

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

MARIA HELENA DE OLIVEIRA FERREIRA

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE TiO_2 PELO PROCESSO *SPIN COATING* EM
SUPERFÍCIES METÁLICAS PARA APLICAÇÃO COMO ANTINCRUSTANTES

Joinville

2023

MARIA HELENA DE OLIVEIRA FERREIRA

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE TiO_2 PELO PROCESSO *SPIN COATING* EM
SUPERFÍCIES METÁLICAS PARA APLICAÇÃO COMO ANTINCRUSTANTES

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.

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Lilian
Soethe Parucker

Joinville

2023

MARIA HELENA DE OLIVEIRA FERREIRA

ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE TiO_2 PELO PROCESSO *SPIN COATING* EM
SUPERFÍCIES METÁLICAS PARA APLICAÇÃO COMO ANTINCRUSTANTES

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 (SC), 29 de junho de 2023.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Viviane Lilian Soethe Parucker
Universidade Federal de Santa Catarina (Orientadora/Presidente)

Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Universidade Federal de Santa Catarina (Membro interno)

Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre
Universidade Federal de Santa Catarina (Membro interno)

Dedico este trabalho aos meus pais e minha tia,
com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela dádiva da vida e conhecimento, por estar sempre ao meu lado me acompanhando em todas as situações e principalmente me reerguendo nas mais difíceis.

Aos meus pais, Manoel Fernandes e Maria Ernesta, e minha tia Maramir Alves; que sempre estiveram comigo me dando força para alcançar meus objetivos através de palavras positivas e orações, e nesses anos se abdicaram de muita coisa para que eu chegasse até aqui.

Ao meu avô, Manoel Domingos (*in memoriam*), e tio Elir Muniz (*in memoriam*) por todos os ensinamentos e que devem estar vibrando por esta conquista.

Ao meu namorado, Francis Aimé meus tios, primas e afilhada, que sempre me incentivaram e me acolheram com palavras de carinho.

A minha orientadora prof^a Dra. Viviane Lilian Soethe e aos profs. Diego Alexandre Duarte e Rafael Gallina Delatorre, que sempre estiveram dispostos a ajudar. Muito obrigada pela amizade e orientação que contribuiu para a realização deste trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo ensino gratuito e de qualidade. A todo corpo docente pelo conhecimento concedido nesses anos de graduação.

Aos meus amigos, presente da UFSC, que sempre estiveram comigo, obrigada pela troca de conhecimento e companhia até de madrugada nos estudos, vocês foram essenciais para esta vitória.

A Universidade do Estado de Santa Catarina pela disponibilização dos laboratórios e aos envolvidos nos testes para concretização do trabalho.

A Marina Cubatão pela disposição do local para realização das análises no ambiente marinho.

E a todos que de alguma conforma contribuíram direta e indiretamente neste trabalho.

Por meio do estudo você encontrará tudo que precisa para conquistar seus sonhos.

(Marianna Moreno)

RESUMO

A bioincrustação é um fenômeno natural e observada em muitos materiais na indústria naval, que frequentemente ocasiona prejuízos econômicos e ambientais. Desta forma, estudos que visam encontrar soluções para o problema, são frequentemente observados na literatura, como o intuito de promover a minimização da incrustação sem agredir a vida e o ambiente marinho. O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser uma alternativa viável como material antincrustante devido à sua característica atóxica e desempenho autolimpante. No presente trabalho, a avaliação do potencial antincrustante de filmes finos de TiO_2 depositados por *spin coating* e sinterizados a 450°C, 650°C e 850°C foi realizada. Os filmes foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), ângulo de contato com e sem incidência de radiação ultravioleta (UV) e expostos em ambiente marinho na Marina Cubatão. Filmes obtidos com diferentes temperaturas de sinterização apresentaram distintos desempenhos na análise de molhabilidade, entretanto todas as amostras apresentaram propriedades hidrofílicas. Os filmes sinterizados à 450°C e 650°C destacaram-se quanto à propriedade fotocatalítica, devido possivelmente, à predominância da fase anatase. Os filmes expostos em ambiente marinho foram monitorados semanalmente, sendo que àqueles sinterizados à 450°C e 650°C apresentaram deslocamento da sujeira aderida ao filme. Avaliando-se os resultados, verifica-se que os filmes de TiO_2 apresentam potencial para serem utilizados como solução aos problemas de incrustação marinha.

Palavras-chave: Bioincrustação. Dióxido de titânio. Antincrustante. *Spin Coating*.

ABSTRACT

Biofouling is a natural phenomenon and observed in many materials in the marine industry, which often cause medical and environmental damage. In this way, studies that aim to find solutions to the problem are often observed in the literature, with the intention of promoting the minimization of fouling without adding to life and the marine environment. Strength dependent (TiO_2) can be a viable alternative as an antifouling material due to its non-toxic characteristic and self-cleaning performance. In the present work, an evaluation of the antifouling potential of TiO_2 thin films deposited by spin coating and sintered at 450°C , 650°C and 850°C was carried out. The films were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), contact angle with and without incidence of ultraviolet radiation (UV) and exposed in a marine environment at Marina Cubatão. Films obtained with different sintering temperatures showed different performances in the wettability analysis, however, all showed hydrophilic properties. The films sintered at 450°C and 650°C stand out in terms of photocatalytic properties, possibly due to the predominance of the anatase phase. The films exposed in a marine environment were monitored weekly, and those sintered at 450°C and 650°C showed displacement of the dirt adhered to the film. Evaluating the results, it can be verified that the TiO_2 films have the potential to be used as a solution for marine fouling problems.

Keywords: Biofouling. Titanium dioxide. Antifouling. Spin Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da cronologia do desenvolvimento da incrustação marinha.	19
Figura 2 – Exemplo de um processo de bioincrustação avançado em um casco de embarcação.....	21
Figura 3 - Diagrama pressão-temperatura do dióxido de titânio.....	25
Figura 4 - Excitação de elétrons de TiO ₂ de BV para BC.	26
Figura 5 - Ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície.....	27
Figura 6 - Hidrofilicidade fotoinduzida do dióxido de titânio.....	28
Figura 7 - Quatro fases do processo de <i>Spin Coating</i>	30
Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas utilizadas no trabalho experimental.	32
Figura 9 - (a) Amostras embutidas em resina; (b) amostras polidas.	33
Figura 10 - <i>Spin coater</i> utilizada para deposição do filme.	34
Figura 11 - (a) Pasta de TiO ₂ depositada na amostra antes da rotação; (b) filme de TiO ₂ obtido na amostra após a rotação.	35
Figura 12 – Duas das temperaturas de sinterização selecionadas para obtenção de diferentes fases de TiO ₂	35
Figura 13 - Filmes finos de dióxido de titânio obtidos pela técnica <i>spin coating</i> após aquecimento no forno em diferentes temperaturas.	36
Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart.	37
Figura 15 - Incrustação nas boias da plataforma.	38
Figura 16 - Disposição das amostras na grade.	39
Figura 17 - Grade mergulhada na água.	40
Figura 18 - Percentual da concentração de anatase nos filmes em função da temperatura de sinterização.	41
Figura 19 - Difratogramas de raio X dos filmes obtidos em temperaturas de 450°C, 650°C e 850°C.	42
Figura 20 - Medidas de ângulo de contato da água deionizada sobre as amostras sem incidência de UV: (a) amostra aquecida a 450°C; (b) amostra aquecida a 650°C; (c) amostra aquecida a 850°C.....	43

Figura 21 - Medidas de ângulo de contato da água deionizada sobre as amostra após incidência de raios UV: (a) amostra aquecida a 450°C; (b) amostra aquecida a 650°C; (c) amostra aquecida a 850°C.....	44
Figura 22 - Acompanhamento da evolução da bioncrustação até a quarta semana.	45
Figura 23 - Acompanhamento da evolução da bioincrustação da quinta a nona semana.....	46
Figura 24 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 450°C.	47
Figura 25 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 450°C.	47
Figura 26 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 650°C.	48
Figura 27 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 650°C.	48
Figura 28 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 850°C.	49
Figura 29 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 850°C.	49
Figura 30 - Relação entre a porcentagem de fase anatase e área recoberta de incrustação do filme de TiO ₂	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fatores que influenciam na bioincrustação.....	20
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do dióxido de titânio nas fases rutilo e anatase.....	24
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Ampère
a.C. – Antes de Cristo
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
cm – Centímetro
CVD – Fase vapor
 e^- - Elétron
 E_g – Energia de Gap
g – Grama
 g/cm^3 - Grama por centímetro cúbico
 H_2 – Hidrogênio
 H_2O – Água
 h^+ - Vacância positiva
hv – Indução de fóton
 I_A – Intensidade dos picos de difração da fase anatase
 I_R – Intensidade dos picos de difração da fase rutilo
IMO – Organização Marítima Internacional
kPa – KiloPascal
mm – Milímetro
ml – Mililitro
 m^2/g – Metro quadrado por grama
nm – Nanômetro
 O_2 – Oxigênio
 OH^- – Hidroxila
PVD – Evaporação térmica
rpm – Rotação por minuto
TBT – Tributil estanho
 TiO_2 – Dióxido de titânio
UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV – Radiação ultravioleta

V – Volt

x_A – Concentração de anatase

μl – Microlitro

μm – Micrometro

Θ – Ângulo de contato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. Objetivo Geral	16
1.1.2. Objetivos Específicos	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. BIOINCRUSTAÇÃO	18
2.1.2. Processo de aderência	19
2.2. BIOINCRUSTAÇÃO NO SETOR NAVAL	20
2.3. MINIMIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO	22
2.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO	23
2.4.1. Propriedade do dióxido de titânio	24
2.4.2. Propriedade fotocatalítica	25
2.4.3 Molhabilidade	27
2.5. APLICAÇÃO DE FILMES FINOS EM SUPERFÍCIES METÁLICAS	29
2.5.1. <i>Spin coating</i>	29
2.5.2. Variáveis do processo de spin coating	31
3. METODOLOGIA	32
3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	32
3.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	33
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	36
3.3.2. Difração de raios X	36
3.3.3. Ângulo de contato	37
3.4. IMERSÃO DAS AMOSTRAS EM AMBIENTE MARINHO	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
4.2. ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO	42
4.3. ANÁLISE VISUAL DA BIOINCRUSTAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE EXPOSIÇÃO	45
6. CONCLUSÃO	52
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	53

1. INTRODUÇÃO

A bioincrustação é caracterizada pelo acúmulo de microrganismos, plantas e demais organismos, em superfícies imersas em água. Por se tratar de um processo complexo, diversos fatores interferem na aderência de tais organismos, apresentando dificuldade para prevenção (QIU *et al.*, 2022).

Mesmo sendo um processo natural, a incrustação traz prejuízos aos setores navais, representando um custo estimado de 450 milhões de dólares anuais, para prevenção. Além de tornar as superfícies das embarcações rugosas, impacta no aumento no arrasto (diminuindo a velocidade), dificulta manobras, aumenta o consumo de combustível entre 35 e 50%, colabora para o excesso de peso da embarcação e entupimento de sistemas responsáveis pelo resfriamento (GAMA; PEREIRA; COUTINHO, 2009).

Uma das formas utilizadas para controlar a incrustação foi o emprego de tintas antincrustantes a base de tributil estanho (TBT), porém apresentam-se prejudiciais à vida e ao meio ambiente marinho (GAMA *et al.*, 2009). Desta forma, uma larga quantidade de estudos relacionados ao desenvolvimento de tintas antincrustantes que não sejam tóxicas e nem prejudiquem o sistema marinho, como aponta os estudos de Yebra, Kiil e Dam-Johansen (2004) e Gama *et al.* (2009).

Diversos produtos isentos de estanho foram desenvolvidos, de forma a reduzir o processo de bioincrustação, de maneira ecologicamente correta (YEBRA *et al.*, 2004). Apesar de seu elevado custo, tintas que não utilizam biocidas como a base de Teflon, estão em estudo devido suas propriedades antiaderentes. Tintas à base de siloxanos (silício ligado a oxigênio) evidenciaram sucesso nos testes e estão sendo utilizadas, promovendo a inibição de determinados tipos de incrustação, que podem ser removidos com jatos d'água devido sua propriedade antiaderente (GAMA *et al.*, 2009).

Utilizado como pigmento branco, não apresenta toxicidade e baixo custo, o TiO_2 tem atraído a atenção devido a sua propriedade fotoestável, sendo aplicado na redução de poluentes em soluções aquosas (SALEIRO *et al.*, 2010). A reação do titânio com o oxigênio faz dele um material resistente à corrosão tornando seu emprego na indústria metal-mecânica elevado, além de ser utilizado em diversas

áreas como cosméticos, produtos de higiene pessoal, alimentos, tintas e argamassas (RAMOS, 2016).

Conveniente para produção de filmes finos uniformes, a técnica *spin coating*, além de ser simples e barata, apresenta outras vantagens tornando-a uma escolha acessível para aplicação em diferentes frentes de pesquisa. Dentre as vantagens pode-se citar, menor perda de material da solução, deposição das camadas de forma rápida e fácil, havendo a possibilidade de controlar a espessura da camada depositada a partir da velocidade da rotação e viscosidade da solução (YILBAS, AL-SHARAFI, ALI, 2019; BOUDRIOUA, CHAKAROUN, FISCHER, 2017).

Considerando o potencial do TiO_2 como possível material antincrustante, e a praticidade da técnica de *spin coating*, realizou-se no presente estudo, a avaliação da eficiência de filmes finos de dióxido de titânio com diferentes temperaturas de sinterização, obtidos por *spin coating*, na inibição do crescimento de biofilmes.

1.1. OBJETIVOS

A partir da problemática de incrustações marinhas em superfícies artificiais, propõem-se os seguintes objetivos.

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar a eficiência dos filmes de TiO_2 depositados pela técnica de *spin coating*, com diferentes temperaturas de sinterização, em superfícies metálicas quanto a característica antincrustante.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Obter filmes de TiO_2 por meio da técnica *spin coating*;
- Caracterizar cristalograficamente os filmes finos de dióxido de titânio;
- Avaliar a molhabilidade dos filmes finos de TiO_2 por meio da técnica de ângulo de contato;

- Acompanhar o desenvolvimento da bioincrustação sobre as superfícies em ambiente marinho.
- Relacionar as características cristalográficas e superficiais dos filmes finos com seu desempenho antincrustante em ambiente marinho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A partir da problemática da incrustação marinha em superfícies artificiais e das pesquisas para o desenvolvimento de tintas antincrustantes não tóxicas, neste capítulo serão apresentados temas pertinentes como conceitos de bioincrustação no setor naval, técnicas para minimização, propriedades do dióxido de titânio e aplicação de filmes finos em superfícies metálicas.

2.1. BIOINCRUSTAÇÃO

Caracterizado como colonização e acúmulo de organismos em superfícies artificiais imersas e semi-imersas, o termo bioincrustação é utilizado quando o crescimento desses organismos se torna prejudicial (COUTINHO *et al.*, 2020). Trata-se de um processo complexo e envolve macroorganismos como cracas, vermes da tuberculose, briozoários, mexilhões e algas (QIU *et al.*, 2022).

Conhecidas como uma das principais bioincrustações que afetam os navios em virtude de seu alto poder de fixação, algumas espécies de cracas são consideradas exóticas e invasoras devido sua distribuição geográfica e tolerância ambiental ampliada. Além de dificultar a manutenção de embarcações elevando os custos de limpeza, estudos apontam que em um navio com 20% do casco coberto de cracas, a diferença da potência efetiva chegou a 59,7%, mostrando quão grave é sua fixação (LISBOA *et al.*, 2019).

Os organismos responsáveis pela incrustação, que chegam a diferentes partes do mundo pelos navios podem causar danos ao bioma invadido pela falta de predadores naturais, como é o caso da geléia de pente que veio para o Mar Negro ou mesmo o mexilhão-dourado vindo da Ásia para América do Sul. Portanto, é necessário a existência de um rigoroso processo de fiscalização dos cascos dos navios que atracam nos portos, porque as poluições biológicas são a segunda causa da extinção de espécies marinhas (JIN *et al.*, 2022; LISBOA *et al.*, 2019).

O processo de aderência da bioincrustação está diretamente relacionado à propriedade do fluido que está imerso o material/objeto, uma vez que íons e moléculas de água se fixam na superfície imediatamente após sua imersão (MAGIN; COOPER; BRENNAN, 2010). Um fator vinculado a esse processo é a inatividade de

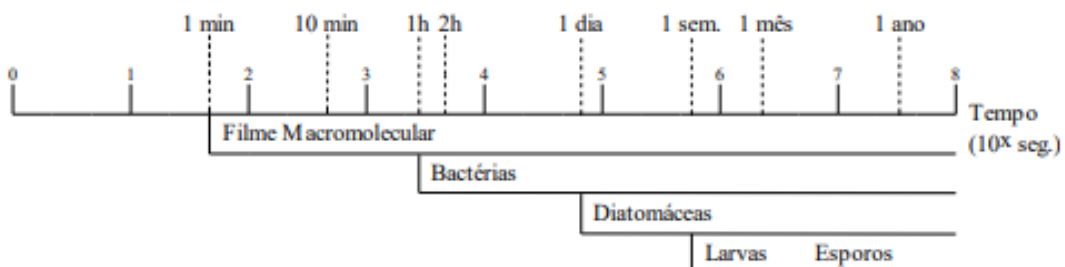
uma embarcação e não seu período de operação visto que forças hidrodinâmicas são responsáveis pela remoção de tal incrustação (DAVIDSON *et al.*, 2020).

2.1.2. Processo de aderência

Segundo Gama *et al.* (2009) e Coutinho *et al.* (2020), o desenvolvimento da bioincrustação se dá por um processo cronológico dividido em quatro etapas, e evidenciado na Figura 1:

1. A partir do momento que a superfície é exposta na água, moléculas orgânicas iniciam sua fixação por processo eletrolítico gerando acomodação para as bactérias;
2. Em questão de horas há o desenvolvimento da colonização de bactérias para a formação do primeiro biofilme, onde as bactérias cocoides utilizam os nutrientes fixados na superfície, iniciando a colonização secundária a partir das bactérias filamentosas;
3. Após o primeiro dia há a colonização por eucariontes unicelulares, por exemplo, diatomáceas e cianobactérias;
4. Finalmente há colonização de eucariontes multicelulares após uma ou mais semanas, marcado pela fase macroscópica da bioincrustação, sendo que dentre os organismos podemos citar esporos de algas, larvas de cracas, entre outros.

Figura 1 – Esquema representativo da cronologia do desenvolvimento da incrustação marinha.



Fonte: adaptado de Gama *et al.* (2009, p. 11).

Cada espécie dos organismos responsáveis pela bioincrustação tem formas únicas de fixação e diversos fatores influenciam em sua formação, portanto um único

método que seja capaz de prevenir a incrustação torna-se impossível (QIU *et al.*, 2022). Segundo Flemming e Schaule (1988), três componentes relacionam-se ao processo de bioincrustação, sendo eles: microrganismos, superfície e líquido. Cada um destes componentes apresenta uma influência no processo de colonização, como descrito no Quadro 1.

Quadro 1 - Fatores que influenciam na bioincrustação.

Microrganismos	Superfície	Líquido
Espécies	Composição química	Temperatura
Composição da população mista	Carga superficial	pH
Número celular	Tensão superficial	Substâncias orgânicas dissolvidas
Fase de crescimento	Hidrofobicidade	Matéria suspensa
Estado nutricional	Filme condicionador	Viscosidade
Hidrofobicidade	Rugosidade	Tensão superficial
Carga superficial	Porosidade	Pressão
Resposta fisiológica		Força de cisalhamento
		Camada limite
		Forças verticais

Fonte: adaptado de Flemming e Schaule (1988, p. 97).

2.2. BIOINCRUSTAÇÃO NO SETOR NAVAL

Muito além de um problema estético, a bioincrustação, Figura 2, afeta o funcionamento e a integridade de superfícies artificiais e acarreta em prejuízos econômicos, atingindo diretamente indústrias que utilizam o complexo marinho, como a naval e *off-shore*. Os problemas em embarcações e plataformas petrolíferas relacionam-se ao aumento de peso, diminuição da fluidez, alteração da rugosidade de superfícies, com elevação do arrasto e do consumo de combustível contribuindo de maneira negativa para o aquecimento global (COUTINHO *et al.*, 2020).

Figura 2 – Exemplo de um processo de bioincrustação avançado em um casco de embarcação.



Fonte: Precision Minerals (ANIMINE, 2022).

Segundo Gama *et al.* (2009), uma incrustação com 10 μm de espessura pode provocar um aumento de até 1% no consumo de combustível e um dos fatores que interfere em sua formação é a temperatura da água em que a embarcação se encontra. Em navios que estejam há seis meses em águas temperadas é estimado que a incrustação aumente até 50% no consumo de combustível, sendo que esse valor pode ser ainda maior em águas tropicais, onde o desenvolvimento da incrustação é superior podendo atingir espessuras excedentes à 15 cm.

Caracterizado como um processo espontâneo, a corrosão é agravada pelo crescimento descontínuo da bioincrustação. Isto se deve às atividades metabólicas e excreções dos organismos nas superfícies metálicas que podem favorecer processos de corrosão aerada. Mudanças na composição da água, cracas que danificam a película de tinta antincrustante e bactérias que atacam as resinas nela contidas, são mais alguns dos fatores que aceleram o processo corrosivo (COUTINHO *et al.*, 2020; GENTIL, 2011).

2.3. MINIMIZAÇÃO DA BIOINCRUSTAÇÃO

Tentativas para combater a bioincrustação são registradas desde 462 a.C., quando era utilizado uma mistura de enxofre e arsênico. Com o passar dos anos, os barcos de madeira começaram a ser protegidos por misturas de sebo, enxofre, breu, creosoto e até mesmo placas de cobre ou chumbo fixadas abaixo da linha d'água (GAMA *et al.*, 2009).

Com ascensão do transporte marítimo na década de 1950 e a descoberta das propriedades do TBT, tintas antincrustantes contendo esse elemento obteve grande aderência no mercado devido sua excelente eficácia em longo prazo, resultando em vantagens econômicas na área de embarcações comerciais e de recreio (QIU *et al.*, 2022). O uso em larga escala de TBT como biocida, trouxe significativa poluição na costa dos países onde havia práticas de navegação e os prejuízos ambientais envolvendo animais marinhos iniciou em 1970, quando notou-se distúrbios no crescimento de ostras e caracóis, fazendo que em 2008 o uso de tintas antincrustantes com TBT fosse proibida globalmente pela Organização Marítima Internacional (IMO) (QIU *et al.*, 2022 e BEYER *et al.*, 2022).

Desde então, o uso do cobre nas tintas antincrustantes disparou devido suas propriedades biocidas, pois ao entrar em contato com a água íons livres de cobre são liberados impedindo que haja fixação dos organismos (SCHRÖDER; HELLWEGER; PUTSCHEW, 2022; JONES; BOLAM, 2007). Porém, o uso destas tintas têm prejudicado a reprodução e respiração dos peixes, bem como a fotossíntese de algas e o crescimento de mexilhões e crustáceos, com isso seus impactos negativos no ambiente marinho faz com que seu uso no futuro seja incerto, podendo levar também a sua proibição (SCHRÖDER *et al.*, 2022; QIU *et al.*, 2022).

Uma das formas de minimização da bioincrustação é por meio da remoção física, através de escovas de aço e jatos d'água de alta pressão, porém é um processo invasivo e árduo. Outro meio de minimização é a utilização da radiação ultravioleta, onde pode ser eliminado até 85% das bactérias responsáveis pela bioincrustação, produzindo poucos resíduos e perigo à saúde humana (BIZINELLA, 2015; YI *et al.*, 2023).

Estudos recentes evidenciam a busca por tintas favoráveis ao meio aquático, focadas na não toxicidade, que compreendem os revestimentos químicos bioativos, não biocidas e híbridos. Os revestimentos químicos bioativos utilizam agentes

biocidas/bioativos inofencíveis ao ambiente aquático. Os revestimentos não biocidas são responsáveis por dificultar e moderar a aderência dos organismos através de tintas sem agente biocida, e os revestimentos híbridos são caracterizados pela junção destes mecanismos na intenção de obter-se um revestimento eficiente do ponto de vista de antincrustante (SILVA *et al.*, 2014).

Mesmo com avanços tecnológicos, é preciso melhorar ainda mais o desempenho das tintas antincrustantes, pois uma melhoria de 10% resultaria em uma economia anual de oito milhões de dólares nos setores de navegação, além de índices menores de emissão de gases poluentes, redução do uso de combustível e diminuição do transporte de espécies exóticas (GAMA *et al.*, 2009). Considerando a utilização de dióxido de titânio como uma alternativa ao estudo de revestimento antincrustante, na sequência são apresentadas as principais características deste material e os estudos recentes que justificam a utilização do mesmo neste segmento.

2.4. DIÓXIDO DE TITÂNIO

Empregado em larga escala no mundo como pigmento branco, o dióxido de titânio é considerado quimicamente estável, não tóxico, de baixo custo e fotoestável, tornando relevante sua utilização devido seu potencial na destruição de poluentes em meio aquático (SALEIRO *et al.*, 2010). Além da purificação do ar e descontaminação da água, o dióxido de titânio pode ser empregado na higienização de materiais hospitalares, no controle de alguns tipos de câncer, implantes ósseos, produtos da área cosmética e farmacêutica, tintas e papéis (BRANDÃO, 2008; PASCOALI, 2007).

A estrutura cristalina do dióxido de titânio pode ser encontrada em três diferentes formas: anatase, rutilo e broquita. Quando aquecidas, as fases anatase e broquita, metaestáveis, são transformadas em rutilo, fase mais estável (BENTO; FILHO; PILLIS, 2017). Neste contexto, nos seguintes tópicos deste capítulo serão analisadas cada fase do dióxido de titânio, além de sua propriedade fotocatalítica.

2.4.1. Propriedade do dióxido de titânio

O elevado índice de refração do TiO_2 nas fases rutilo e anatase, geram alta refletividade das superfícies, fazendo com que o mesmo possa ser empregado como pigmento branco. Além disso, propriedades mecânicas e de resistência a corrosão elevados contribuem para as diferentes aplicações observadas por este material na indústria (FEIL, 2006; HANAOR; SORRELL, 2011). Quando em contato com uma solução aquosa poluente, o TiO_2 é capaz de gerar um ambiente redox transformando-o em substâncias não tóxicas (SALEIRO *et al.*, 2010).

Três diferentes fases cristalizadas são identificadas no TiO_2 : anatase, rutilo e broquita; podendo ser minerais, naturais ou sintéticas, mas somente anatase e rutilo são comercialmente encontradas (FEIL, 2006; SALEIRO *et al.*, 2010). Para que haja a transformação da fase anatase em rutilo, é necessário um aquecimento controlado do material, que não é reversível (SALEIRO *et al.*, 2010; PASCOALI, 2007). Algumas propriedades da anatase e rutilo, evidenciando suas diferenças, são apresentadas na Tabela 1.

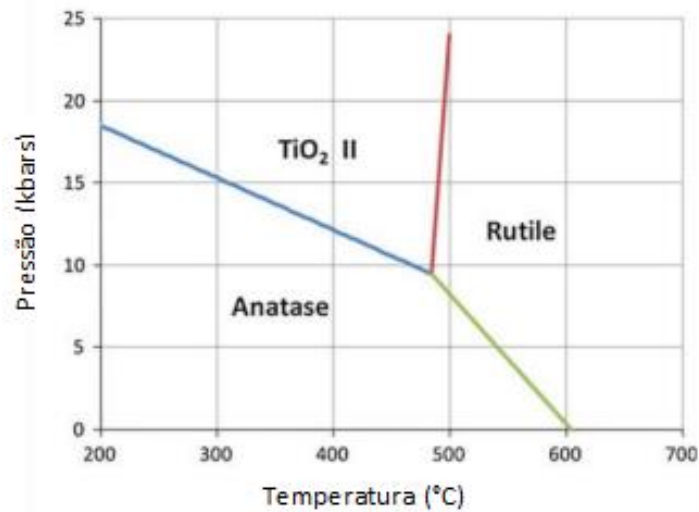
Tabela 1 - Propriedades do dióxido de titânio nas fases rutilo e anatase.

Propriedade	Rutilo	Anatase
Densidade específica (g/cm^3)	4,2	3,8-3,9
Índice de refração (n)	2,4-2,8	2,2-2,5
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,0	3,2
Dureza (Mohs)	6,5	5
Resistividade (Ohm.cm)	$1,10^{15}$	$1,10^{15}$

Fonte: Adaptado de Pascoali (2007, p. 27).

Segundo Hanaor e Sorrell (2011), independente da pressão e da temperatura, o rutilo é uma fase mais estável que a anatase. Na Figura 3 é apresentado um diagrama pressão-temperatura do dióxido de titânio, no qual é possível observar que a transformação de fase anatase para rutilo em pressão atmosférica, 101 kPa equivalente a 0 kbar, ocorre quando a temperatura é aproximadamente 600°C.

Figura 3 - Diagrama pressão-temperatura do dióxido de titânio.



Fonte: Adaptado de Hanaor e Sorrell (2011).

Segundo Sánchez, Camacho-Lopez, Camps (2014), cada fase é utilizada de maneira diferente devido sua atividade fotocatalítica. A fase anatase apresenta um nível útil de sua atividade podendo ser aplicada em janelas e lentes antiembaçantes, dispositivos de limpeza de ar e purificadores de água e telhas antibacterianas autoesterilizantes. Já a fase rutilo, por apresentar alto índice de refração e estabilidade, pode ser utilizada como dielétrico, sensor de gás e revestimento antirreflexo.

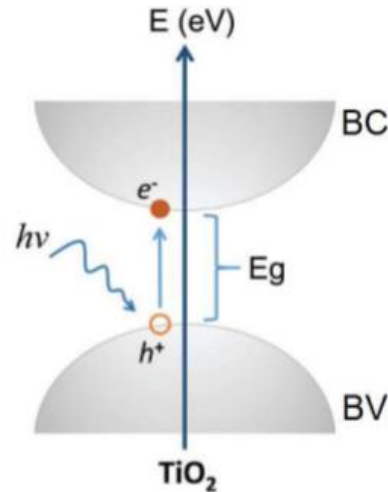
2.4.2. Propriedade fotocatalítica

Fotocatálise é a interação de um material com a energia solar, ou certo comprimento de onda, no qual leva a produção de espécies reativas oxidantes, acarretando na mudança fotocatalítica de um poluente (PELAEZ *et al.*, 2012). O estudo pelo potencial de catalisação da oxidação de poluentes e extinção de microorganismos, relacionado com as propriedades fotocatalíticas do TiO₂, começou em 1972, quando a fotoeletrolise da água foi esclarecida por Fujishima e Honda (FOSTER *et al.*, 2011).

Para iniciar o processo de fotocatalise é necessário que a indução do fóton ($h\nu$) na superfície seja de energia maior ou igual à energia de *gap* (E_g) do semicondutor TiO₂, assim há formação de vacâncias positivas (h^+) na banda de

valência (BV) e geração de par de elétron (e^-) na banda de condução (BC) (DEDECO, 2020). Tal processo é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Excitação de elétrons de TiO_2 de BV para BC.



Fonte: Ramade (2022, p.23).

A reação fotocatalítica do TiO_2 apresenta duas reações, oxidação e redução, causadas pelo buraco e elétrons respectivamente, além disso, podem ser classificadas em *downhill* e *uphill*. Nas reações *downhill*, a energia de fóton absorvida pelo fotocatalisador, é utilizada para indução de reações termodinamicamente favorecidas, como decomposição de compostos orgânicos. Para reações de *uphill*, há a conversão da energia do fóton em energia química, como a transformação de H_2O em H_2 e O_2 (GUO *et al.*, 2019).

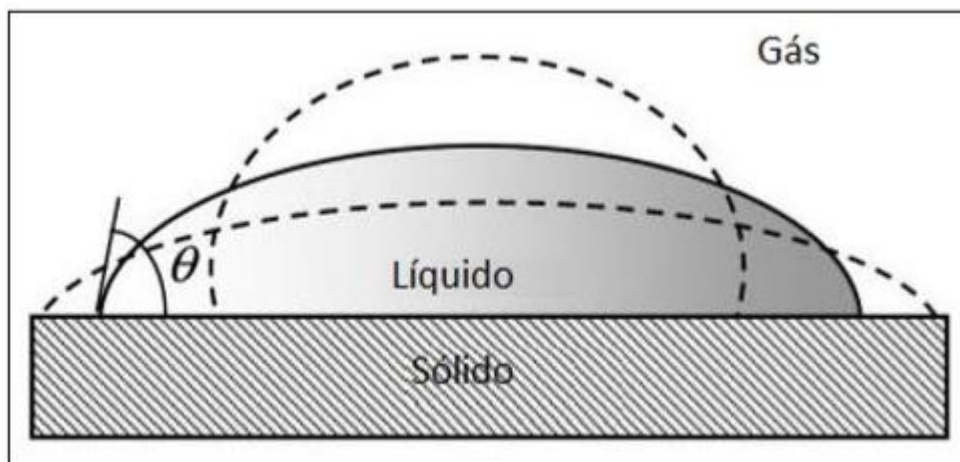
De acordo com Ramade (2022), a forma anatase do TiO_2 apresenta maior atividade fotocatalítica quando comparado ao rutilo, porque há maiores vacâncias de oxigênio em sua forma estrutural. Essa condição faz com o TiO_2 seja usado em janelas autolimpantes por exemplo, onde moléculas de água adsorvidas no filme reagem com as vacâncias formando radicais de hidroxila OH^\cdot , a hidroxila repele as gotas de H_2O e conseqüentemente as desliza pela janela arrastando a sujeira.

A atividade fotocatalítica pode ser ainda maior quando é utilizada a mistura anatase-rutilo, por conta da ativação sinérgica entre as fases (RAMOS, 2016). Segundo Hanaor e Sorrell (2011), o maior desempenho ocorre quando a mistura é composta por 70% anatase e 30% rutilo.

2.4.3 Molhabilidade

Como citado anteriormente, a retirada de partículas de sujeira na superfície por meio da incidência de água, seja pelo método natural, como a chuva, ou artificial, através da ação humana, é possível devido à propriedade autolimpante do revestimento. O que determina esta propriedade é como a água permanece e se movimenta na superfície, chamada de molhabilidade (SILVA NETO, 2013). A molhabilidade é descrita pelo ângulo de contato (Θ), medido pela tangente da gota próxima a superfície e a linha horizontal da superfície, conforme Figura 5 (BURKARTER, 2010).

Figura 5 - Ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície.



Fonte: Silva Neto (2013, p.25).

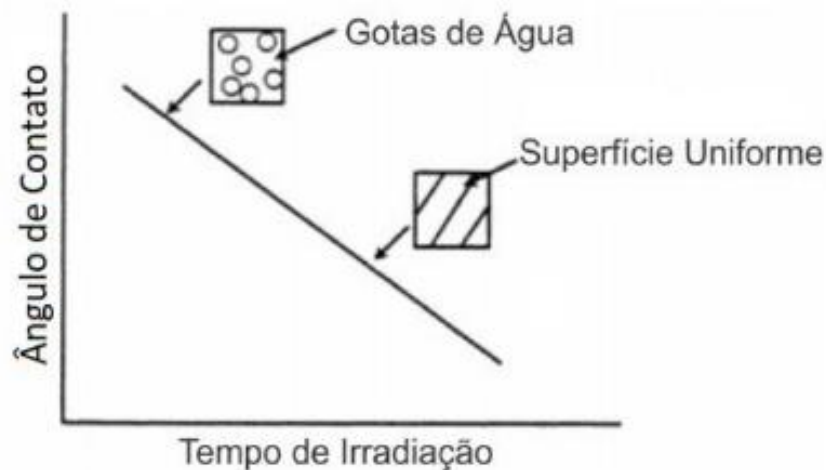
Diferentes comportamentos de uma gota de água são observados dependendo da superfície, ou seja, em superfícies com alto grau de rugosidade, há aumento da área interfacial sólido-líquido, diminuição da energia livre de superfície e consequentemente elevado ângulo de contato. Por outro lado, superfície com baixo grau de rugosidade, apresenta redução da área interfacial, aumento da energia livre de superfície e diminuição do ângulo de contato (SILVA NETO, 2013).

A dispersão de uma gota de líquido em uma superfície pode gerar um ângulo Θ menor que 5° logo a superfície é chamada de super-hidrofílica, para Θ menor que 90° denomina-se hidrofílica, para ângulo de contato maior que 90° a superfície possui baixo grau de molhabilidade sendo chamada de hidrofóbica e em

casos em que o ângulo é superior a 120° são super-hidrofóbicas (CUNHA *et al.*, 2015).

As superfícies de TiO_2 são geralmente hidrofóbicas, isto é, a água não é capaz de molhar a superfície, porém na incidência de radiação UV, há uma diminuição do ângulo de contato conforme a Figura 6 (DIEBOLD, 2003). O processo que ocorre ao expor a superfície de dióxido de titânio em radiação é chamado de hidrofiliabilidade fotoinduzida, as gotas de água são transformadas em uma lâmina contínua na superfície, apresentando diminuição de até 60° em 45 minutos (SILVA NETO, 2013).

Figura 6 - Hidrofiliabilidade fotoinduzida do dióxido de titânio.



Fonte: Souza (2019, p.44).

A quebra da ligação química dos átomos de O_2 a partir da incidência de UV criam lacunas que reagem com as moléculas de água, no qual são adsorvidos radicais de hidroxilas (OH^\cdot). O hidrogênio é capaz de formar ligação com outras moléculas de água, assim as moléculas não quebradas se espalham na superfície com mais facilidade, portanto tornando-a mais hidrofílica (BONA, 2017).

Para diferentes valores de ângulo de contato, temos diferentes utilizações do TiO_2 . Filmes superhidrofílicos são utilizados em superfícies que necessitam de efeito antiembaçante, como os retrovisores nos setores automobilísticos, pois a água consegue facilmente se espalhar nestas superfícies. Os filmes superhidrofóbicos impede a formação e adesão de gelo por repelirem a água, portanto eles têm capacidade de impermeabilizar superfícies têxteis (DEDECO, 2020).

2.5. APLICAÇÃO DE FILMES FINOS EM SUPERFÍCIES METÁLICAS

Caracterizado pela proteção e funcionalização da superfície, existem diversos métodos para obtenção de filmes finos, dentre eles: deposição química da fase vapor (CVD); deposição física da fase vapor (PVD) como evaporação térmica, *sputtering* e *ion-plating*; sol-gel, *spray coating* e *spin coating*; sendo esta última técnica a selecionada para a execução deste trabalho (SILVA NETO, 2013).

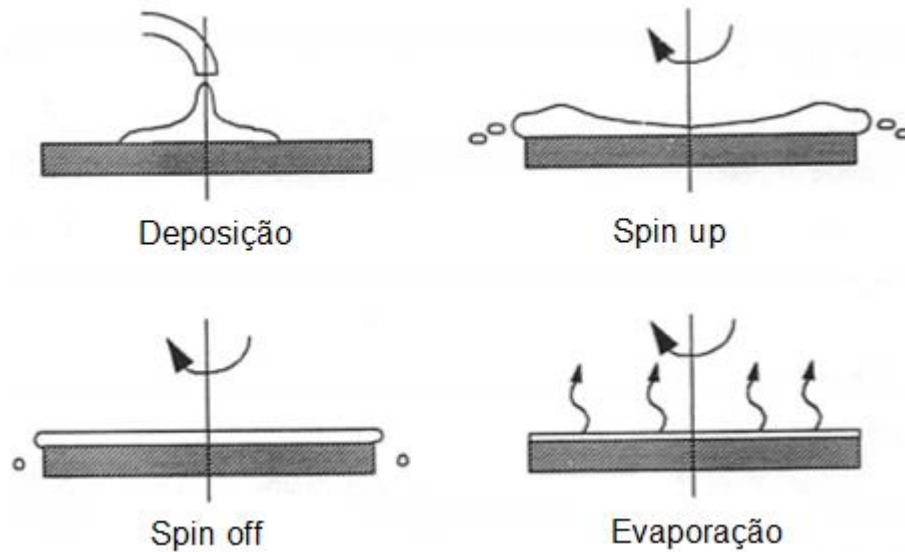
2.5.1. *Spin coating*

O método *spin coating* foi utilizado pela primeira vez há mais de 50 anos em revestimento de tinta e piche, hoje é empregado na produção de filmes finos uniformes de materiais orgânicos fotossensíveis sendo que a espessura dos filmes vão desde nanômetros a micrômetros (SAHU; PARIJA; PANIGRAHI, 2009). Tal técnica envolve a deposição de uma pequena quantidade de resina fluida em um substrato, com a subsequente rotação do mesmo em alta velocidade. A partir da força centrífuga, a resina é espalhada e o excesso é expelido do substrato, resultando em uma película fina e uniforme sobre a mesma (TYONA, 2013).

Caracterizado como um processo rápido e de baixo custo, o *spin coating* apresenta algumas vantagens como a reprodutibilidade, onde variações drásticas no filme resultam de variações pequenas nos parâmetros, da mesma forma que ao variar a velocidade angular e viscosidade do fluido é possível alterar a espessura do filme (RAMADE, 2022). Entretanto a técnica é inviável para substratos grandes, uma vez que para obter um filme fino e que seque em tempo hábil, é necessário que a velocidade de giro seja alta, outra desvantagem é o grande desperdício de material, visto que apenas de dois a cinco por cento da resina colocada no substrato é utilizada, o restante é lançado para fora e descartado (LUURTSEMA, 1997).

O processo de deposição é dividido em quatro etapas: deposição, *spin-up*, *spin-off* e evaporação, como ilustra a Figura 7 (LUURTSEMA, 1997).

Figura 7 - Quatro fases do processo de *Spin Coating*.



Fonte: Adaptado de Luurtsema (1997).

A primeira etapa é a deposição, que consiste da distribuição excessiva de solução em um substrato, impedindo a descontinuidade no revestimento, no qual pode estar parado ou rotacionando em baixa velocidade. A quantidade a ser depositada também depende da viscosidade da solução e do tamanho do substrato que deseja recobrir (RAMADE, 2022; LUURTSEMA, 1997).

A segunda etapa chamada de *spin-up*, consiste na aceleração do substrato até a velocidade requerida, de 2000 rpm a 8000 rpm, onde a força centrífuga gerada pelo movimento de rotação permite que a solução seja espalhada no substrato. Forças rotacionais são transferidas para o fluido surgindo uma camada uniforme de revestimento, sendo que, quanto mais tempo o substrato é rotacionado e maior a velocidade de rotação, mais fino será o filme gerado (RAMADE, 2022; LUURTSEMA, 1997).

Denominada de *spin-off*, a terceira etapa é caracterizada pelo afinamento do fluido quando o substrato gira em velocidade constante, mas para o fluido ser expelido do substrato é necessário a formação de gota na borda, assim dependendo da viscosidade do fluido e a taxa de rotação, pode acontecer diferença de espessura ao redor da borda do substrato, chamado de efeitos de borda. Porém se o fluido apresentar viscosidade newtoniana e a espessura inicial do mesmo depositado no substrato for uniforme, em qualquer etapa do procedimento a espessura do fluido também será uniforme (SAHU *et al.*, 2009).

É na quarta e última etapa do processo que acontece a aderência da camada depositada no substrato, pois a evaporação do solvente volátil presente na solução resulta no aumento gradativo da viscosidade da mesma (SOUSA, 2009). Ao fim da rotação, dependendo de onde se deseja usar ou aplicar, é necessário um tratamento térmico ou demais processos (TYONA, 2013).

2.5.2. Variáveis do processo de *spin coating*

Existem três fatores que interferem na espessura e nas propriedades dos filmes obtidos pelo processo de *spin coating*, sendo que um deles é a velocidade de rotação. Alterações de 50 rpm são capazes de causar uma diferença de 10% na espessura do filme, sendo esta diferença relacionada à força centrífuga que é transferida para o fluido bem como a velocidade e turbulência do ar, sendo este um dos fatores que mais afeta a espessura final do filme (RAMADE, 2022).

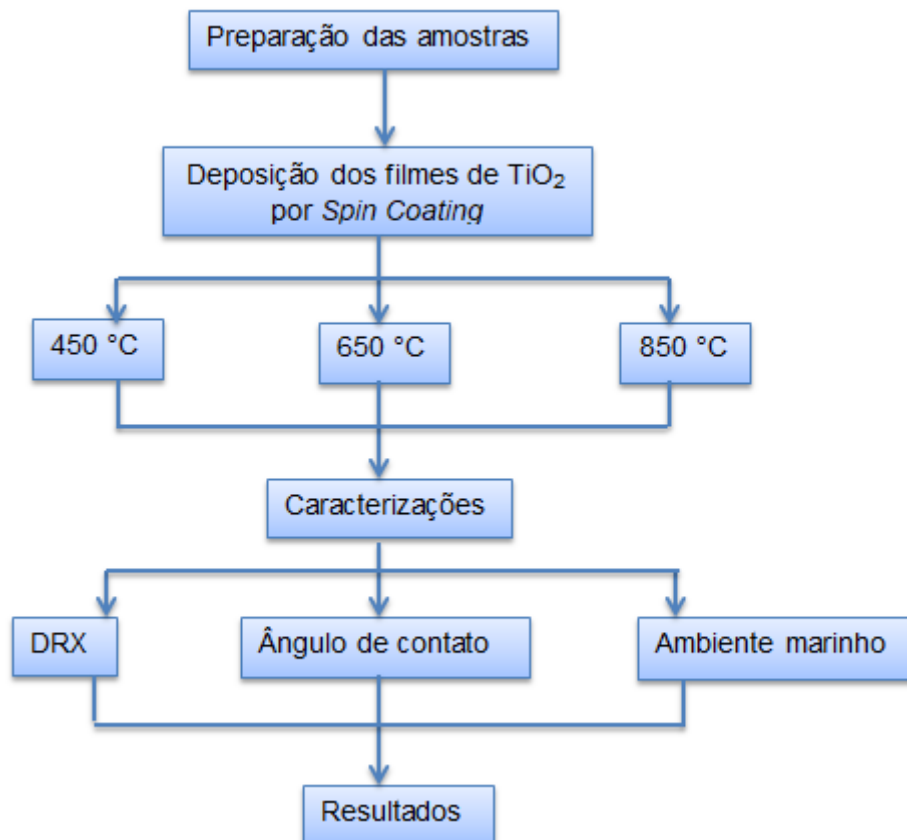
O segundo fator que afeta a espessura do filme é a aceleração, ela acontece entre as alterações de velocidades que o processo exige, assim, quanto maior a aceleração, mais rápido ocorre à evaporação do solvente, a propagação e secagem da solução no substrato (SOUSA, 2009). Por fim, a taxa de evaporação - terceiro fator, é influenciada pela volatilidade dos solventes presentes na solução e o ar que rodeia o substrato, além disso, a temperatura e umidade do ar interferem na propriedade do filme gerado (TYONA, 2013).

Os *spins coaters* possuem uma tampa que fecha o sistema e mesmo não sendo hermética, permite a mínima exaustão do solvente no processo, inclusive diminui a turbulência do fluxo de ar indesejado acima do substrato. Proporciona também a secagem mais lenta da solução garantindo o aumento da uniformidade da espessura do filme gerado, pois ao diminuir a secagem a viscosidade mantém-se contínua em todo o substrato e ao rotacionar o substrato em uma cuba fechada, os vapores dos solventes ficam contidos na cuba ofuscando pequenas alterações de umidade (TYONA, 2013).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento de filmes finos de TiO_2 em substratos de aço inoxidável pela técnica *spin coating*, na justificativa de avaliar sua eficiência na inibição da bioincrustação marinha. Na Figura 8 é apresentado um fluxograma esquemático evidenciando as etapas utilizadas no trabalho experimental.

Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas utilizadas no trabalho experimental.



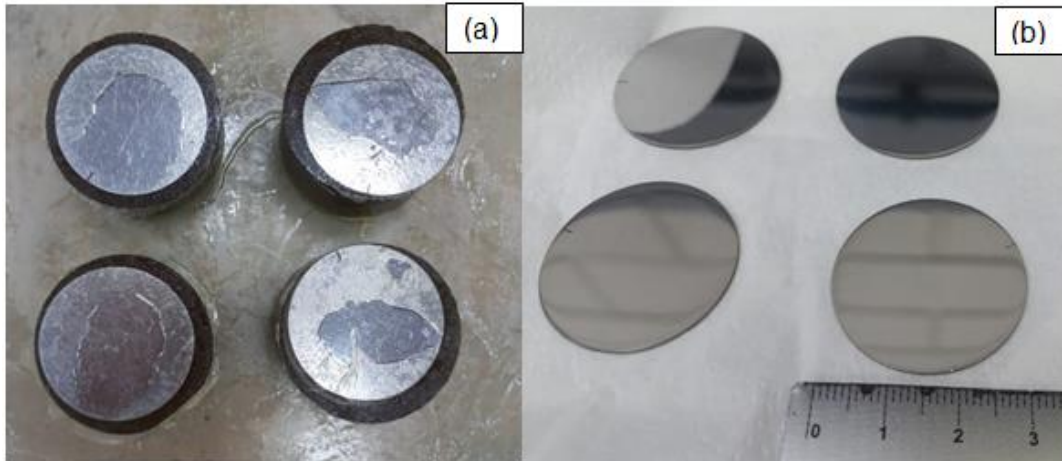
Fonte: Autora (2023).

3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Discos de aço inox com 30 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram embutidos em resina para realizar o polimento. Com o auxílio da lixadeira e da politriz da marca Fortel, modelo PLF, as amostras foram polidas em lixas d'água de granulometria 400, 600 e 1200; pano para polimento e alumina 1 μm . A finalidade

era garantir que a superfície de todas as amostras estivessem com rugosidade homogênea e que riscos profundos fossem eliminados. Na Figura 9 (a) e (b) são apresentadas as imagens das amostras antes e após o polimento.

Figura 9 - (a) Amostras embutidas em resina; (b) amostras polidas.



Fonte: Autora (2023).

A limpeza superficial das amostras foi realizada em duas etapas, sendo que a primeira técnica constituiu em realizar limpeza com sabão neutro da marca Extran MA 02 em água corrente, e a segunda com a lavadora ultrassônica Eco-sonics por 15 minutos, na qual as amostras foram mergulhadas em um béquer com aproximadamente 15 mm de altura de acetona.

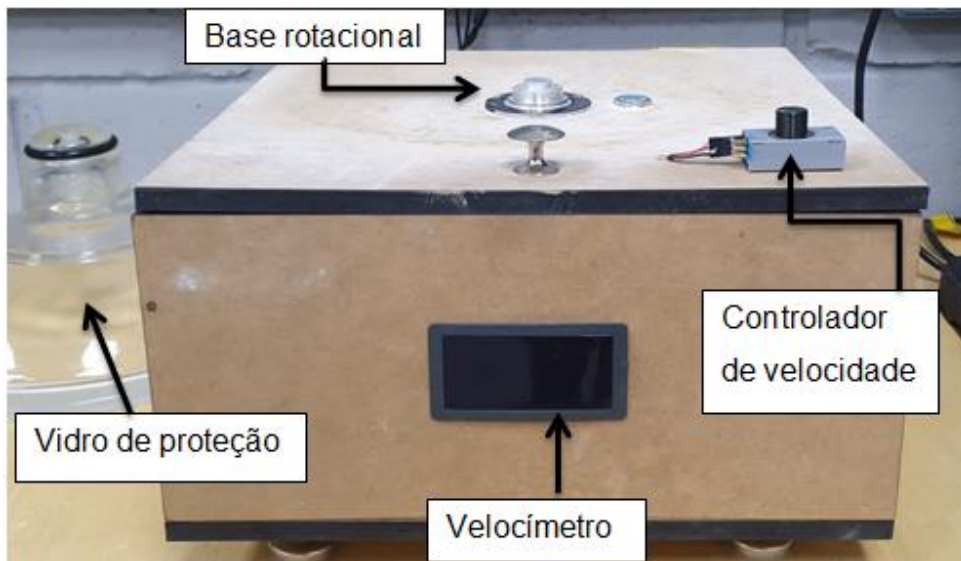
3.2. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Para deposição de filmes finos de TiO_2 por *spin coating*, foi produzida uma pasta, com 3,07 g de TiO_2 P-25 e 0,9 g de polietilenoglicol (PEG 20000) as quais foram adicionadas em um béquer e agitadas com auxílio de uma espátula. Na sequência, essa mistura foi depositada no almofatriz, acrescentando 8 ml de água deionizada e 100 μl de acetilacetona com a pipeta de pasteur e a micropipeta, respectivamente. Esse composto foi macerado por aproximadamente uma hora, sendo realizado de forma lenta e sem muita pressão, a fim de evitar formação de bolhas e aglomerados, garantindo uma pasta homogênea e viscosidade adequada. Em seguida, foi incluído 50 μl de Triton X-100 e macerado por mais alguns minutos garantindo a uniformidade.

A formulação da pasta foi baseada em um estudo anterior realizado por Alice Moser Ramade da Universidade do Estado de Santa Catarina campus Joinville. Vale ressaltar que o TiO_2 utilizado em forma de pó, apresenta nome comercial de Aeroxide, sua composição possui forma cristalina de 77,26% anatase e 22,74% rutilo, com tamanho de grão de 25,10nm (RAMADE, 2022).

A *spin coater* empregada, apresentada na Figura 10, localiza-se no Laboratório de Tratamento de Superfícies (LATS) na UFSC de Joinville, e constitui-se de um aparelho caseiro com motor de disco rígido de computador, servo motor e sensor de Hall para controlar e mensurar a velocidade. Por se tratar de um motor sem escova há um controlador eletrônico de velocidade de 30 A, a fonte de alimentação do equipamento é 200 V de entrada e 5 V de saída (RAMADE, 2022).

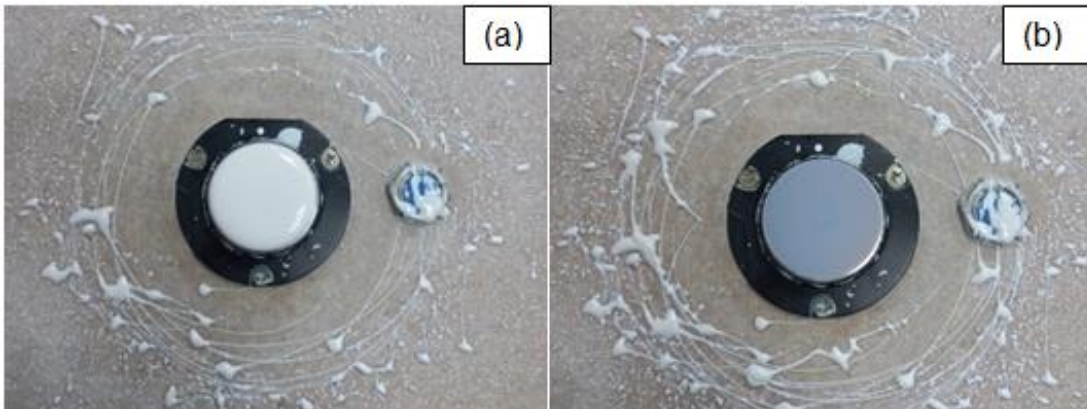
Figura 10 - *Spin coater* utilizada para deposição do filme.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

As amostras foram coladas com fita dupla face na base da *spin coater* e a pasta de TiO_2 depositada, em repouso (Figura 11 (a)), em toda a superfície com auxílio da espátula. Para a formação do filme o aparelho foi acionado em uma velocidade de aproximadamente 4000 rpm no tempo de um minuto, esse processo foi repetido em quatro amostras para cada condição. A Figura 11 (b) exibe a imagem do filme obtido após o processo de rotação.

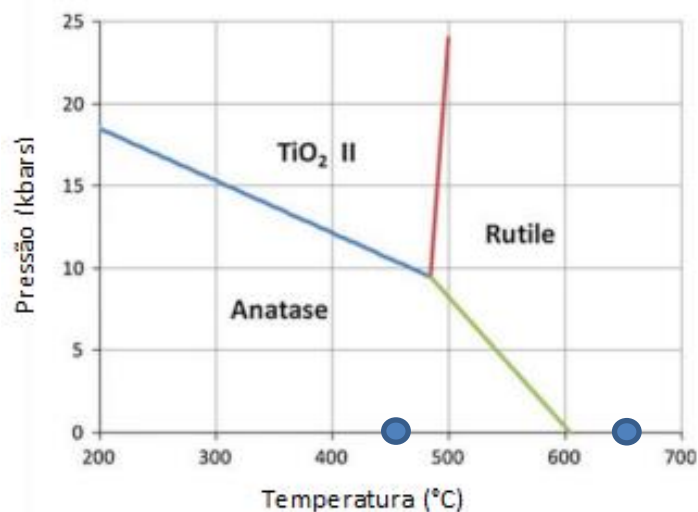
Figura 11 - (a) Pasta de TiO_2 depositada na amostra antes da rotação; (b) filme de TiO_2 obtido na amostra após a rotação.



Fonte: Autora (2023).

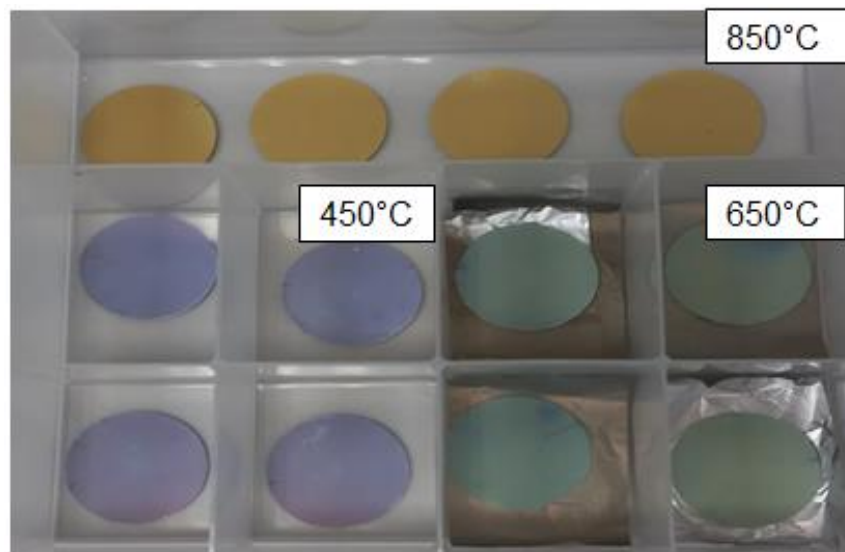
Em seguida, as amostras foram sinterizadas em três condições, com o objetivo de obter-se as fases anatase em 450°C , a transição de anatase para rutilo em 650°C e a fase rutilo em 850°C , tais temperaturas selecionadas e as fases do TiO_2 são apontadas no gráfico da Figura 12. Os substratos foram inseridos no forno com temperatura ambiente, aquecidos até a temperatura desejada, mantidos por 10 minutos e resfriados lentamente, sendo retirados do forno somente no dia seguinte. A diferença de coloração, devido a transformação de fase do TiO_2 , podem ser observadas na Figura 13.

Figura 12 – Duas das temperaturas de sinterização selecionadas para obtenção de diferentes fases de TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Hanaor e Sorrell (2011).

Figura 13 - Filmes finos de dióxido de titânio obtidos pela técnica *spin coating* após aquecimento no forno em diferentes temperaturas.



Fonte: Autora (2023).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

3.3.2. Difração de raios X

A utilização de raios X começou em 1912 por Max von Laue e a aplicação tornou-se indispensável na análise, caracterização e verificação da qualidade dos materiais (ALVES *et al.*, 2014). O equipamento empregado é o difratômetro de raios X, onde é possível verificar as fases, cristalinidade e tamanho dos grãos presente na amostra (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

A incidência de raios X em um átomo dissemina a radiação para várias direções e a interferência entre os raios espalhados oriundos de diversos átomos define a difração. Para que isso aconteça é preciso que o comprimento de onda da radiação incidente e do espaçamento interatômico da amostra tenha ordem de grandeza iguais. Os resultados obtidos pelo processo são gráficos das reflexões detectadas, onde a análise é realizada através dos picos de cada elemento (SCAPIN, 2004; ALVES *et al.*, 2014).

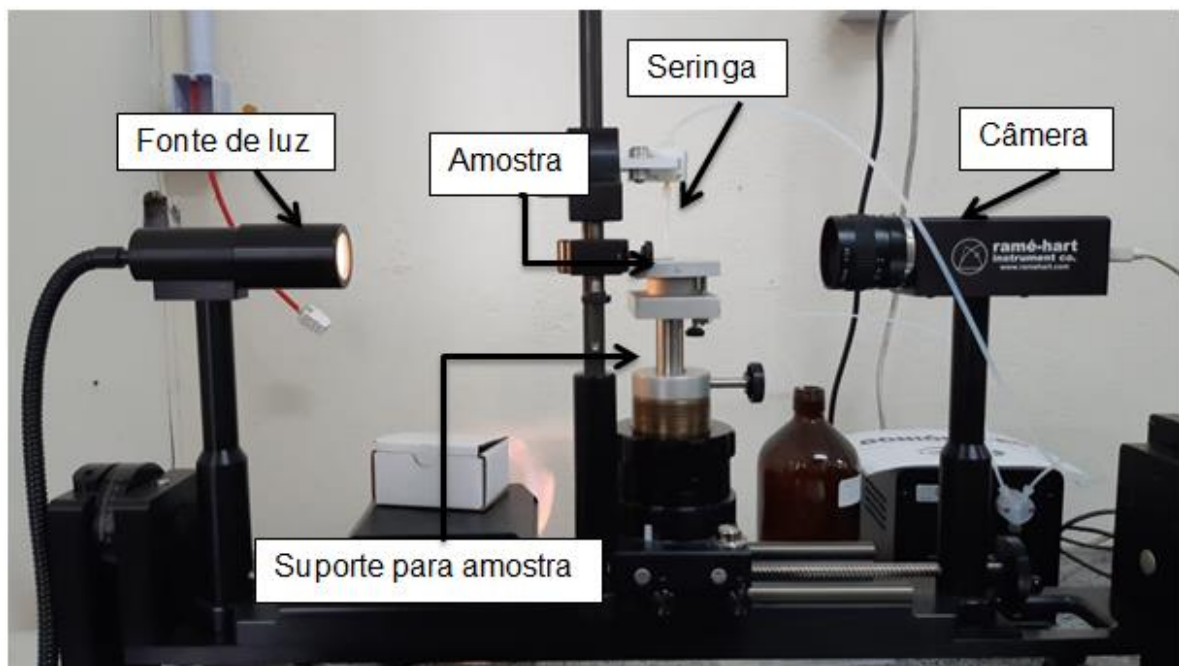
Para realização dos testes foi utilizado o difratômetro de raios X do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC). As medições de

concentração de anatase e intensidade de refrações foram feitas para todas as condições de sinterização das amostras, 450°C, 650°C e 850°C.

3.3.3. Ângulo de contato

A molhabilidade das amostras obtidas pelas medidas do ângulo de contato, com e sem radiação UV, foram realizadas no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC. O equipamento empregado foi um goniômetro Ramé-Hart apresentado na Figura 14, o qual possui uma câmera acoplada para captação das imagens dos ângulos. O programa para análise dos parâmetros coletados foi DROPimage Advanced.

Figura 14 - Goniômetro Ramé-Hart.



Fonte: Autora (2023).

As medições foram executadas utilizando uma gota de água deionizada na superfície da amostra, sendo tal procedimento realizado em todas as condições de sinterização: 450°C, 650°C e 850°C. Foram obtidas cinco leituras em três diferentes pontos de ângulo de contato, sendo que os resultados são a média das medidas obtidas.

De forma a complementar a análise e investigar as propriedades fotocatalíticas dos filmes finos, realizou-se, sobre os revestimentos de dióxido de

titânio, incidência de radiação UV-C com posterior medidas de ângulo de contato. Para tal, as amostras foram expostas à radiação por aproximadamente 20 horas em uma câmara escura com a presença da lâmpada de mercúrio de 4 W com emissão principal no comprimento de onda de 254 nm. Após esse período foram realizadas novas medições de ângulo de contato em todos os substratos, com a captura de imagens.

3.4. IMERSÃO DAS AMOSTRAS EM AMBIENTE MARINHO

A fim de analisar o desenvolvimento da bioincrustação nos filmes de TiO_2 , as amostras foram colocadas na Marina Cubatão, situada no bairro Jardim Paraíso, Estrada Timbé na cidade de Joinville. Este local apresenta uma vegetação dominante de mangue, na qual é originária da união de água doce e salgada, configurando a água salobra (AMBIENTEBRASIL, 2023; SCHETTINI; CARVALHO, 2010). Ademais, na Figura 15, é possível observar a existência de bioincrustação nas boias da plataforma na marina, o que incita ser este um local próprio para o estudo em questão.

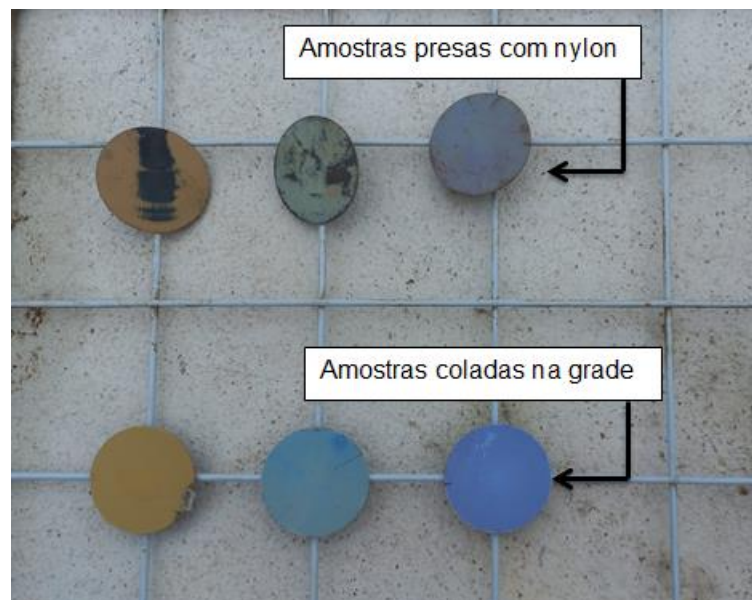
Figura 15 - Incrustação nas boias da plataforma.



Fonte: Autora (2023).

Para acomodar as amostras na água, utilizou-se uma grade revestida de tamanho 40x30 cm, nylon de espessura 0,23 mm e cola adesivo Araldite Hobby da marca Tekbond. As primeiras amostras foram penduradas na grade com o nylon e a cola, porém ao colocá-las na água observou-se a queda do filme, uma vez que o movimento da água causou atrito entre amostra e grade. Na semana seguinte foram adicionadas novas amostras coladas diretamente na grade, como pode ser observado na Figura 16.

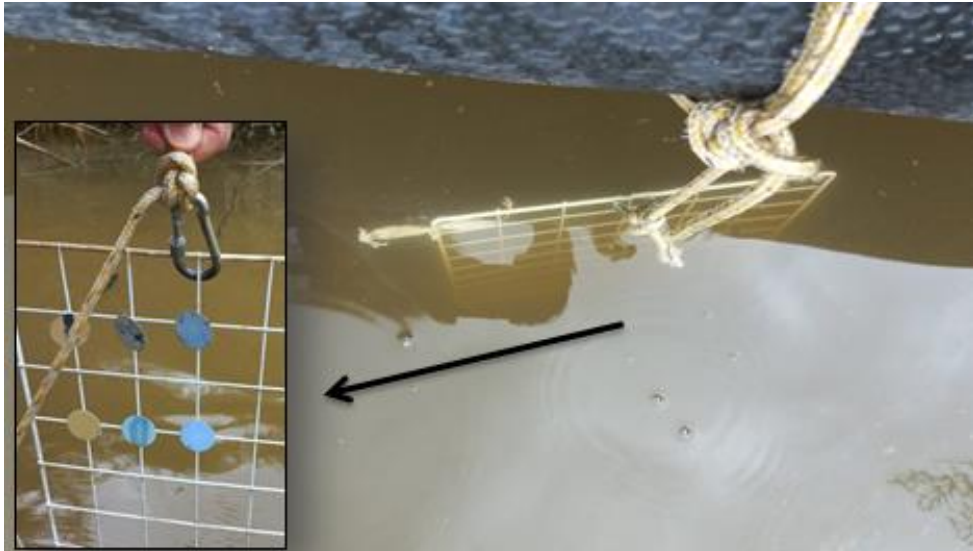
Figura 16 - Disposição das amostras na grade.



Fonte: Autora (2023).

Para fixar a grade na plataforma móvel da Marina, foi utilizado um mosquetão e uma corda, sendo o conjunto mergulhado e o tamanho da corda regulado garantindo que a grade ficasse imersa nas variações de maré e que o fundo do Rio Cubatão não atingisse as amostras, como apresentado na Figura 17. Para acompanhar o comportamento das amostras em ambiente marinho, foi realizada semanalmente uma análise visual das amostras, realizando-se um registro fotográfico.

Figura 17 - Grade mergulhada na água.



Fonte: Autora (2023).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na sequência são apresentados os principais resultados obtidos com o desenvolvimento do presente trabalho.

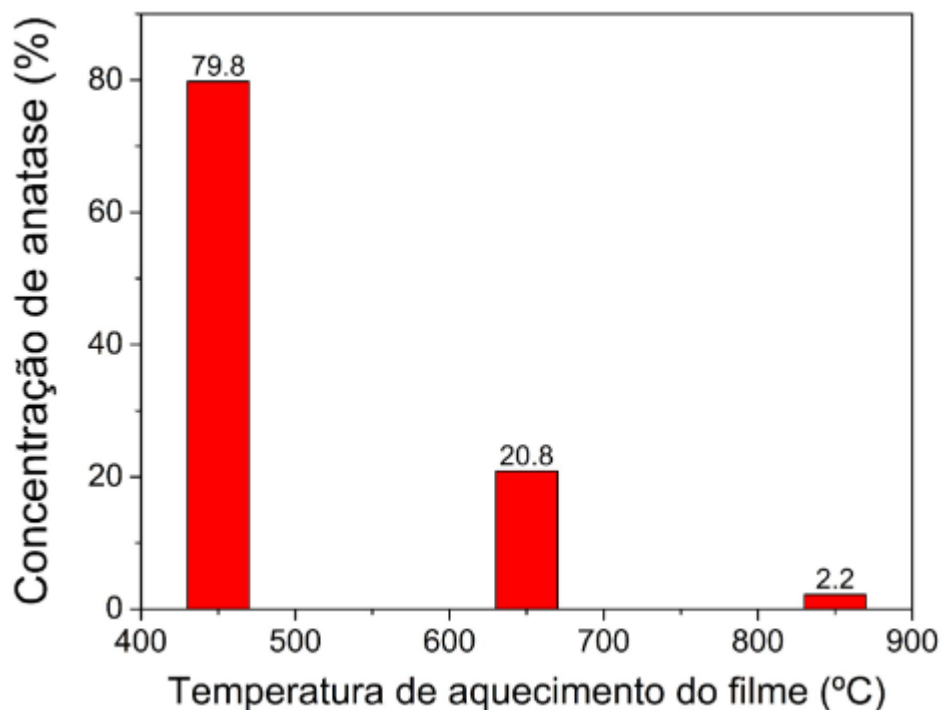
4.1. ANÁLISE DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os resultados da concentração de anatase presente nas amostras, Figura 18, foram obtidos pelo método Spurr e Myers a partir da equação (1) da fração x_A :

$$x_A = \left[1 + (1,26) \frac{I_R}{I_A} \right]^{-1} \quad (1)$$

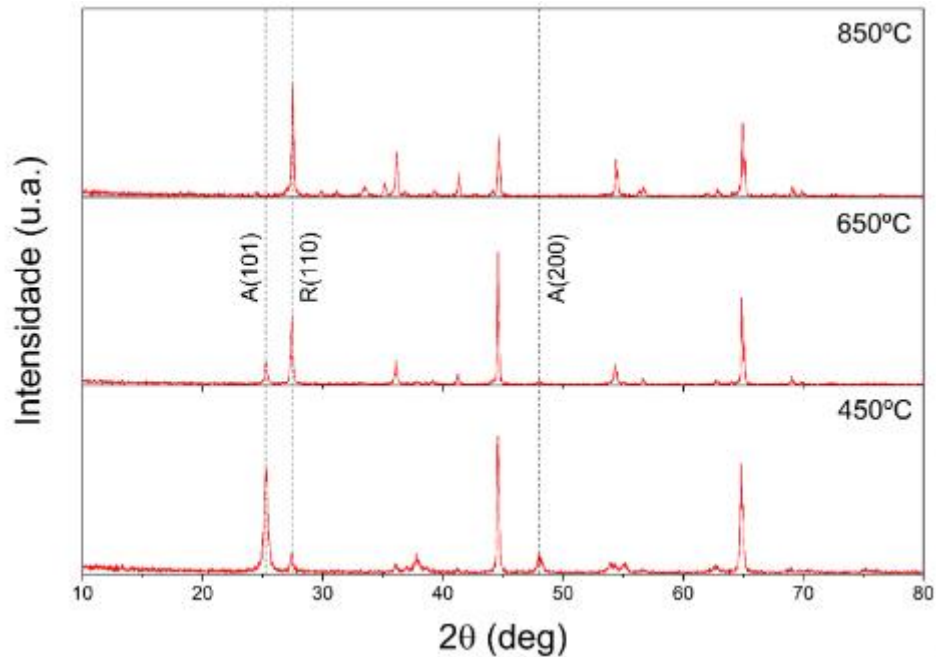
onde I_R é a intensidade dos picos de difração da fase rutilo e I_A a intensidade dos picos relativos à fase anatase (RAMADE, 2022). Além disso, os dados do DRX são apresentados na Figura 19, em difratogramas.

Figura 18 - Percentual da concentração de anatase nos filmes em função da temperatura de sinterização.



Fonte: Autora (2023).

Figura 19 - Difratogramas de raio X dos filmes obtidos em temperaturas de 450°C, 650°C e 850°C.



Fonte: Autora (2023).

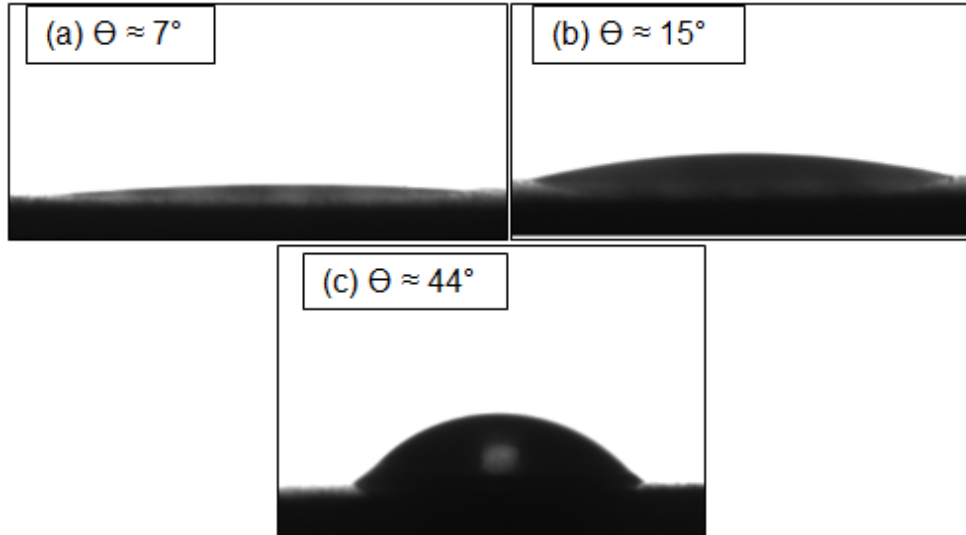
Nas Figuras 18 e 19 é possível observar que há presença de cristais simples de anatase A(101) e rutilo R(110) e que a concentração de anatase diminui à medida que aumenta a temperatura de sinterização do filme. O resultado já era esperado, pois de acordo com a literatura apresentada no capítulo 2, em pressão atmosférica, o TiO_2 apresenta as fases anatase e rutilo, uma vez que a temperatura de transformação ocorre em aproximadamente 600°C.

Para o filme sinterizado em 450°C há a predominância da fase anatase. Os filmes obtidos a 650°C apresentam uma redução da fase anatase. Por fim, filmes de TiO_2 obtidos a 850°C tem uma redução significativa de fase anatase, sendo praticamente formado de rutilo. A proporção de anatase encontrada nos filmes está de concordância com os estudos de Pereira *et al.*, (2014) e Hanaor e Sorrell (2010).

4.2. ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO

Medidas de ângulo de contato foram realizadas sobre as amostras recobertas com TiO_2 e sinterizadas nas temperaturas de 450°C, 650°C e 850°C sem e com a incidência de raios UV. A Figura 20 apresenta uma imagem do perfil da gota de água deionizada sobre a superfície dos filmes sem a incidência de radiação UV.

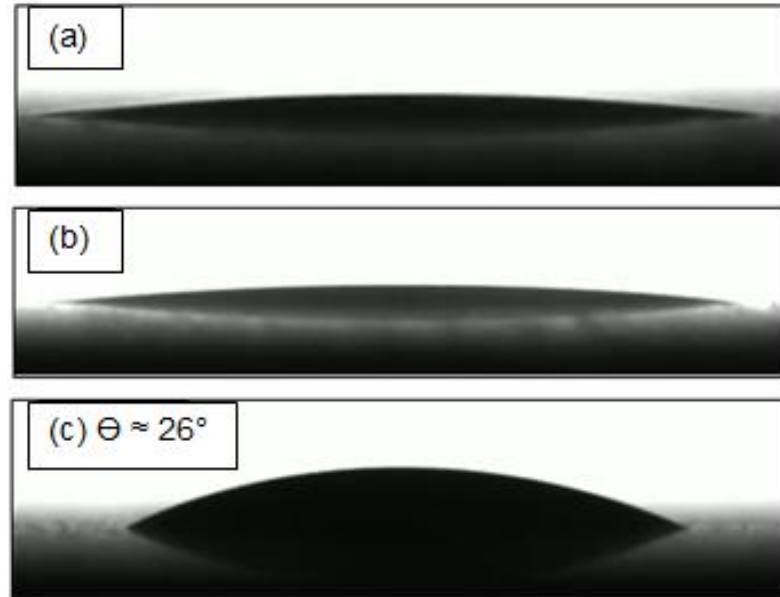
Figura 20 - Medidas de ângulo de contato da água deionizada sobre as amostras sem incidência de UV: (a) amostra aquecida a 450°C; (b) amostra aquecida a 650°C; (c) amostra aquecida a 850°C.



Fonte: Autora (2023).

Após 20 horas de incidência de raios UV nas amostras, foram realizadas novas medições dos ângulos de contato, porém nas temperaturas de 450°C e 650°C devido aos baixos valores, foi possível somente a captura de imagens sem os valores de Θ . Para a temperatura de 850°C foi realizada a medição e seu valor é exibido na Figura 21.

Figura 21 - Medidas de ângulo de contato da água deionizada sobre as amostra após incidência de raios UV: (a) amostra aquecida a 450°C; (b) amostra aquecida a 650°C; (c) amostra aquecida a 850°C.



Fonte: Autora (2023).

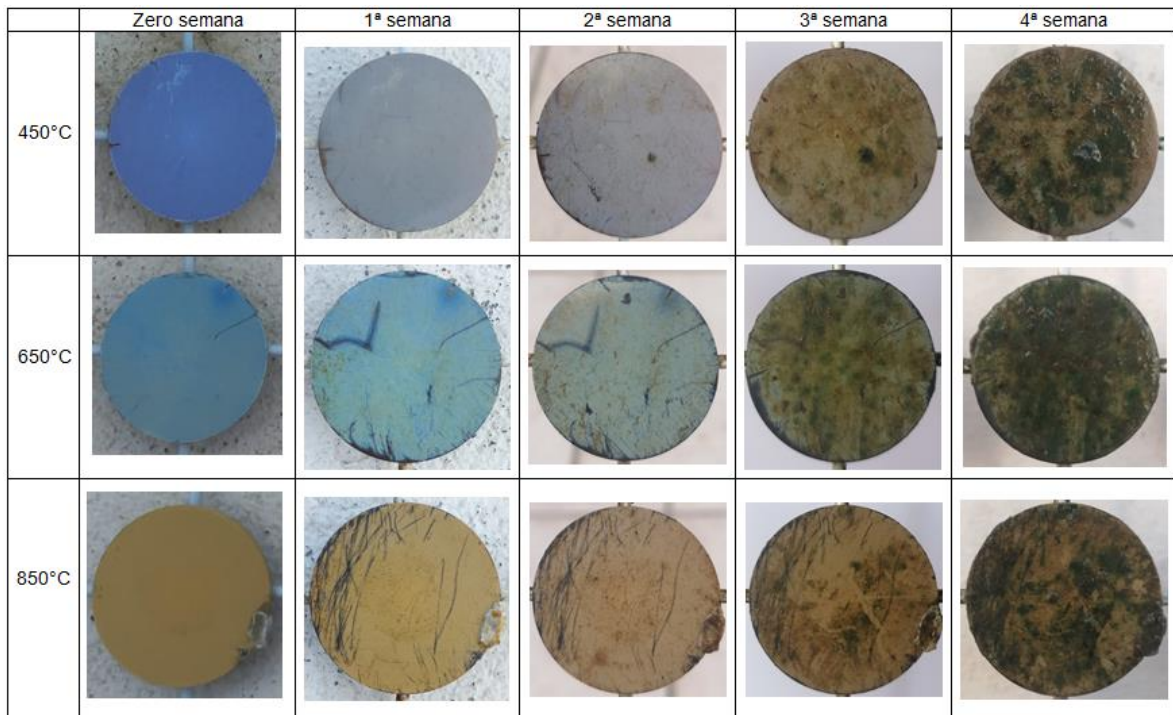
A partir da Figura 20 é possível constatar que todas as amostras apresentaram características hidrofílicas, independente da temperatura do tratamento térmico, porém é crescente o valor do ângulo de contato conforme aumenta a temperatura. Dentre as amostras, a mais hidrofóbica é a aquecida em 850°C, onde o TiO_2 encontra-se na fase de rutilo. Nas amostras obtidas com aquecimento a 450 e 650°C, quase não há diferença de Θ , o que se deve, possivelmente, a possuírem mesma estrutura cristalina, anatase. Este resultado vai ao encontro da literatura de Zanella (2016), apontando que TiO_2 com maiores porcentagens de anatase apresentam ângulos de contato menor que TiO_2 com maiores porcentagens de rutilo.

Na Figura 21 observa-se que após a incidência de raios UV as superfícies tornaram-se mais hidrofílicas, porque quanto maior a produção de vacâncias de oxigênio pela incidência, mais radicais de hidroxilas formam, tornando a superfície mais hidrofílica (BONA, 2017). Um fator que justifica ambos os processos terem características hidrofílicas, é a composição química do TiO_2 utilizado, onde há predominância da forma anatase que apresenta maior vacância de O_2 em sua estrutura, como discutido no capítulo 2.

4.3. ANÁLISE VISUAL DA BIOINCRUSTAÇÃO DURANTE O PERÍODO DE EXPOSIÇÃO

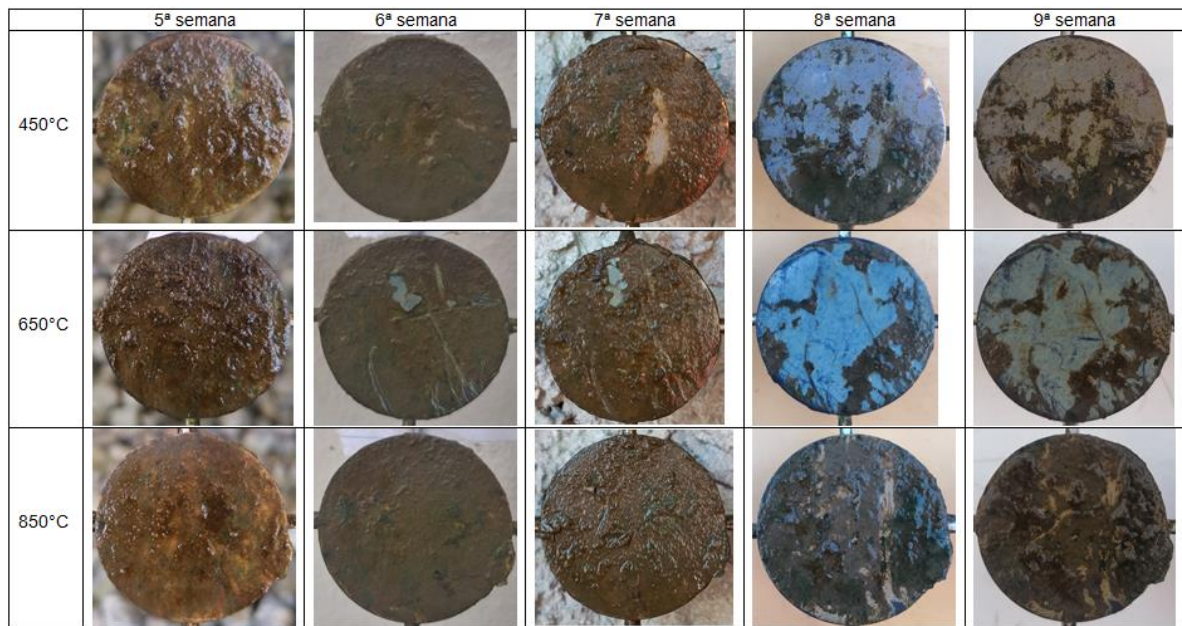
Com a finalidade de avaliar o desempenho antincrustante dos filmes de TiO_2 , as amostras obtidas nas três condições estudadas foram expostas nas águas da Marina Cubatão por 9 semanas. Por não estarem protegidas/isoladas de interferências de galhos presentes em ambiente de mangue, depois de uma semana de exposição é notável alguns riscos nos substratos, porém não foram suficientes para interferir nas análises do processo de incrustação. Antes de capturar as imagens, as amostras foram lavadas em água corrente para retirada do excesso de lodo. As Figuras 22 e 23 apresentam uma série de imagens relativas às análises das três amostras no período estudado.

Figura 22 - Acompanhamento da evolução da bioncrustação até a quarta semana.



Fonte: Autora (2023).

Figura 23 - Acompanhamento da evolução da bioincrustação da quinta a nona semana.



Fonte: Autora (2023).

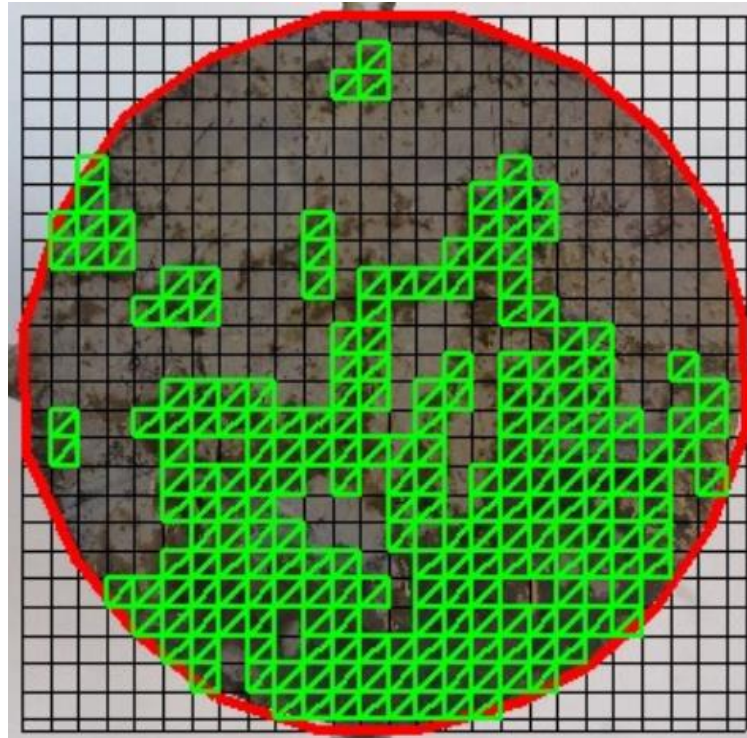
É possível observar que na oitava semana houve deslocamento da sujeira incrustada nas amostras de 450°C e 650°C, o que pode ser atribuído a maior presença da fase anatase no filme de TiO₂, quando comparado a amostra de 850°C. Neste caso, os filmes apresentaram atividade fotocatalítica e atuaram minimizando a fixação dos organismos/impurezas presentes na superfície das amostras. Isto deve-se a existência, nestes filmes, de maiores vacâncias de oxigênio e hidroxilas livres, apresentando menor ângulo de contato e maior atividade fotocatalítica conforme a literatura de Ramade (2022) e discussões apresentadas no capítulo 2.

Utilizando-se as imagens das amostras imersas em água, obtidas na nona semana (último dia de análise), foi realizada uma avaliação quantitativa da presença da incrustação em todas as amostras. Para isso foi utilizado o *software photoQuad*, cujo processo de realização está descrita a seguir. Tal análise foi baseada no estudo de Silva (2020).

Para iniciar a análise foi necessário importar a imagem desejada no *software*. Em seguida foi realizada a calibração da quantidade de *pixels* por centímetro da imagem, sendo, necessário conhecer as dimensões corretas do substrato. Após a calibração foi adicionado um *grid*, onde a quantidade de células sugeridas automaticamente pelo *software* foi utilizada, fazendo-se a seleção das

células de interesse como pode ser observado na Figura 24. Para a porcentagem de área coberta pela incrustação a função *cell count summary* realizou a contagem das células conforme apresentado na Figura 25 (SILVA, 2020).

Figura 24 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 450°C.



Fonte: Autora (2023).

Figura 25 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 450°C.

Cell count summary

Export to new file

Cell code	Cell count	Area pix	Area cm2	Coverage %	Ref area pix	Ref area cm2	Unit cell area pix
1	202	5.0500e+05	2.7190	39.3959	1281860	6.9020	2500
2	12	26248	0.1410	2.0476	1281860	6.9020	2500
3	0	0	0	0	1281860	6.9020	2500
4	214	531248	2.8600	41.4435	1281860	6.9020	2500

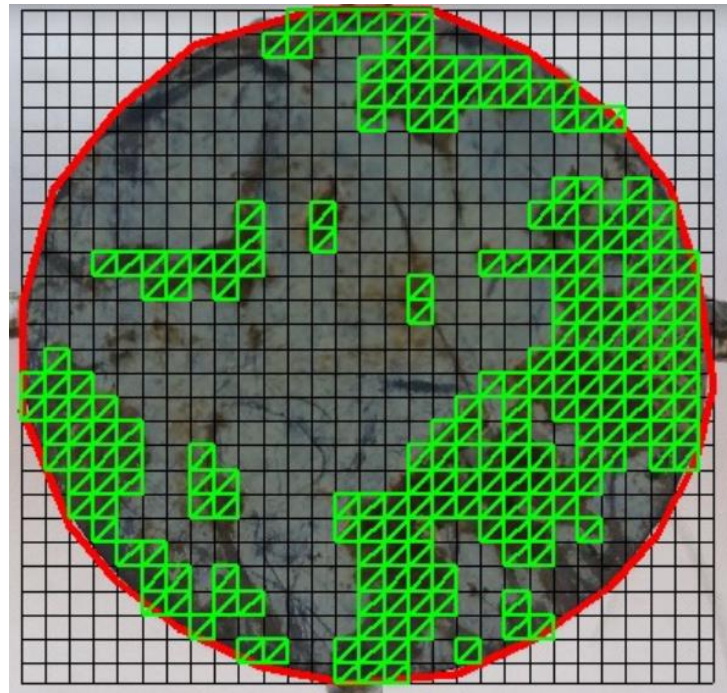
Append to existing file

OK

Fonte: Autora (2023).

As seleções de células e porcentagem da incrustação das demais amostras, obtidas a 650°C e 850°C foram realizadas de forma similar a descrita anteriormente e são apresentadas na Figuras 26 a 29.

Figura 26 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 650°C.



Fonte: Autora (2023).

Figura 27 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 650°C.

Cell count summary

Export to new file

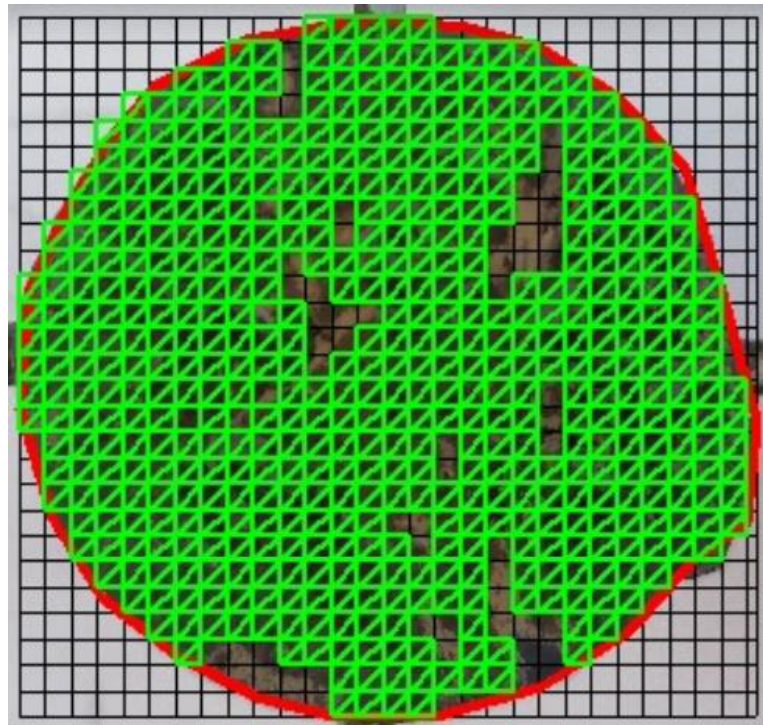
Cell code	Cell count	Area pix	Area cm2	Coverage %	Ref area pix	Ref area cm2	Unit cell area pix	Un
1	196	4.9000e+05	2.2440	31.5630	1552453	7.1080	2500	^
2	21	46073	0.2110	2.9678	1552453	7.1080	2500	
3	0	0	0	0	1552453	7.1080	2500	
4	217	536073	2.4540	34.5307	1552453	7.1080	2500	v

Append to existing file

OK

Fonte: Autora (2023).

Figura 28 - Seleção das células com a presença de incrustação na amostra de 850°C.



Fonte: Autora (2023).

Figura 29 - Porcentagem da amostra recoberta por incrustação na amostra de 850°C.

Cell count summary

Export to new file

Cell code	Cell count	Area pix	Area cm2	Coverage %	Ref area pix	Ref area cm2	Unit cell area pix
1	481	1202500	5.6820	80.9231	1485978	7.0210	2500
2	39	84265	0.3980	5.6707	1485978	7.0210	2500
3	0	0	0	0	1485978	7.0210	2500
4	520	1286765	6.0800	86.5938	1485978	7.0210	2500

Append to existing file

OK

Fonte: Autora (2023).

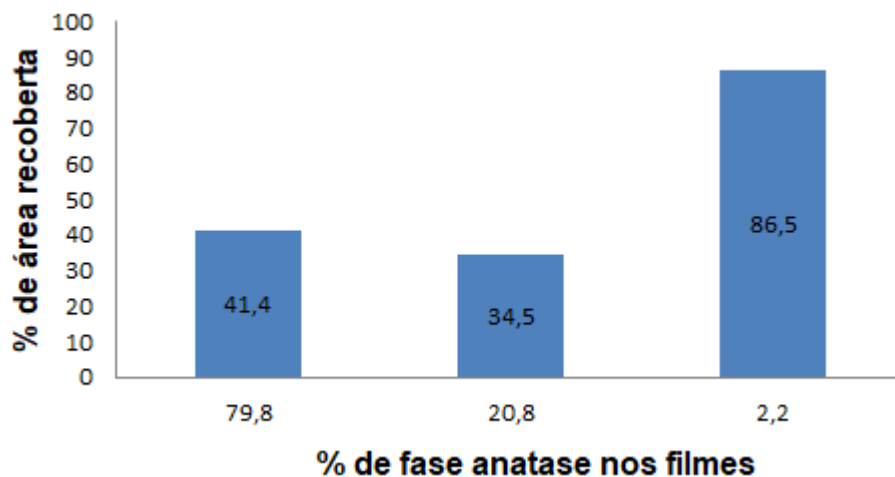
Com as análises das porcentagens obtidas pelo *software photoQuad*, é possível observar que a amostra com menor incrustação é a de 650°C com apenas 34,5% da superfície recoberta, já as amostras com temperatura de 450°C e 850°C

apresentaram respectivamente 41,4% e 86,5%. A seleção das células é feita de maneira visual, podendo acarretar discrepâncias nas medidas, porém, de forma semi-quantitativa, apresenta-se como uma ferramenta interessante de análise. A amostra aquecida à 650°C apresentou um número considerável de riscos provocando o deslocamento do filme, interferindo na aderência de incrustação e consequentemente diminuindo a seleção de células recobertas.

Em contrapartida, o filme de 450°C não apresentou tantos riscos, grande parte da superfície da amostra permaneceu recoberta pelo filme, logo a seleção de células com incrustação foi pequena, pois a atividade fotocatalítica é maior em fase anatase. No filme aquecido a 850°C é observado pequenos deslocamentos de sujeira, devido a atividade fotocatalítica ser menor, por apresentar predominância de fase rutilo, é a amostra que apresentou maior porcentagem de incrustação depois do período de análise.

Para melhor visualização da porcentagem de área recoberta, a Figura 30 apresenta um gráfico de porcentagem de fase anatase *versus* a porcentagem de área recoberta de incrustação presente em cada amostra analisada após 63 dias imersos em água.

Figura 30 - Relação entre a porcentagem de fase anatase e área recoberta de incrustação do filme de TiO₂.



Fonte: Autora (2023).

Portanto, a partir dos dados apresentados na Figura 29, é observado que o filme com menor porcentagem de fase anatase foi o que obteve maior área do filme recoberta de incrustação. Os resultados podem ser comparados e relacionados com

a Figura 21 (medida de ângulo de contato da água deionizada sobre o filme após incidência de raios UV). A amostra recoberta pelo filme com sinterização de 850°C, com predominância de fase rutilo, apresentou maior ângulo de contato, logo a baixa atividade fotocatalítica justifica a elevada porcentagem de área recoberta.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi realizado um estudo experimental quanto a bioincrustação marinha em ambiente marinho durante um período de 9 semanas. O estudo baseou-se na análise da eficiência quanto a bioincrustação de filmes finos de dióxido de titânio, depositados em amostras de aço inoxidável pela técnica *spin coating* e sinterizados em diferentes temperaturas, 450°C, 650°C e 850°C.

A metodologia proposta envolveu a caracterização dos filmes através de análises de DRX, molhabilidade por ângulo de contato com e sem incidência de radiação UV e acompanhamento do processo de bioincrustação dos revestimentos quando expostos a ambiente marinho. A partir dos resultados obtidos pelas análises de difração de raios X, observou-se que quanto maior a temperatura do tratamento térmico (sinterização) menor é a concentração de anatase no filme.

Na análise do ângulo de contato sem a incidência de radiação UV, foi observado que todos os filmes, independente da temperatura de sinterização, apresentam características hidrofílicas, ou seja, baixo ângulo de contato, sendo a amostra sinterizada a 850°C àquela que apresentou Θ maior. Ao incidir a radiação UV por 20 horas e realizar novas medições, o ângulo de contato verificado foi ainda menor.

Quando expostos em ambiente marinho, os filmes que possuíam maiores índices de anatase foram os que desempenharam melhor potencial antincrustante, Portanto, conclui-se que as propriedades fotocatalíticas e a molhabilidade apresentada pelos revestimentos estão intimamente relacionadas. A fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica devido a maior vacância de oxigênio na estrutura. Na incidência de radiação, os átomos de oxigênio são liberados e na presença de água e tais buracos são preenchidos, restando hidroxilas livres, que repelem moléculas de água e interagem com a superfície, favorecendo a atividade antimicrobiana.

Além disso, após o período de 9 semanas em ambiente marinho, há um deslocamento dos microrganismos sobre a superfície dos filmes de TiO_2 com maiores teores de anatase. Este resultado indica que filmes finos de TiO_2 apresentam potencial antincrustante.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuação deste trabalho:

- Realizar análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de obter imagens de alta resolução dos filmes antes e após coloca-los na água, bem como dos microrganismos aderidos ao revestimento.
- Ampliar o tempo de exposição dos filmes no ambiente marinho.
- Realizar análise de incrustação em água totalmente salgada.
- Investigar, para as mesmas temperaturas de sinterização a influência de mais camadas de deposição.
- Estudar meios de melhorar a aderência do filme nos substratos.

REFERÊNCIAS

ALVES, F. *et al.* Raios X aplicados à arqueometria. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Recife, v. 1, n. 3, p. 59-68, jul. 2014.

Ambientebrasil. Disponível em:

https://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/ecossistema_costeiro/mangue_-_localizacao_e_caracterizacao.html#:~:text=O%20mangue%20%C3%A9%20um%20ecossistema,sendo%20exclusivo%20das%20regi%C3%B5es%20costeiras. Acesso em: 22 maio 2023.

BENTO, R.; FILHO, A. F.; PILLIS, M. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO₂: Uma revisão. **Revista Brasileira de inovação Tecnológica em Saúde**, Natal, v. 7, n. 2, nov. 2017.

BEYER, J. *et al.* The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: A review. **Marine Environmental Research**, v. 179, jul. 2022.

BIZINELLA, P. L. F. **Bioincrustação em compósitos à base de fibra de vidro e suas consequências na indústria náutica**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Naval) – Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

BONA, R. **Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_x depositados por triodo magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de O₂**. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017.

BOUDRIOUA, A.; CHAKAROUN, M.; FISCHER, A. Organic Light-emitting Diodes. **Organic Lasers**, p. 49-93, jul. 2017.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

COUTINHO, R. *et al.* Bioincrustação e bioinvasão sob a perspectiva da biotecnologia marinha. *In*: THOMPSON, F.; THOMPSON, C. (org.) **Biotecnologia marinha**. Rio Grande: Ed. UFRGS, 2020. p. 579-603.

CUNHA, R. R. *et al.* Estudo da deposição de filmes finos de TiO₂ por sol-gel e evaporação e-beam. *In*: 70° CONGRESSO ANUAL DA ABM. **Anais [...]** Rio de Janeiro, 17 a 21 de agosto de 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320119873_ESTUDO_DA_DEPOSICAO_D_E_FILMES_FINOS_DE_TIO2_POR_SOL-GEL_E_EVAPORACAO_E-BEAM. Acesso em: 17 maio 2023.

DA GAMA, B. A. P.; PEREIRA, R. C.; COUTINHO, R. Bioincrustação marinha. *In*: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. (orgs.) **Biologia Marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, Rio de Janeiro, 2009. p. 299-318.

DAVIDSON, I. C. *et al.* Na experimental test of stationary lay-up periods and simulated transit on biofouling accumulation and transfer on ships. **Biofouling**, v. 36, p. 455-466, jun. 2020.

DEDECO, I. K. **Influência da espessura nas propriedades antincrustantes de filmes finos de TiO₂ depositados em aço inoxidável AISI 316L**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2020.

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

FEIL, A. F. **Deposição e caracterização de filmes finos de TiO_x formados por dc magnetron sputtering reativo: transição estrutural**. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

FLEMMING, H. C.; SCHAULE, G. Biofouling on membranes – A microbiological approach. **Desalination**, v. 70, n. 1-3, p. 95-119, nov. 1988.

FOSTER, H. A. *et al.* Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, p. 1847-1868, abr. 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, Rio de Janeiro, 2011.

GUO, Q. *et al.* Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, p. 1901997, 2019.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. **Journal of Materials Science**, fev. 2011.

JIN, H. *et al.* Recent advances in emerging integrated antifouling and anticorrosion coatings. **Materials & Design**, v. 213, jan. 2022.

JONES, B.; BOLAM, T. Cooper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 1127-1138, ago. 2007.

LISBOA, D. D. *et al.* Aplicação de realidade virtual para projeto de inspeção de bioincrustação em casco de navio. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AUTOMAÇÃO INTELIGENTE E. 14º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE AUTOMAÇÃO INTELIGENTE. **Anais [...]** Ouro Preto, 27 a 30 de outubro de 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/338204796_Aplicacao_de_realidade_virtual_para_projeto_de_inspecao_de_bioincrustacao_em_casco_de_navio. Acesso em: 13 jul. 2022.

LUURTSEMA, G. A. **Spin coating for rectangular substrates**. Thesis (Master of Science in Electrical Engineering) – University of California, Berkeley, 1997.

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

OLIVEIRA, P.L. *et al.* Análise de difração de raios X do dióxido de titânio (TiO₂) sinterizado pelo método pechini para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea. *In: 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Anais [...]* Natal, 06 a 10 de novembro de 2016. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/48/069/48069723.pdf.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering dc.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

PEREIRA, É. A. *et al.* Preparação e caracterização de nanopartículas de TiO₂ nas fases anatase e rutila por uma nova rota química. *In: 21° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Anais [...]* Cuibá, 09 a 13 de novembro de 2014. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/48/039/48039557.pdf.

PRECISION Minerals. Animine. Disponível em: <https://animine.eu/industry-business-6/>. Acesso em: 28 jul. 2022.

QIU, H. *et al.* Functional polymer materials for modern marine biofouling control. **Progress in polymer science**, v. 127, p. 1-48, abr. 2022.

RAMADE, A. M. **Deposição de filmes finos de dióxido de titânio em substrato de alumínio pela técnica spin coating.** Dissertação (Mestre em Física) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2022.

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

SAHU, N.; PARIJA, B.; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493-502, 2009.

SALEIRO, G. T. *et al.* Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162-167, jun. 2010.

SÁNCHEZ, V. H. C; CAMACHO-LOPEZ, M.; CAMPS, E. Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy. **Superficies y Vacío**, Ciudad de México, v. 27, n. 3, p. 88-92, set. 2014.

SCAPIN, V. O. **Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): determinação da espessura e composição química de filmes finos**. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

SCHETTINI, C. A. F.; CARVALHO, J. L. Caracterização hidrodinâmica do estuário do rio Cubatão, Joinville. **Revista Brasileira de Ciência e Tecnologia Aquática**, v. 3, p. 87-97, 2010.

SCHRÖDER, L.; HELLWEGER, F.; PUTSCHEW, A. Cooper leaching from recreational vessel antifouling paints in freshwater: A Berlin case study. *Journal of Environmental Management*, v. 301, jan. 2022.

SILVA, A. C. **Estudo quantitativo da bioincrustação marinha em superfícies de compósitos à base de resina poliéster reforçados com fibra de vidro**. Trabalho de conclusão de curso (grau de Engenheiro Naval) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2020.

SILVA, E. R. *et al.* Revestimento poliméricos para o controlo da bioincrustação industrial: novas estratégias amigas do ambiente. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa: Universidade de Lisboa, n. 134, p. 43-49, jul. 2014.

SILVA NETO, J. T. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SOUSA, B. J. O. **Instalação e calibração do sistema spin coating do LDCI**. Trabalho de conclusão de curso (grau de Engenheiro Eletricista) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SOUZA, K. F. **Avaliação de revestimentos de filmes finos de TiO_x sobre aço API 5L x65 para aplicação anti-incrustante em estruturas e componentes offshore**. Trabalho de conclusão de curso (grau de Engenheiro Naval) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2019.

TYONA, M.D. A comprehensive study of spin coating as a thin film deposition technique and spin coating equipment. **Advances in Material Research**, v. 2, n. 4, p. 181-193, set. 2013.

YEBRA, D. M.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN. 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, jul. 2004.

YI, P. *et al.* Anti-biofouling properties of TiO₂ coating with coupled effect of photocatalysis and microstructure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 656-A, [no prelo], 2023.

YILBRAS, B. S.; AL-SHARAFI, A.; ALI, H. Surfaces for Self-Cleaning. **Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility**, p. 45-98, abr. 2019.

ZANELLA, M. R. B. **Avaliação das propriedades antincrustantes de partículas de TiO_2 dispersas em tinta**. Trabalho de conclusão de curso (grau Engenheiro Naval) – Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.