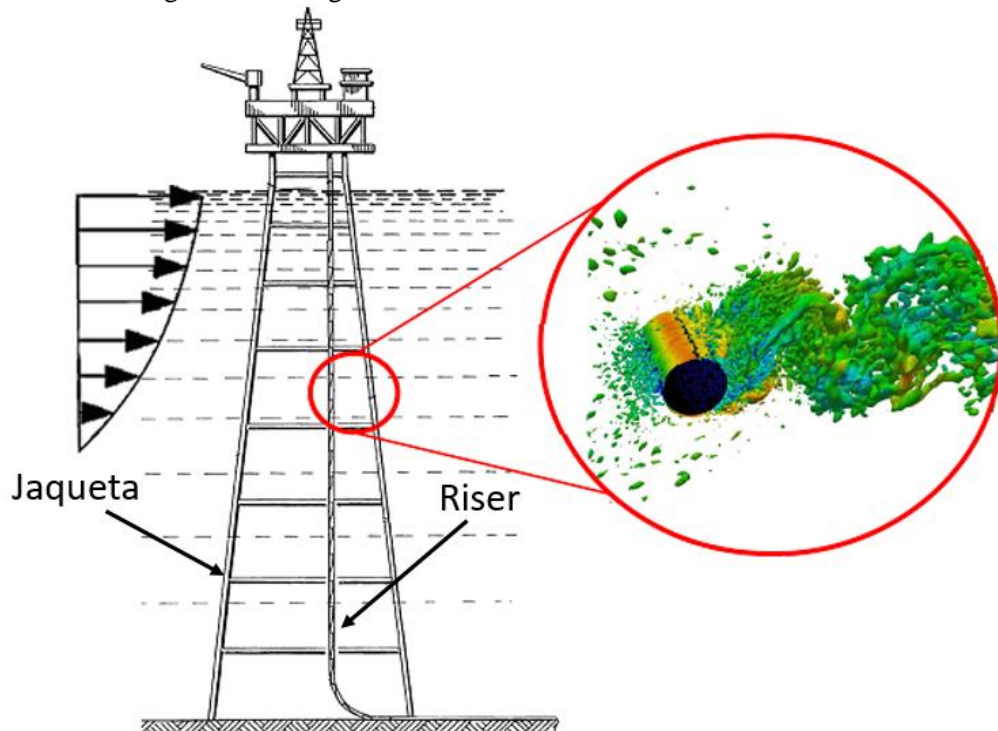


Fonte: O autor (2019)

O crescimento indesejado de organismos marinhos, é o principal fator limitante da vida útil de equipamentos submersos. Sensores (oxigênio, pressão, temperatura, velocidade do som superficial), câmeras, conectores, bombas, válvulas, luzes e outras superfícies ou estruturas subaquáticas são suscetíveis ao crescimento marinho, o que os torna ineficazes com o tempo. Em alguns ambientes, a incrustação biológica é tão intensa que a limpeza ou outras estratégias de mitigação são necessárias semanalmente (AML OCEANOGRAPHIC, 2017).

Em estruturas cilíndricas como jaquetas e risers, o aumento notável do diâmetro devido a incrustação, ocasiona o aumento na área projetada, volume deslocado e mudanças nos coeficientes hidrodinâmicos. A Figura 9 demonstra o comportamento hidrodinâmico em uma estrutura offshore.

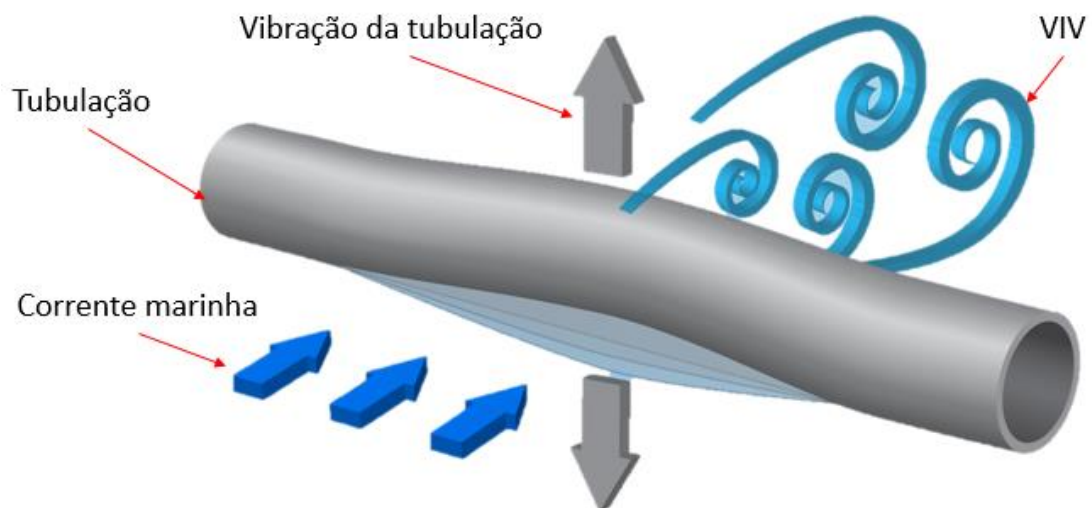
Figura 9 - Carregamento hidrodinâmicos em estruturas offshore



Fonte: O autor (2019)

A massa não estrutural adicional vinda da incrustação marinha, diminuí a frequência natural da estrutura, de modo que a frequência natural de vibração da estrutura, se aproxime da frequência de vibração induzida por vórtices (VIV), aumentando a possibilidade de ressonância da estrutura, podendo leva-la ao colapso (ZEINODDINI et al., 2015). Esse comportamento pode ser melhor compreendido analisando a Figura 10.

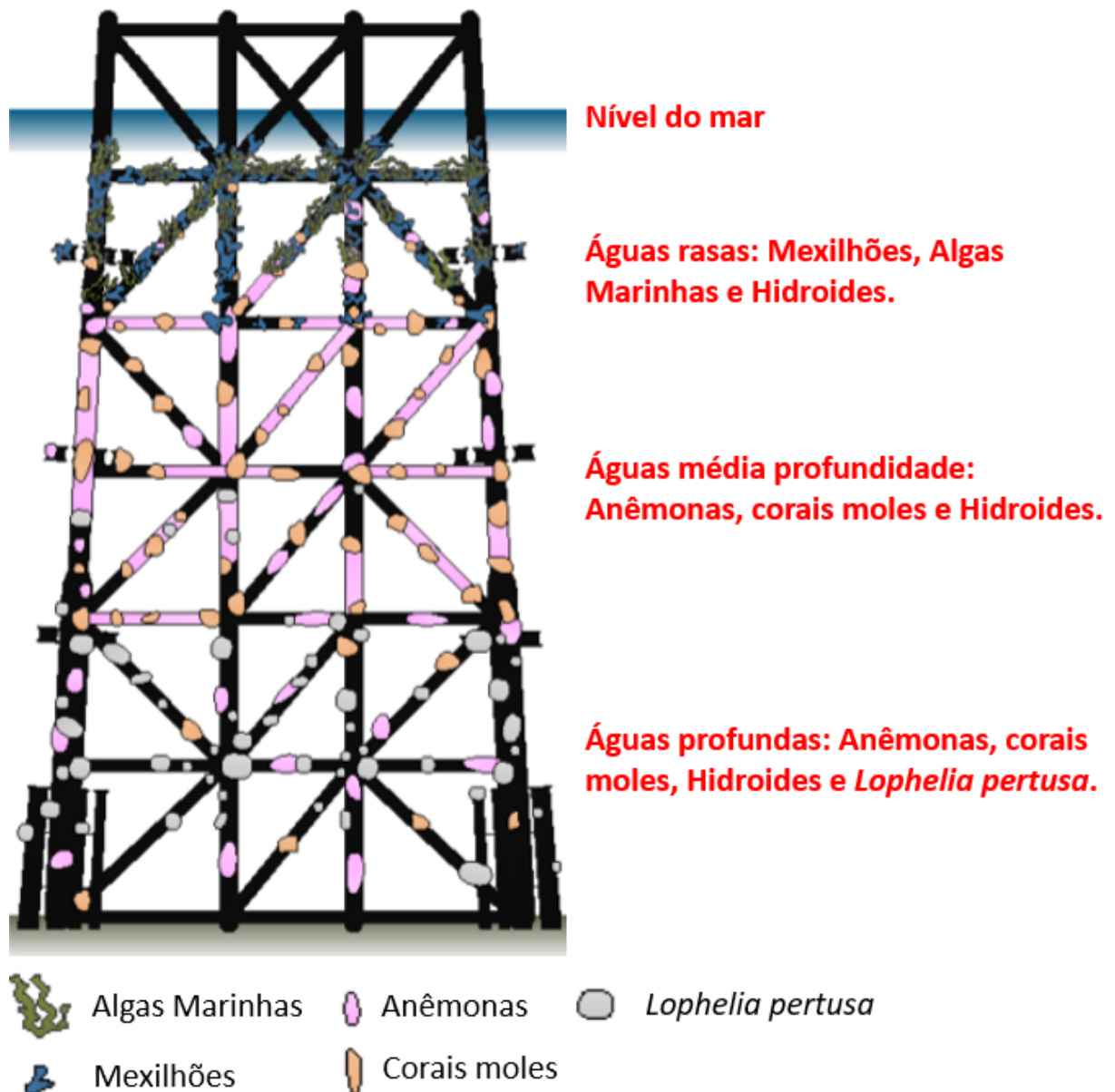
Figura 10 - Comportamento de uma tubulação com a presença de VIV



Fonte: Adaptado de Morse (2017)

A presença de bioincrustação modifica os efeitos hidrodinâmicos nas estruturas submarinas e pode ocasionar sérios problemas estruturais se não for devidamente contabilizada. A Figura 11 representa a distribuição do crescimento marinho em uma estrutura offshore do tipo jaqueta, essa estrutura é empregada em plataformas de óleo e gás e também para usinas eólicas offshore. Note que em águas rasas a presença da incrustação marinha é muito mais efetiva do que em águas profundas. Segundo Rascio (2000), áreas com temperatura da água elevada e alta luminosidade, são consideradas fatores ideais para a proliferação de organismos marinhos incrustantes.

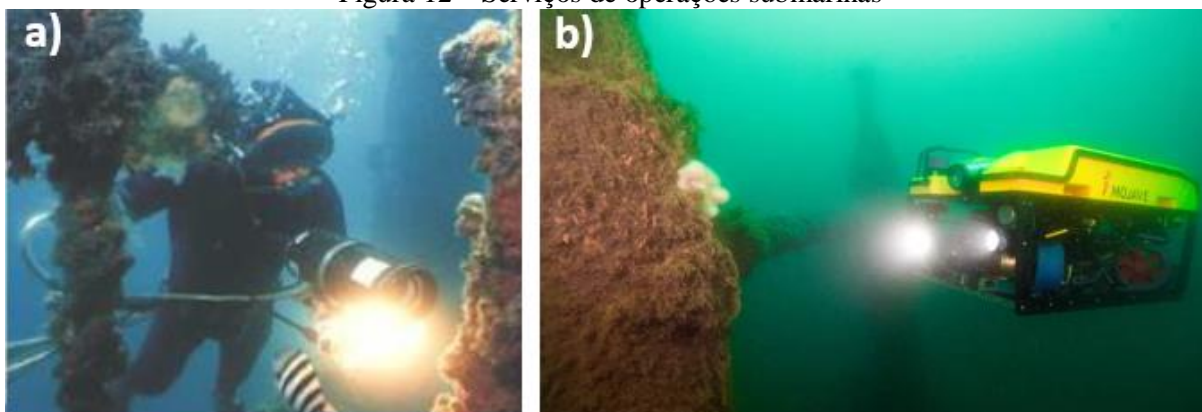
Figura 11 – Representação da distribuição de incrustação marinha em uma estrutura do tipo jaqueta



Fonte: Adaptada de Bmt Cordah Limited (2013)

As incrustações marinhas cobrem os ânodos, fragilizando o sistema de proteção contra corrosão catódica e dificultam as inspeções visuais de estruturas e equipamentos submersos. A não identificação de um dano na parte externa do equipamento ou estrutura pode ocasionar um iniciador de modo de falha. As operações de manutenção, como limpezas e reparos de equipamentos submersos, são extremamente custosas financeiramente, demandando os serviços de mergulhadores, Figura 12 (a), até a uma profundidade de 30m e em águas mais profundas a utilização de ROVs, representado pela Figura 12 (b), que possuem um custo operacional de aproximadamente US \$ 30.000 a US \$ 150.000 por ciclo de limpeza (CONTINENTAL SHELF ASSOCIATES, 2005; KLIJNSTRA et al, 2017).

Figura 12 – Serviços de operações submarinas



Fonte: Adaptado de ROVCO (2019)

Esses problemas ocasionados a partir da fixação e desenvolvimento dos micros e macrorganismos geram elevados custos às empresas, o que leva a necessidade promover meios de prevenção e inibição. Estimativas de custo para remoção de incrustações marinha em estruturas e equipamentos de plataformas variam de US \$ 50.000 para as menores plataformas (Categoria I, um poço, águas rasas) para mais de US \$ 100 milhões (Poços múltiplos de água profunda Categoria V). Na Índia por exemplo, são gastos 9 milhões de dólares ao ano somente para manter os navios e plataformas de óleo e gás, livres dos incrustantes (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1985; VEDAPRAKASH et al., 2013).

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

As consequências econômicas da incrustação marinha são as principais razões pela qual as indústrias buscam soluções anti-incrustantes. Para avaliar a importância de uma situação de incrustação, as penalidades econômicas e energéticas, resultantes da operação de equipamentos sujeitos a incrustação devem ser consideradas (CHARACKLIS, 1991).

2.1.3 Métodos de proteção contra a bioincrustação marinha

O desenvolvimento de técnicas para controle e proteção contra a bioincrustação marinha ocorreu em paralelo com a história da navegação. Em meados do século XIX produtos como cera, alcatrão e piche já eram utilizados em cascos de navios com finalidades anti-incrustantes. Com os avanços da ciência e tecnologia, moléculas tóxicas, conhecidas como biocidas, começaram a ganhar grande notoriedade no uso em revestimentos anti-incrustantes (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2004).

A partir dos anos 60, compostos de alta toxicidade foram introduzidos neste meio para conter o problema de uma forma mais agressiva. Desenvolvidos por Van de Kerk e seus colegas de trabalho, em meados dos anos 50, ficaram famosos devido a sua eficiência, durabilidade e versatilidade. Estes compostos deram origem as tintas conhecidas como copolímero de autopolimento ou *self-polishing* à base de estanho como tributilestanho (TBT-SPC) e trifenilestanho (TPT-SPC), bastante utilizadas entre os anos 60 e 80 para combater a proliferação de organismos nos cascos das embarcações. Estima-se que em 2004, a utilização generalizada destas tintas abrangia cerca de 70% da frota mundial de embarcações, o que resultou em benefícios econômicos significativos (ALMEIDA; DIAMANTINO; SOUSA, 2007; FELIZZOLA, 2005; GITLITZ, 1981; MARTINS; VARGAS, 2013; YEBRA; KILL; DAM-JOHANSEN, 2004). No entanto, a Organização Marítima Internacional (IMO), a partir de 2008 proibiu a utilização destas tintas devido à alta toxicidade liberada ao ambiente marinho, trazendo diversos prejuízos ao meio aquático circundante, como por exemplo o desenvolvimento de tolerância antimicrobiana e pseudo-hermafroditismo em invertebrados marinhos (BRENNAN; COOPER; MAGIN, 2010; SMITH, 1981).

Paralelamente, em razão da proibição do uso do biocida TBT, outros aditivos biocidas comerciais começaram a ser utilizados como anti-incrustantes, tais como compostos orgânicos não metálicos que são encontrados em produtos como o Diuron, Irgarol 1051, Sea-Nine, Clorotalonil, Diclofluanida, Tiram, Busan (TCMTB), TCMS Piridina e Trifenilborbano Peridina. Por outro lado, existem os compostos metálicos, cuja a estrutura química apresenta elementos como o cobre ou zinco, são encontrados em produtos como o Zinco Piritiona, Cobre

Piritiona, Ziram, Maneb, Óxido Cuproso, Tiocinato de Cobre e Naftenato de Cobre (CASTRO et al., 2011). Vale ressaltar, que por mais que esses revestimentos estejam homologados pela IMO, resíduos tóxicos continuam a ser liberados ao ambiente marinho, mesmo que em menores proporções.

Com o aumento da preocupação com a poluição do ambiente marinho aliado a pressão dos órgãos ambientais na implementação de leis mais rigorosas para fiscalização de substâncias tóxicas liberadas no mar, houve um forte impulso na busca por revestimentos e métodos capazes de impedir e controlar a bioincrustação, de modo que não representassem risco para o ambiente marinho (ZAGATO, 2008).

Estudos recentes têm sugerido uma nova geração de revestimentos focada em estratégias não-tóxicas, categorizados em função do tipo de propriedade ou mecanismo de ação química, física, ou físico-química. De modo a simplificar a exposição das alternativas não-tóxicas ou “*Environmentally Friendly*”, existentes no mercado e ou em desenvolvimento, Silva et al. (2014) propõe em seu estudo o agrupamento em três estratégias principais:

- Revestimentos químicos bioativos: são aqueles que atuam por um mecanismo químico para a inibição ou eliminação de organismos através do uso de agentes biocidas ou bioativos.
- Revestimentos não biocidas: são aqueles que inibem ou limitam a adesão de organismos envolvendo mecanismos de ação física, sem a inclusão na sua formulação de qualquer tipo de agente biocida.
- Revestimentos híbridos: são aqueles que combinam vários mecanismos ou estratégias por forma a encontrar sinergias que permitam obter revestimentos mais eficazes.

Além dos revestimentos anti-incrustantes, utilizados para inibir a formação do biofilme, existem métodos alternativos para o controle e remoção de incrustações. Planejar a remoção periódica dos organismos incrustantes, onde equipamentos, estruturas e tubulações são limpos periodicamente é uma estratégia muito comum na indústria offshore. Segundo Li (2013), a remoção por meio de escovamento e jatos de água, ar e areia de alta pressão podem ser métodos muito invasivos, danificando a superfície e aumentando relativamente sua rugosidade.

A busca por tecnologias bactericidas atóxicas são urgentemente procuradas. É nesse contexto que revestimentos que dependem de meios puramente físicos para criar uma superfície com propriedades que inibem e ou reduzam a incrustação biológica são vistos com bons olhos. Para que uma tecnologia seja dita ideal "verde" deve ser livre de biocidas tóxicos, não deve

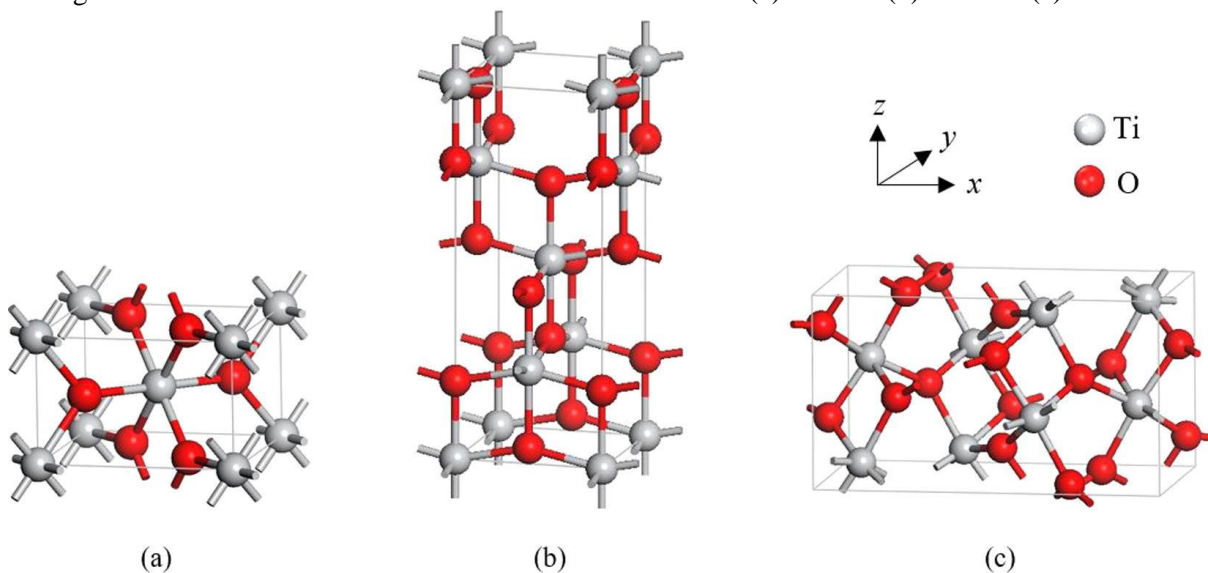
liberar quaisquer toxinas ao meio ambiente e sua eficácia deve basear-se nas propriedades físicas do revestimento. Nesse âmbito, a temática de revestimentos por filmes finos será abordada em seguida (CALLOW, J.; CALLOW, M., 2009).

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio tem atraído grande atenção da comunidade científica devido as suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biomédicas. O titânio ao reagir com o oxigênio forma um composto com características diferentes em relação ao metal que apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal. Estas características tornam o TiO_2 o estado mais utilizado na indústria metal-mecânica por apresentar propriedades mecânica superiores, além de ser um material inerte a corrosão (FEIL, 2006).

Há três fases polimórficas principais do TiO_2 que podem ser encontradas em sua estrutura cristalina, denominadas *Anatase* (tetragonal), *Rutile* (tetragonal) e *Brookite* (ortorrômbico), cuja as formas cristalinas são ilustradas na Figura 13.

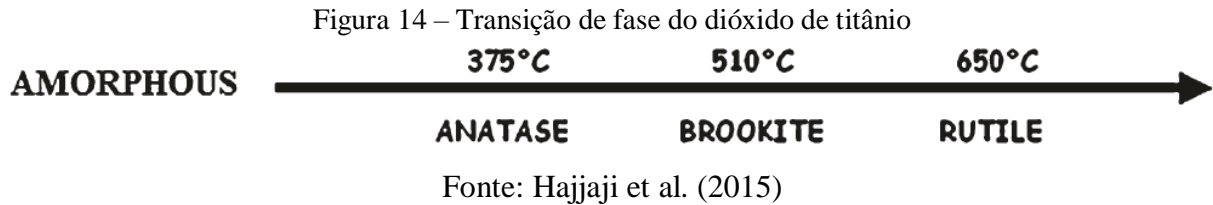
Figura 13 - Forma cristalina do dióxido de titânio nas fases (a) *Rutile* e (b) *Anatase* (c) *Brookite*.



Fonte: Samat et al. (2016)

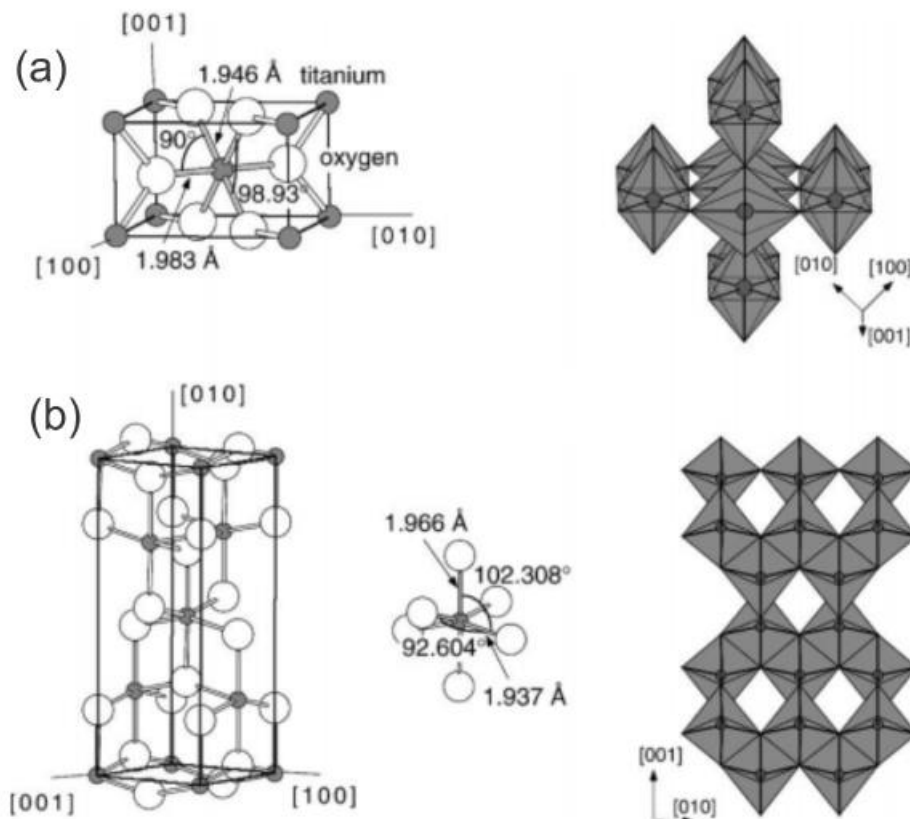
Contudo, somente as fases *Anatase* e *Rutile* são produzidas comercialmente. A *Anatase* e *Brookite* são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para a *Rutile* que é uma fase estável. A fase *Brookite* é de difícil síntese, aparecendo, em geral, junto às fases *rutile* e *Anatase* (SALEIRO et al., 2010). Na Figura 14

estão representados as temperaturas que representam diferentes transições de fase de óxido de titânio (HAJJAJI et al., 2015).



As fases denominadas *Anatase* e *Rutile*, são os arranjos cristalográficos mais estudados no meio científico como revestimentos, devido as importantes propriedades que possibilitam a aplicação dessas fases em sistemas fotocatalíticos (DUARTE, 2010). Como apresenta a Figura 15, ambas as estruturas do TiO_2 são tetragonais, sendo que o arranjo consiste em um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica mais ou menos distorcida (DIEBOLD, 2003). A diferença entre as estruturas cristalinas é a distância entre Ti-Ti que na *Anatase* são maiores e a distância entre Ti-O que é maior na fase *Rutile*.

Figura 15 - Estrutura cristalina do dióxido de titânio nas fases (a) *Rutile* e (b) *Anatase*



Fonte: Adaptado de Duarte (2010)

Cada estrutura exibe diferentes propriedades físicas e químicas, tais como estabilidade térmica, densidade e energia do “*band-gap*”, bem como estruturas de superfície. Assim, diferentes formas cristalinas de catalisadores de TiO₂ podem exibir propriedades catalíticas diferentes (SEGHETTI, 2016). Dentre as propriedades mais estudadas, o dióxido de titânio apresenta propriedades mecânicas e ópticas de excelente qualidade, conforme apresenta a Tabela 2.

Tabela 2 - Características gerais do TiO₂.

Características	<i>RUTILE</i>		<i>ANATASE</i>	
	// ao plano [010]	⊥ ao plano [010]	// ao plano [010]	⊥ ao plano [010]
Estrutura	Tetragonal		Tetragonal	
Densidade (g/cm ³)	4,25		3,89	
Dureza (GPa)	17		8	
Módulo de elasticidade (Gpa)	260		170	
Índice de refração	2,89	2,60	2,48	2,55
Constante dielétrica (κ_d)	173	89	48	31
Energia de <i>gap</i> (eV)	3,05	3,04	3,46	3,42

Fonte: Duarte (2010)

O dióxido de titânio tem grande importância na indústria no cenário mundial. Possui propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação em diversos campos da ciência e da engenharia. É um material biologicamente e quimicamente inerte, atóxico, apresenta estabilidade fotocatalítica, hidrofílico, boa resistência mecânica, resistência à corrosão, baixo custo de obtenção e propriedades físico-químicas que o torna excelente para aplicações fotocatalíticas, além de efeito bactericida, que contribuí para a remoção de micro-organismos (BENTO; FERRUS FILHO; PILLIS, 2017).

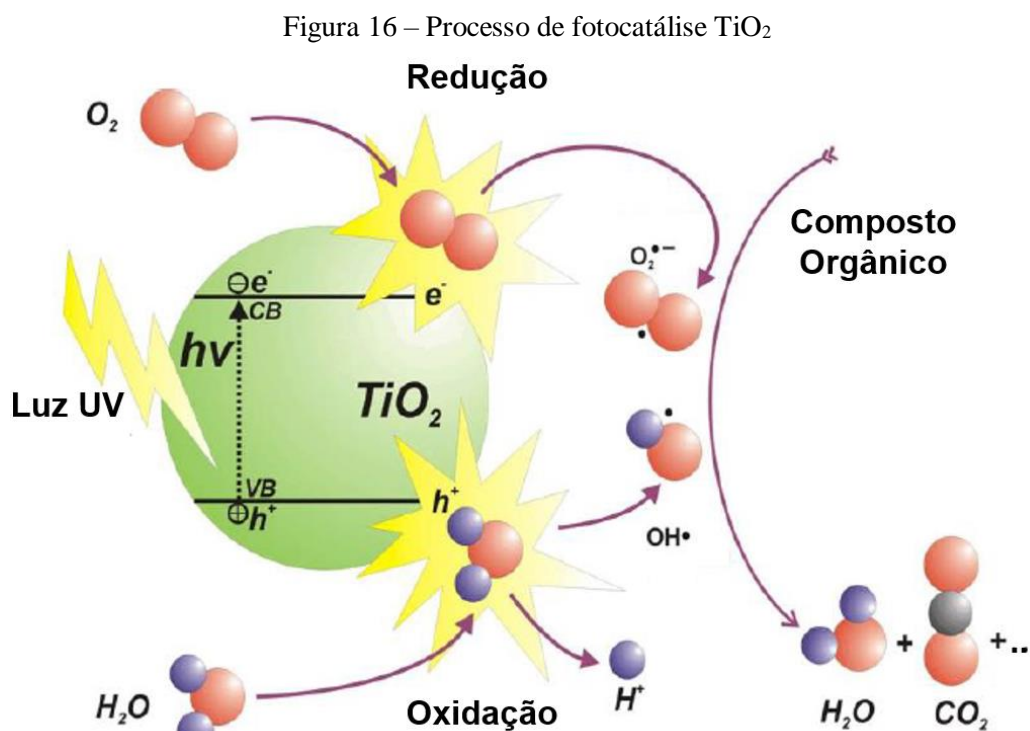
Segundo Franco (2016), essas qualidades significam que este composto não apresenta riscos ao ambiente e à saúde humana, além de ser inerte a uma vasta gama de compostos químicos, ou seja, ele pode ser aplicado em diferentes tipos de superfícies sem sofrer reação química. Por ter estabilidade fotocatalítica ele não é degradado quando exposto a irradiações no comprimento do visível ou ultravioleta, ele sofre apenas excitação eletrônica sem perder suas características básicas. Pascoali (2007) depositou filmes de TiO₂ via “*magnetron sputtering*”, sobre cerâmica de revestimento, a fim de conferir propriedades autolimpantes. Os filmes depositados apresentaram caráter hidrofílico importante para o efeito autolimpante, devido ao baixo ângulo de contato entre a água e a superfície do TiO₂. A união do caráter hidrofílico e fotocatalítico mantém a função autolimpante do filme quando em presença de um fluxo de água.

Filmes de TiO_2 podem ser obtidos por diversas técnicas, e apresentam propriedades físico-químicas como composição, cristalinidade e morfologia diferentes dependendo da técnica e do substrato utilizado.

2.2.1 Fotocatálise do TiO_2

Em 1985, Matsunaga et al. relataram pela primeira vez o efeito antibacteriano das reações fotocatalíticas de TiO_2 . Desde então, o efeito biológico do fotocatalisador de TiO_2 tem atraído cada vez mais atenção em todo o mundo por causa de suas reações oxidativas estáveis e fortes, resultando em atividade biocida atóxico, aumentando a proteção do meio ambiente, principalmente a água e o ar (YAN; CHEN; HUA, 2009).

Como qualquer outro fotocatalisador, o semicondutor inorgânico TiO_2 quando irradiado por luz UV de energia maior ou igual ao seu "band-gap" ($h\nu \geq E_g$), promove a transição de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), gerando vacâncias (h^+) e elétrons (e^-), processo exemplificado na Figura 16. Este processo desencadeia uma série de reações que levam à formação de radicais OH^\bullet (ULLAH, 2014) responsáveis pela oxidação dos organismos fixados na superfície do material.



Fonte: Adaptado de Seghetti (2016)

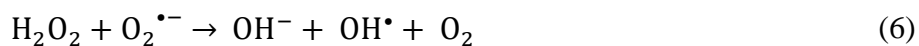
As equações (1) a (7) resumem as principais reações que ocorrem quando o dióxido de titânio é irradiado por um comprimento de onda inferior a 387 nm. A equação (1) apresenta a reação de foto-excitação, que acontece quando a energia é maior ou igual ao “*band-gap*” ($E_g \approx 3,2$ eV), seguida pela reação de oxidação de compostos orgânicos, onde os buracos (h^+) irão oxidar a água (H_2O), formando a hidroxila OH^\bullet , como pode ser observado na equação (2) (HAJJAJI et al., 2015)



O elétron na banda de condução pode migrar para a superfície do fotocatalisador e reduzir moléculas O_2 adsorvidas a superóxido, O_2^- , que por sua vez pode ser reduzido a H_2O_2 , como pode ser observado pelas equações (3) e (4) (ULLAH, 2014).



Deste modo, O_2^- e H_2O_2 podem levar a geração de radicais OH^\bullet , também conhecido como espécies reativas de oxigênio (ROS - *Reactive Oxygen Species*), representado pelas equações (5) e (6), sendo considerado o principal responsável pelas atividades fotocatalíticas do TiO_2 (YAN; CHEN; HUA, 2009).



Além disso, OH^\bullet pode ser formado a partir da decomposição fotolítica de H_2O_2 pela iluminação UV, conforme equação (7), especialmente espectro eletromagnético UV entre 200 e 280nm (YAN; CHEN; HUA, 2009).



Os radicais reativos podem mineralizar compostos orgânicos para CO₂ e H₂O. De modo geral, o mecanismo de fotocatalise do TiO₂ pode ser descrito pela equação (8) (LACERDA, 2015).



Alguns aspectos influenciam a eficiência da fotocatalise do TiO₂, dentre eles a fase cristalina, área superficial, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron-buraco (h⁺ e e⁻) para a superfície do fotocatalisador, sem que haja recombinação dos mesmos ao longo do sólido. (SURI et al., 1993). O dióxido de titânio (TiO₂) tem um alto potencial de oxidação e um “*band-gap*” que permite a absorção da porção UV da luz solar. Infelizmente, a porção UV representa apenas cerca de 5% do espectro de emissão solar. Deste modo, a fim de maximizar a absorção da porção UV da luz solar, os cristais devem estar localizados na superfície do material (LACERDA, 2015).

Ademais, as propriedades fotocatalíticas do TiO₂ dependem também de sua fase cristalina, embora as posições das bandas de *Anatase* e *Rutile* sejam semelhantes e positivas para permitir a oxidação de compostos orgânicos, a fase *Anatase* apresenta uma fotoatividade mais elevada devido à sua banda de condução, sendo mais favorável para a transferência de elétrons. A baixa eficiência do *Rutile* é devida à alta taxa de recombinação de pares de elétrons-buraco (SEGHETTI, 2016).

Em seu estudo Ullah, 2014, lista as principais hipóteses para a atividade fotocatalítica da *Anatase* ser superior em comparação com a *Rutile*:

- I. “*Band-gap*” indireto apresentado pela *Anatase* diminui a taxa de recombinação do par elétron-buraco (h⁺ e e⁻);
- II. Maior energia de “*band-gap*” (diferença de E_g ≈ 0,4 eV) que a *Rutile*
- III. Maior mobilidade dos elétrons na *Anatase* do que na *Rutile*;
- IV. Habilidade única da *Anatase* de promover a formação de espécies reativas de oxigênio em sua superfície.

Embora, *Anatase* apresente propriedades superiores fotoativas, o *Rutile* amplia a gama fotoativa para o visível, absorvendo mais luz e transferindo os elétrons do *Rutile* para *Anatase*.

Assim, tendo em vista a otimização da resposta fotocatalítica de sistemas baseados em TiO₂, é importante desenvolver métodos sintéticos que apresentem alta seletividade a formação de TiO₂ com duas fases, *Anatase* em maiores proporções juntamente com *Rutile*. No entanto,

um estudo detalhado, a fim de determinar a proporção adequada de fases para fins fotocatalíticos, ainda não é citado na literatura (ULLAH, 2014; RAMOS 2016).

A fotocatalise tem se mostrado uma tecnologia bastante promissora na degradação de compostos orgânicos, levando à formação de compostos menos nocivos ao meio ambiente, como CO₂, H₂O, podendo substituir muitas das chamadas tecnologias convencionais.

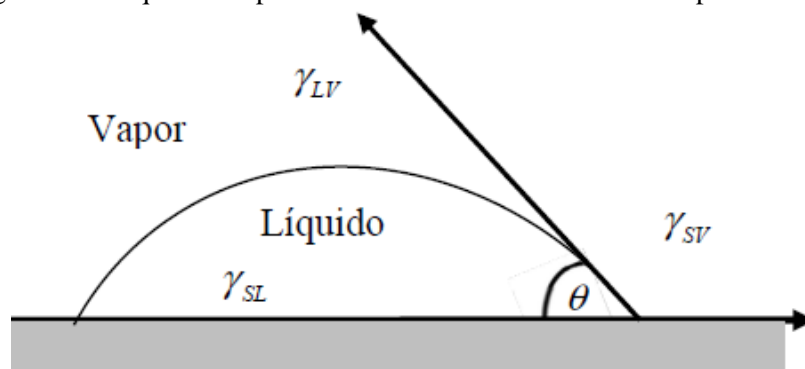
2.2.2 Molhabilidade

Molhabilidade é usualmente definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida. Uma técnica muito empregada para medir a molhabilidade é por meio do ângulo de contato (θ) de uma gota de líquido sobre a superfície sólida, o que é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente traçada na gota do líquido (SHARIFI et al., 2016). O ângulo de contato da água, ou de outro fluido, com uma superfície é determinado pelo balanço da energia na interface entre a superfície, água e o ar. Materiais hidrofóbicos também são conhecidos como "materiais de baixa energia superficial", por possuírem uma baixa energia na interface da sua superfície com o ar (SHARIFI et al., 2016). No equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e fluidas, a relação entre a energia por unidade de área é dada pela relação de Young-Dupre, equação (9) (FURTADO, 2015).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (9)$$

Em que: γ_{SV} é a tensão superficial sólido-vapor; γ_{SL} é a tensão superficial sólido-líquido; γ_{LV} é a tensão superficial líquido-vapor e $\cos(\theta)$ é o cosseno do ângulo formado com a tangente da gota.

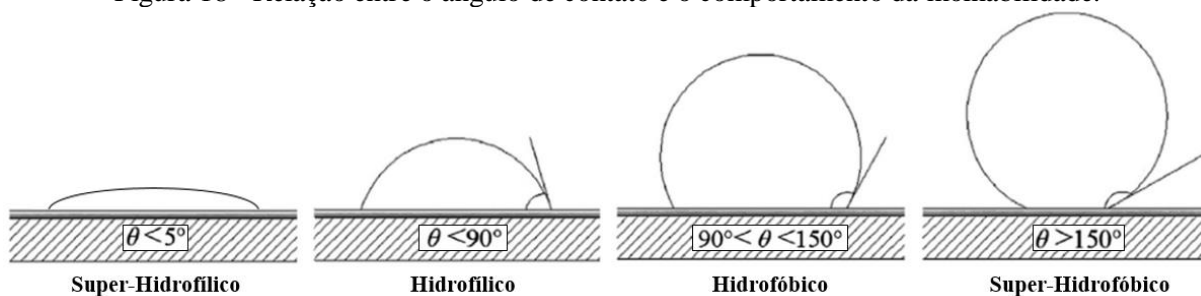
Figura 17 - Esquema do processo de molhabilidade de uma superfície sólida



Fonte: Furtado (2015)

Esta superfície pode ser classificada como hidrofílica ou hidrofóbica, sendo que superfícies hidrofílicas tendem à ser molhadas por um fluido e superfícies hidrofóbicas possuem à tendência de repelir o fluido. A partir do valor de θ , pode-se obter quatro configurações de molhabilidade da superfície, conforme mostra a Figura 18 (SHARIFI et al., 2016).

Figura 18 - Relação entre o ângulo de contato e o comportamento da molhabilidade.

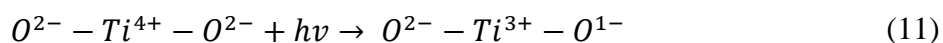


Fonte: Adaptado de Amer e Wang (2017)

Na configuração hidrofílico, a gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo θ menor de 90° , sendo que esta configuração é denominada de superfície molhável. Na configuração hidrofóbico a gota se espalha até atingir um ângulo θ maior que 90° , esta configuração denomina-se superfície não molhável. Quando uma superfície é altamente hidrofóbica, ela é tipicamente referida como uma superfície super-hidrofóbica. Estas superfícies são caracterizadas pela sua elevada repelência à água e não molhabilidade, e na literatura, isso é comumente manifestado por um ângulo de contato com água maior que 150° . Por fim, em superfícies super-hidrofílicas, a gota se espalha completamente, recobrendo toda a superfície, formando um filme fino do líquido molhante. Neste caso presume-se que ângulo de contato com água seja menor que 5° (FURTADO, 2015).

No caso do TiO_2 , um aspecto interessante é a sua molhabilidade reversível. O mecanismo proposto por trás desse fenômeno acontece quando superfícies de TiO_2 são excitadas por luz UV, promovendo geração de elétrons-buracos, como pode ser observado na equação (1) (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Esses elétrons tendem a reduzir os cátions de Ti e os buracos oxidam os ânions de O_2^- , como apresentado nas equações (10), (11) e (12).

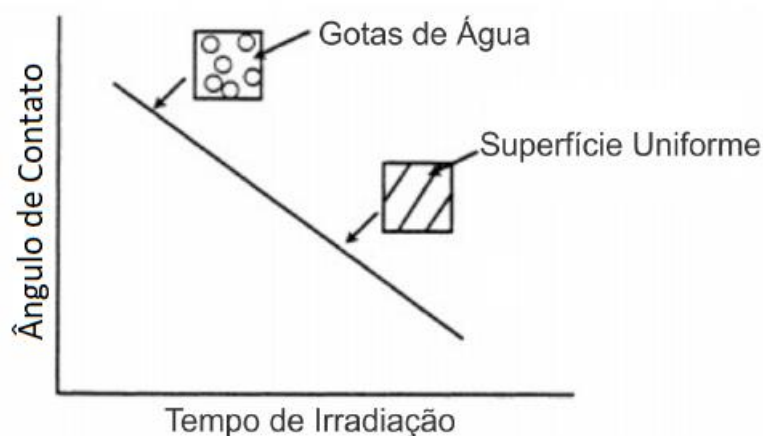




Neste processo, átomos de oxigênio são ejetados, formando vacâncias. Moléculas de água podem ocupar essas vacâncias, produzindo grupos de OH^{*} adsorvidos, que tendem a tornar a superfície hidrofílica (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Este fenômeno é representado esquematicamente na Figura 19 que relaciona o tempo de irradiação com o ângulo de contato. Quando a superfície de dióxido de titânio é armazenada em um local escuro, a alta molhabilidade das superfícies de TiO₂ desaparece gradualmente (BARNERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015).

Figura 19 – Mecanismo de hidrofelicidade fotoinduzida



Fonte: Fujishima et al. (2000).

O efeito sinérgico entre o caráter hidrofílico e a fotocatalise provém e mantém a função autolimpante. A matéria orgânica é composta por hidrocarbonetos que, em contato com a superfície, reage com o oxigênio nascente, superóxido e o radical hidroxila. Assim, a maioria dos compostos orgânicos em contato com a superfície são decompostos até formar como resíduo apenas água e gás carbônico (SEGHETTI, 2016).

2.3 FILMES FINOS

Filmes finos são materiais sólidos formados por uma fina camada de átomos, com espessuras da ordem de nanômetros, depositados sobre uma base também sólida, chamada substrato. O que determina, porém, se um revestimento é um filme fino é a razão entre espessura do filme e a espessura do substrato (FEIL, 2006). A formação dos filmes ocorre através de

condensação de espécies atômicas, iônicas ou moleculares nas proximidades do substrato (DEL CACHO, 2010). O revestimento de superfícies utilizando filmes finos tem grande importância tecnológica por otimizar propriedades de materiais, bem como aumento de dureza, melhor proteção frente ataques corrosivos e biológicos, resistência a desgaste mecânico e abrasivo (FEIL, 2006).

2.3.1 Deposição de Filmes Finos

Os processos de deposição podem ser classificados em duas grandes áreas, métodos químicos denominados como deposição química na fase de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), nos quais o filme se forma através de reações químicas na superfície do substrato, e métodos físicos denominados como deposição por processos físicos na fase de vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*), no qual os átomos são transportados de uma fonte até o substrato, onde são depositados. As variações dos métodos de deposição de vapor foram desenvolvidas para equilibrar as vantagens e desvantagens de várias estratégias baseadas nos requisitos de pureza do filme, qualidade estrutural, taxa de crescimento, restrições de temperatura entre outros fatores (BONA, 2017; FREUND; SURESH, 2004).

A deposição física a vapor (PVD) é o método em que processos físicos, como evaporação, sublimação ou impacto iônico em um alvo, facilitam a transferência de átomos de uma fonte sólida ou fundida para um substrato. Neste processo, a energia térmica é fornecida a uma fonte da qual os átomos são evaporados para deposição em um substrato. A configuração da fonte de vapor é voltada para concentrar o calor o mais próximo possível do material de origem, e assim evitar a perda de calor para os arredores. As técnicas de sputtering e evaporação são as mais empregadas por esse método para deposição de filmes finos (FREUND; SURESH, 2004).

2.3.1.1 Sputtering Reativo

A técnica de sputtering consiste em bombardear o material alvo com um feixe de íons produzidos em um plasma de gás inerte (geralmente argônio) a baixa pressão (de 3 a 100 mTorr), podendo este conter gases reativos misturados (O_2 , N_2 , CH_4 , etc.), conforme a aplicação, sendo então denominado de sputtering reativo (SILVA, 2007).

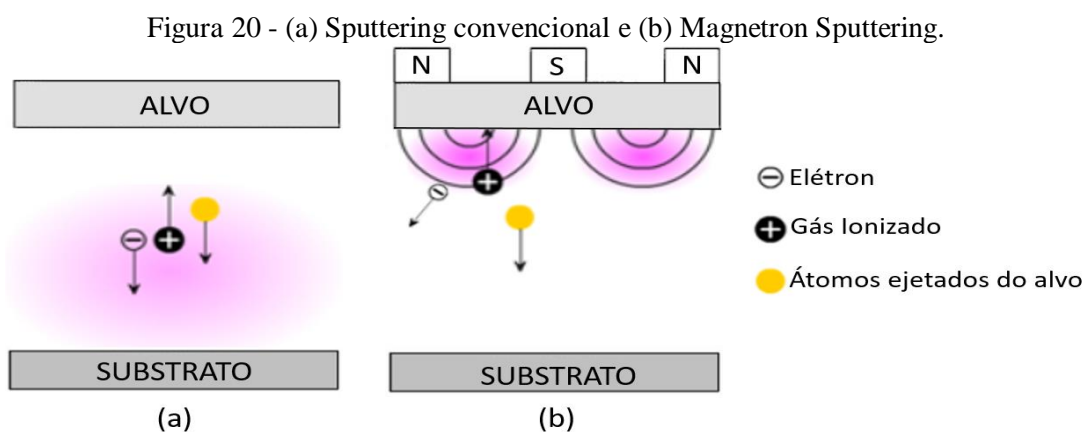
Para a formação de filmes de dióxido de titânio é necessário incorporar na atmosfera de trabalho o oxigênio. O oxigênio é um gás altamente reativo, e na presença deste no plasma

ocorre a formação do óxido de titânio no alvo. O titânio na forma metálica possui na sua superfície sítios altamente reativos que favorecem a adsorção de moléculas e átomos de oxigênio. Por este motivo ocorre sputtering não apenas de átomos metálicos do alvo, mas das moléculas formadas pela adsorção do oxigênio (FEIL, 2006).

Para se depositar filmes por sputtering, dois eletrodos são instalados em uma câmara de vácuo com atmosfera rarefeita por um gás inerte. A utilização de um gás nobre ou inerte no processo se faz necessária para que não ocorram reações químicas entre as partículas incidentes no material que compõe o alvo. O material que se quer depositar (alvo), fica submetido a um potencial negativo DC e é denominado de cátodo enquanto o substrato é o ânodo do circuito. (SOETHE, 2004). Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, promove-se a ionização do gás formando o plasma, sendo que os íons com carga positiva são acelerados contra o alvo, que é polarizado negativamente, permitindo que átomos sejam ejetados do alvo e se depositem sobre o substrato (SILVA, 2007). O processo de Sputtering é limitado por baixas taxas de deposição, altos efeitos de aquecimento de substrato e baixa eficiência de ionização no plasma, o que foi superado no processo de *Magnetron Sputtering* (SILVA, 2007).

2.3.1.2 Magnetron Sputtering

Este processo consiste em uma simples modificação do processo de sputtering convencional. A principal diferença deste processo para o convencional é o fato de existir próximo ao cátodo (alvo) um sistema composto por ímãs devidamente posicionados de modo a criar um campo magnético em frente ao alvo. Algumas das diferentes formas de realizar a deposição por pulverização catódica estão representadas na Figura 20 (SOETHE, 2004).



Fonte: O autor (2019)

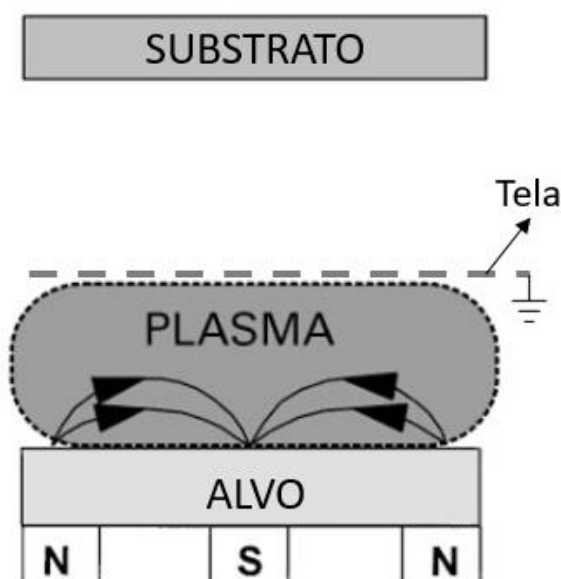
Com a utilização de ímãs no sistema e a criação de um campo magnético, ocorreu um aumento significativo na densidade do plasma, haja visto que as partículas presentes no processo incidem com maior energia sobre o alvo, aumentando a taxa de sputtering e, por consequência, a taxa de deposição do átomo ejetado do alvo para o substrato. O controle adequado dos parâmetros de deposição influencia diretamente nas propriedades dos filmes, proporcionando assim uma deposição de filmes homogêneos, reprodutíveis, e livres de contaminantes, com boa adesão e com controle de espessura (FEIL, 2006).

No presente trabalho é abordado o processo por deposição física a vapor PVD pela técnica *Triodo-Magnetron Sputtering* Reativo ou também conhecida como *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* Reativo.

2.3.1.3 Grid-Assisted Magnetron Sputtering

O *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* é uma variação do *Magnetron Sputtering*, onde há a adição de mais um eletrodo. Este eletrodo adicional possui formato de uma tela de aço inoxidável que é inserida em frente ao alvo, posicionada na “borda” do campo magnético e sem alterar a distribuição do mesmo, geralmente, encontra-se aterrada, conforme demonstrado na Figura 21 (SOETHE, 2004).

Figura 21 – Representação esquemática do método Triode-Magnetron Sputtering



Fonte: O autor (2019)

Este sistema proporciona modificações no confinamento do plasma, dentre elas se destacam a ampliação na faixa de operação das variáveis como corrente e tensão. Em

deposições reativas, ocorre a diminuição ou até eliminação da histerese. O objetivo da tela é recolher os elétrons frios (com pouca energia cinética) presentes na descarga. Desta forma o plasma torna-se mais constante e homogêneo entre a tela e o alvo, tornando o processo mais eficiente e estável. O *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* é um sistema versátil, capaz de acessar uma vasta combinação de parâmetros. Por exemplo, para valores fixos de corrente e pressão, é possível acessar diferentes valores de tensão através da variação da distância tela-alvo (FONTANA; MUZART, 1998; SOETHE, 2004).

No presente trabalho, a obtenção de filmes finos de TiO_x , será pela técnica de *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* Reativo, a partir de um alvo de titânio e uma mistura dos gases argônio (Ar) e oxigênio (O_2). Neste processo o gás reativo é introduzido dentro da câmara juntamente com o gás inerte para formar o composto TiO_x na superfície do substrato.

2.4 AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA

As exigências impostas pela indústria de exploração, transporte e processamento de energia offshore, determinam para estas aplicações o uso de aços ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga). Aços API da classe 5L são do tipo ARBL, também conhecidos como aços microligados por possuírem elementos de liga em pequenas proporções, geralmente nióbio, titânio, vanádio, ou ambos, possibilitando melhor controle microestrutural e, conseqüentemente, ganhos significativos nas propriedades mecânicas (MONTE, 2013).

As boas propriedades destes aços possibilitam que sejam utilizados com sucesso em aplicações que requerem custo relativamente baixo, boa resistência mecânica e boa tenacidade à fratura. Estes aços são empregados em tubos, vasos de pressão, estruturas navais, vagões, tanques, estruturas offshore, construção civil, componentes de exploração offshore e outros (MONTE, 2013).

Neste trabalho, os revestimentos serão produzidos sobre o aço carbono API 5L X65 PSL2, deste modo pretende-se avaliar o desempenho anti-incrustante do revestimento e sua proteção contra corrosão em meio agressivo

2.4.1 Aço Carbono Microligado API 5L X65 PSL2

A API (American Petroleum Institute) foi fundada em 1919 com a necessidade de normalizar as especificações de engenharia referentes à perfuração e equipamentos de produção. Os aços utilizados na indústria do petróleo são geralmente classificados segundo a

norma API em função de sua aplicação e resistência mecânica. A especificação API 5L (“Specification for Line Pipe Steel”) para tubulações é classificada de acordo com a sua composição e o seu limite de escoamento. A classificação é feita através das letras A, B e X e de dois algarismos seguintes às letras que representam o limite mínimo de escoamento, em ksi (lb/in²). A Norma incorpora, ainda, dois níveis distintos de especificações de produtos, indicados como PSL1 e PSL2. Tubos enquadrados na especificação PSL2 apresentam controle mais estreito da composição química do material e valores definidos de tenacidade e resistência à tração, conforme a Tabela 3 (ZILIO, 2013).

Tabela 3 - Classificação dos aços API em função do limite de escoamento

Grau do Aço API 5L	Limite de Escoamento		Resistência a Tração	
	kPSI		kPSI	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
X42	42	72	60	110
X46	46	76	63	110
X52	52	77	66	110
X56	56	79	71	110
X60	60	82	75	110
X65	65	87	77	110
X70	70	90	82	110
X80	80	100	90	120

Fonte: BREITENBACH (2012).

O aço API 5L X65 apresenta teor de carbono menor que 0,22% (em peso), teor de Manganês acima de 1,20% e adições de Nióbio, Vanádio e Titânio, que somadas não ultrapassam a 0,15%. A especificação da composição química do aço API 5L X65 utilizado neste trabalho é apresentada na Tabela 4. (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2004).

Tabela 4 – Especificação de composição química para o aço X65

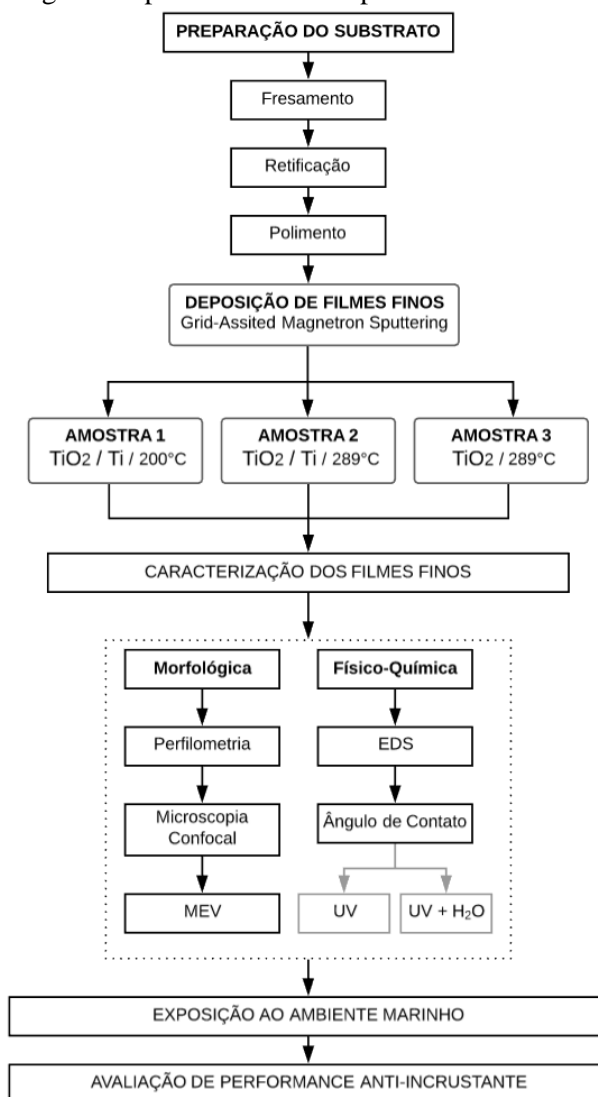
SUBSTRATO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% EM PESO)					
	C	Mn	P	S	Ti	Outros (Nb, V)
API 5L X65	≤0,22	≤1,45	≤0,025	≤0,015	≤0,06	≤0,15

Fonte: API 5L (2004)

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentadas todas as informações do procedimento experimental utilizado nesse trabalho. Serão detalhados explicitamente tanto o sistema de deposição dos filmes de TiO_x quanto os sistemas utilizados para caracterização dos materiais obtidos, como procedimentos e equipamentos e para realização dos experimentos. A Figura 22 demonstra as principais etapas de desenvolvimento deste trabalho.

Figura 22 - Fluxograma representando as etapas de desenvolvimento do trabalho



Fonte: O autor (2019)

3.1 MATERIAIS

O presente trabalho utilizou dos tipos de substrato: silício e aço. O primeiro foi utilizado com o intuito de medir com maior precisão a espessura dos filmes depositados. O aço possui grau API 5L X65 e foi fornecido na forma de chapas com espessura de 7,15 mm e nível de especificação PSL2, produzida via laminação controlada, fornecida gentilmente pela USIMINAS. A Tabela 5 apresenta a composição química, fornecida pelo fabricante, dos principais elementos contidos no aço.

Tabela 5 - Composição química do aço API 5L X65 PSL2 (valores % em peso)

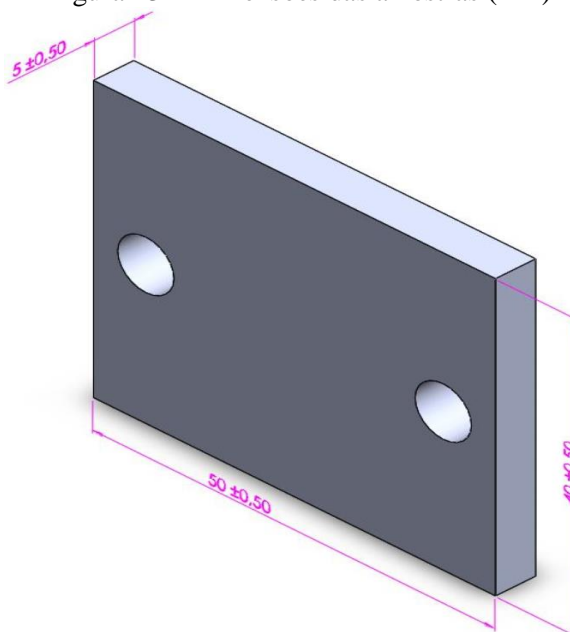
C	Mn	P	S	Si	Al	Nb	V	Ti	Cr	Cu	Mo	N	CE
0,078	1,455	0,012	0,001	0,244	0,028	0,039	0,022	0,015	0,014	0,016	0,003	0,003	0,3298

Fonte: USIMINAS (2018)

3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Antes do processo de deposição as amostras de aço foram submetidas a uma preparação de geometria e nivelamento, afim de obter as dimensões representadas pela Figura 23. Note as furações nas extremidades do substrato, com o intuito de posteriormente fixa-las no aparato de exposição ao ambiente marinho.

Figura 23 – Dimensões das amostras (mm)



Fonte: O autor (2019)

As amostras foram usinadas até que atingissem a geometria de 4 x 50 x 40 mm através de fresadora da marca Diplomat modelo 3001 CNFVF. 3000. VS 2 do Centro de Usinagem do SENAI Joinville e pelo processo de retífica plana, para corrigir o paralelismo entre faces, onde uma destas faces foi escolhida para ser revestida com o filme, a retífica plana de precisão utilizada é da marca MELLO modelo P25 do Centro de Usinagem UFSC Joinville.

Figura 24 – (a) Antes do processo de usinagem (b) Depois do processo de usinagem.



Fonte: O autor (2019)

O procedimento seguinte englobou o processo de polimento com pasta abrasiva diamantada marca ABRATEC modelo AB-1/4 micra ultrafina. O procedimento adotado é o mesmo empregado em polimento de moldes de injeção plástica, visando um processo de preparação de substrato mais industrial.

Figura 25 – Substrato polido



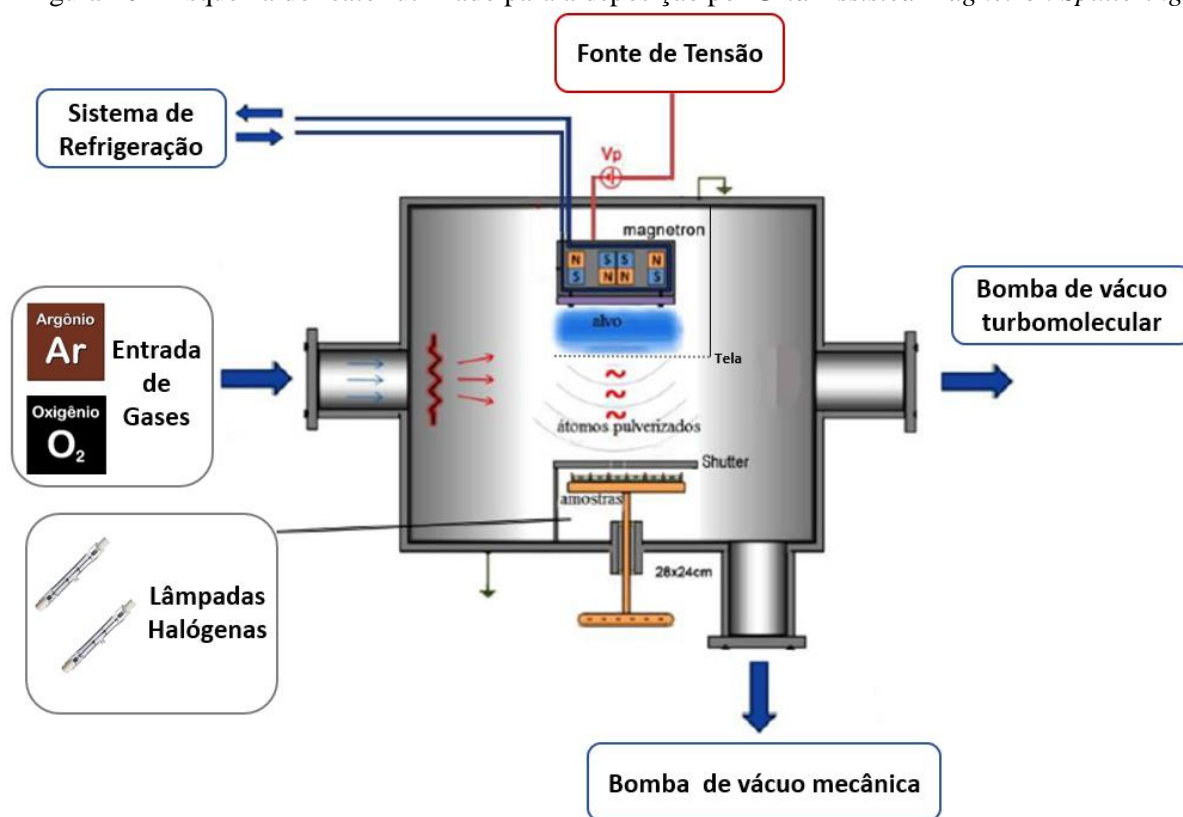
Fonte: O autor (2019)

Após o processo de polimento, as amostras de aço foram submetidas a uma lavagem com álcool sob ultrassom, por um período de 10 min.

3.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO_x

Os filmes finos de TiO_x foram depositados no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville. O sistema de deposição adotado foi o *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Esquema do reator utilizado para a deposição por *Grid-Assisted Magnetron Sputtering*



Fonte: Adaptado de Karnopp (2017)

O mesmo consiste em um cilindro de aço inoxidável cujas dimensões correspondem a um diâmetro de 280 mm e altura de 240 mm, com 4 janelas para observação e acoplamento de equipamentos de diagnóstico, porém, uma destas janelas foi utilizada para entrada de gases como argônio (Ar) e oxigênio (O₂).

No interior da câmara são dispostos: porta amostra, localizado na parte inferior e o sistema magnetron, situado na região superior. Entre o magnetron e o substrato encontra-se a tela confeccionada com aço inoxidável AISI 304, com dimensões que assemelham-se àquelas do magnetron. Sobre o substrato, situa-se o anteparo móvel (máscara) denominado “Shutter”,

cuja função foi evitar a deposição dos filmes sobre as amostras durante a limpeza (“pré-sputtering”) do alvo.

Dentro da câmara foi instalado o alvo de titânio (Ti) com 99,9% de pureza, diâmetro de 100 mm e espessura de 5mm. O terceiro eletrodo (tela) necessário para a técnica *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* foi posicionado a uma distância de 20mm do alvo.

O sistema magnetron (contendo ímãs de SmCo5) utilizado na deposição foi do tipo diodo (um anodo e um catodo), planar com geometria cilíndrica e do Tipo-2. Os ímãs contidos no sistema promoveram uma configuração de linhas de campo magnético de tal modo que, o plasma pode ser confinado próximo ao catodo criando uma trilha de erosão na superfície do alvo. O sistema foi refrigerado através de uma unidade de refrigeração que utiliza água em um ciclo fechado, permitindo que o alvo e os ímãs fossem mantidos com temperatura próxima a do ambiente, durante a deposição dos filmes.

O sistema de vácuo da câmara de descarga consiste em uma bomba mecânica da marca Edwards E2M5 com capacidade de 6,7 m³/h; conectada em paralelo a uma bomba molecular PFEIFFER HiPace 80 com capacidade de 33 litros/segundo. A bomba mecânica foi utilizada para produzir vácuo até aproximadamente 30 mTorr. Em seguida, com auxílio da bomba molecular pode-se baixar a pressão para até 8x10⁻⁵ Torr. A pressão da câmara é medida por meio de dois dispositivos, um do tipo Pirani, que é ativado até a pressão da câmara atingir valores de 10⁻³ Torr, e outro do tipo Penning para pressões na faixa de 10 a 3 Torr até 10 a 7 Torr. Durante a deposição, usa-se um manômetro capacitivo tipo Baratron (MKS), cujo fundo de escala é de 0 a 1,0 Torr.

O fluxo dos gases foi aferido por controladores de fluxo de massa de 20 sccm (unidade padrão de fluxo, centímetro cúbico por minuto). Neste trabalho foram utilizados os gases de alta pureza (99,99%) argônio (Ar) e oxigênio (O₂) para a deposição dos filmes.

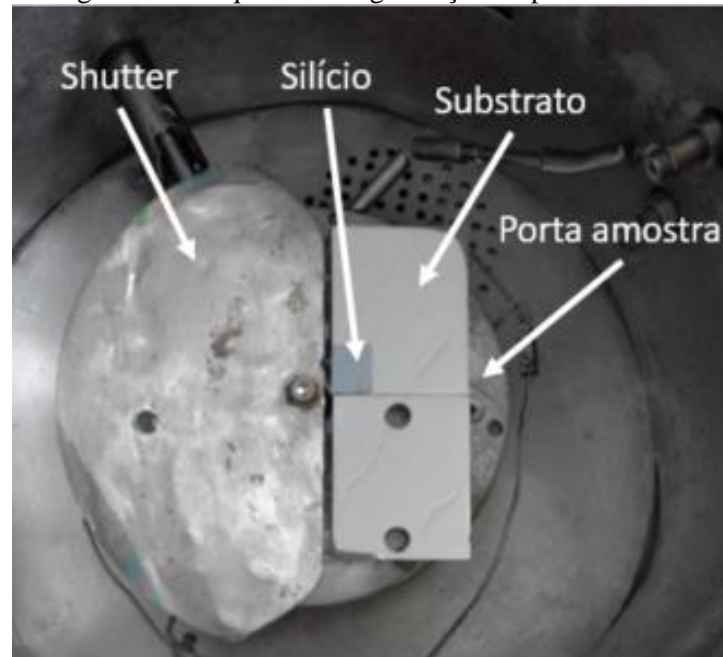
O aquecimento dos substratos durante a deposição foi possível através de duas lâmpadas do tipo halógenas, alojadas e posicionadas simetricamente no interior do porta amostra. Estas lâmpadas foram alimentadas com uma fonte de 24,0 VAC, possibilitando o controle sobre a temperatura final das amostras, utilizando um dispositivo microcontrolador interligado a um termopar tipo cromel–alumel. A temperatura de deposição variou para os tratamentos entre 200 a 300°C.

A fonte utilizada para gerar o plasma durante a deposição dos filmes foi uma fonte comercial modelo DC Pinnacle Plus®. Esta fonte possibilita ajustar a frequência de pulso entre 5 a 350 kHz, além de optar pela utilização de corrente contínua durante o processo.

O processo de limpeza dos substratos foi dividido em duas etapas, sendo a primeira a limpeza com álcool etílico absoluto e depois limpeza por ultrassom feito em um banho de álcool isopropílico, objetivando extinguir resquícios de possíveis impurezas que prejudiquem a qualidade das deposições.

Os substratos foram organizados no porta amostra de modo que, para cada deposição fossem utilizadas duas amostras de aço e uma amostra de silício. Uma amostra de silício teve uma pequena área de sua superfície protegida para obter uma região sem filme. Desta forma, foi possível criar um degrau e assim, permitir uma medição da espessura do filme através de um perfilômetro. Antes de fechar totalmente a câmara, o “Shutter” foi posicionado sobre as amostras para posterior limpeza do alvo.

Figura 27 – Esquema de organização no porta amostra



Fonte: O autor (2019)

O sistema utilizado para deposição dos filmes finos no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS) - UDESC está apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Conjunto de equipamentos para a deposição por *Grid-Assisted Magnetron Sputtering*: (1) Câmara de deposição; (2) Bomba de vácuo turbomolecular; (3) Bomba de vácuo mecânica; (4) Controlador de fluxo de gases.



Fonte: O autor (2019)

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de dióxido de titânio, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de deposição

Parâmetros de Deposição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
	TiO ₂ / Ti / Aço	TiO ₂ / Ti / Aço	TiO ₂ / Aço
Potência [W]	580 ±50	580 ±50	580 ±50
Corrente [A]	1,00	1,00	1,00
Tensão [V]	410 ±30	410 ±30	410 ±30
Temperatura [°C]	200	289	289
Distância T-A [mm]	20	20	20
Pressão total [Pa] – TiO _x	0,45 ±0,05	0,45 ±0,05	0,45 ±0,05
Pressão parcial Ar [Pa] – TiO _x	0,17	0,17	0,17
Fluxo de Ar [sccm] – TiO _x	1,5 ±0,3	1,5 ±0,3	1,5 ±0,3
Pressão parcial O ₂ [Pa] – TiO _x	0,28	0,28	0,28
Fluxo de O ₂ [sccm] – TiO _x	1,7 ±0,3	1,7 ±0,3	1,7 ±0,3
Tempo de deposição – TiO _x [min]	30	30	30
p[O ₂]/pt [%]	63	63	63

Fonte: O autor (2019)

Como pode ser observado na Tabela 6, os parâmetros variados no estudo foram a temperatura de deposição e as camadas. O processo antecedente do *Grid-Assisted Magnetron Sputtering* é uma deposição de titânio metálico, com a finalidade de aumentar o ancoramento dos filmes de óxido de titânio, note que Amostra 3 não apresenta essa camada precedente, portanto neste trabalho será avaliado a adesão dos filmes em relação as Amostra 1 e Amostra 2 e performance anti-incrustante das três condições.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO_x

Com a finalidade de correlacionar a resposta das amostras em ambiente marinho com as suas propriedades anti-incrustantes realizou-se caracterizações, que serão descritas na sequência.

3.4.1 Caracterização Morfológica

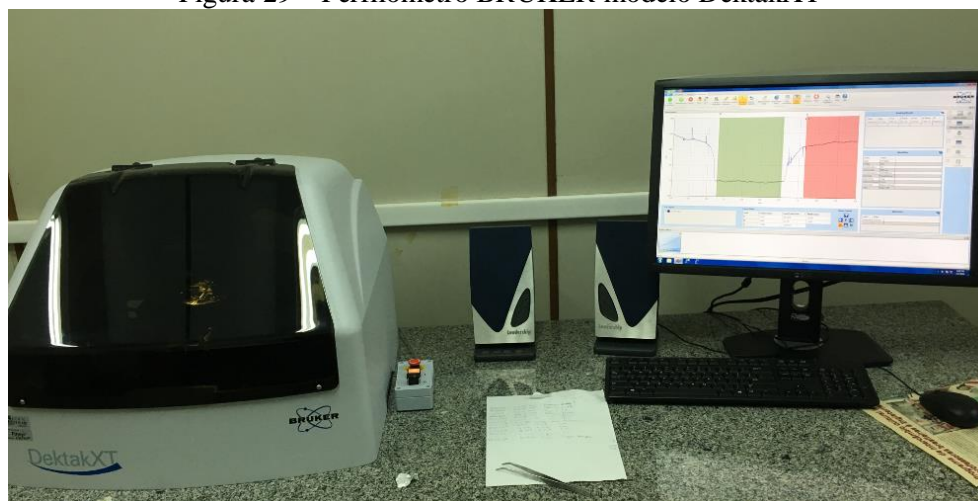
A caracterização morfológica permite avaliar as características superficiais dos revestimentos. As técnicas de análise consistem na varredura da superfície afim de obter sua característica topográfica. Neste trabalho, as morfologias das superfícies serão avaliadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Ótica Confocal e Perfilometria.

3.4.1.1 Perfilometria

A espessura dos filmes finos será obtida por meio da técnica de perfilometria. Nesta técnica, uma ponteira de diamante é deslocada sobre a superfície da amostra, até que a mesma identifique a presença de uma elevação/declive nesta superfície e promova uma deflexão da mesma, emitindo um comando para o software que registra o movimento da ponteira. A região protegida na superfície do silício, conforme comentado no tópico de deposição de filmes de TiO_x , pode criar um degrau entre as superfícies do filme e substrato, permitindo avaliar a espessura do mesmo. A utilização da lâmina de silício puro para a medição da espessura do filme é devida a sua excelente planicidade, o que o torna um material com baixíssima rugosidade e assim a avaliação da espessura do filme não é comprometida por fatores como rugosidade superficial.

O equipamento utilizado é um perfilômetro da marca BRUKER, modelo DektakXT, Figura 29, instalado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS) da UDESC - Campus Joinville-SC

Figura 29 – Perfilômetro BRUKER modelo DektakXT



Fonte: O autor (2019)

No total, foram realizadas quatro medições por amostra. O valor para a espessura do filme foi considerada a média destas medições.

3.4.1.2 Microscopia Ótica Confocal

A caracterização topográfica e rugosidade superficial do filme foi obtida a partir da microscopia ótica confocal, utilizando um equipamento Leica modelo DCM 3D, instalado no Laboratório de Filmes finos do Grupo de Óptica do CCT /UDESC - Campus Joinville-SC. Equipamento demonstrado na Figura 30.

Figura 30 - Microscópio Ótico Confocal Leica modelo DCM 3D



Fonte: O autor (2019)

Esta técnica permite obter imagens da topografia em 3D por meio de lentes de aumento de 5X, 10X, 20X, 40X e a partir dos mapas topográficos é possível determinar parâmetros de rugosidade das amostras como a rugosidade média da superfície (S_a), que seria o valor médio das alturas ao longo da área observada e a rugosidade média quadrática da superfície (S_{rms}), obtida através das médias dos valores ao quadrado e tirando a raiz.

Para essa análise o microscópio ótico confocal operou com uma lente objetiva de 10X. Para cada valor de rugosidade foram feitas cinco medidas em diferentes regiões do filme e utilizada a média aritmética desses valores para obter a rugosidade.

3.4.1.3 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção de imagens com maiores ampliações, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. A superfície dos filmes e a seção transversal foram observadas com o auxílio do Microscópio Eletrônico Hitachi – Modelo TM 3000, no qual pode-se avaliar o recobrimento do substrato.

3.4.2 **Caracterização Físico-Química**

A caracterização química será executada através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), com o intuito de fornecer a composição química dos filmes de TiO_x .

3.4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

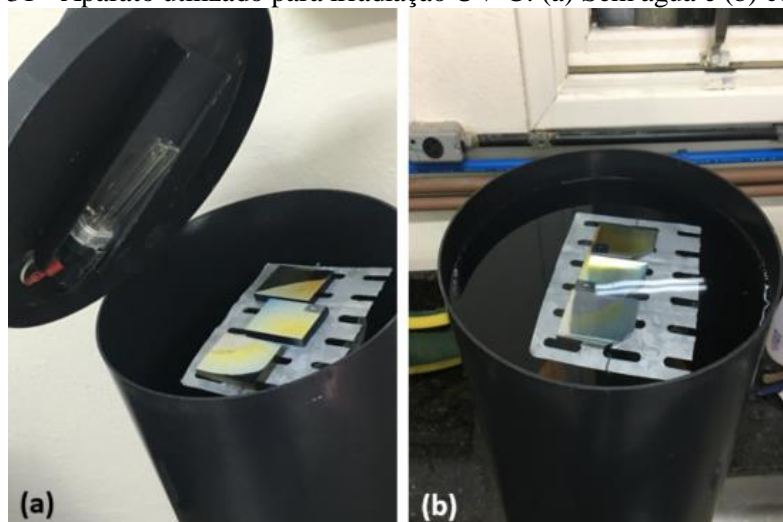
As composições químicas dos filmes finos produzidos serão obtidas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Esta técnica fornece espectros de energia vindos do material analisado, onde as áreas dos picos são proporcionais ao elemento associado àquela energia, permitindo identificar qual elemento e a quantidade relativa em átomos ou massa. Através deste método pode-se estimar a concentração de Titânio e Oxigênio no revestimento. O equipamento Microsonda EDS utilizado é da marca Bruker, modelo Quantax 70, disponibilizado pela MetaLab - Joinville.

3.4.2.2 Ângulo de Contato

A molhabilidade das superfícies foram obtidas através das medidas de ângulo de contato, sem irradiação Ultravioleta (UV), com a irradiação UV e com as amostras submersas em uma lâmina de 5 cm de água sob irradiação UV. Para efetuar a irradiação foi utilizado uma câmara escura desenvolvida anteriormente na dissertação de mestrado de Ramos, (2016). A câmara consiste em uma estrutura cilíndrica vedada, de cor preta, com uma lâmpada UV-C acoplada na tampa da câmara da marca Philips modelo TUV PL-S 5W. Em seu estudo, Ramos (2016), utilizou este mesmo aparato e lâmpada para seu experimento, foi feita medição de espectro de emissão ótica da lâmpada para determinar a energia dos fótons que é correspondente ao comprimento de onda mais intenso. Verificou-se que a lâmpada UV-C apresenta o primeiro

pico em 253,8 nm de comprimento de onda, equivalente a 4,886 eV de energia, dentro da faixa de energia associada à radiação UV-C. O efeito da incidência de UV no ângulo de contato com água deionizada foi estudado expondo as amostras à radiação UV por 24 horas.

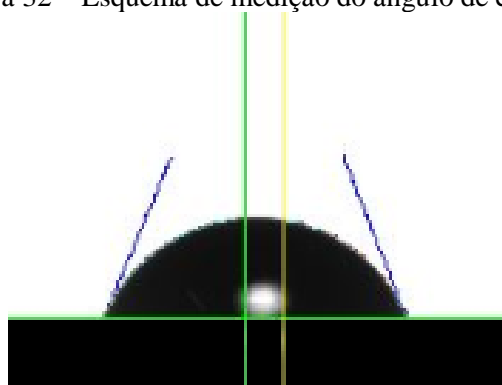
Figura 31 - Aparato utilizado para irradiação UV-C: (a) Sem água e (b) com água



Fonte: O autor (2019)

Para obter tal informação foi utilizado o equipamento Ramé-Hart Modelo 590 Automated Goniometer/Tensiometer e a norma ASTM D7334-2013, que por meio de uma imagem gerada por uma câmera mede o ângulo de contato entre uma gota e a superfície do filme, conforme demonstrado pela Figura 32.

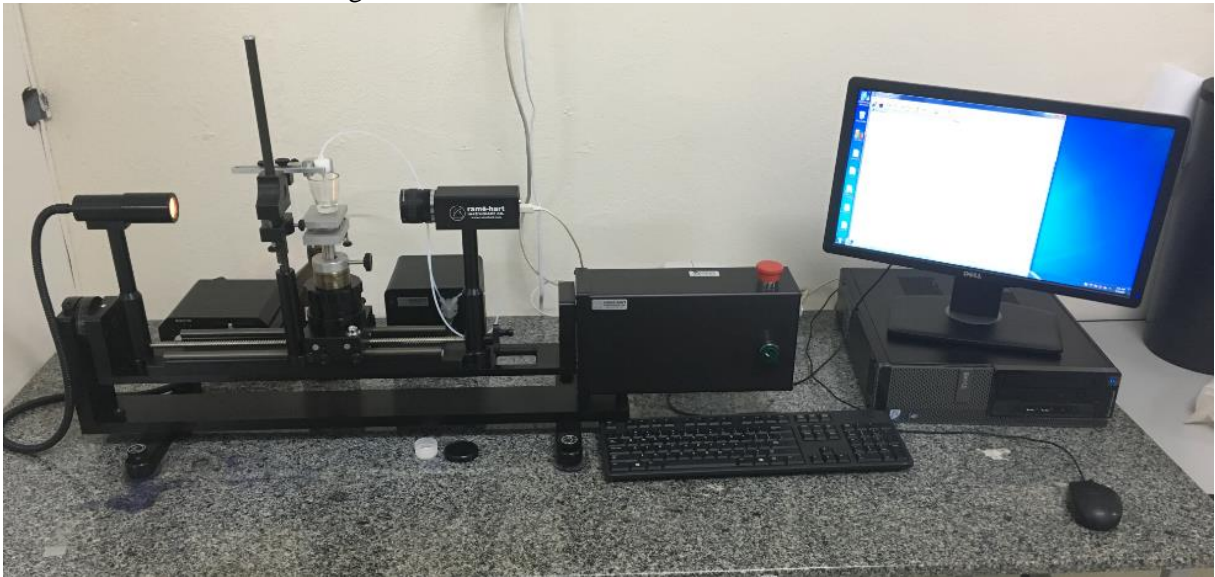
Figura 32 – Esquema de medição do ângulo de contato



Fonte: O autor (2019)

As medições foram realizadas no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS) da UDESC - Campus Joinville-SC. A Figura 33 apresenta o equipamento utilizado para as medições.

Figura 33 – Goniômetro Ramé-Hart modelo 590



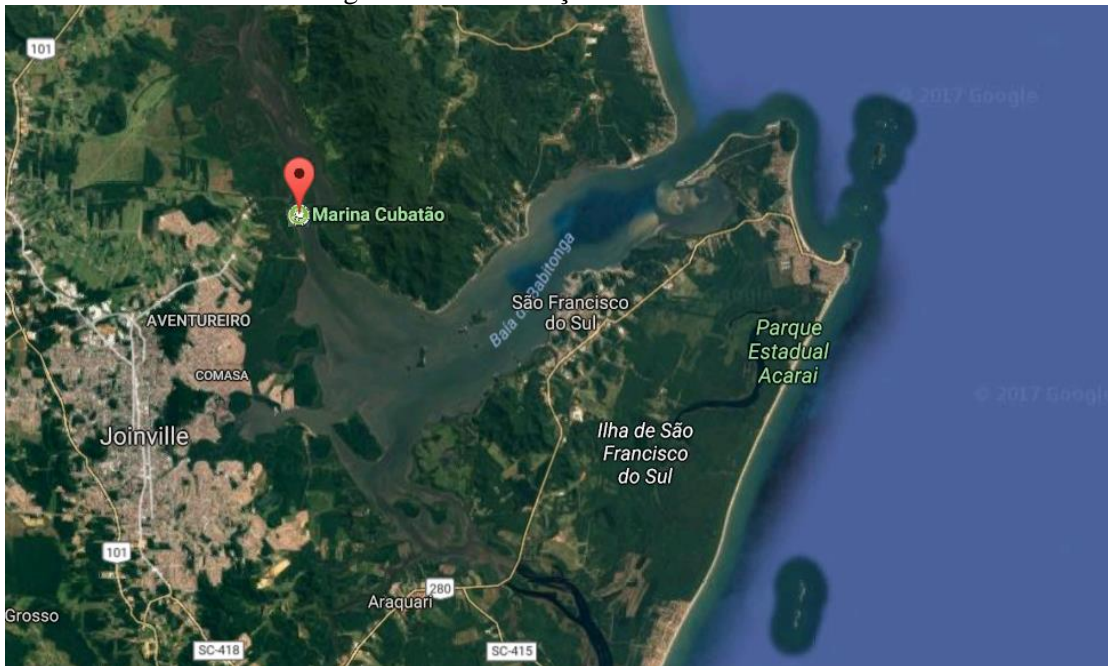
Fonte: O autor (2019)

As medições foram feitas utilizando água deionizada, com volume de gota $1\mu\text{L}$, medidas em, pelo menos, três pontos diferentes de cada amostra, 10 medições para cada ponto com intervalo de 1 segundo entre cada medida. Os resultados apresentados são a média e o erro padrão do conjunto de medidas realizadas nos três filmes produzidos.

3.4.3 Análise em Ambiente Marinho

Para a análise de bioincrustação marinha, as amostras foram alocadas em ambiente aquático salino. Diversos locais foram investigados para a alocação das amostras, entretanto, por questões de facilidade para o controle das amostras e realização de coleta de dados, optou-se por utilizar a infraestrutura da Marina Cubatão, que fica localizada no final da Estrada Timbé no bairro Jardim Paraíso – Joinville. A Figura 34 apresenta a localização da exposição das amostras.

Figura 34 - Localização Marina Cubatão



Fonte: Google Maps (2019)

O ambiente aquático desta marina possui água salobra (“Resolução CONAMA 357”, 2005), sendo ideal para uma investigação mais realista da eficiência dos filmes finos quanto a minimização de bioincrustação em ambientes marinhos e dos efeitos do ambiente natural nas amostras. Além disso, ao avaliar o ambiente da marina Cubatão, verificou-se a incidência de bioincrustação marinha no píer flutuante onde o aparato será alocado, de acordo com a Figura 35.

Figura 35 - Bioincrustação nos flutuadores da Marina Cubatão



Fonte: O autor (2019)

Para alocação das amostras no meio marinho, as regiões da amostra que não foram recobertas pelo filme depositado tiveram que ser isoladas da exposição marinha por meio de Primer Cromato Zinco Vermelho da marca SHERWIN-WILLIAMS. As amostras seguiram os procedimentos de preparação conforme as normas da ABNT NBR e PETROBRAS.

ABNT NBR 15158: Limpeza de Superfícies de Aço por Compostos Químicos;

ABNT NBR 15185: Inspeção Visual de Superfícies para Pintura Industrial;

ABNT NBR 15239: Tratamento de Superfícies de Aço com Ferramentas Manuais e Mecânicas;

PETROBRAS N-1374: Revestimentos Anticorrosivos para Unidades Marítimas;

PETROBRAS N-2037: Pintura de Equipamentos Submersos em Água do Mar.

Um aparato em formato de grade de aço SAE 1020 revestida com cromo foi desenvolvido para fixação das amostras. As mesmas foram fixadas com abraçadeira plástica HELLERMANN, posicionadas lado a lado. Este aparato foi fixado de forma a obter-se uma profundidade de aproximadamente 10 cm em uma plataforma móvel em relação ao nível da água, permitindo que as amostras seguissem as variações da maré. Na Figura 36 é apresentada uma imagem do aparato com as amostras fixadas antes do início do estudo em ambiente marinho.

Figura 36 – Aparato utilizado para avaliação em ambiente marinho

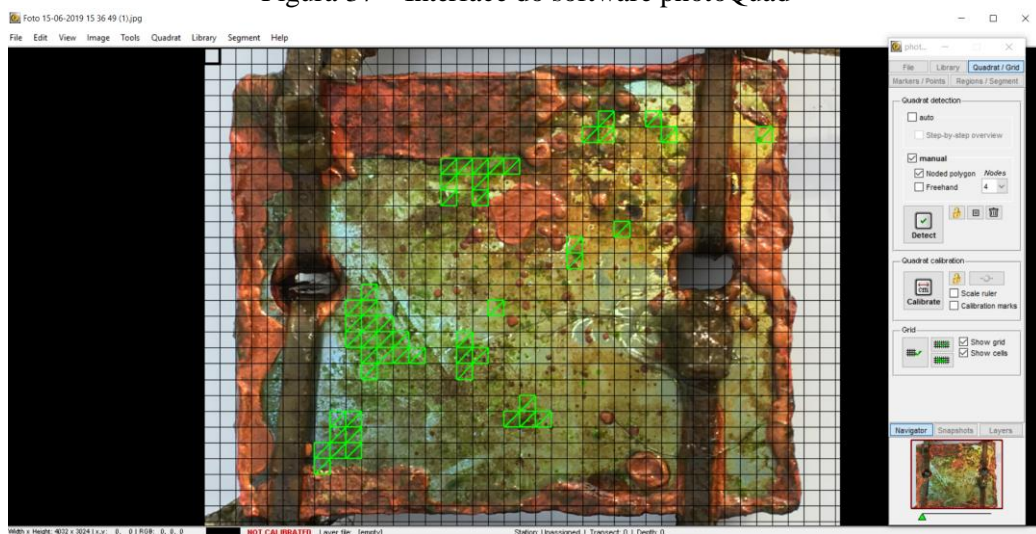


Fonte: O autor (2019)

3.4.3.1 Avaliação de performance anti-incrustante

A avaliação da performance anti-incrustante do filme foi acompanhado por 5 semanas e analisado via software de processamento de imagem photoQuad, utilizando o método de porcentagem de recobrimento superficial.

Figura 37 – Interface do software photoQuad



Fonte: O autor (2019)

O photoQuad é um software processamento avançado de imagens de amostras fotográficas, dedicado a aplicações ecológicas. Desenvolvido em MATLAB[®] e distribuído como um aplicativo independente executado nos sistemas operacionais MS Windows (XP/7) e suporta vários formatos de imagem comuns, como JPG, PNG, TIFF e BMP. O software integra uma série de métodos para a extração de área de espécies marinhas, como por exemplo por meio de cobertura percentual ou informações de presença ou ausência do elemento marinho (TRYGONIS, 2012). Através desse método será possível obter dados para avaliar a eficiência anti-incrustante dos revestimentos.

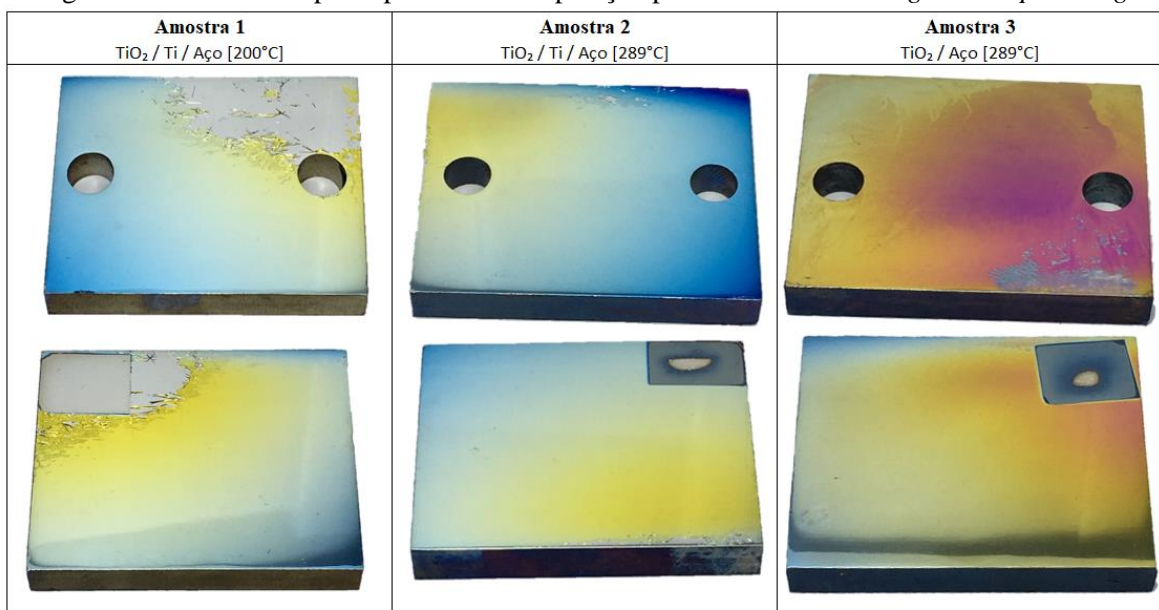
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões que cerceiam as informações obtidas com a caracterização dos filmes de TiO_x , como descrito na seção 3. Num primeiro momento serão apresentados os resultados da caracterização dos filmes finos evidenciando a morfologia, topografia, composição química e molhabilidade em função das condições de deposição utilizadas. Em um segundo momento, são apresentados os resultados das análises dos filmes após a imersão em meio marinho visando a eficiência anti-incrustante.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO_x

Nesta sessão serão apresentados os resultados da caracterização dos filmes finos de TiO_x obtidos. Primeiramente serão mostradas as análises relacionadas à perfilometria, rugosidade, microscopia eletrônica e análise química. Em seguida, será discutida a molhabilidade para então fazer a análise da performance anti-incrustante em ambiente marinho do filme depositado. A Figura 38 mostra a aparência das amostras ao final do processo de deposição.

Figura 38 – Amostras após o processo de deposição por *Grid-Assisted Magnetron Sputtering*



Fonte: O autor (2019)

A coloração diferenciada para cada condição está associada com a espessura do filme. O TiO_2 é transparente, isto significa que parte da luz reflete na interface entre o filme e o substrato. Acontece então uma interferência entre a luz refletida na superfície do filme e a refletida na interface com o substrato. Esta interferência depende da diferença de caminho óptico, que depende da espessura do filme. Logo, regiões com espessuras diferentes farão com que a interferência construtiva ocorra em diferentes comprimentos de onda, o que aparece como as diferentes cores.

O tamanho da amostra é um parâmetro que pode influenciar na homogeneidade da espessura do filme no substrato. Amostras consideradas grandes para um determinado reator, podem apresentar espessura de filme maiores na região central e menores ao longo das extremidades. Esse efeito pode aumentar a tensão interna do filme, que costuma ser maior nas bordas e assim gerar algum tipo de falha superficial. Deste modo, ao observar a Figura 38 é possível notar o deslocamento do filme nas extremidades, em maior evidência na Amostra 1, depositada em temperatura mais baixa (200°C) e na Amostra 3, revestida sem a subcamada de titânio puro, cuja a finalidade seria maior ancoramento do filme ao substrato.

4.1.1 Caracterização Morfológica

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de perfilometria, microscopia confocal e MEV, evidenciando as morfologias e topografias dos filmes finos de TiO_x nas três condições de deposição estudadas.

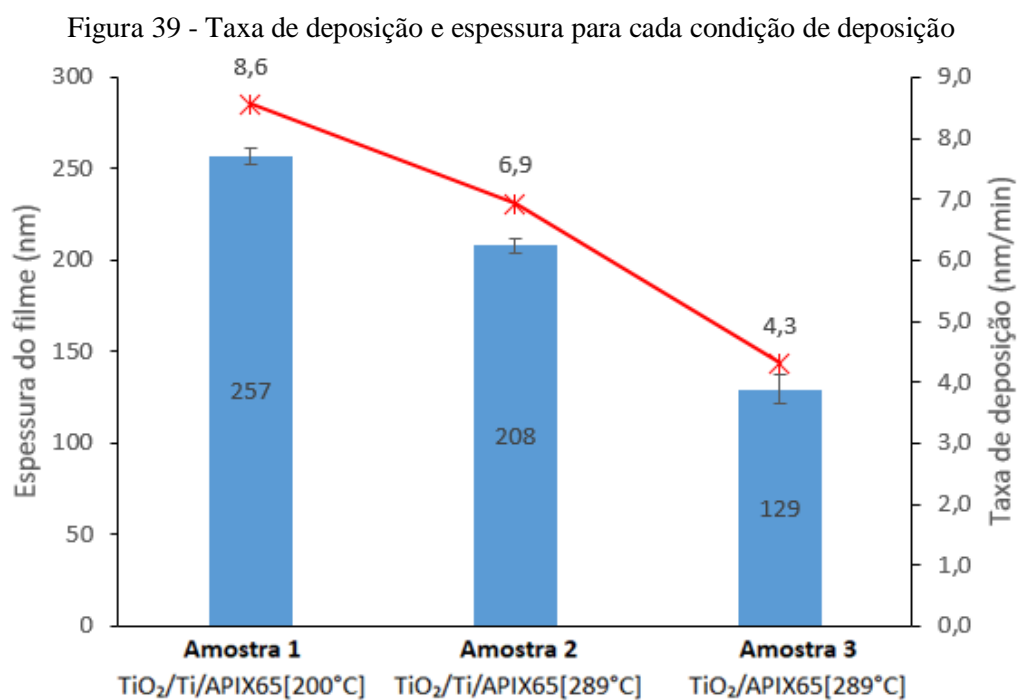
4.1.1.1 Perfilometria

Para cada condição de deposição, teve-se o cuidado de proteger uma determinada área da superfície da amostra, tanto do silício como do aço, para que houvesse um degrau nesta região, permitindo descobrir a altura do degrau e associá-lo ao valor da espessura do filme, efeito observado nas extremidades superiores das amostras na Figura 38.

Os valores de espessura apresentados na Figura 39, referem-se à média de pelo menos 5 medidas em diferentes pontos no degrau formado desde o filme até o substrato. Os resultados apresentados são a média dessas medidas. É importante ressaltar, ainda, que essas medidas foram distribuídas no centro e nas extremidades da amostra de silício, de modo a observar a homogeneidade do filme. As taxas de deposição foram obtidas pela razão entre a espessura do

revestimento e o tempo de deposição, neste trabalho o tempo de deposição foi 30 minutos para todas as três condições, assumindo uma deposição constante.

A espessura do revestimento é outro fator que pode influenciar as características morfológicas dos filmes. Conforme reportou Kaiser (2002), a real estrutura do filme e sua cristalinidade, são dependentes dos parâmetros de deposição e a sua espessura. A Figura 39 mostra os valores para a taxa de deposição e os valores para a espessura dos filmes.



Fonte: O autor (2019)

A grande variação na espessura para uma mesma condição é consequência da não-uniformidade dos filmes. A deposição por magnetron sputtering, para a distância alvo-substrato utilizada, apresenta variação de espessura ao longo do porta-amostra. Devido a necessidade de amostras de grande área para os testes de fotocatalise, as amostras apresentam variação de espessura ao longo de sua superfície, já evidenciada pela coloração na Figura 38.

De um modo geral, os valores de espessura referentes às amostras compreendidas ficaram abaixo do esperado, podem estar relacionados com a formação de uma camada de óxido de titânio muito intensa e isolante no alvo dificultando processo de sputtering. Entretanto o valor de espessura na Amostra 3, está relacionada com a ausência subcamada de titânio, o que comprovou-se com o resultado de espessura abaixo das condições de deposição 1 e 2. Além disso, podemos considerar que a camada de titânio puro depositada para as amostras 1 e 2, é da

ordem de 100nm, valor obtido através da diferença entre a média da espessura das amostras 1 e 2 com a espessura da amostra 3, depositada sem a camada.

Estas diferenças, em termos de espessura, podem influenciar diversas propriedades dos revestimentos e devem ser consideradas no entendimento do comportamento do material quanto a molhabilidade e eficiência antincrustante.

4.1.1.2 Rugosidade

As características topográficas dos revestimentos foram analisadas através do microscópio ótico confocal, obtendo imagens da topografia da superfície das amostras, além da determinação de parâmetros como a rugosidade média da superfície (S_a), rugosidade quadrática média da superfície (S_{rms}).

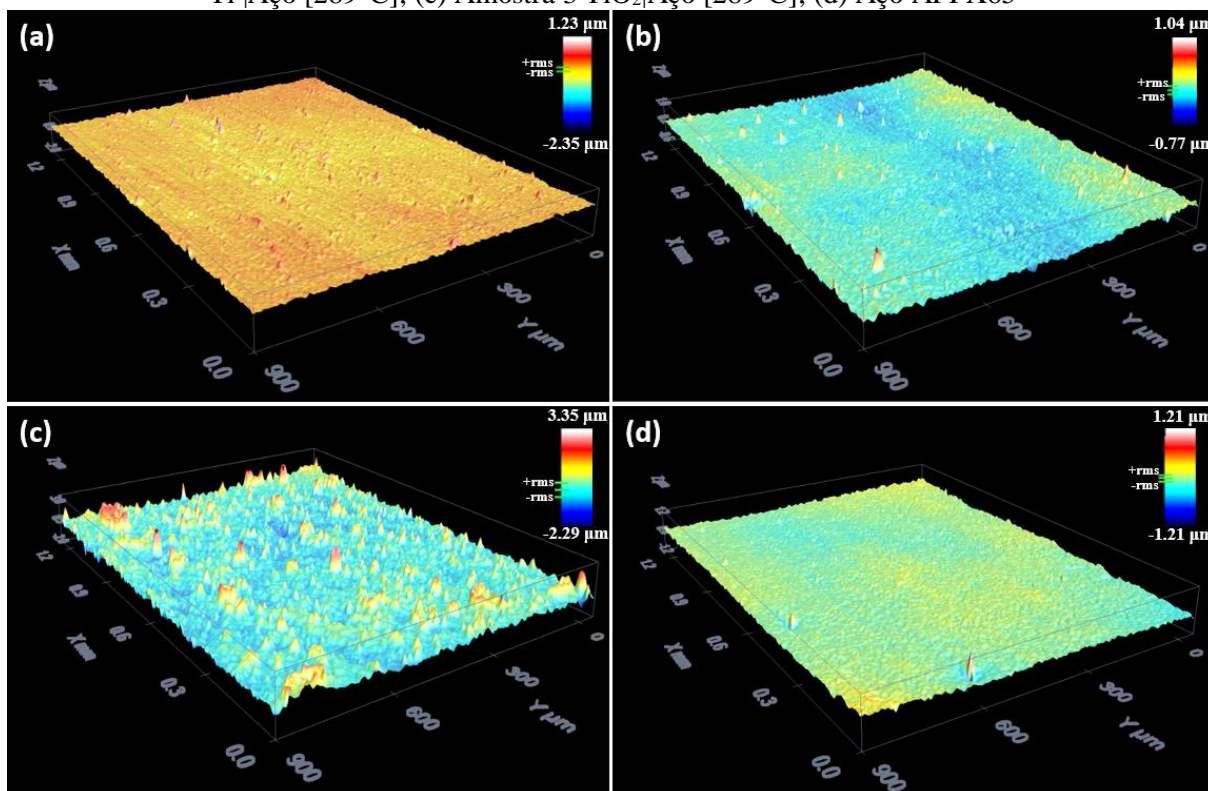
Tabela 7 – Rugosidade média (S_a) e Rugosidade Quadrática Média (S_{rms})

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Substrato
	TiO ₂ /Ti/APIX65[200°C]	TiO ₂ /Ti/APIX65[289°C]	TiO ₂ /APIX65[289°C]	APIX65
S_a (nm)	76,664	71,868	244,083	67,393
S_{rms} (nm)	108,697	91,589	344,170	86,754

Fonte: O autor (2019)

As imagens topográfica dos filmes obtidos podem ser analisadas na Figura 40. A variação de cores das imagens (do vermelho ao amarelo claro) é uma escala de alturas no eixo z (perpendicular aos filmes) que está relacionada diretamente a rugosidade desses filmes.

Figura 40 – Topografia dos filmes de TiO_x : (a) Amostra 1 $TiO_2|Ti|Aço$ [200°C]; (b) Amostra 2 $TiO_2|Ti|Aço$ [289°C]; (c) Amostra 3 $TiO_2|Aço$ [289°C]; (d) Aço API X65



Fonte: O autor (2019)

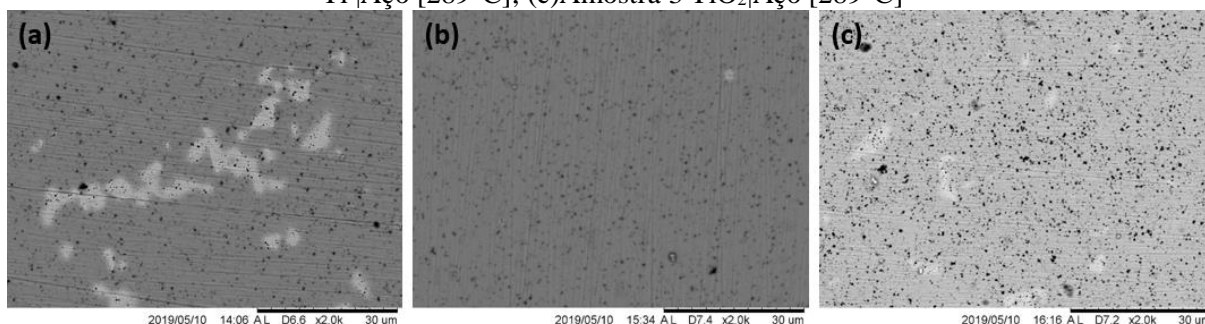
A rugosidade quadrática média (S_{rms}) é o parâmetro de rugosidade utilizado para distinguir diferentes tipos de superfícies, uma vez que no cálculo os valores das alturas são elevados ao quadrado, tornando sua estatística mais sensível para picos e vales do que a estatística usada no cálculo da rugosidade média (S_a). Portanto, com base nos valores obtidos, as amostras 1 e 2 apresentaram valores de rugosidade quadrática média (S_{rms}) semelhantes e portanto mais baixas, haja visto que possuem as mesmas camadas de deposição. Entretanto a Amostra 3 apresentou os maiores valores de rugosidade quadrática média (S_{rms}). Conforme a Figura 40 (c) observa-se uma certa frequência de picos, o que realmente comprova um valor superior de rugosidade, quando analisado as demais imagens. Essa rugosidade pode estar relacionada com o processo de deposição, possivelmente durante a limpeza (“pré-sputtering”) do alvo, onde o oxigênio teria reagido com o substrato aquecido formando óxidos na superfície do aço.

Ao observar os valores de S_a e S_{rms} encontrados para o substrato de aço API X65, percebe-se um pequeno aumento de 15%, com exceção da Amostra 3, ou seja, podemos considerar que a rugosidade encontrada no substrato de aço API X65 é repetida pelo filme.

4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No intuito de monitorar as mudanças morfológicas sofridas pelas amostras foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na superfície. A Figura 41, com magnificação de 2000 vezes, nos mostra que as superfícies dos substratos para as amostras 2 (Figura 41 (b)) e 3 (Figura 41 (c)) foram revestidas de forma homogênea. Em contra partida, na Figura 41 (a), cuja qual representa a superfície da Amostra 1, observa-se uma falha de recobrimento do substrato, o que já era esperado conforme a Figura 38.

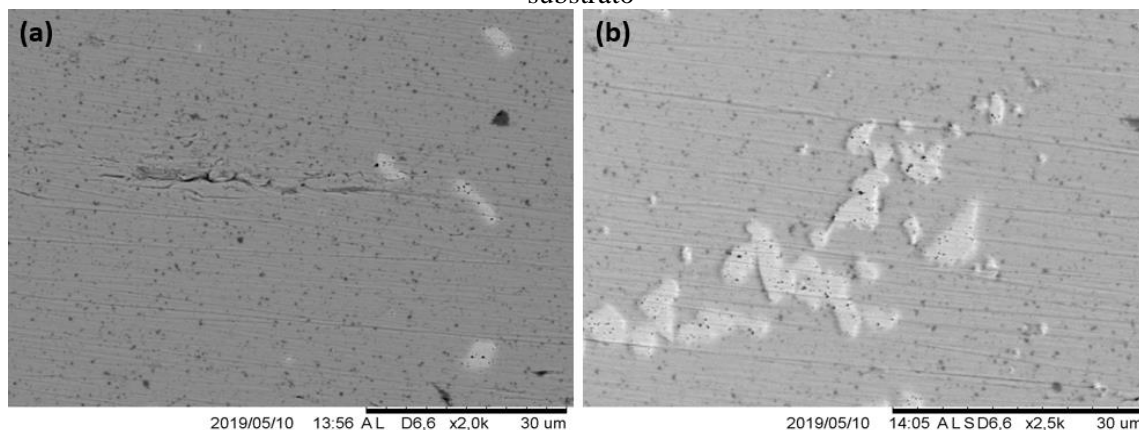
Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV: (a) Amostra 1 TiO_2 |Ti|Aço [200°C]; (b) Amostra 2 TiO_2 |Ti|Aço [289°C]; (c) Amostra 3 TiO_2 |Aço [289°C]



Fonte: O autor (2019)

A Figura 42 apresenta imagens com magnificação de 2000 e 2500 vezes, com objetivo de analisar com mais detalhes o revestimento da Amostra 1, obtida por deposição com a menor temperatura entre as 3 condições (TiO_2 |Ti|Aço [200°C]). Pode-se observar de maneira qualitativa que a Amostra 1 possui uma maior dispersão e rugosidade, provavelmente pela baixa força de adesão entre o filme de TiO_x e o Aço API X65.

Figura 42 - Amostra 1 TiO_2 |Ti|Aço [200°C] (a) Trinca no revestimento; (b) Falha de recobrimento do substrato



Fonte: O autor (2019)

Observa-se a presença de partículas irregulares esbranquiçadas e ranhuras nas amostras de todas as condições, que se referem provavelmente a imperfeições na superfície do material, associadas ao processo de polimento da superfície dos substratos.

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura não revelam diferenças na topografia das amostras que sejam significativas para os objetivos deste trabalho.

É possível notar, por meio das análises de MEV, que as condições que proporcionaram um revestimento não poroso, contínuo, denso e liso, foram aquelas, cuja a temperatura de deposição estava em torno de 289°C. Por outro lado, a temperatura de deposição por volta de 200°C, apresentou baixo ancoramento mecânico do filme ao substrato, resultando em pequenas fissuras e falhas de recobrimento na superfície do revestimento

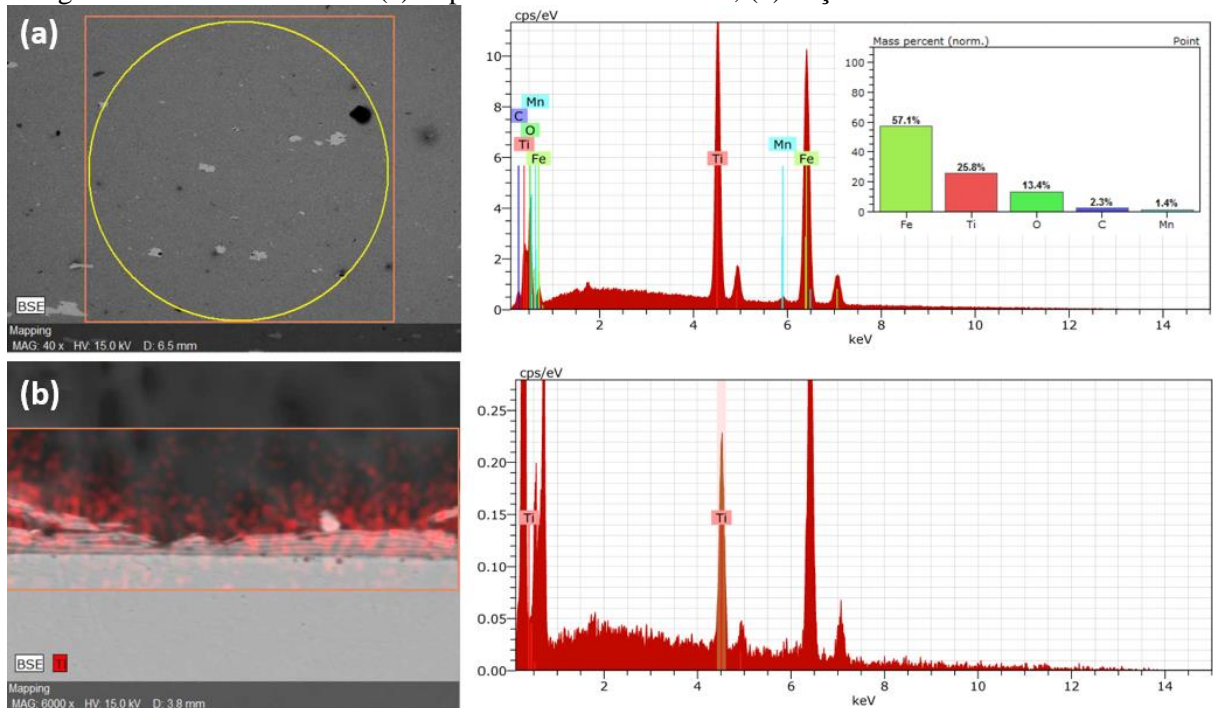
4.1.2 Caracterização Físico-Química

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Ângulo de Contato, evidenciando as composições químicas e efeitos de hidrofobicidade fotoinduzida dos filmes finos de TiO_x nas três condições de deposição estudadas.

4.1.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para identificar a presença do titânio, oxigênio e outros elementos químicos na superfície do revestimento, foi realizada micro análise de EDS. Neste tipo de análise o feixe de elétrons penetra vários microns no material, coletando informações do substrato, por isso aparecem picos referentes ao Fe e outros elementos da liga, característicos do aço API 5L X65 PSL2 descritos pela Tabela 5. Observa-se ainda uma quantidade superior de Titânio presente em todas as condições de deposição, referente a composição do filme. A Figura 43 representa a avaliação de elementos químicos da Amostra 1.

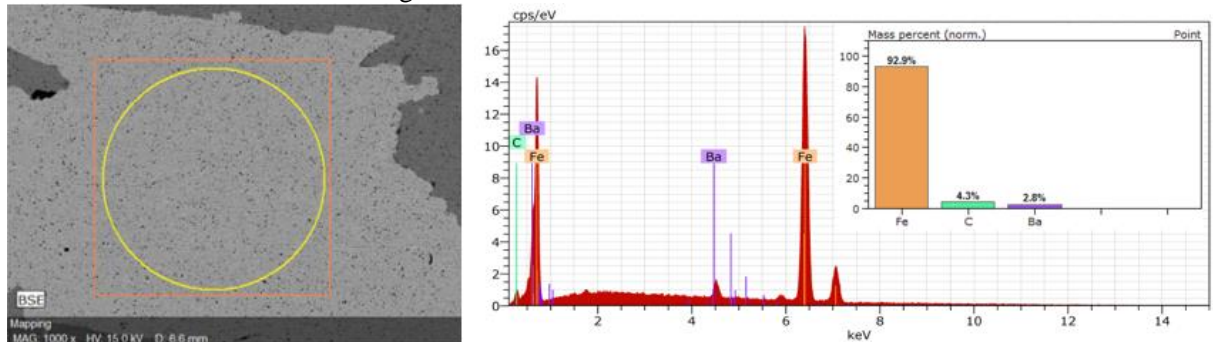
Figura 43 – EDS Amostra 1: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento



Fonte: O autor (2019)

A Figura 44, confirma a ausência de revestimento demonstrado na Figura 42, apresentando composição química de uma partícula ferrosa, muito provavelmente do substrato.

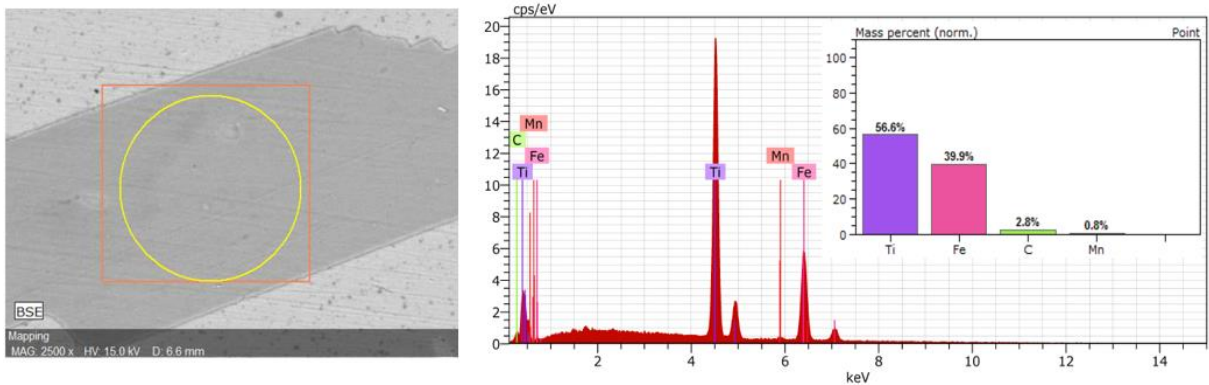
Figura 44 – Amostra 1: Partícula ferrosa



Fonte: O autor (2019)

A Figura 45 demonstra em um determinado ponto da Amostra 1 uma região de titânio, confirmada pelo elevado pico de titânio em proporções superiores que o elemento químico ferro.

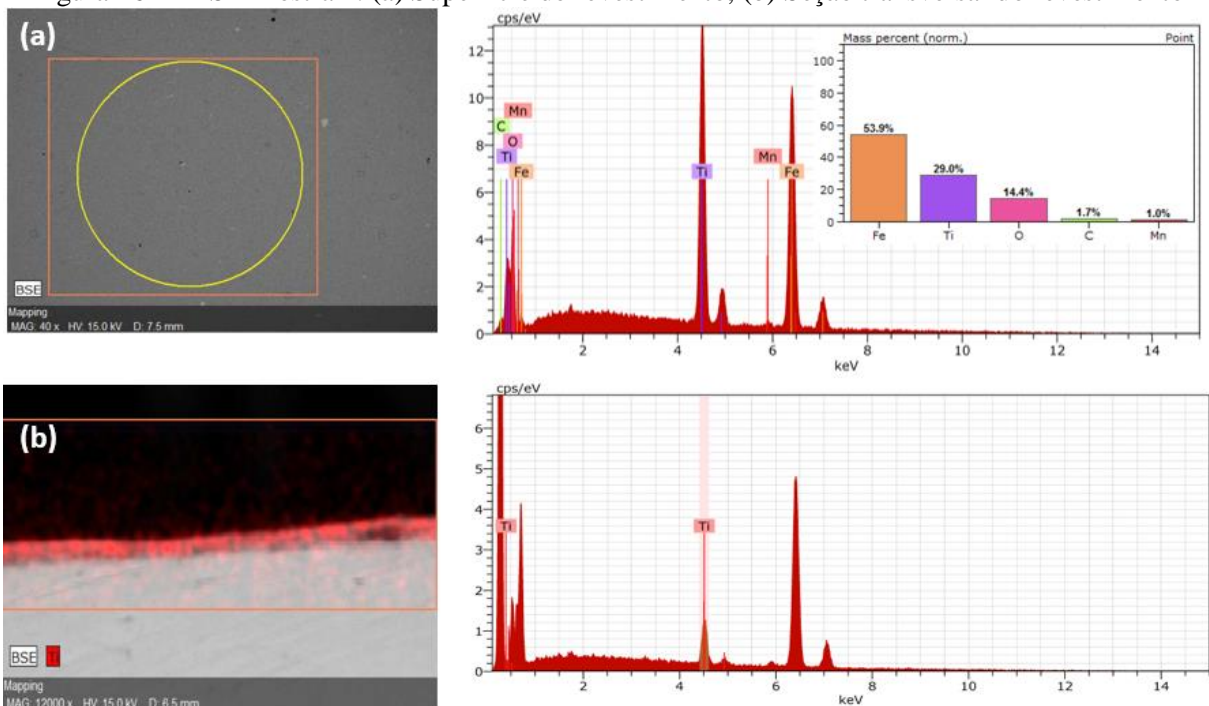
Figura 45 – Amostra 1: Partícula de titânio na superfície do revestimento



Fonte: O autor (2019)

A avaliação de elementos químicos da Amostra 2, representada pela Figura 46, demonstra valores superiores de titânio em relação a Amostra 1, o que pode estar atrelado a este resultado é a homogeneidade de recobrimento, menos falhas no revestimento.

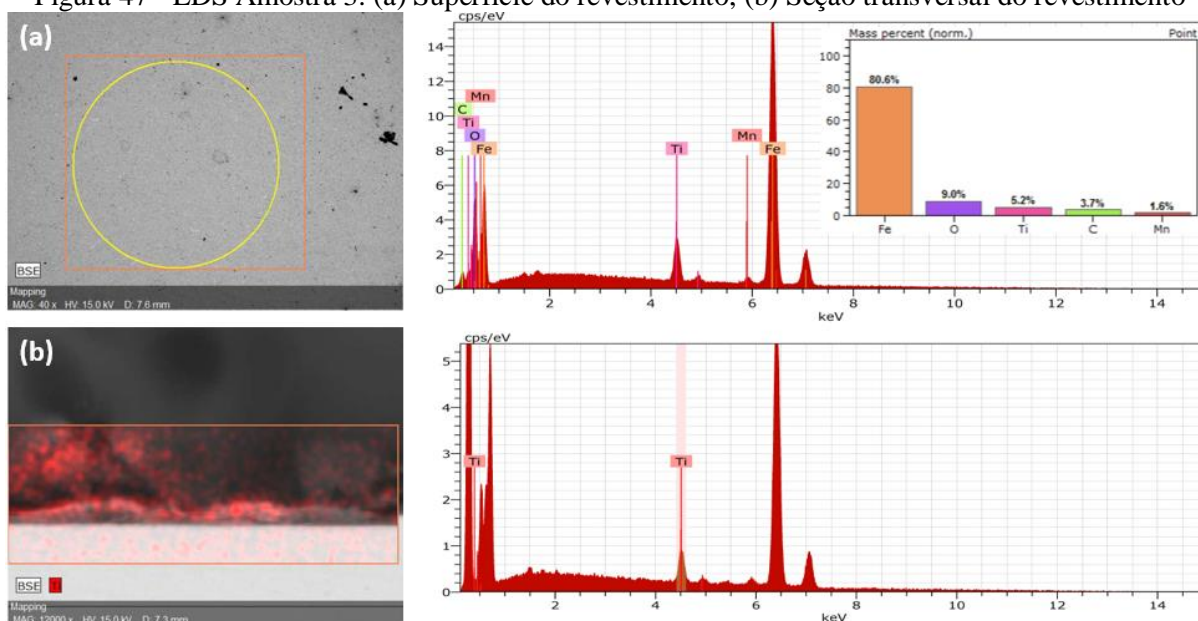
Figura 46 - EDS Amostra 2: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento



Fonte: O autor (2019)

Com uma camada a menos de titânio a Amostra 3, cuja a análise de EDS está representada na Figura 47, confirma valores menores para titânio, quando comparado com as amostras 1 e 2.

Figura 47 - EDS Amostra 3: (a) Superfície do revestimento; (b) Seção transversal do revestimento



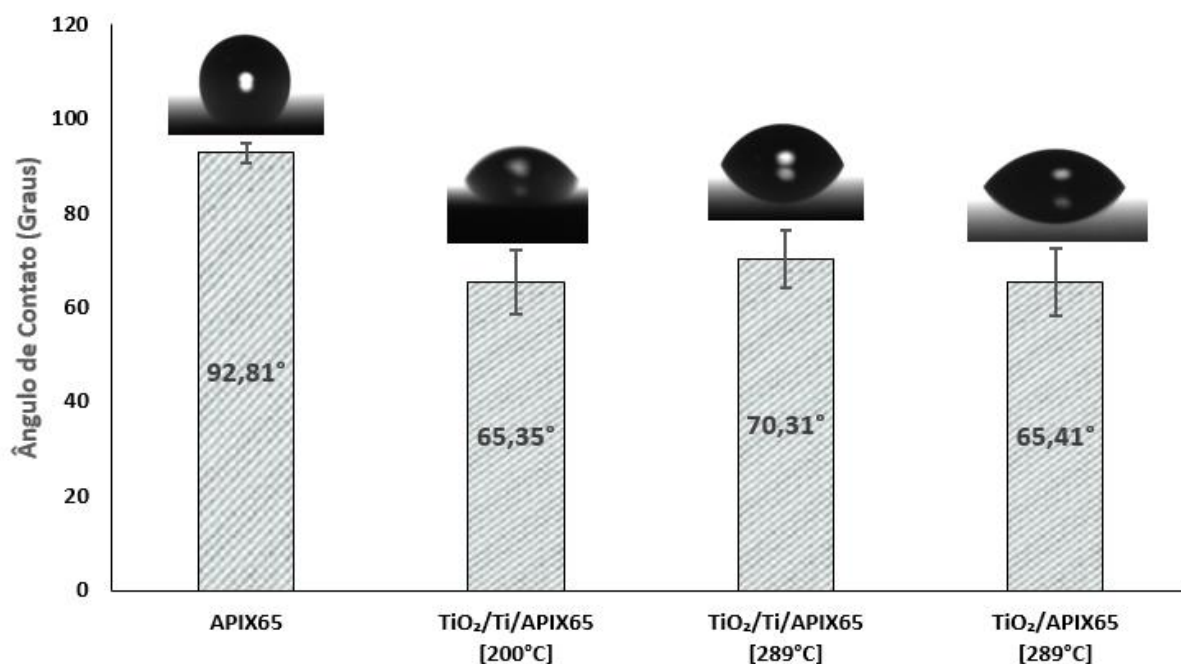
Fonte: O autor (2019)

As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) confirmam a presença do elemento titânio (Ti) e oxigênio (O) em todas as amostras analisadas e definitivamente mostram que a Amostra 3 possui o menor teor de Ti, devido à ausência da subcamada de ancoramento. Nesta amostra a relação entre a porcentagem em massa do Ti e do O ficou em 0,578 enquanto que o valor teórico para o TiO_2 é 1,49 tendo em vista que há dois átomos de O para cada átomo de Ti. Pelos resultados de EDS conclui-se que há mais oxigênio que o esperado para um filme de TiO_2 .

4.1.2.2 Ângulo de Contato

A Figura 48 mostra as imagens da gota de água e os respectivos ângulos de contato obtidos nos diferentes substratos estudados. Observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície quando há presença do revestimento de TiO_x em relação ao substrato de aço API X65. As superfícies revestidas com TiO_x apresentaram características hidrofílicas em relação a amostra não revestida de aço API X65.

Figura 48 - Ângulo de contato das amostras sem UV-C

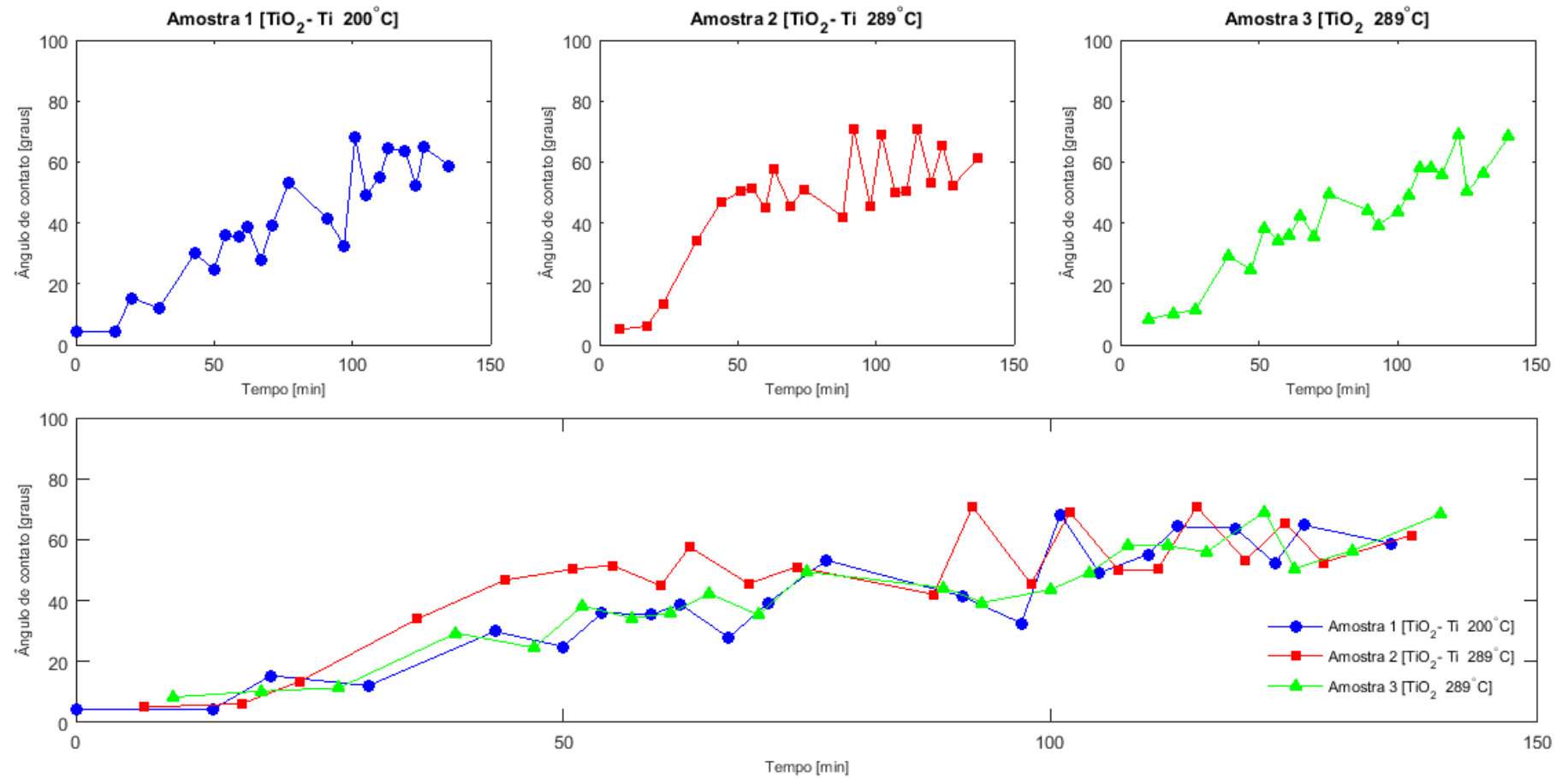


Fonte: O autor (2019)

O processo de fotocatalise depende da adsorção do líquido na superfície do filme, o que torna o estudo da molhabilidade complementar ao da fotocatalise. As figuras Figura 49 e Figura 51 apresentam as mudanças no ângulo de contato em função do tempo necessário para reestabelecer as propriedades originais do filme, que foram alteradas por conta da hidrofiliçidade fotoinduzida.

Após 24 horas de exposição à radiação UV-C em uma câmara escura, o ângulo de contato na superfície dos filmes foi medido seguidamente em 5 em 5 minutos, até 2,5 horas, período pela qual o ângulo de contato foi reestabelecido a condição a condição normal. A análise representada pela Figura 51, foi conduzida em ambiente submerso, visando identificar possíveis interferências da interação da radiação com a água e aproximar as análises da realidade a qual serão sujeitos os filmes.

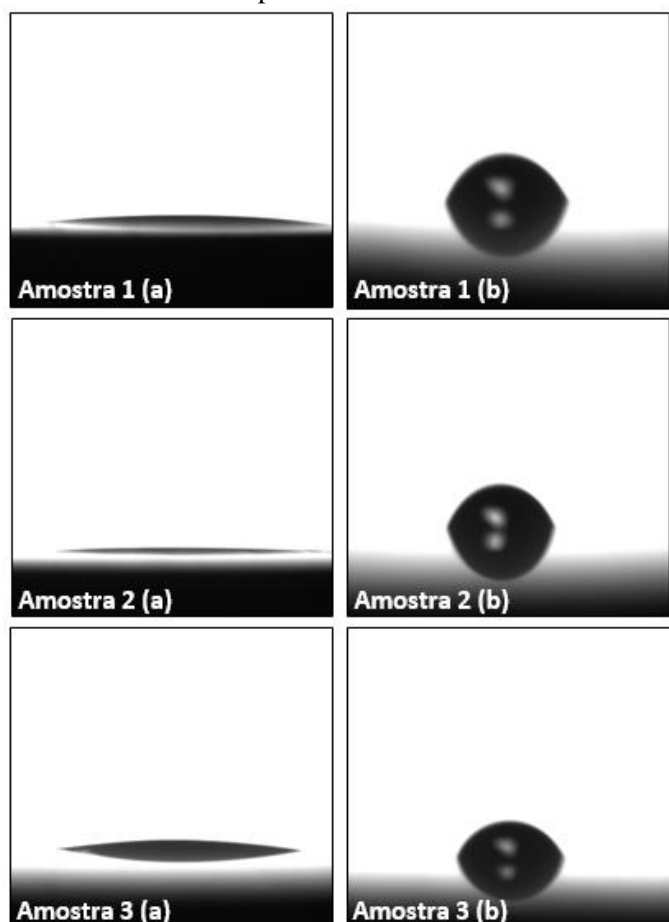
Figura 49 – Ângulo de contato após a incidência de UV-C em ambiente seco



Fonte: O autor (2019)

Analisando a Figura 49, percebe-se um comportamento muito semelhante entre as amostras 1 e 3. Uma possível explicação para esse acontecimento pode estar relacionada com a rugosidade da superfície (Amostra 1: $Sr_{rms} = 108,7\text{nm}$; Amostra 2: $Sr_{rms} = 91,6\text{nm}$; Amostra 3: $Sr_{rms} = 344,2\text{nm}$), embora a diferença de rugosidade entre os filmes seja na ordem de centenas de nanômetros, a amostra 3 apresentou uma rugosidade relativamente alta entre as 3 condições estudadas, muito provavelmente associada ao processo de deposição e para amostra 1 proporcionada pela densidade significativa de fissuras e falhas presentes na superfície, o que poderia explicar a grande dispersão em algumas medidas. A Figura 50 mostra o comportamento da gota logo após o processo de exposição à radiação UV-C e após um período de 150 minutos, nota-se uma superfície com características super-hidrofílica na série (a) e hidrofílico para a série (b) da Figura 50.

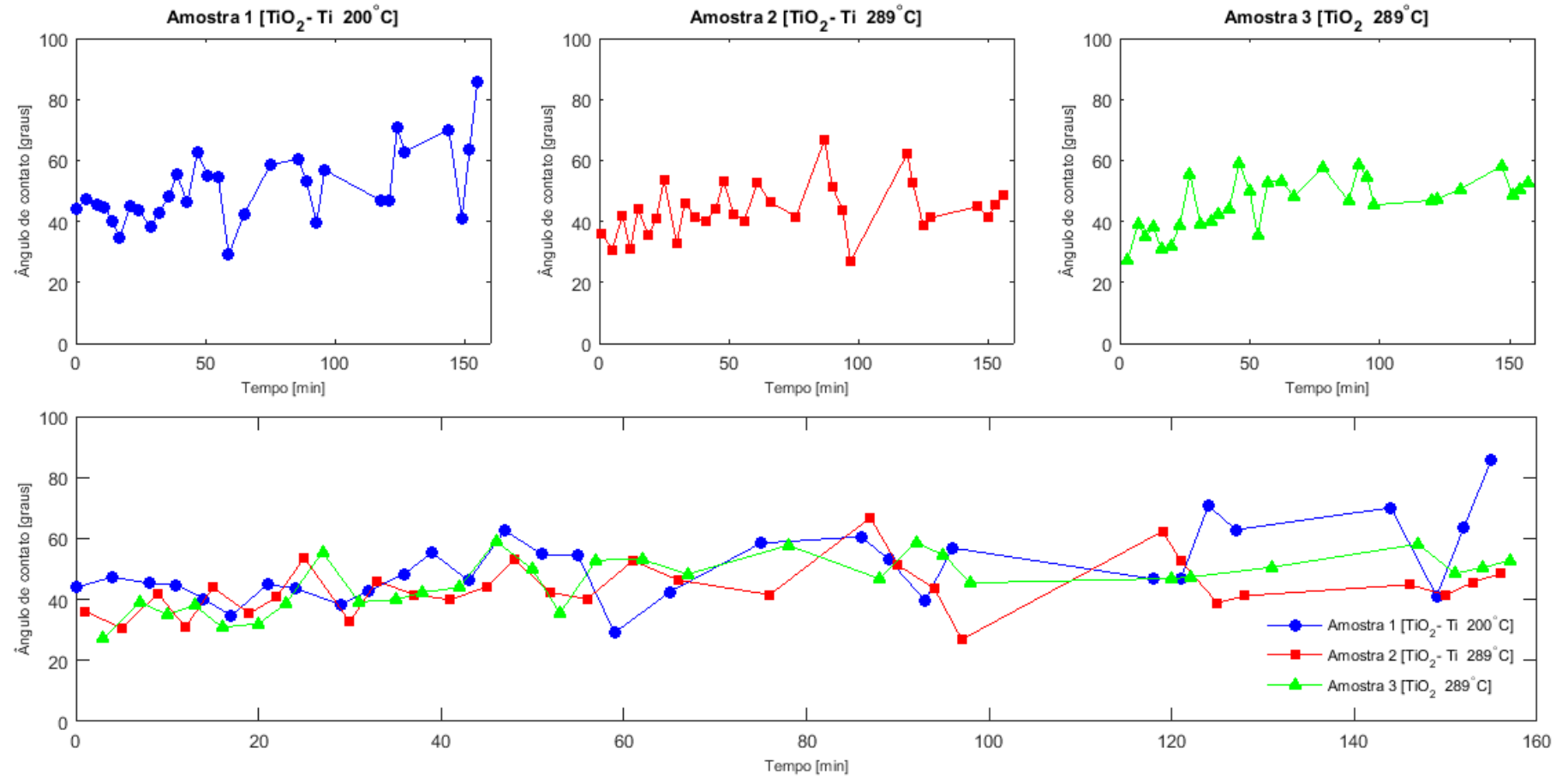
Figura 50 – Gotas depositadas sobre os revestimentos: (a) Logo após a exposição de radiação UV; (b) Após 150 minutos



Fonte: O autor (2019)

Na Figura 51 são apresentados os gráficos do ângulo de contato em função do tempo após exposição à radiação UV-C para as amostras imersas em água.

Figura 51 – Ângulo de contato após incidência de UV-C com amostras submersas em água potável

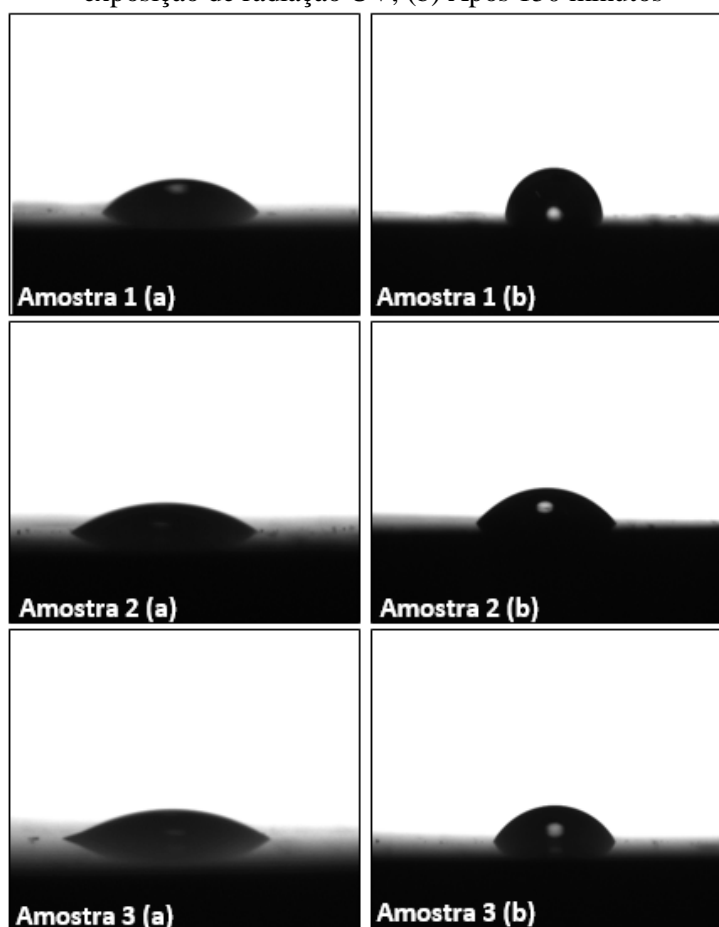


Fonte: O autor (2019)

Ao avaliar o comportamento do ângulo de contato após incidência de radiação UV-C nas amostras imersas em água, nota-se uma menor molhabilidade, ou seja, características menos hidrofílicas quando comparado a análise realizada em ambiente seco. Embora a água absorva a radiação, houve uma redução da potência absorvida pela superfície, diminuindo o efeito. Outra possível explicação para este efeito pode estar associada ao procedimento de medida, visto que a gota a ser utilizada é composta de água e a amostra encontrava-se imersa em ambiente líquido, podendo ocorrer alguma influência no resultado devido a adsorção de água pela superfície do revestimento ou procedimento de secagem com lenço de papel e soprador térmico, em vista disso, outros métodos de análise devem ser estudados.

Observando a série (a) da Figura 50, percebe-se uma redução das características hidrofílicas, quando comparado a série (a) da Figura 52.

Figura 52 - Gotas depositadas sobre os revestimentos que estavam submersos: (a) Logo após a exposição de radiação UV; (b) Após 150 minutos



Fonte: O autor (2019)

A radiação ultravioleta causou uma redução no ângulo de contato para todos os filmes. O fato de a gota sofrer um maior assentamento após a exposição indica que ocorrem mudanças

na microestrutura da superfície do filme. De um modo geral podemos observar que filmes semelhantes, no que se refere a condições de deposição e composição química, apresentam valores de ângulo de contato semelhante. Esses resultados indicaram excelente hidrofobicidade fotoinduzida desses filmes.

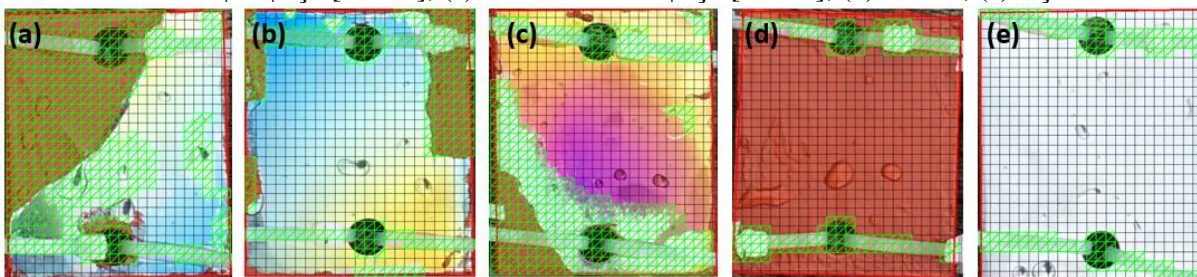
4.1.3 Análise em Ambiente Marinho

Os filmes finos obtidos nas três diferentes condições de deposição foram imersos em água do mar com o objetivo de acompanhar e caracterizar a performance anti-incrustante dos filmes obtidos.

4.1.3.1 Avaliação de performance anti-incrustante

A análise da performance anti-incrustantes dos filmes de TiO_x foi impactada por fatores como deslocamento do filme, deste modo boa parte da área das amostras ficaram sem o revestimento, perdendo robustez de análise. Como mencionado no item 3.4.3, para este ensaio, as arestas das amostras foram isoladas para evitar qualquer interferência das regiões mais ativas do substrato. A Figura 53, apresenta em verde, as regiões da superfície impactadas.

Figura 53 – Regiões afetadas para análise de performance: a) Amostra 1 $TiO_2|Ti|Aço$ [200°C]; (b) Amostra 2 $TiO_2|Ti|Aço$ [289°C]; (c) Amostra 3 $TiO_2|Aço$ [289°C]; (d) Primer; (e) Aço API X65



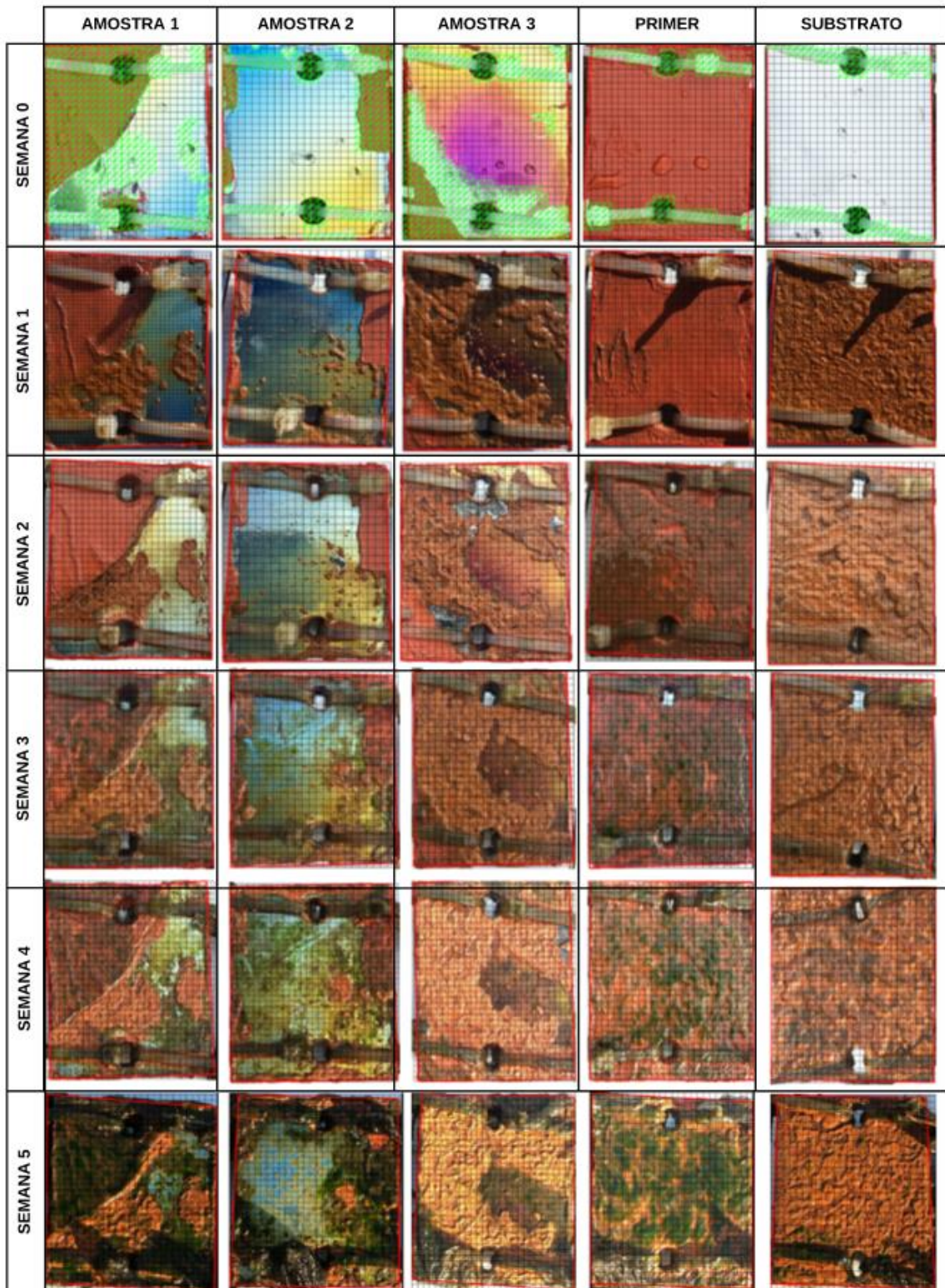
Fonte: O autor (2019)

A ausência do filme nessas regiões, expõe o substrato aço API X65 sem qualquer tipo de proteção anticorrosiva ao ambiente agressivo marinho, resultando em corrosão vermelha na superfície estudada. Além disso, a Figura 53 evidencia o baixo ancoramento do filme para as amostras 1 e 3, motivos pelos quais já listados no item 4.1.

A Figura 54, a seguir, demonstra o aspecto das amostras submersas em ambiente marinho (Baía da Babitonga) ao longo do tempo. É importante salientar que todas as amostras

foram igualmente lavadas antes de serem fotografadas, com o intuito de remover sujeiras como areia e lodo, que não caracterizam incrustação.

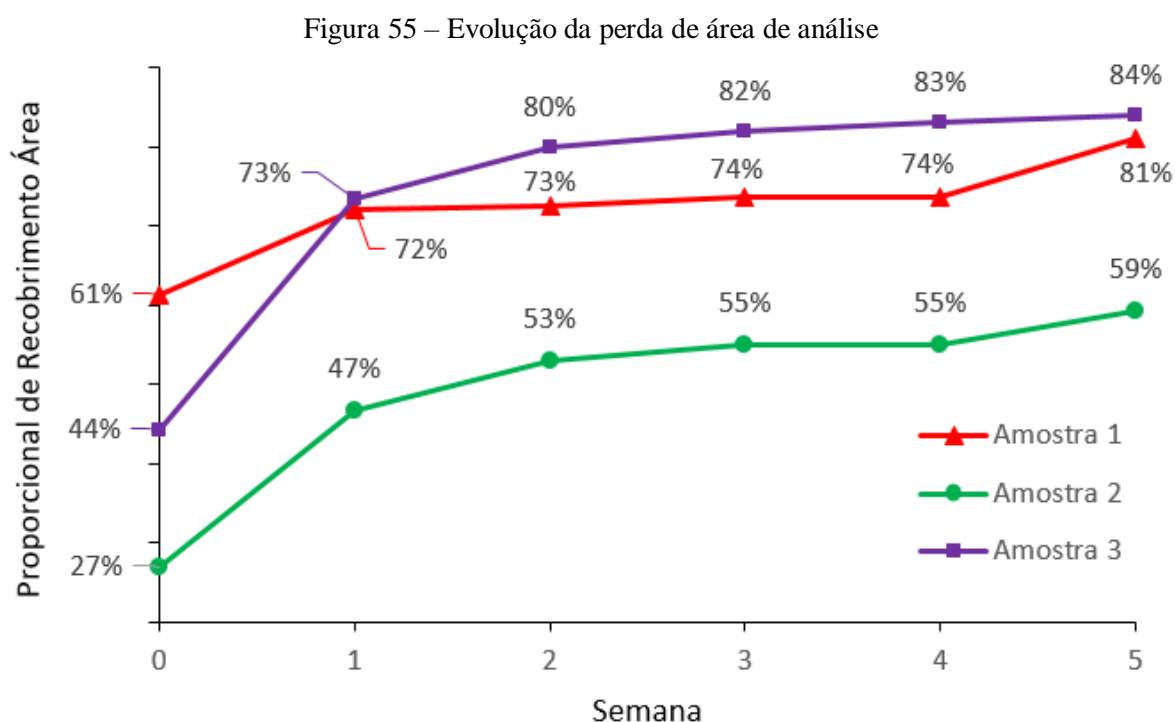
Figura 54 – Análise semanal das amostras submetidas ao ambiente marinho: Amostra 1 TiO₂| Ti |Aço [200°C]; Amostra 2 TiO₂| Ti |Aço [289°C]; Amostra 3 TiO₂|Aço [289°C]; Primer; Aço API X65



Fonte: O autor (2019)

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

A análise da Figura 55 demonstra a evolução da área não utilizada para análise de performance anti-incrustante. Essa evolução está associada ao processo de corrosão.

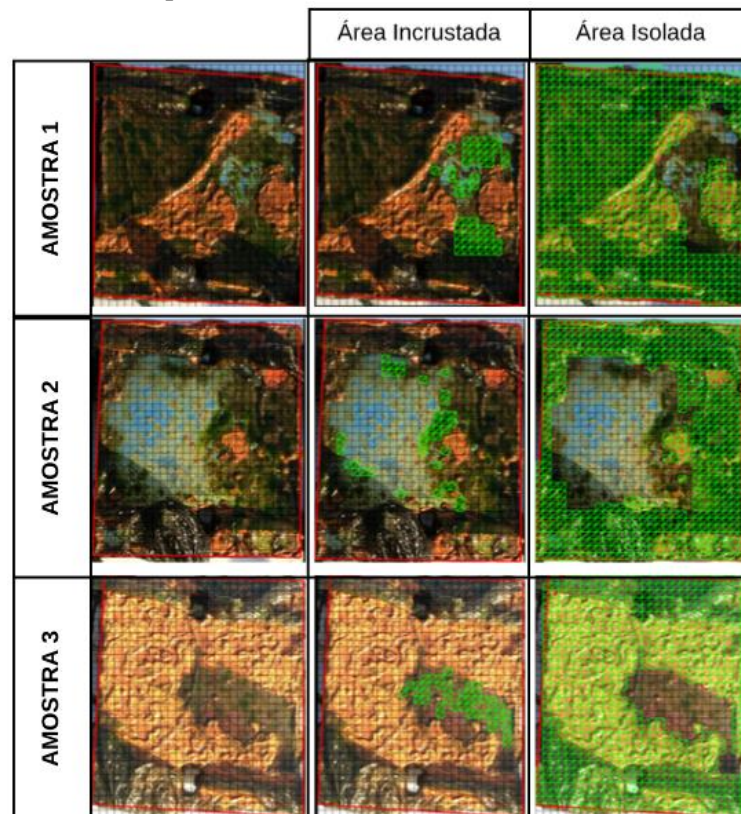


Fonte: O autor (2019)

O baixo ancoramento do revestimento nas amostras 1 e 3, proporcionou grandes índices de corrosão e danificação da área de interesse.

A Figura 56 nos mostra com detalhes as áreas utilizadas para a análise de recobrimento superficial. Nesta análise apenas pontos de macroincrustação foram considerados.

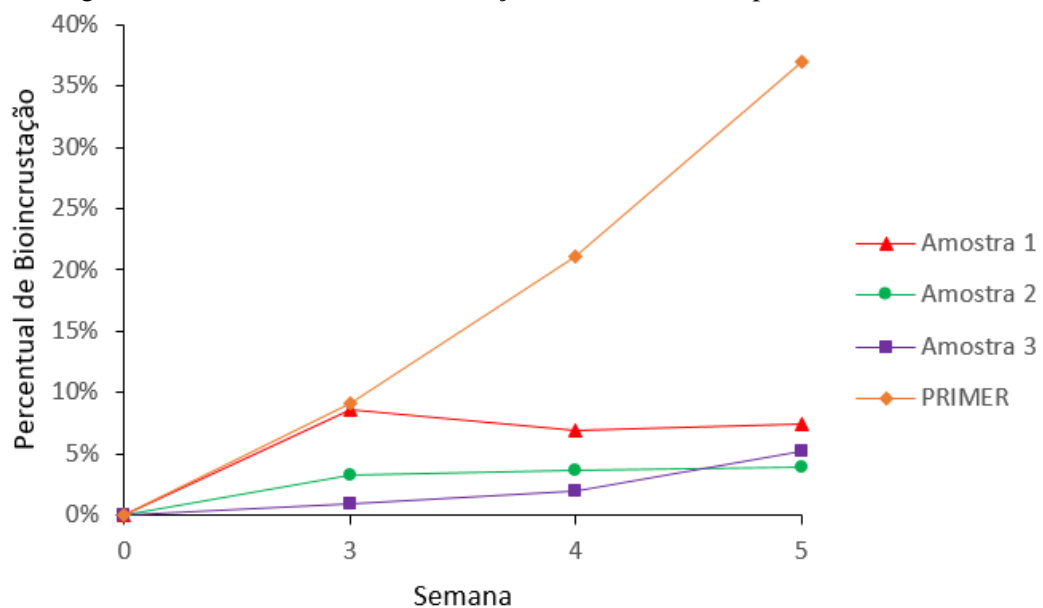
Figura 56 – Análise da superfície das amostras revestidas com filmes de TiO_x Semana 5



Fonte: O autor (2019)

O gráfico representado pela Figura 57, mostra os resultados em percentual de bioincrustação encontrado nas superfícies das amostras após 5 semanas de imersão em ambiente marinho.

Figura 57 – Percentual de bioincrustação encontrada nas superfícies analisadas

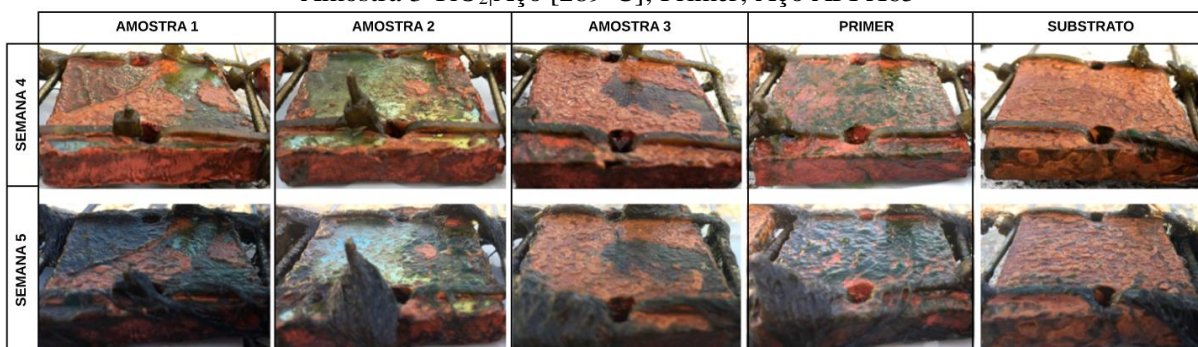


Fonte: O autor (2019)

Avaliando a Figura 57, percebe-se que a amostra revestida com *Primer*, apresentou o maior percentual de macroincrustação, presença de algas. Os resultados para as amostras 1, 2 e 3 foi afetado pelo processo de corrosão, porém a Amostra 2 que foi menos afetada pela corrosão, apresentou um indicio de eficiência anti-incrustante promissor. Com esta análise não foi possível determinar qual condição de deposição apresentou melhor performance anti-incrustante, uma vez que as superfícies revestidas foram prejudicadas pelo processo corrosivo gerando diferentes áreas de análise entre os revestimentos. Uma análise proporcional chegou a ser estudada, porém os resultados encontrados eram imprecisos e sem qualidade.

Verifica-se pela Figura 58, que o revestimento representado pela Amostra 2 TiO_2 | Ti | Aço [289°C], apresentou o melhor ancoramento do filme e com isso protegeu de forma mais efetiva o substrato contra a corrosão, quando comparado com as amostras 1 e 3.

Figura 58 – Semana 4 e 5: Amostra 1 TiO_2 | Ti | Aço [200°C]; Amostra 2 TiO_2 | Ti | Aço [289°C]; Amostra 3 TiO_2 | Aço [289°C]; Primer; Aço API X65



Fonte: O autor (2019)

Entretanto, é possível verificar, de forma geral para todos os revestimentos obtidos por deposição física, que após 5 semanas de imersão em ambiente marinho, esses filmes apresentaram acentuada corrosão devido, possivelmente, a baixa espessura do revestimento e falhas encontradas ao longo da superfície como falta de recobrimento e trincas. Essas falhas são as principais causadoras da origem de corrosão na superfície da amostra estudada. Acredita-se que se o processo de corrosão não fosse tão acentuado, seria possível avaliar a performance dos filmes, no que diz respeito, a propriedades anti-incrustantes de forma mais precisa e com maior qualidade dos resultados. A utilização do software photoQuad para a avaliação do revestimento se mostrou muito promissora e com oportunidades de explorar a ferramenta em trabalhos futuros.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram fabricados filmes finos de TiO_x depositados em aço microligado API 5L X65 PSL2 com sucesso pela técnica de Grid-Assisted Magnetron Sputtering.

Foram realizadas caracterizações físico-química através das técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Ângulo de Contato. A morfologia da superfície foi analisada por Perfilometria, Microscopia Ótica Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A performance anti-incrustante foi analisada em ambiente marinho natural e quantificada via software de processamento de imagens photoQuad.

De acordo com os dados obtidos neste trabalho sobre a deposição dos filmes de TiO_x pelo processo de Grid-Assisted Magnetron Sputtering é possível concluir que:

- A metodologia de preparação dos substratos utilizada, mostrou-se eficiente para a obtenção de superfícies com baixa rugosidade, além de capazes de serem reproduzidas a nível industrial, haja visto que o mesmo processo é aplicado hoje em dia na preparação de moldes de injeção plástica;
- A grande área das amostras para o reator de deposição afetou a uniformidade da espessura do filme ao longo da superfície;
- A condição de deposição sem a subcamada de titânio, representada pela amostra 3 ($\text{TiO}_2|\text{Aço}$ [289°C]), apresentou menor valor de espessura de filme, maiores valores de rugosidades superficiais, alto índice de deslocamento do filme e por consequência disso elevado grau de corrosão do substrato. Demonstrando que a utilização desta camada primária apresenta forte influência na aderência do filme ao substrato;
- A temperatura de deposição foi um parâmetro significativo na aderência do filme ao substrato, como avaliado na condição de deposição para a amostra 1 ($\text{TiO}_2|\text{Ti}|\text{Aço}$ [200°C]), a menor temperatura entre as três condições estudadas, apresentou baixo ancoramento mecânico do filme ao substrato, resultando em pequenas fissuras e falhas de revestimento na superfície do revestimento;

- As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) confirmam a presença do elemento titânio (Ti) e oxigênio (O₂) em todas as amostras analisadas. Os resultados de EDS ainda comprovam que há mais oxigênio que o esperado para um filme de TiO₂ e definitivamente mostram que a Amostra 3 possui o menor teor de Ti, devido à ausência da subcamada de ancoramento;
- As diferentes temperaturas de deposição não influenciaram significativamente as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos;
- Todos os revestimentos obtidos pelo processo de Grid-Assisted Magnetron Sputtering neste estudo apresentaram características hidrofílicas e efeitos de hidrofobicidade fotoinduzida;
- O baixo ancoramento do revestimento nas amostras 1 e 3, proporcionou grandes índices de corrosão e danificação da área de interesse.
- A condição de deposição representada pela Amostra 2 (TiO₂ | Ti | Aço [289°C]), apresentou o melhor ancoramento do filme e com isso protegeu de forma mais efetiva o substrato contra a corrosão, quando comparado com as amostras 1 e 2;
- A amostra revestida com Primer, apresentou o maior percentual de macroincrustação, foi identificado a presença de algas.
- Todas as amostras foram afetadas pelo processo de corrosão, porém a Amostra 1, a qual foi menos degradada pela corrosão, apresentou um indicio de eficiência anti-incrustante promissor;
- As falhas encontradas ao longo da superfície, como falta de recobrimento e trincas foram os principais causadoras da origem de corrosão na superfície da amostra estudada.
- A técnica para quantificar o recobrimento da superfície com bioincrustação, através do software de processamento de imagens photoQuad, se mostrou uma ferramenta muito eficiente e útil.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuação deste trabalho, a investigação dos seguintes temas:

- Estudar a deposição de filmes finos de TiO_x em maiores temperaturas com o intuito de obter um filme com maior ancoramento;
- Realizar análise de difração de raios-X (DRX) com intuito de identificar a fase cristalina do filme fabricado;
- Realizar ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8;
- Avaliar temperaturas de pré-aquecimento do substrato para deposições, com intuito de obter maior ancoramento do filme;
- Investigar a influência do tratamento térmico, após a deposição, na adesão do filme ao substrato e se há alguma alteração nas propriedades fotocatalíticas do mesmo;
- Alterar o tempo de deposição para aumentar a espessura e investigar a influência deste parâmetro na qualidade do recobrimento superficial;
- Utilizar um sistema de proteção catódica para reduzir os efeitos de corrosão no substrato.
- Estudo detalhado em campo, com maior número amostral de materiais testes e monitoramento das espécie incrustadas em períodos mais longos de tempo, afim de analisar as incrustações macroscópicas em maior quantidade.

REFERÊNCIAS

- ALKAWAREEK, M. Y. et al. Eradication of marine biofilms by atmospheric pressure non-thermal plasma: A potential approach to control biofouling? **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 86, p. 14–18, 2014.
- ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T.; SOUSA, O. Marine Paints: the particular case of antifouling paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 2-20, abr. 2007.
- AMER, Mohammed; WANG, Chi-chuan. Review of defrosting methods. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 73, p.53-74, jun. 2017.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API specification 5L**: Specification for Line Pipe, 4^o edition. API Publishing Services. EUA, 2004. p. 35-38.
- AML OCEANOGRAPHIC. Aml Oceanographic. **AML Biofouling Control**. 2017. Disponível em: <<http://systems.fastwave.com.au/ocean-data-acquisition/biofouling-prevention/>>. Acesso em: 01 maio 2019.
- ANDRITZ HYDRO HAMMERFEST (Noruega). **Tidal Turbines**. 2019. Disponível em: <<http://www.andritzhydrohammerfest.co.uk/tidal-turbines/>>. Acesso em: 01 maio 2019.
- APOLINARIO, M.; COUTINHO, R. **Understanding the biofouling of offshore and deep-sea structures**. In: HELIO, C.; YEBRA, D. (Ed.), *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Cambridge (UK): Woodhead Publishing, 2009. p. 132-147.
- BARNERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of tio₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.176-177, p. 396–428, 2015.
- BENTO, R. T.; FERRUS F. A.; PILLIS, M. F. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE FILMES FINOS DE TIO₂: UMA REVISÃO. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde - ISSN**, [s.l.], v. 2, n. 7, p.3 17, 23 nov. 2017.
- BMT CORDAH LIMITED (Escócia). Oil & Gas Uk Limited. Decommissioning Baseline Study: Review of the Management of Marine Growth during Decommissioning. **The Management Of Marine Growth During Decommissioning**. Aberdeen, p. 117-156. Maio 2013.
- BONA, Rafael. **Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de tio₂ depositados por triodo magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de o₂**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.

BREITENBACH, J. O. **Avaliação da Influência do Entalhe em Corpos de Prova Ensaçados a Baixa Taxa de Deformação em Meio Etanol**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CALLOW, J.; CALLOW, M. **Advanced nanostructured surfaces for the control of marine biofouling: the AMBIO project**. In: HELIO, C.; YEBRA, D. (Ed.), *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Cambridge (UK): Woodhead Publishing, 2009. p. 647-663.

CALLOW, J.; CALLOW, M. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. **Nature Communications**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-10, 22 mar. 2011.

CALLOW, M.; FLETCHER, R. L. The influence of low surface energy materials on bioadhesion — a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 34, n. 3-4, p.333-348, jan. 1994.

CAO, Shan et al. Progress of marine biofouling and antifouling technologies. *Chinese Science Bulletin*, Beijing, v. 56, n. 7, p.598-612, jul. 2010.

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

CHARACKLIS, W. G. **Biofouling: Effects and Control**. In: FLEMMING, H., GEESEY, G. (Ed), *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*. Berlin (GER): Springer, 1991. p. 7-27.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Relução n. 357**, de 17 de março de 2005. Brasil. DOU nº 053, de 18 de março de 2005, p. 58-63.

CONTINENTAL SHELF ASSOCIATES (California). U.S. Department of the Interior Minerals Management Service Pacific OCS Region. **Survey of Invertebrate and Algal Communities on Offshore Oil and Gas Platforms in Southern California**. Camarillo: Ocs Study, 2005. 441 p.

DEL CACHO, V. D. **Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica**. 2010. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Microeletrônica) – Escola Politécnica de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DOBRETSOV, Sergey. Marine Biofilms. In: DURR, Simone; THOMASON, Jeremy C.. *Biofouling*. Oxford,: Blackwell Publishing Ltd., 2010. Cap. 9. p. 126-133.

DUARTE, Diego Alexandre. **Crescimento de Filmes Finos Cristalinos de Dióxido de Titânio por Sistemas Magnetron Sputtering**. 2010. 141f. Tese de Mestrado, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por DC Magnetron Sputtering Reativo**: estudo de transição estrutural. 2006. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

FELIZZOLA, J. F. **Especiação de Compostos Butílicos de Estanho em Sedimentos Superficiais da Baía de Todos os Santos**. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FLEMMING, H. C.; SCHAULE, G. Biofouling on membranes: a microbiological approach. **Desalination**, v. 70, p. 95-119, 1988.

FLEMMING, H. C. et al (Ed.). **Marine and Industrial Biofouling**. Heidelberg: Springer-verlag, 2009.

FONTANA, L.C. MUZART J.L.R., Characteristics of triode magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. **Surface and Coatings Technology**, Volume 107, Issue 1, 1998.

FRANCO, Vitor Araújo de Souza. **Preparação de Catalisadores à Base de SBA-15-Ce/Ti – Aplicação na Fotodegradação de Compostos Orgânicos Poluentes**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2016.

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

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 1-21, 2000.

FURTADO, Duciane Oliveira de Freitas. **Nanorevestimento de tecido de algodão através de impregnação de tio₂ e filme dlc depositado por plasma**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

GAMA, B.; PEREIRA, R. **Produtos não-poluentes contra a incrustação**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 1995. 18 p.

_____; _____; COUTINHO, R. **Bioincrustação marinha**. In: PEREIRA, R.; GOMES, S. *Biologia marinha*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. p. 19-25.

GARCIA, L.; SANTOS, A. Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de petróleo e gás, **Unisanta Science and Technology**, Santos, v. 2, n. 1, p. 19-23, 6 jul. 2013.

GITLITZ, M. H. Recent developments in marine antifouling coatings. **Journal of Coatings Technology**, v. 53, n. 678, p 46-52, jul. 1981.

GOOGLE MAPS (Joinville). **Marina Cubatão**. 2019. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Marina+Cubatão/@-26.210747,->

48.8065385,13.35z/data=!4m5!3m4!1s0x94deae91849e3b23:0xfb57a9c8dca27fdd!8m2!3d-26.2191025!4d-48.8140574>. Acesso em: 10 mar. 2019.

HAJJAJI, Anouar et al. Chromium Doped TiO₂ Sputtered Thin Films: Synthesis, Physical Investigations and Applications. **Springerbriefs In Applied Sciences And Technology: Manufacturing and Surface Engineering**, [s.l.], p.1-14, jan. 2015.

JEHAN ZOUAK. Aml Oceanographic. **Foul Free at Folger Pinnacle: UV•Xchange Protects Sondes at Ocean Networks Canada's Cabled Observatory for Over Two Years**. 2017. Disponível em: <<https://amloceanographic.com/case-studies/foul-free-folger-pinnacle/>>. Acesso em: 01 maio 2019.

KAISER, N. "Review of the fundamentals of thin-film growth." **Applied Optics**, v. 41, n. 16, pp.3053-3060, 2002.

KARNOPP, J.; SAGAS, J. C. **Comportamento dos pontos críticos da curva de histerese de um sistema magnetron sputtering em função da temperatura do substrato**. In: XI Encontro de Física do ITA, 2017, São José dos Campos. Livro de Resumos do XI EFITA, 2017.

KILL, S. et al. **Marine biofouling protection: design of controlled release antifouling paints**. In Chemical Product Design: Toward a Perspective through Case Studies, 7, 2006, San Francisco (US). Encontro anual de Engenharia Química. San Francisco (US). 14 nov. 2006.

KLIJNSTRA, J. et al. **Technical risks of offshore structures**. In: BUCK B.; LANGAN R. Aquaculture perspective of multi-use sites in the open ocean: The untapped potential for marine resources in the anthropocene. Bremerhaven (GER): Springer, 2017. p. 115-126.

LACERDA, Armando M. **Modified TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants and H₂ generation via Solar Energy Conversion**. 2015. 208 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engineering Of Materials, School Of Engineering And Materials Science, University Of London, Queen Mary, 2015.

LEHAITRE, M.; COMPÈRE, C.; DELAUNEY, L. Real-time observation systems for ecosystem dynamics and harmful algal blooms: Theory, instrumentation and modelling. **Oceanographic Methodology Series**. UNESCO, Paris, p. 463-493, 2008.

LEJARS, Marlène; MARGAILLAN, André; BRESSY, Christine. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 112, n. 8, p.4347-4390, 11 maio 2012.

LI, X. L. **Conditions Favouring Growth of Fresh Water Biofouling in Hydraulic Canals and the Impact of Biofouling on Pipe Flows**. 2013. 166 f. Dissertação (Mestrado), Universidade da Tasmania, Hobart, 2013.

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

MARINE ENERGY RESEARCH (Hong Kong). School Of Energy And Environment (Ed.). **Tidal Energy**. 2019. Disponível em: <http://www.cityu.edu.hk/see_mer/tidal-Intro.htm>. Acesso em: 24 abr. 2019.

MARINHA DO BRASIL. **Número de plataformas no Brasil**. 2017. Elaborado por Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/numero-de-plataformas-no-brasil/>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

MARTINS, T. L.; VARGAS, V. M. F. Riscos à biota aquática pelo uso de tintas anti-incrustantes nos cascos de embarcações. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2013.

MATIAS, J. Subsea coatings research and the challenges of the deep sea. **Asia Pacific Coatings Journal**, Nova York (EUA), p. 16-18, abr. 2010.

MATSUNAGA, Tadashi et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **Fems Microbiology Letters**, [s.l.], v. 29, n. 1-2, p.211-214, ago. 1985.

MONTE, Isabel Rocha do. **Caracterização microestrutural do aço API 5L X65 soldado por feixe de elétrons com diferentes aportes térmicos**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MORSE, L. et al. The Dangers of Flood Scouring on Buried Pipeline River Crossings. **Oil & Gas Alert**, v. 6, 18 abr. 2017.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (Estados Unidos). National Academy of Science. Disposal of Offshore Platforms. **The National Academies Press**. Washington [DC], p. 5-98. jan. 1985.

O'KELLY, B.; ARSHAD, M. **Offshore wind turbine foundations – analysis and design: Technologies, Design and Operation**. In: NG, C.; RAN, L (Ed), *Offshore Wind Farms*. Cambridge (UK): Woodhead Publishing, 2016. p. 589-610.

OLSEN, S. M. **Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. Tese (phdthesis)** — Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 2009.

PARENTE, V. et al. Offshore decommissioning issues: deductibility and transferability. **Energy Policy**, Reino Unido, v. 34, n. 15, p. 1992–2001, 31 out. 2006.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC**. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

PETROBRAS (Brasil). **Pré-Sal: Desde as primeiras descobertas em águas profundas, temos trilhado uma longa jornada tecnológica**. 2019. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

RAMOS, E. M. **Estudo de filmes finos de TiO₂ depositados em aço-carbono para aplicação antincrustante**. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Faculdade de Engenharia e Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

RASCIO, Vicente J.d.. ANTIFOULING COATINGS: WHERE DO WE GO FROM HERE. *Corrosion Reviews*, Argentina, v. 18, n. 2-3, p.133-154, jan. 2000.

ROVCO (Reino Unido). **Jacket Inspection**. 2019. Disponível em: <<https://www.rovco.com/case-studies/case-study-3/>>. Acesso em: 05 maio 2019.

RUSU, Eugen; VENUGOPAL, Vengatesan. Special Issue “Offshore Renewable Energy: Ocean Waves, Tides and Offshore Wind”. *Energies*, Switzerland, v. 12, n. 1, p.180-184, 7 jan. 2019.

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

SAMAT, M. et al. Hubbard U calculations on optical properties of 3 d transition metal oxide TiO 2. **Results In Physics**, [s.l.], v. 6, p.891-896, 2016.

SEGHETTI, Chiara. **Gold/TiO2 nanocomposites as photoactive materials for environmental remediation**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2016

SHARIFI, N. et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic tio2 coatings by plasma spraying. **Surface & Coatings Technology**, [s.l.], v. 289, p. 132–138, 2016.

SILVA, Alexandre Mello de Paula. **Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original com magnetron sputtering de alvos opostos**. 2007. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, E. et al. Revestimentos poliméricos para o controlo da bioincrustação industrial: novas estratégias amigas do ambiente. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa (POR): Universidade de Lisboa, p. 43, jul. 2014.

SMITH, Blakeman S.. Male characteristics on female mud snails caused by antifouling bottom paints. **Journal Of Applied Toxicology**, [S.l.], v. 1, n. 1, p.22-25, fev. 1981.

SOETHE, V. L. **Deposição de filmes metálicos sobre poli (tereftalato de etileno) via triodo-magnetron-sputtering: influência da corrente e da voltagem nas propriedades dos filmes**. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, p. 111, 2004.

SURI, Rominder P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, [s.l.], v. 65, n. 5, p.665-673, jul. 1993.

TITAH-BENBOUZID, Hosna; BENBOUZID, Mohamed. Biofouling Issue on Marine Renewable Energy Converters: a State of the Art Review on Impacts and Prevention. **International Journal on Energy Conversion (IRECON)**, [S.l.], v. 5, n. 3, p. 67-78, 31 de maio de 2017. ISSN 2533-2910. Disponível em: <<https://www.praiseworthyprize.org/jsm/index.php?journal=irecon&page=article&op=view&path%5B%5D=20950>>. Acesso em: 01 maio 2019.

TOM HULL. Earth System and Marine Biogeochemistry Research at UEA. **EARTH SYSTEM, MARINE AND OPEN: WIPING AWAY THE BIOFOULING**. 2014. Disponível em: <<https://biogeopen.wordpress.com/2014/03/06/wiping-away-the-biofouling/>>. Acesso em: 01 maio 2019.

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**, [s.l.], v. 424-425, p.99-108, ago. 2012.

ULLAH, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise**. 2014. 134 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2014.

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

WAHL, Martin. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. **Marine Ecology Progress Series**. [S.l.], p. 175-189. dez. 1989.

WALKER, Jessica M. et al. Experimental and numerical studies of blade roughness and fouling on marine current turbine performance. **Renewable Energy**, [S.l.], v. 66, p.257-267, jun. 2014.

YAN, Guoliang; CHEN, Jian; HUA, Zhaozhe. Roles of H₂O₂ and OH radical in bactericidal action of immobilized TiO₂ thin-film reactor: An ESR study. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 207, n. 2-3, p.153-159, set. 2009.

YANG, Wen Jing et al. Polymer brush coatings for combating marine biofouling. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 5, p. 1017-1042, 17 fev. 2014.

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

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

ZILIO, Juciele Leyter. **Avaliação da resistência à corrosão-fadiga no aço api 5l x60 em meio aquoso salino**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

4SUBSEA. **Subsea Engineering Integrity Monitoring**. Disponível em: <<https://www.4subsea.com/solutions/sensor-technology/subsea-engineering/>>. Acesso em: 01 maio 2019.