

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

WILLIAN BECKER LOPES

COBERTURA ADESIVA COM FILME DE TiO_2 COM PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE

Joinville

2019

WILLIAN BECKER LOPES

COBERTURA ADESIVA COM FILME DE TiO_2 COM PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE

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(a): Dr Rafael Gallina Delatorre

Joinville

2019

WILLIAN BECKER LOPES

COBERTURA ADESIVA COM FILME DE TiO₂ COM PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS PARA APLICAÇÃO ANTINCRUSTANTE

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.

Banca Examinadora:

Prof.
Rafael Gallina Delatorre
Presidente

Prof.
Dr. Moisés Luiz Parucker

Prof
Diego Alexandre Duarte
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho a toda a minha família e amigos,
presentes durante toda a minha formação acadêmica

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus que sempre esteve comigo e me auxiliou não apenas durante a execução deste trabalho, mas em toda a minha vida.

Agradeço ao meu pai Rodger da Costa Lopes, a minha mãe Flávia Mara Becker Lopes e a minha irmã Amanda Becker Lopes, que sempre tiveram extrema preocupação comigo e sempre buscaram saber como poderiam me auxiliar no que fosse necessário.

Gostaria de agradecer também aos meus avós José Lopes e Darli da Costa Lopes que sempre se demonstraram preocupados com a minha graduação e especialmente com a finalização deste trabalho, além de sempre estarem auxiliando no que pudessem para que eu tivesse um melhor desempenho.

Ao meu orientador Rafael Gallina Delatorre, o meu agradecimento especial por sempre se demonstrar disponível, inclusive em finais de semana e por me proporcionar a oportunidade de estudar mais profundamente os conteúdos abordados neste trabalho.

Agradeço a minha namorada Giulia de Oliveira Rizzo Hahn por estar comigo em todos os momentos mais importantes e estressantes da realização deste trabalho e durante grande parte da faculdade, que sempre me apoiou e acreditou no meu potencial, incentivando a cada vez fazer mais e melhor.

Aos meus amigos, meu muito obrigado por me apoiarem, me acompanharem e estarem comigo tanto nas situações complicadas quanto nas de diversão, vocês tiveram um papel fundamental tanto na minha formação quanto durante a realização deste trabalho.

Por último, um agradecimento especial ao Laboratório de Plasma da UDESC, LABPLASMA, principalmente ao Júlio Sagás e a Thaís Vieira que me auxiliaram na fabricação das amostras e na realização de todas as análises.

RESUMO

A Bioincrustação em embarcações é um fenômeno que está presente em praticamente todas as partes do mundo, e afeta diretamente a resistência dos materiais e ao avanço de embarcações, o que acaba acarretando em custos excessivos de combustível, reparos e limpezas. Nos dias atuais, para evitar este tipo de problema, a maior parte das soluções utilizadas tem como princípio o emprego de tintas para cascos de embarcações, que possuem características antiabrasivos ou que de alguma forma “matam” os organismos incrustantes, conhecidas como tintas antincrustantes. Estas soluções geralmente são feitas com materiais tóxicos ao meio ambiente, além de terem seu valor muito elevado e sua eficiência ser questionável. Este trabalho, sugere a aplicação de uma forma de adesivo feito basicamente de polímeros nos cascos das embarcações, em substituição às tintas. A proposta envolve a fabricação de adesivos antincrustantes que teriam as mesmas características das tintas antincrustantes, por meio de revestimentos de filmes finos de TiO_2 , e que teriam uma maior facilidade tanto de aplicação quanto de manutenção e fabricação. O presente estudo pretende avaliar as características de preparação dos filmes de TiO_2 na superfície das amostras selecionadas, sua aderência e as principais dificuldades encontradas, bem como sua aplicação e capacidade fotocatalítica através de um estudo por goniômetro e de uma análise de decaimento das amostras. A partir de todos os testes o trabalho, são apresentadas análises sobre as características de molhabilidade das superfícies estudadas, em distintas situações, o que resultou em variâncias entre características hidrofílicas e características hidrofóbicas, dependendo da situação com a qual a superfície era estudada.

Palavras-chave: Bioincrustação. Tinta antincrustante. Adesivo. Polímero. Filmes finos. Magnetrom Sputtering Reativo. TiO_2

ABSTRACT

Biofouling in ships is a phenomenon that is present in almost every part of the world, and directly affects the resistance of materials and the advance of vessels, which leads to excessive fuel costs, repairs and cleanings. Nowadays, in order to avoid this type of problem, most of the solutions used are based on the use of boat hull paints, which have anti-abrasive properties or that in some way "kill" the fouling organisms, known as anti-fouling paints. These solutions are usually made with environmentally toxic materials and has a high value and in some cases questionable efficiency. This work suggests the application of a form of adhesive, made basically of polymers, in the hulls of the boats, replacing the inks. The proposal involves the manufacture of antifouling adhesives that would have the same characteristics of antifouling paints by the application of thin film coatings of TiO_2 and which would have a greater ease of maintenance and manufacturing. The present study intends to evaluate the preparation characteristics of the TiO_2 films on the surface of the selected samples, their adhesion and the main difficulties encountered, as well as their application and photocatalytic capacity through a goniometer study and a decay analysis of the samples. From all the tests the work presents analyzes on the wettability characteristics of the studied surfaces, in different situations, which resulted in variances between hydrophilic and hydrophobic characteristics, depending on the situation with which the surface was studied.

Key Words: Biofouling. Anti-fouling paint. Adhesive. Polymer. Fine films. Magnetron Sputtering Reactive. TiO_2

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas da formação do biofilme.	16
Figura 2: Exemplos de Bioincrustação em embarcações.	18
Figura 3: Película adesiva de vinil.	19
Figura 4: Película adesiva de vinil sendo aplicada.	20
Figura 5: Película adesiva de vinil aplicada	20
Figura 6: Esquema dos processos de Sputtering para deposição de filmes finos.	22
Figura 7: Esboço TMS reativo	24
Figura 8: Mecanismo simplificado para fotoativação do catalisador TiO_2	25
Figura 9: Representação esquemática da queda de uma gota em equilíbrio sobre uma superfície hidrofílica e hidrofóbica	26
Figura 10: Amostra 1	29
Figura 11: Amostra 2	29
Figura 12: Amostra 3	30
Figura 13: Fluxograma da preparação das amostras	30
Figura 14: Câmara do reator para as deposições por Magnetrom Sputtering.	32
Figura 15: Lâmpada UV-C.	33
Figura 16: Goniômetro	34
Figura 17: Análise dos ângulos pelo Goniômetro	35
Figura 18: Amostra de silício	36
Figura 19: Máquina de Perfilometria	36
Figura 20: Evolução temporal do ângulo de contato na amostra Vidro recoberto com TiO_2 .	42
Figura 21: Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo no vidro recoberto com TiO_2 .	43
Figura 22: Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo no aço recoberto com TiO_2	43
Figura 23: Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo solto recoberto com TiO_2 .	44
Figura 24: Evolução temporal do ângulo de contato para todas as amostras	44
Figura 25: Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Vidro	48
Figura 26: Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo no vidro	48
Figura 27: Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo no aço	49
Figura 28: Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo solto	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação do ângulo de contato com a molhabilidade	27
Tabela 2: Condições de deposição	31
Tabela 3: Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras sem deposição do filme	38
Tabela 4: Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras com deposição do filme	39
Tabela 5: Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras com deposição do filme e aplicação de raios UV-C	41
Tabela 6: Espessura de filme medido em 6 pontos diferentes, em um degrau na superfície de vidro	46
Tabela 7: Curva de volta na amostra Vidro	57
Tabela 8: Curva de volta na amostra Adesivo no vidro	58
Tabela 9: Curva de volta na amostra Adesivo no aço	59
Tabela 10: Curva de volta na amostra Adesivo solto	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PRFV – Polímeros reforçados com fibra de vidro.

PVD – Deposição física

CVD – Deposição Química

Ar – Argônio

UV – Ultra Violeta

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

C – Carbono

H – Hidrogênio

LABPLASMA – Laboratório de plasma

UDESC – Universidade Estadual de Santa Catarina

SC – Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

Ti – Titânio

O – Oxigênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 Objetivos Específicos	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. BIOINCRUSTAÇÃO	14
2.2 ETAPAS DA BIOINCRUSTAÇÃO	15
2.2.1 Biofilme.....	16
2.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA BIOINCRUSTAÇÃO.....	16
2.4 SOLUÇÕES PARA O COMBATE A BIOINCRUSTAÇÃO.....	18
2.5 PELÍCULAS VINÍLICAS.....	19
2.6 FILMES FINOS.....	21
2.6.1 Deposição de filmes finos.....	21
2.6.2 Magnetron sputtering	24
2.6.3 Filmes finos de TiO₂.....	21
2.7 FOTOCATÁLISE DO TIO ₂	24
2.8 MOLHABILIDADE.....	26
3 METODOLOGIA.....	28
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.1.1 Deposição do Filme fino de TiO₂.....	31
3.2 APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO UV.....	32
3.3 ÂNGULO DE CONTATO.....	33
3.4 PERFILÔMETRO.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 AMOSTRAS SEM APLICAÇÃO DO FILME DE TIO ₂	37
4.2 AMOSTRAS COM APLICAÇÃO DO FILME DE TIO ₂	38
4.3 AMOSTRAS COM APLICAÇÃO DO FILME DE TIO ₂ E RAIOS UV-C.....	40
4.3.1 Curva de volta das amostras.....	42
4.4 RUGOSIDADE E ESPESURA.....	45
5 ANÁLISE DE DADOS.....	47
5.1 ANÁLISES DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO FILME DE TIO ₂	47
5.2 COMPARAÇÃO ENTRE MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS	47

5.3 ANÁLISE DO EFEITO DA RUGOSIDADE	50
6 CONCLUSÃO.....	51
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
REFERÊNCIAS	54
APÊNDICE A - ANÁLISE DA CURVA DE VOLTA DAS AMOSTRAS	57

1 INTRODUÇÃO

O mundo é um enorme ecossistema vivo, dentro deste, uma grande parte da vida existente está concentrada nos nossos oceanos e lagos. Este tipo de forma de vida geralmente procura ou constrói em volta de si alguma forma de proteção ou alguma maneira de se desenvolver melhor. No mundo naval, este tipo de forma de vida marinha é um grande problema, uma vez que toda estrutura submersa é um forte candidato a fazer parte de um ecossistema, tendo um papel estrutural na vida desses organismos.

Este fenômeno é chamado de Bioincrustação, muito presente em todas as regiões do planeta e um grande empecilho na vida de todos os armadores. Microrganismos estão presentes nos oceanos e lagos, e procuram alguma maneira de se fixar e, posteriormente se desenvolver. Assim, eles acham variados tipos de estruturas submersas onde se instalam.

O desenvolvimento desse ecossistema impregnado em cascos de embarcações, dutos, estruturas de fixação e piers por exemplo, acabam acelerando a corrosão do material constituinte da estrutura, criam superfícies rugosas, que no caso de um casco de embarcação levam a uma maior resistência ao avanço e, conseqüentemente, a maior utilização de combustível, além de aumentarem a massa destas instalações (COUTINHO, 2009). Todos esses problemas acabam gerando mais custos e grandes prejuízos para indústria naval, que acaba tendo que gastar bilhões com produtos antincrustantes, produtos de limpeza ou qualquer coisa que possa vir a amenizar os danos causados pela bioincrustação (FLEMMING, 2011).

Uma grande gama de soluções para este tipo de problema é estudada à muito tempo, a maioria delas usam como base tintas com características que evitam a impregnação dos micro organismos nas superfícies protegidas. Este tipo de solução possui como grande empecilho, a toxicidade deste tipo de tinta, que prejudica diretamente a vida marinha, como de baleias, peixes e também humanos. Devido a estes problemas, a IMO possui uma norma, regulamentando a utilização de alguns produtos químicos que estão presentes dentro da formulação da tinta e que se demonstram agressivos ao meio ambiente e agregam ainda mais os problemas citados anteriormente, o que por sua vez reduz a eficiência deste tipo de solução.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre uma possível forma de solução ao problema da bioincrustação na indústria naval, sem a utilização deste tipo de tinta e sim com a utilização de uma espécie de adesivo ou película que possui em sua estrutura características que evitam a bioincrustação. No caso, estas características serão conseguidas com filmes finos

de TiO_2 , que possui características bactericidas sem envolvimento de substâncias tóxicas, evitando as principais desvantagens das tintas antincrustantes. Uma das desvantagens das tecnologias de preparação de filmes finos é a dificuldade de preparar recobrimentos em áreas grandes, que pode encontrar uma alternativa ao envolver o uso destas coberturas adesivas, tornando-se mais prática a deposição deste tipo de filme de TiO_2 sobre uma superfície maior. Tendo isso em vista, foram utilizadas amostras que terão um recobrimento feito com a aplicação de um tipo de película comercial, geralmente encontrada como adesivo de plotagem automotiva, com formulação química conhecida e com o recobrimento por filmes finos de TiO_2 sobre as mesmas. As amostras serão desenvolvidas em laboratório e serão feitos testes analisando suas propriedades fotocatalíticas, através de testes de molhabilidade com e sem a aplicação de raios UV-C, podendo se ter uma ideia de sua possível reação em ambientes passivos de bioincrustação. Os resultados das amostras, que serão formadas de diferentes superfícies e distintos recobrimentos, serão comparadas entre si e então será apresentada uma conclusão geral, informando qual das aplicações mostrou um melhor resultado nos experimentos propostos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar uma nova maneira de combater os efeitos da bioincrustação em embarcações através da preparação de uma cobertura de composto adesivo com base polimérica com um filme bactericida não tóxico de TiO_2 .

1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar amostras de metal e vidro revestidas com coberturas adesivas vinílicas para a aplicação dos filmes de TiO_2 ;
- Preparar filmes de TiO_2 na superfície de corpos de prova compostos pelo metal e pelo vidro com e sem o adesivo vinílico, bem como compostos pelo adesivo solto, através da técnica de Magnetron Sputtering.
- Avaliar a molhabilidade e a atividade fotocatalítica das amostras através da medição do ângulo de contato.

- Avaliar a influência da rugosidade nas propriedades fotocatalíticas nos diferentes corpos de prova submetidos ao recobrimento do filme de TiO₂.
- Analisar visualmente a ocorrência de corrosão, a abrasividade da película vinílica sobre o molde e a abrasividade do filme de TiO₂ sobre a película vinílica.
- Identificar se há diferenças na atividade fotocatalítica entre as superfícies preparadas através dos resultados de molhabilidade fotoativada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste trabalho serão descritos processos relacionados a bioincrustação marinha, seus problemas, sua propagação, as soluções utilizadas para evita-la, além de características físicas e químicas referentes a aplicação de películas vinílicas sobre superfícies metálicas e de vidro.

2.1 BIOINCRUSTAÇÃO

A bioincrustação é a deposição indesejada de microrganismos em uma superfície (CHARACKLIS, 1990). Estes micro-organismos procuram em superfícies uma espécie de suporte no qual podem se sustentar e então se proliferar. Neste tipo de incrustação os microrganismos utilizam-se de substâncias biodegradáveis presentes na água para seu crescimento e conseqüentemente a geração de biomassa (FLEMMING, 2011).

Qualquer superfície submersa está sujeita aos efeitos da bioincrustação, que se inicia através da criação de um biofilme sobre a superfície em questão, chamada de microincrustação. Estes organismos produzem uma substância polimérica extracelular que deixam todos eles juntos e os colam as superfícies (FLEMMING, 2011). Após um certo tempo a incrustação começa a criar massa e se torna uma macroincrustação, definida com seres mais desenvolvidos como as “cracas”, esta responsável pelos principais danos a toda indústria naval.

Os micro-organismos são as espécies mais antigas e de maior sucesso que já existiram. Com fósseis de 3,5 bilhões de anos, estes organismos representam os primeiros sinais de vida da Terra (SCHOPF et al. 1983). No ambiente marinho mais de 400 organismos são ligados a problemas de incrustação (DELAUNEY et al. 2009).

A bioincrustação acaba gerando uma série de formas de prejuízo, como o grande efeito hidrodinâmico em navios, o aumento de peso e o aumento na rugosidade dos cascos, que levam a um aumento no consumo de combustível, mas além disto, existe o efeito corrosivo desse tipo de incrustação, que também é um sério problema a ser considerado (DELAUNEY et al. 2009). Tudo isso acaba gerando um grande número de pesquisas que procuram diversas maneiras de amenizar os danos causados pela bioincrustação, a maioria delas é formada por alternativas antiabrasivas aplicadas na tinta utilizada em estruturas navais.

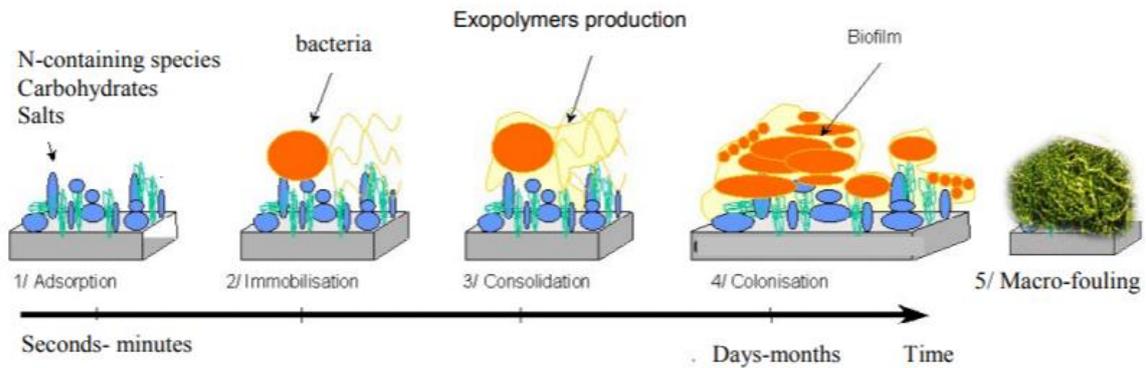
2.2 ETAPAS DA BIOINCRUSTAÇÃO

A bioincrustação pode ser dividida em uma série de etapas, que possuem suas características específicas e contribuem de alguma forma para a melhor absorção dos organismos na superfície de contato.

Desde o início da submersão da estrutura em ambiente propício a bioincrustação, micro-organismos já começam a aderir a superfície, formando o biofilme, a primeira camada com organismos de micro porte. A partir deste ponto, de acordo com Delauney et al. (2009) se pode dividir as etapas da bioincrustação em 5 etapas:

1. Absorção de macromoléculas de matérias orgânicas e inorgânicas, formando o filme primário
2. O transporte de células microbianas para a superfície, e a imobilização das bactérias na superfície.
3. A ligação ao substrato através da produção de um polímero extracelular, formando um micro filme biológico na superfície (biofilme).
4. O desenvolvimento de uma comunidade mais complexa, com a presença de espécies multicelulares na superfície.
5. A ligação de espécies maiores de invertebrados marinhos.

Figura 1 – Etapas da formação do biofilme



Fonte: adaptado DELAUNEY et al. (2009)

2.2.1 BIOFILME

O biofilme é basicamente a primeira camada de vida que envolve qualquer estrutura submersa sem proteção contra incrustação, ela é responsável pela aderência dos primeiros organismos junto a superfície de contato e o iniciador da bioincrustação que pode levar a uma macroincrustação.

Os biofilmes são formados instantes após a submersão da estrutura no ambiente marinho. A primeira fase de sua criação é com a impregnação de macromoléculas como proteínas, ácidos e, até mesmo, o próprio sal. A presença desses organismos forma uma camada sobre a superfície da estrutura, que acaba modificando as características físicas e químicas da mesma e torna o ambiente propício para uma bioincrustação (MICHEL; COMPERE, 2008). O biofilme será a fonte de alimento inicial para as espécies mais desenvolvidas, e que formarão a incrustação biológica que se deseja evitar.

2.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA BIOINCRUSTAÇÃO

Apesar dos maiores problemas causados pela bioincrustação sejam considerados aqueles com impacto direto a indústria naval, seus problemas não se limitam apenas a este segmento, más também com toda a área da saúde e da indústria (BIXLER, BHUSHAN, 2012).

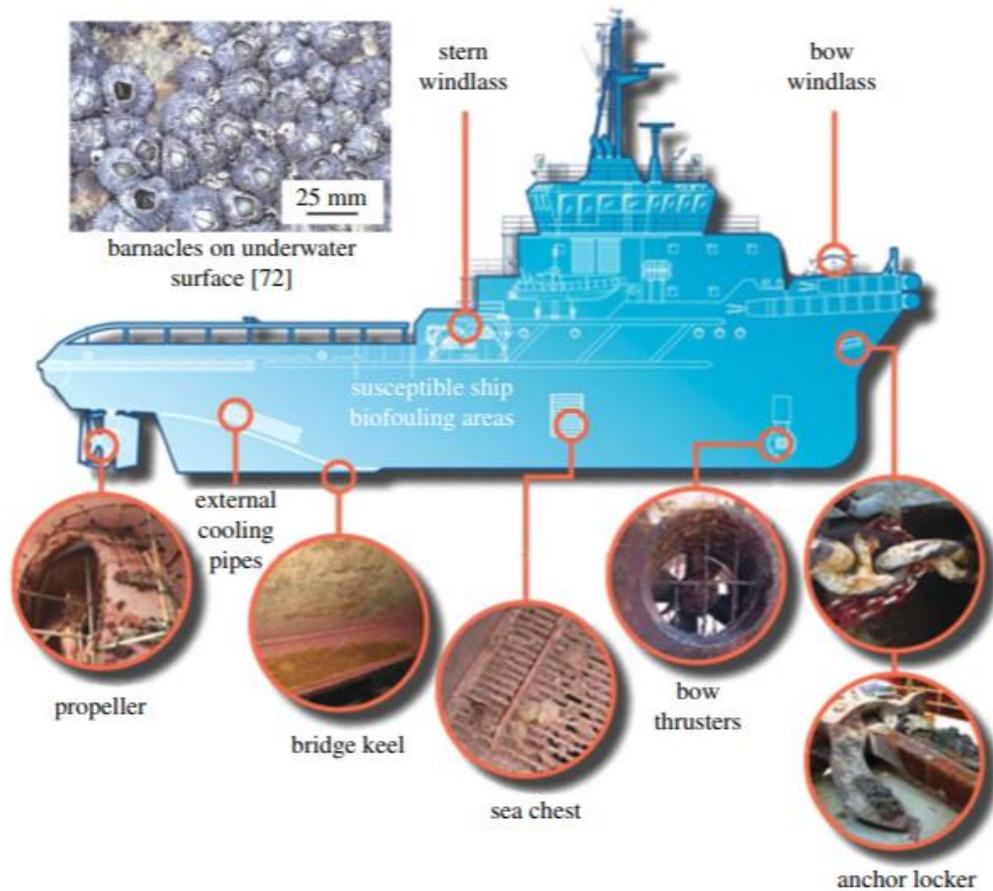
No âmbito naval, a bioincrustação é muito encontrada impregnando navios, sonares, estruturas offshore, instalações de óleo, plataformas, cabos submersos, instrumentos acústicos, sistemas de refrigeração e marinas. Os problemas variam desde aumento nos custos, redução de velocidade de embarcações, alteração de funcionamento de dispositivos e sensores, corrosão, preocupações ambientais e problemas por segurança (BIXLER, BHUSHAN, 2012).

A redução da velocidade de embarcações devido a presença de bioincrustação se dá devido ao aumento do arrasto quando em movimento. Este aumento acaba gerando por sua vez o maior consumo de combustível, que gera uma maior emissão de gases tóxicos e um aumento de peso. De acordo com a marinha americana em 1981 foram consumidos 3.3 milhões de barris a mais de combustível apenas devido a bioincrustação (BIXLER, BHUSHAN, 2012). A Figura 2 ilustra as principais partes de uma embarcação afetadas pela bioincrustação, além de uma imagem da espécie incrustante mais comum (barnacles).

Outro problema aparente devido à bioincrustação é o aumento da corrosão causada devido a retirada das tintas e camadas anticorrosivas pelos microorganismos que vão se acumulando sobre os mesmos (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2003), o que gera mais custos com manutenção e uma necessidade maior de cuidados em menores períodos de tempo.

Além destes problemas apresentados, que são os mais usuais, a Bioincrustação ainda pode gerar problemas relacionados a introdução de espécies de todo lugar do planeta em ecossistemas nos quais eles não pertencem ou não são desejados (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2003). Este tipo de situação pode levar a um desequilíbrio da cadeia alimentar em certas localidades do planeta. Um caso exemplar é a proliferação do mexilhão dourado em toda a América, espécie original da Ásia que chegou transportada por embarcações e que gera grandes distúrbios em diversas áreas.

Figura 2 – Exemplos de Bioincrustação em embarcações



Fonte: BIXLER, BHUSHAN (2012).

2.4 SOLUÇÕES PARA O COMBATE A BIOINCRUSTAÇÃO

Atualmente são propostas algumas soluções para resolver o problema da bioincrustação em embarcações, a maioria delas se baseia na aplicação de tintas que possuem características que evitam a fixação desses seres vivos nas superfícies protegidas. A mais eficiente, é a pintura a base de um polímero de autopolimento de tributilestanho (TBT-SPC). Estas já estiveram presentes em mais de 70% da frota mundial de embarcações e geram um importante benefício econômico (YEBRA; KIIL; DAM-JOHANSEN, 2003).

O problema deste tipo de solução é que elas acabam causando sérios danos ao meio ambiente, devido funcionarem pela liberação de espécies tóxicas na superfície, podendo levar a má formação de uma série de seres marinhos, como ostras e peixes. Estes fatores levaram a um acordo em uma convenção internacional sobre proibição deste tipo de tinta a partir de 2003 e a completa retirada deste produto das embarcações até 2008 (YEBRA; KIIL; DAM-

JOHANSEN, 2003). Atualmente se mantém o uso de tintas antincrustantes baseadas no mesmo princípio das TBT-SPC, entretanto envolvendo espécies menos tóxicas, que se enquadram nas normas estipuladas em convenção. Mesmo assim, ainda se mantém com certo nível de toxicidade, e danosas ao meio ambiente, que pode se tornar potencialmente perigoso com o aumento crescente da frota mundial.

2.5 PELÍCULAS VINÍLICAS

Películas vinílicas ou protetoras são adesivos utilizados principalmente para questões estéticas em eletrodomésticos, automóveis, lanchas e praticamente em qualquer superfície que se deseja alguma personalização. Estes materiais possuem como característica principal a aparência de um grande adesivo com variadas texturas e cores que podem ser adaptadas a qualquer forma de utilização. Seu custo é relativamente barato e possui simples aplicação o que influencia ainda mais a sua utilização por todo o mercado global. Este tipo de adesivo com suas propriedades vindas de fábrica já garantem uma maior proteção a sua superfície tanto contra riscos e pequenos impactos como contra a chuva e a corrosão. As figuras 3,4 e 5 exemplificam a película utilizada e a sua aplicação.

Figura 3 – Película adesiva de vinil.



Fonte: Alltak

Figura 4 – Película adesiva de vinil sendo aplicada.



Fonte: LLX Visual

Figura 5 – Película adesiva de vinil aplicada.



Fonte: LLX Visual

A aplicação deste tipo de material é realizada através da utilização de calor, da propriedade adesiva do próprio material, de uma espátula para a eliminação de possíveis bolhas e de algum equipamento para corte, como um estilete. Sua aplicação é feita de maneira relativamente simples, se iniciando com o pré-corte do material, que é vendido no formato de grandes rolos e então a sua aplicação na superfície desejada, já devidamente limpa e preparada, o esticando e moldando ao formato da superfície. Tendo feito a adesivagem, é aplicado o calor para que o material tome o formato desejado e evite que o mesmo tenda a

voltar a seu formato inicial, causando bolhas. Cortes são realizados em sua fase final para garantir que não ficarão sobras desnecessárias e melhorar o aspecto do trabalho.

A principal composição desta película protetora é em sua superfície externa um PVC calandrado polimérico. Na sua camada mediana, o material é formado por um papel couché siliconizado com 150g/m^2 e em sua parte inferior e de contato com a superfície a ser protegida, a sua formulação se baseia em um adesivo acrílico reposicionável com cerca de 17g/m^2 (Alltak; 2018).

2.6 FILMES FINOS

Um filme fino é uma película delgada de um determinado material, depositada sobre um substrato (amostra), onde a principal característica é recobrir e atribuir características a uma superfície. Filmes finos não só são interessantes pela sua espessura, mas também porque a razão entre a área de sua superfície e o seu volume é tão grande, que as propriedades da superfície se tornam mais importantes, uma vez que, pelo menos ao meio exterior, o material a ser revestido acabará por possuir as mesmas propriedades do filme fino (TENTARDINI; 2004).

O uso de filmes finos vem sendo estudado a longa data e sua aplicação abrange desde aplicações simples até às mais complexas, como por exemplo: efeitos decorativos, indústria alimentícia, indústria metal-mecânica e em áreas mais específicas como no desenvolvimento de nanoestruturas, como as aplicadas em tribocorrosão (JACOBSEN, 2007). A aplicação de filmes finos nesta área tem apresentado considerável crescimento devido às suas propriedades superiores, tais como: alta estabilidade térmica; alta dureza e alta resistência à abrasão e ao desgaste mecânico e corrosivo (FREUND & SURESH 2003, BLANDO 2001 e HÜBLER 1994).

2.6.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Originalmente, podiam-se dividir as diferentes técnicas de deposição em dois grupos: PVD (Deposição física em fase vapor) e CVD (Deposição química em fase vapor). O primeiro tipo utiliza câmaras de alto vácuo e consiste em depositar o material que irá compor o filme fino levando-o desde uma fonte até o substrato, enquanto que, no segundo caso, a geração do filme se dá por meio de uma reação química na superfície do material do

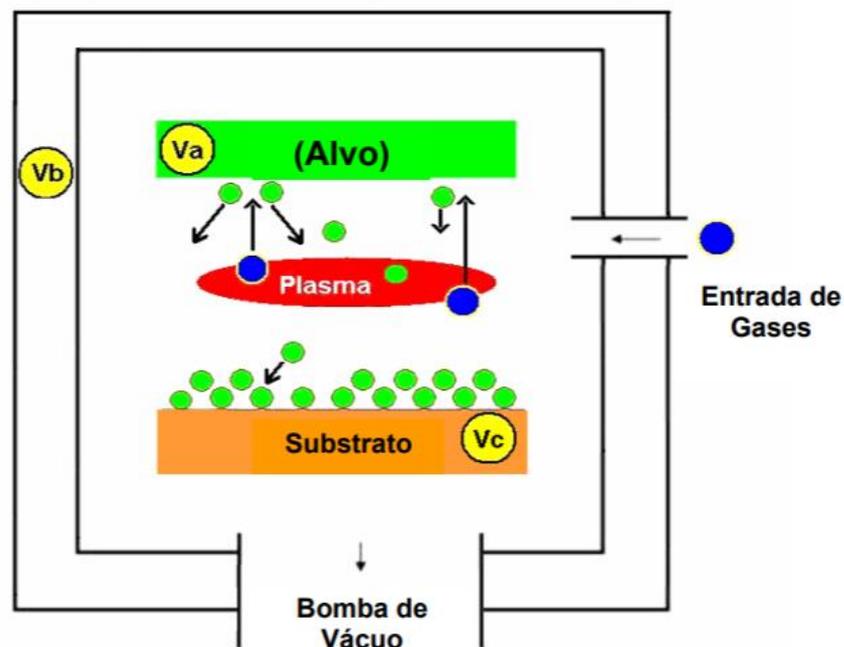
substrato. Neste caso, é necessária uma temperatura elevada para gerar a reação química (HÜBLER 1994).

Neste trabalho, a aplicação de filmes feitos será realizada utilizando o método PVD, através de uma técnica derivada do sputtering, que será um pouco mais detalhada na sequência.

2.6.2 SPUTTERING E MAGNETRON SPUTTERING

A técnica de Sputtering está baseada na transferência de momento linear entre um gás, geralmente pesado e inerte (Ar), e um alvo (material a ser depositado). O gás é ionizado, se estabelecendo na forma conhecida como plasma e as partículas presentes nesse plasma (elétrons e íons) são aceleradas em direção ao alvo através de um campo elétrico como mostra a figura 6 (JACOBSEN, 2007). Ao colidir com a superfície do alvo os íons deste gás ionizado podem gerar a ejeção de material do alvo, em escala atômica ou molecular, devido à energia relacionada à colisão das partículas com a superfície do material, (HÜBLER 1994). Ao colidir com o alvo, o íon do gás pode ser refletido, implantado, gerar elétrons secundários, ou, por fim, ejetar os átomos do alvo, que passam a ser considerados sob a forma de vapor, daí o nome da técnica (PVD) (JACOBSEN, 2007).

Figura 6 – Esquema dos processos de Sputtering para deposição de filmes finos.



Fonte: JACOBSEN, 2007

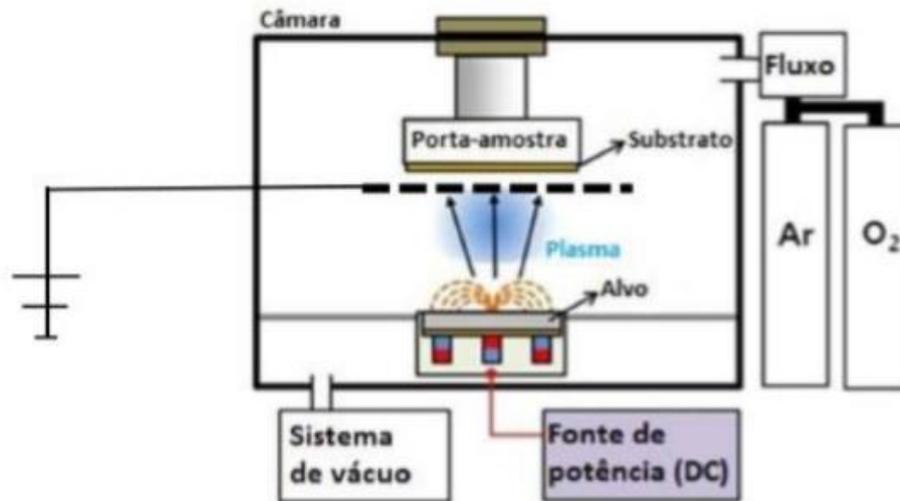
No estado de vapor, o material do alvo fica exposto a todo ambiente da câmara onde é realizado o processo e a um substrato no qual tende a solidificar sobre sua superfície. Durante a condensação do material ejetado do alvo, os átomos absorvidos pela superfície do substrato possuem uma alta mobilidade, determinada pela energia cinética e o tipo de interação entre os átomos que foram absorvidos e à superfície (JACOBSEN, 2007). A aglutinação de átomos na superfície do substrato vai formar o filme fino.

Magnetron sputtering é um dos métodos de sputtering mais utilizados na atualidade devido a vários fatores como: aumentar a densidade do plasma, evitar que os elétrons causem a neutralização dos íons incidentes, produzir íons através do impacto dos elétrons com os átomos neutros perto do alvo e permitir que se opere o equipamento em tensões menores, mais seguras e em pressões mais baixas (TENTARDINI; 2004). Este processo funciona através da utilização de uma “conexão magnética de campo” paralela à superfície alvo, o que restringe o movimento dos elétrons secundários à vizinhança alvo. Imãs são arranjados de maneira que um polo é posicionado no eixo central do alvo e o segundo polo é formado por magnetos ao redor do alvo (KELLY; ARNELL, 2000). Todas estas características têm como principal vantagem aumentar a taxa de ejeção de átomos do alvo e, conseqüentemente, aumentar a taxa de formação do filme fino, reduzindo o tempo necessário para sua deposição.

O filme aplicado durante a execução deste trabalho foi realizado através da técnica de Triodo Magnetron Sputtering Reativo (TMS), que é uma variância da técnica de magnetron sputtering. Este processo constitui-se de uma modificação na geometria do sistema de magnetron sputtering por meio da inserção de uma tela de aço austenítico em frente ao alvo (cátodo) (FONTANA, 1997). Com este sistema, pode-se trabalhar com menores pressões, bem como ampliar a faixa de operação dos parâmetros de tratamento como voltagem e corrente (SOETHE, 2004).

No processo TMS reativo é utilizado, além do gás inerte, um gás que reage quimicamente com átomos arrancados do alvo (RAMOS, 2016). Este tipo de técnica é necessária para preparar compostos óxidos através de alvos metálicos e gás oxigênio (O_2), como o caso dos óxidos de titânio, utilizando alvos de titânio metálico. Um esboço do funcionamento é apresentado na figura 7.

Figura 7 – Esboço TMS reativo.



Fonte: Ramos (2016).

2.6.3 FILMES FINOS DE TiO₂

Filmes finos de dióxido de titânio (TiO₂) vêm sendo utilizados em diversas aplicações tecnológicas, desde revestimentos autolimpantes e bactericidas, até células solares e fotocatalisadoras. Ao ser irradiado com UV (Radiação ultravioleta) o TiO₂ apresenta alteração em sua molhabilidade, propriedade conhecida como molhabilidade foto induzida. (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

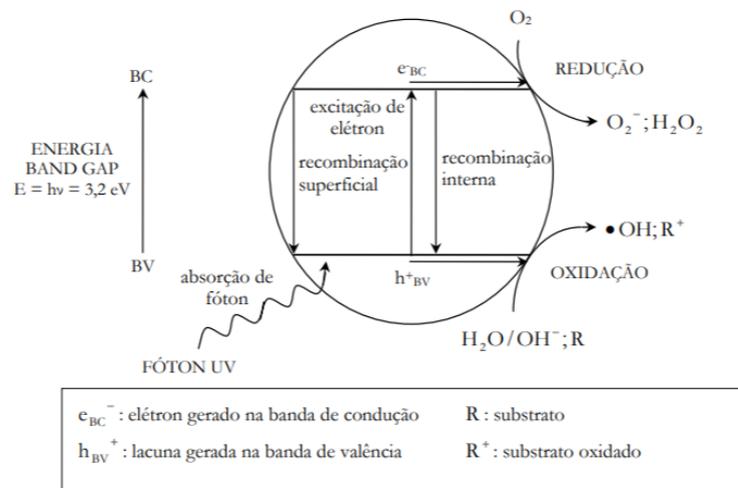
O TiO₂ tratado com radiação UV favorece através de oxidações direta e indireta, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente (SALEIRO,2010), além de gerar espécies oxidantes e redutoras quando em água (FUJISHIMA,2000). Esta característica lhe garante o seu papel fundamental na prevenção de bioincrustações, podendo agir como bactericida e eliminar a fonte de alimento dos organismos que formam as macroincrustações.

2.7 FOTOCATÁLISE DO TiO₂

O termo fotocatalise (foto + catálise) pode ser definido como a aceleração ou ativação, de uma reação pela interferência de luz. (FERREIRA, 2005). De maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (muitas vezes um semicondutor inorgânico), no caso deste trabalho o TiO₂, que absorve energia do fóton para provocar uma transição

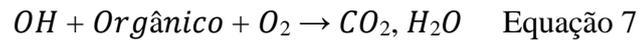
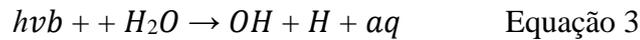
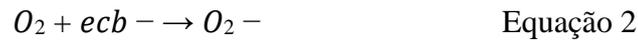
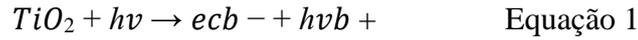
eletrônica. Para isso ocorrer, a energia deste fóton deve ser maior ou igual à energia do “band gap” do semiconductor (quantidade mínima de energia requerida para excitar um elétron). Estas cargas negativas (elétron) ou positivas (buracos ou lacunas), geradas sob irradiação, formam sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando de compostos orgânicos até moléculas como CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Figura 8 – Mecanismo simplificado para fotoativação do catalisador TiO_2



Fonte: ZIOILLI; JARDIM, 1998.

O mecanismo da fotocatalise tem início quando um fóton incide com energia suficiente sobre a rede de TiO_2 e forma um par formado por um elétron e o que se conhece como buraco ou lacuna. As equações a seguir mostram o processo químico envolvido (FUJISHIMA, 2000; WANG, 2000). Nestas equações pode-se observar a formação de espécies como OH^- , H_2O_2 , O_2^- , como resultado da fotoativação por UV, que em contato com compostos orgânicos tendem a degradá-los, como evidencia a equação 7. Este é o princípio básico da ação bactericida do TiO_2 , que deve ser envolvido para seu uso como superfície antincrustante. Estas espécies fotogeradas permitem a decomposição de bactérias sem oferecer riscos de toxidez ao ambiente do entorno.

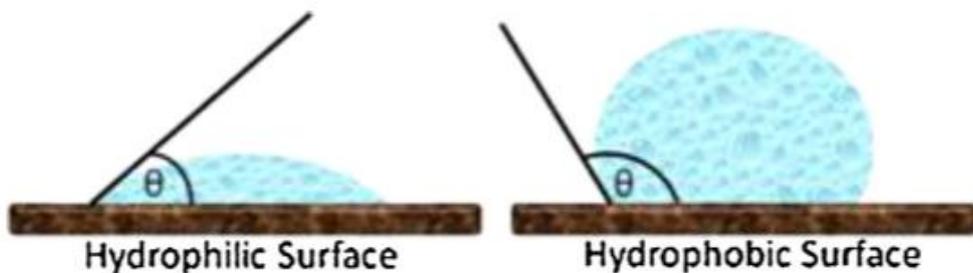


2.8 MOLHABILIDADE

A molhabilidade de uma superfície pode ser determinada medindo o ângulo de contato (θ) do líquido que cai sobre a superfície sólida, que é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente de uma gota do líquido, como mostrado na Figura 9, (BANERJEE; DIONYSIOU; PILLAI, 2015). Através desta visualização, pode-se definir uma superfície como hidrofílica para pequenos valores de ângulo de contato e hidrofóbica para grandes valores de ângulo de contato, como observado na tabela 1.

Uma das grandes características da molhabilidade de uma superfície recoberta com filme de TiO_2 é a sua ligação com a exposição aos raios UV. Quando existe a incidência contínua durante um certo período de tempo sobre a superfície recoberta, a mesma tende a começar a possuir características cada vez mais hidrofílicas, fato que comprova a existência de reações fotocatalíticas, formando-se as substâncias bactericidas e dificultando a impregnação de organismo bioincrustantes.

Figura 9 – Representação esquemática da queda de uma gota em equilíbrio sobre uma superfície hidrofílica e hidrofóbica



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

Tabela 1 – Relação do ângulo de contato com a molhabilidade

Ângulo de contato (θ)	Molhabilidade
$\theta < 90^\circ$	<i>Hidrofílica</i>
$\theta > 90^\circ$	<i>Hidrofóbica</i>
$\theta < 10^\circ$	<i>Superhidrofílica</i>
$\theta > 150^\circ$	<i>Superhidrofóbica</i>

Fonte: BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. (2015)

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados os tópicos referentes ao procedimento adotado para o estudo da modificação da superfície das películas vinílicas para torná-las bactericidas, por meio da deposição de filmes finos de TiO_2 através do processo de magnetron sputtering. Neste sentido, serão abordados tópicos referentes a preparação de amostras para o estudo experimental e descrição dos métodos de análise para testar as propriedades de interesse.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste experimento foram utilizados 3 corpos de prova com a intenção de comparar os resultados obtidos com a aplicação da película + filme em diferentes superfícies de base, com diferentes rugosidades. O primeiro corpo de prova possui como superfície base o vidro de marca Precision Glass Line de dimensões 26mm X 76mm, este foi escolhido devido a sua baixa rugosidade e seu alto grau de nivelamento. Nesta primeira amostra, metade de sua área foi recoberta com a película vinílica e metade ficou com o vidro exposto. Ambas as áreas sofreram testes de molhabilidade antes e depois do recobrimento total do corpo de prova com filme de TiO_2 inclusive um dos testes realizados após o recobrimento foi com a incidência de raios UV-C

O segundo corpo de prova teve como material de base o aço ASTM A36 com dimensões (20mm X 15mm). Este material foi usado para imitar uma real superfície encontrada em embarcações. O aço foi primeiramente recoberto com a película vinílica e após com o filme fino de TiO_2 . Esta amostra passou pelos mesmos processos de estes realizados com o corpo de prova 1, com ensaios de molhabilidade antes da aplicação do filme, após e com filme e com incidência de raios UV-C

O terceiro teste foi realizado sem uma superfície de base, apenas com a película vinílica “solta”. Esta amostra foi feita para simular uma deposição de filme fino no adesivo antes da sua devida aplicação em uma superfície rígida, situação que seria reproduzida constantemente caso a implementação desse procedimento se tornasse comercial. Os testes realizados na película vinílica foram os mesmos realizados nas outras amostras.

Para o recobrimento das superfícies bases com a película vinílica, primeiramente foi feito a limpeza completa da área que receberia a aplicação e posteriormente utilizada uma pequena espátula para ajudar a aplicar o adesivo e aliviar possíveis bolhas. Também foi

utilizado um pouco de calor, para garantir uma correta aderência da película a superfície, o procedimento é muito similar a aplicação de um adesivo comum. As imagens referente as 3 amostras podem ser visualizadas nas figuras 10 - 13 abaixo:

Figura 10 – Amostra 1 com o vidro de superfície de base



Fonte: O Autor (2019)

Figura 11 – Amostra 2 com o aço de superfície de base



Fonte: O Autor (2019)

Figura 12 – Amostra 3 sem superfície de base



Fonte: O Autor (2019)

O procedimento completo realizado em cada uma das amostras pode ser melhor visualizado através do fluxograma apresentado abaixo:

Figura 13 – Fluxograma da preparação das amostras



Fonte: O Autor (2019)

3.1.2 DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE TiO₂

O filme fino de TiO₂ foi depositado através da técnica de Magnetron Sputting. O processo foi conduzido pelo Laboratório de Plasma (LABPLASMA) na Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville. O reator utilizado nos processos é apresentado na Figura 14. O procedimento empregou uma tela metálica como terceiro eletrodo, uma técnica conhecida como Triodo Magnetrom Sputtering (TMS). Na deposição foi utilizado um titânio com alta pureza e as partículas foram disparadas a uma distância de 20mm entre a película protetora e a tela. O tempo de deposição de todas as amostras foi de 17min a uma temperatura máxima de ambiente de 25 graus celsius e com um ambiente com presença de 63% de O₂.

As condições de deposição do processo estão apresentadas na tabela 2, estas condições foram similares as existentes nos processos de Magnetron Sputtering utilizados em outros trabalhos, com objetivos similares, estudados pela UFSC em Ramos (2016).

Tabela 2 – Condições de deposição

Parametro	Condições de deposição
Tensão (V)	450 ± 30
Corrente (A)	1.3
Potência (W)	580 ± 50
Temperatura (C)	25 ± 2
Tempo de deposição (Min)	17
Pressão Total (Pa)	0.45 ± 0.05
Pressão Parcial Ar (Pa)	0.17
Fluxo de Ar (sccm)	1.5 ± 0.3
Pressão parcial O2 (Pa)	0.28
Fluxo de O2 (sccm)	1.7 ± 0.3
p[O2]/p[total] (%)	62

Fonte: O Autor (2019)

Figura 14: Câmara do reator para as deposições por Magnetrom Sputtering



Fonte: O Autor (2019)

3.2 APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO UV

Para a aplicação de radiação UV nas amostras, foi utilizado um aparato desenvolvido anteriormente por Ramos (2016). Este equipamento apresentado na figura 15 foi desenvolvido avaliando-se uma série de informações relevantes para uma situação deste tipo, como a frequência emitida pela lâmpada e seu comprimento de onda. As amostras ficam posicionadas em um porta amostras elevado, de forma que fiquem próximas a lâmpada presentes na tampa do equipamento, e o tubo é fechado com uma tampa que contém a lâmpada especial da marca Philips modelo TUV PL-S 5W, para a emissão dos raios UV-C de forma direta sobre as superfícies cobertas com o filme de TiO_2 .

Figura 15 – Equipamento utilizado para incidência dos raios UV-C



Fonte: O Autor (2019)

3.3 ÂNGULO DE CONTATO

Este teste possui como objetivo medir o ângulo de contato e observar a molhabilidade da amostra. Uma comparação entre a aderência do filme de TiO_2 no adesivo de envelopamento quando este está fixado em uma base (vidro ou metal) e quando exposto ao processo de Magnetron sputtering em seu formato comercial (Folha adesiva) pode ser realizada, o que promoveria melhores dados para uma possível análise da viabilidade da produção deste tipo de material em maiores escalas e de uma maneira mais simplória além de proporcionar uma ideia das possíveis reações que este material teria em ambientes passivos de bioincrustação.

Através deste teste também foi possível a realização do decaimento da atividade fotocatalítica sobre o filme nas diferentes superfícies testadas através de medições de ângulo de contato em intervalos de tempo cronometrados que descreviam o aumento do ângulo de contato com o passar do tempo, após a amostra ser retirada da presença constante de raios UV.

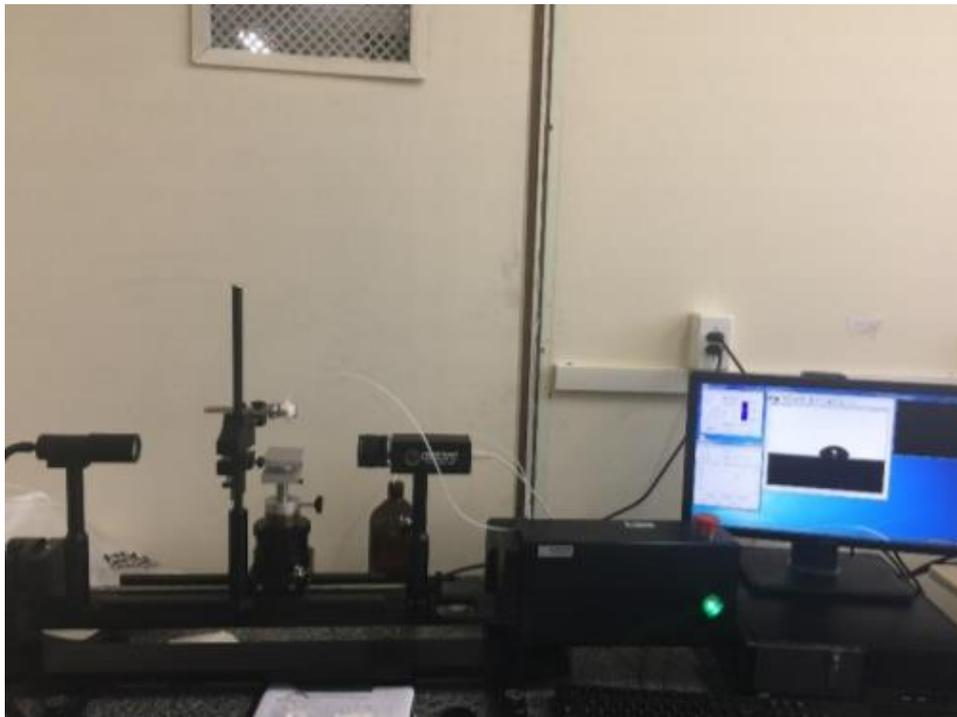
Primeiramente, o goniômetro foi utilizado para a medição do ângulo de contato nas amostras sem a presença do filme de TiO_2 , apenas com suas características naturais, como rugosidade. Uma segunda medição foi então feita, com a presença do filme mas sem a sua

devida exposição aos raios UV-C. Posteriormente, uma terceira medição foi realizada, agora após a ativação das propriedades fotocatalíticas através da incidência dos raios UV-C; o ângulo de contato das mesmas amostras foi novamente medido e registrado. Estes resultados foram então utilizados para realizar uma comparação com os valores alcançados em todas as situações, com e sem o filme e com ou sem a ativação pelos raios UV-C.

O teste, realizado através da ajuda do aparelho goniômetro apresentado na figura 16 para a realização das medidas, pode ser feito através das linhas de base identificadas na figura 17 que são utilizadas para a correta leitura da gota. Toda a instrumentação necessária para essa parte do experimento pode ser encontrada também no LABPLASMA, na Universidade do estado de Santa Catarina (UDESC) – Campus Joinville.

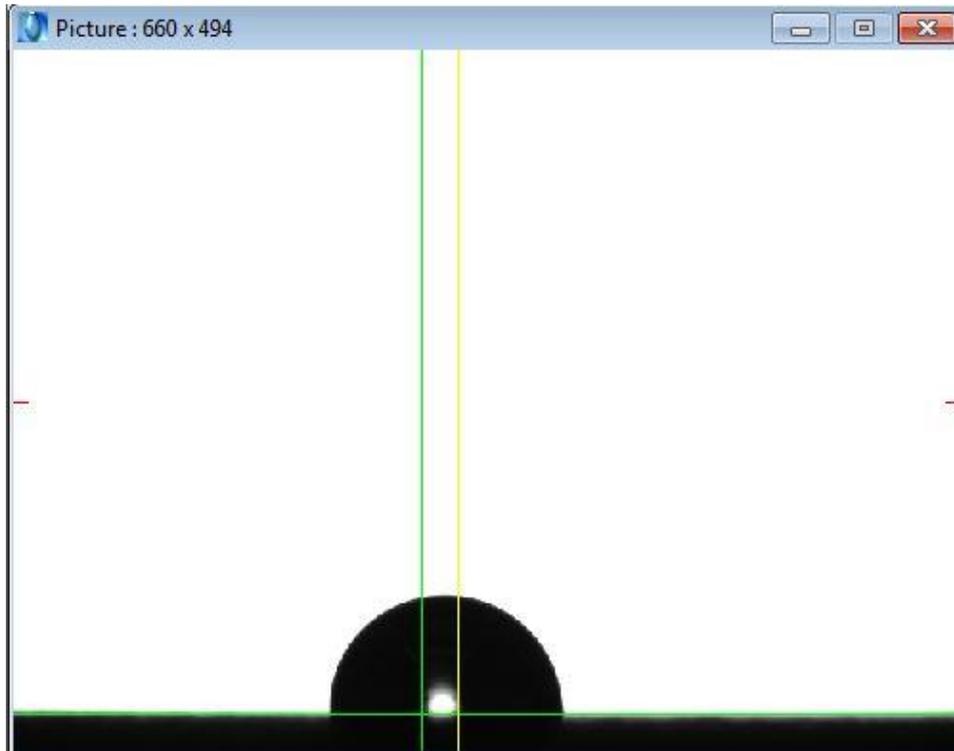
Este teste acaba se tornando um dos mais importantes dentro do trabalho, uma vez que o mesmo revelará se a amostra irá obter em sua superfície as características necessárias para a continuidade do projeto.

Figura 16 – Goniômetro utilizado para a medição do ângulo de contato das amostras



Fonte: Will, Amanda (2017)

Figura 17 – Análise dos ângulos pelo Goniômetro



Fonte: O Autor (2019)

3.4 PERFILÔMETRO

O teste do perfilômetro foi realizado utilizando um equipamento também presente na Universidade do estado de Santa Catarina (UDESC), este teve como propósito medir a rugosidade das superfícies das amostras com a aplicação da película vinílica e a espessura do filme depositado. Para a medição da espessura do filme foi utilizado um pequeno pedaço de silício, colocado sobre a superfície da amostra 1 antes da aplicação do filme de TiO_2 . Após o recobrimento do filme, realizado através do método de magnetron sputtering este pedaço de silício foi retirado e a espessura do mesmo pode ser medida calculando a diferença de altura entre a superfície sem filme, protegida pelo silício e a superfície com filme, exposta ao recobrimento. Com esses dados pode-se comparar os resultados obtidos pela molhabilidade em cada amostra usando como parâmetro a rugosidade de cada um.

O pedaço de silício utilizado para a medição da rugosidade e da espessura do filme é apresentado na figura 18 e a máquina utilizada para a realização do teste de perfilometria na figura 19 abaixo.

Figura 18 – Amostra de silício



Fonte: O Autor (2019)

Figura 19 – Perfilômetro mecânico utilizado para a medição da rugosidade e espessura do filme



Fonte: O Autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são descritos os resultados, referentes aos testes de molhabilidade, obtidos após a execução das etapas descritas no capítulo 3, sendo estes divididos em 4 análises principais. A primeira é a análise das superfícies apenas com o recobrimento da película vinílica, sem a influência de nenhuma forma de filme fino. A segunda seção é a que descreve os resultados obtidos com a aplicação do filme fino de TiO_2 . A terceira seção deste capítulo irá descrever os resultados obtidos na análise da molhabilidade das superfícies com o filme fino de TiO_2 e com a incidência de raios UV-C, além disso, nesta seção também é apresentado o resultado referente ao decaimento das propriedades fotocatalíticas das amostras durante um longo do tempo. A última seção irá, por fim, descrever a rugosidade das amostras e a espessura do filme depositado sobre as mesmas.

As amostras por sua vez, também foram repartidas em 4 seções, que serão utilizadas para a apresentação dos resultados. A amostra 1 foi dividida em duas partes, a parte com o vidro exposto, utilizada para métodos meramente comparativos e a parte com o adesivo fixado sobre o vidro. As outras duas partes são referentes as outras duas amostras, adesivo no aço e adesivo solto.

4.1 AMOSTRAS SEM APLICAÇÃO DO FILME DE TiO_2

Este teste teve como propósito analisar a molhabilidade das superfícies em seu estado natural, sem a aplicação do filme de TiO_2 ou de qualquer outra forma de preparação de superfície. Os resultados serviram para que se fosse possível ter uma forma de comparação entre a molhabilidade inicial da peça e a molhabilidade depois da ação de todos os procedimentos descritos para aumentar a característica fotocatalítica da amostra.

Para a realização deste teste foi apenas feita a limpeza das superfícies, com álcool isopropílico e foram recobertas as áreas necessárias com a película vinílica. O teste foi feito através do Goniômetro, pela leitura em 3 pontos distintos da superfície, com 10 medidas em cada, totalizando 30 leituras por superfície.

Através das leituras dos dados foi possível encontrar um valor de erro padrão, que melhor exemplifica a veracidade dos resultados apresentados a seguir pela tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras sem deposição do filme

Testes	Amostras			
	Vidro	Adesivo no vidro	Adesivo no metal	Adesivo separado
1	19.1	87.6	73.3	79.9
2	19.1	86.6	73.3	79.9
3	19.1	86.6	73.3	79.9
4	19.1	86.6	73.3	79.9
5	19.1	86.6	73.3	79.9
6	19.1	86.6	73.3	79.9
7	19.1	86.6	73.3	79.9
8	19.1	86.6	73.3	79.9
9	19.1	86.6	73.3	79.9
10	19.1	86.6	73.3	79.9
11	18.1	86.6	75.1	78.2
12	18.1	93.8	75.0	78.2
13	18.1	93.9	75.0	78.2
14	18.1	93.9	75.0	78.2
15	18.1	93.9	75.1	78.2
16	18.1	93.9	75.1	78.3
17	18.1	93.8	75.1	78.2
18	18.1	93.8	75.0	78.2
19	18.1	93.8	75.0	78.2
20	18.1	93.9	75.0	78.2
21	20.4	93.9	74.6	73.6
22	20.3	96.8	74.7	73.6
23	20.4	96.8	74.6	73.6
24	20.3	96.8	74.6	73.6
25	20.4	96.8	74.6	73.6
26	20.7	96.8	74.6	73.6
27	20.7	96.8	74.6	73.7
28	20.3	96.8	74.6	73.6
29	20.3	96.9	74.6	73.6
30	20.6	96.8	74.6	73.6
Média	19.21333333	92.11666667	74.31666667	77.24
Erro padrão	0.665832812	2.433333333	0.536449231	1.881784024

Fonte: O Autor (2019)

Com uma rápida leitura dos resultados, é possível ver que eles se mantiveram similares entre suas respectivas colunas e leituras, com um baixo valor de erro padrão, o que tende a garantir uma maior confiabilidade nos valores apresentados. Também foi possível observar que o vidro naturalmente apresenta características muito mais hidrofílicas do que a superfície vinílica.

4.2 AMOSTRAS COM APLICAÇÃO DO FILME DE TiO₂

Para a realização deste teste, houveram alguns cuidados extras devido a presença do filme fino de TiO₂. As amostras tiveram que ser manipuladas de maneira correta para evitar qualquer forma de contaminação por sujeira ou algum outro fator que manipulasse os resultados obtidos.

A principal função desta análise foi referente ao estudo comparativo entre a molhabilidade das amostras com filme e sem o filme fino de TiO_2 , foi possível analisar a diferença que o filme por si só gera na superfície, sem a ativação das suas propriedades fotocatalíticas através da incidência dos raios UV-C

O teste foi feito de maneira similar ao descrito na seção 4.1 com 3 pontos analisados e 10 medições de ângulo em cada um dos pontos, totalizando 30 leituras por superfície descrita. Os resultados podem ser analisados a seguir através da tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras com deposição do filme.

Testes	Amostras			
	Vidro	Adesivo no vidro	Adesivo no metal	Adesivo separado
1	65.3	94.7	97.0	95.1
2	65.2	94.7	97.0	95.0
3	65.2	94.7	97.0	95.0
4	65.1	94.6	97.0	94.9
5	65.1	94.6	96.9	94.9
6	65.1	94.6	97.0	94.9
7	65.0	94.6	96.9	94.9
8	65.0	94.5	96.9	94.8
9	65.0	94.6	96.9	94.8
10	64.9	94.5	96.8	94.7
11	58.6	97.0	94.1	90.5
12	58.6	97.0	94.1	90.5
13	58.6	97.0	94.0	90.4
14	58.5	97.0	94.0	90.4
15	58.5	97.0	94.0	90.4
16	58.5	96.9	93.9	90.4
17	58.4	96.8	93.9	90.4
18	58.4	96.9	93.8	90.4
19	58.4	96.8	93.8	90.4
20	58.3	96.8	93.8	90.4
21	63.8	91.5	98.4	93.3
22	63.8	91.4	98.3	93.2
23	63.8	91.4	98.1	93.2
24	63.7	91.4	98.1	93.2
25	63.7	91.4	98.1	93.2
26	63.7	91.3	98.0	93.2
27	63.6	91.2	98.0	93.1
28	63.6	91.2	98.0	93.1
29	63.6	91.2	98.0	93.1
30	63.5	91.2	98.0	93.1
Média	62.41666667	94.28333333	96.32666667	92.83
Erro padrão	2.007762713	1.594783162	1.266227994	1.311911244

Fonte: O Autor (2019)

Com uma rápida análise dos resultados é possível observar que a presença do filme, sem a sua correta ativação das propriedades fotocatalíticas deixa a superfície mais hidrofóbica, tendendo a ter o mesmo resultado em todas as amostras, com exceção do vidro que possivelmente foi afetado por sua rugosidade natural. Um resultado contrário ao desejado por este estudo e relevante para futuros testes.

Em relação ao erro padrão encontrado, é possível se observar que se manteve baixo, indicando que as propriedades de molhabilidade não se afetaram para as diferentes regiões da amostra.

4.3 AMOSTRAS COM APLICAÇÃO DO FILME DE TiO₂ E RAIOS UV-C

Esta foi a última etapa de testes realizados neste experimento e tinham como princípio verificar a eficiência das características fotocatalíticas do filme fino de TiO₂ sobre as superfícies das amostras. A partir deste teste foi possível analisar se a aplicação do filme pode realmente ser feita de maneira eficiente sobre as superfícies de película vinílica e qual foram os resultados referentes a molhabilidade alcançados após a incidência dos raios UV-C, ativador das características que tendem a deixar as amostras mais hidrofílicas.

Com este teste foi possível comparar os resultados obtidos nos dois últimos testes descritos nas seções 4.1 e 4.2 e pode-se ter uma ideia melhor da real influência do filme fino de TiO₂ neste tipo de superfície e como ele deve ser utilizado para que seja mais eficaz.

Para essas medições houve a incidência de raios UV-C sobre as amostras diretamente por 21 horas, tempo considerado suficiente para a completa ativação das propriedades fotocatalíticas, com base em outros trabalhos similares ao proposto neste (BRUNA, EDER). Primeiramente havia sido feito um teste com a incidência de apenas 1 hora e meia de raios UV-C, mas se percebeu que as propriedades fotocatalíticas estavam ainda começando a ser ativadas e necessitavam de mais tempo para uma completa influência dentro dos resultados.

O teste seguiu os mesmos padrões descritos nos outros dois experimentos com 30 leituras em cada superfície divididas em 3 pontos distintos, com exceção do corpo de prova descrito como adesivo solto, este teve apenas 10 leituras por se apresentar leituras superhidrofílicas, o que dificultava a correta leitura. Os resultados dos testes podem ser identificados na tabela 5 a seguir:

Tabela 5 – Resultados de ângulo de contato em 3 pontos das amostras com deposição do filme e aplicação de raios UV-C

Testes	Amostras			
	Vidro	Adesivo no vidro	Adesivo no metal	Adesivo separado
1	9.0	44.7	24.5	4.0
2	8.9	44.7	24.5	4.0
3	8.9	44.3	24.5	4.0
4	8.9	44.6	24.5	4.0
5	8.9	44.3	24.5	4.0
6	8.9	44.4	24.6	4.0
7	8.9	44.2	24.6	4.0
8	8.9	44.3	24.5	4.0
9	8.9	44.3	24.5	3.9
10	8.9	44.7	24.4	4.0
11	7.3	77.8	30.8	
12	7.2	77.7	30.5	
13	7.3	77.8	30.6	
14	7.3	77.7	30.7	
15	7.3	77.7	30.7	
16	7.2	77.8	30.8	
17	7.3	77.7	30.7	
18	7.2	77.7	30.4	
19	7.3	77.7	30.0	
20	7.2	77.7	30.7	
21	5.6	83.6	25.6	
22	5.7	83.6	25.6	
23	5.7	83.5	25.6	
24	5.7	83.6	25.5	
25	5.7	83.6	25.5	
26	5.7	83.6	25.5	
27	5.7	83.6	25.5	
28	5.6	83.6	25.5	
29	5.7	83.6	25.5	
30	5.7	83.5	25.5	
Média	7.283333333	68.58666667	26.87666667	3.99
Erro padrão	0.952773729	12.11624254	1.942792949	0.01

Fonte: O Autor (2019)

Com uma rápida análise nos dados se observa que houve uma certa dispersão de resultados na amostra identificada como “Adesivo no vidro”. Esta dispersão um pouco fora do normal, pode ter como fator inúmeras alternativas, como alguma uniformidade durante a deposição do filme, a manipulação incorreta da amostra durante o teste ou alguma contaminação pela evaporação de substratos durante a deposição do filme.

Analisando os dados, também é possível observar uma grande diferença de valores de ângulo de contato entre a amostra apenas com o vidro e a amostra “Adesivo no vidro”. Este fato possivelmente aconteceu decorrente da influência da rugosidade do adesivo sobre o filme.

É importante ressaltar que durante a execução do teste na amostra Adesivo no aço, ocorreu um erro no procedimento e a amostra foi encharcada, durante os primeiros testes os resultados estavam ainda sendo melhores do que os apresentados, com ângulos de contato

ainda menores que 10° , fato que se tornou irreproduzível após o erro, na realização dos testes seguintes.

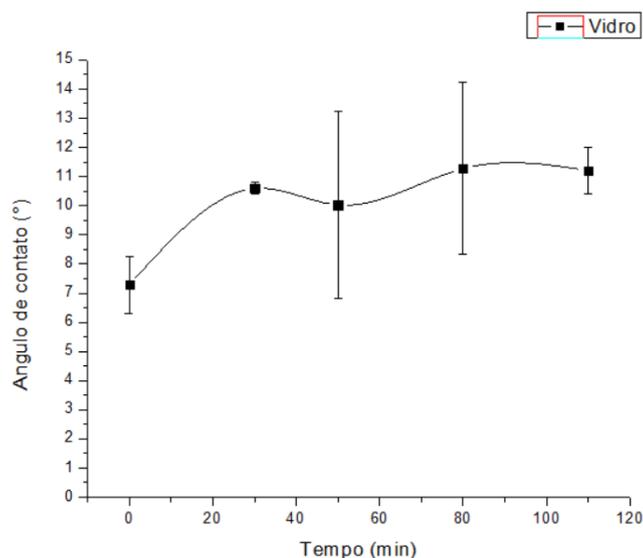
4.3.1 CURVA DE VOLTA DAS AMOSTRAS

O ensaio de decaimento das amostras teve início com o ensaio descrito na seção 4.3, após a aplicação dos raios UV-C. Este ensaio tem como objetivo mencionar por quanto tempo as propriedades fotocatalíticas provindas do filme fino de TiO_2 ficam ativas após o encerramento da incidência de raios UV-C. É realizada com uma série de medições de molhabilidade ao decorrer de um período de tempo.

Para este ensaio de curva de volta foi utilizado um período de tempo total para cada amostra próximo a 2 horas, divididos em 5 medições com uma certa diferença de tempo entre elas. Para cada intervalo no qual as medições foram feitas se teve 30 leituras das amostras, distribuídas em 3 pontos distintos da superfície, muito similar aos testes realizados nas seções 4.1, 4.2 e 4.3.

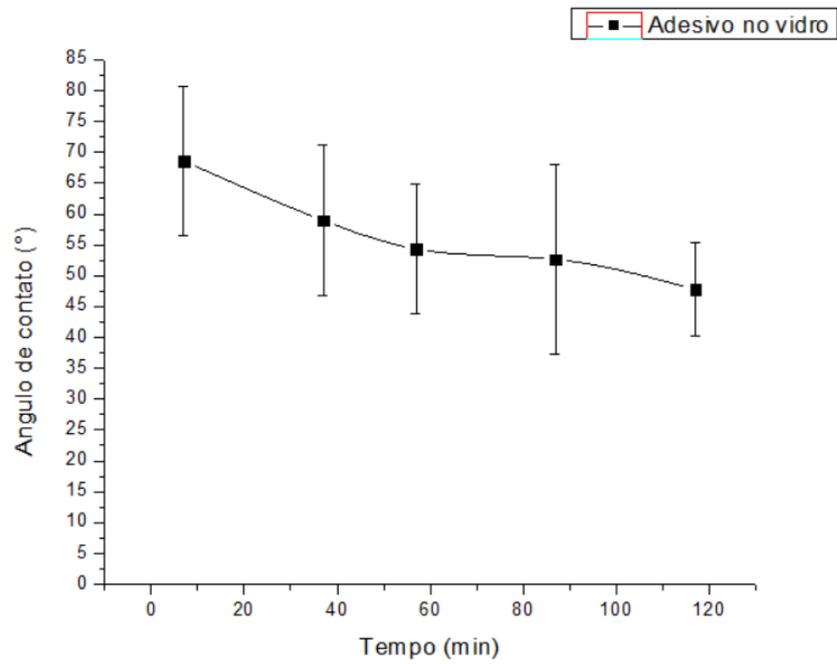
Os intervalos de tempo entre cada uma das 5 medições para cada uma das 4 amostras são representados pelos gráficos nas figuras 20 – 24, assim como os seus respectivos valores de molhabilidade médios, provindo dos dados referentes as 30 leituras descritas anteriormente e apresentadas nas tabelas 7 - 10 no apêndice A.

Figura 20 – Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de vidro recoberto com TiO_2 .



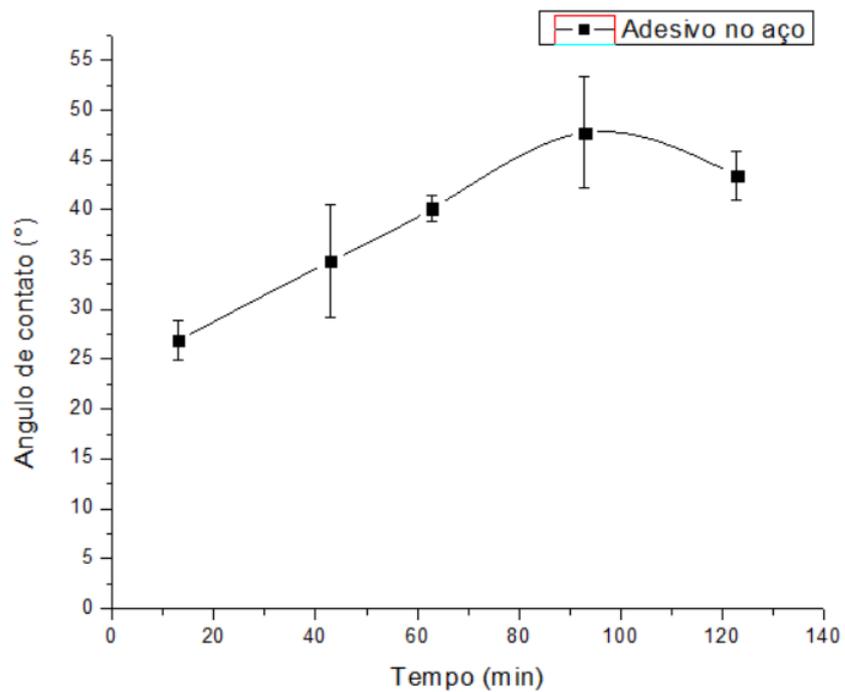
Fonte: O Autor (2019)

Figura 21 – Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo no vidro recoberto com TiO_2 .



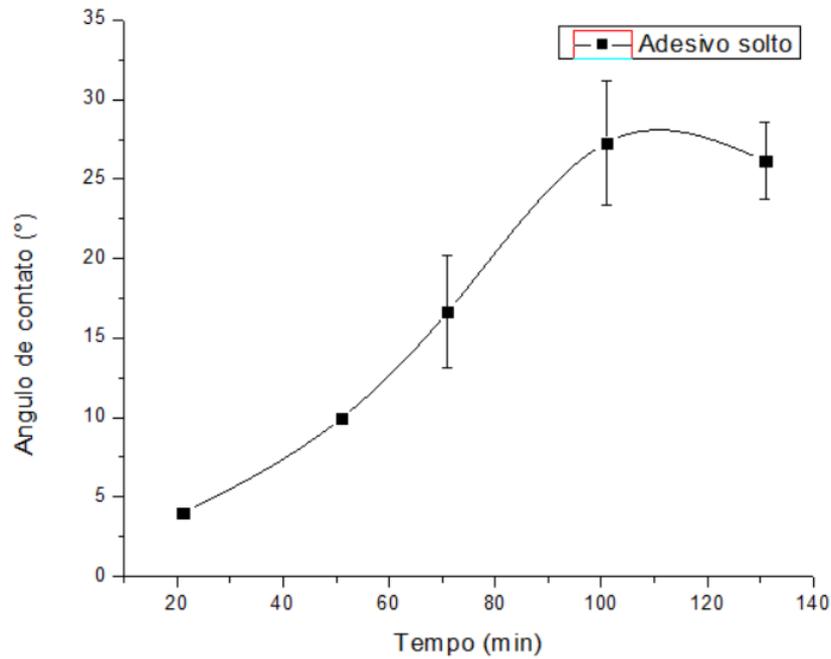
Fonte: O Autor (2019)

Figura 22 – Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo no aço recoberto com TiO_2 .



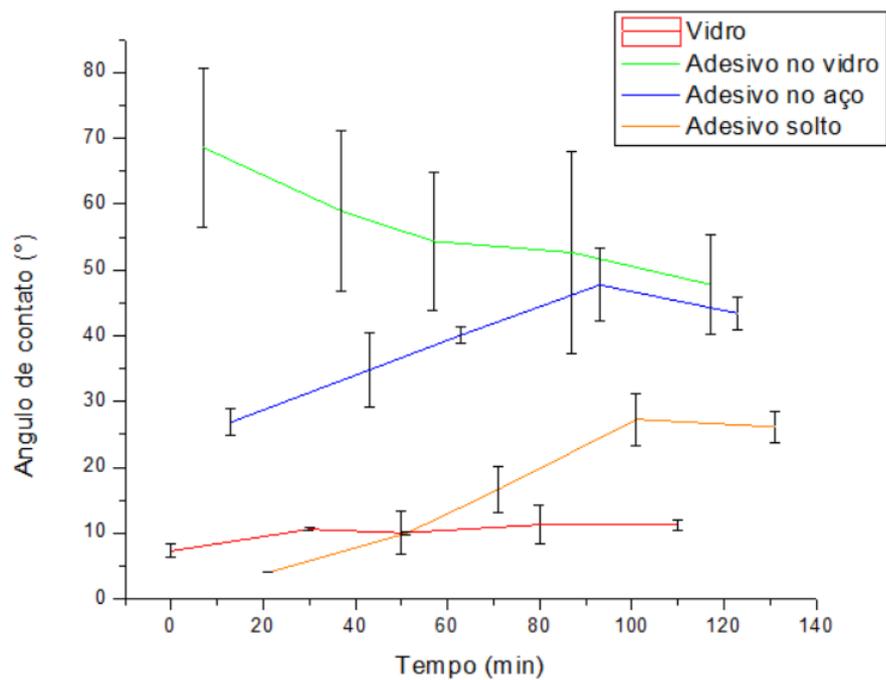
Fonte: O Autor (2019)

Figura 23 – Evolução temporal do ângulo de contato na amostra de Adesivo solto recoberto com TiO_2 .



Fonte: O Autor (2019)

Figura 24 – Evolução temporal do ângulo de contato para todas as amostras recobertas com filme fino de TiO_2



Fonte: O Autor (2019)

Com uma análise das figuras 20-24, podemos perceber uma certa discrepância nos resultados obtidos quando analisamos a amostra do adesivo no vidro, isto se deve principalmente devido aos possíveis problemas descrito na seção 4.2 referente a essa amostra em específico, na qual a região de testes na superfície do corpo de prova possivelmente estava contaminada durante as medições.

Em relação as outras amostras, pode-se ter uma visão clara que as propriedades fotocatalíticas tiveram uma inércia considerável em relação ao tempo, se mantendo bastante constantes por um grande período de tempo, ainda tendo efeito cerca de 2 horas após o encerramento da incidência de raios UV-C.

4.4 RUGOSIDADE E ESPESSURA

Para a realização do teste de rugosidade se utilizou um equipamento chamado de perfilômetro mecânico e teve como objetivo medir a espessura do filme de TiO_2 depositado sobre as superfícies e analisar a rugosidades da película vinílica e do vidro, bem como as variações devidas ao filme de TiO_2 .

Com este teste se chegou ao resultado que a superfície formada pela película vinílica é rugosa, se tornando impossível de se realizar a leitura de forma precisa com o equipamento utilizado. Curiosamente o vidro também se mostrou rugoso, visto que sua concepção é feita para objetivos laboratoriais, porém muito inferior ao nível alcançado pela película.

Em relação a espessura do filme, sua leitura pode ser feita através da utilização do perfilômetro ao longo do degrau de silício presente na superfície de vidro, descrito anteriormente no item 3.4. Porém o mesmo apresentou uma rugosidade que gerou dificuldade na leitura dos valores corretos, tendo-se que realizar uma média dos resultados, apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Espessura de filme medido em 6 pontos diferentes em um degrau na superfície de vidro.

Espessura de filme	
Medição	Espessura (nm)
1	36
2	46
3	61
4	68
5	66
6	48
Média	54

Fonte: O Autor (2019)

Com a análise da tabela pode-se verificar que a espessura do filme encontrou um valor médio igual a 54 nm, com um tempo de 17 min de deposição. Outro fator que afirma que o recobrimento deste tipo de filme sobre superfícies de películas vinílicas é possível.

As diferenças entre os valores das leituras ocorreram devido a irregularidade, já comentada do próprio vidro, sendo assim para garantir melhores resultados, os valores encontrados para os pontos 1,2,3 e 4 foram decorrentes de medições feitas no degrau unitário, feito com silício, presente na superfície de vidro e os pontos 5 e 6 foram em buracos na deposição do filme sobre o vidro, encontrados sobre a amostra e não no degrau de unitário de silício, aonde as outras amostragens foram feitas. Os resultados encontrados demonstraram que os valores estavam em proporções coerentes, o que tende a validar os resultados encontrados.

5 ANÁLISE DE DADOS

Neste capítulo será tratado uma análise mais abrangente referente aos resultados descritos no capítulo 4. Serão feitas comparações entre os valores obtidos entre os diferentes corpos de prova e suas diferentes análises, tentando se obter uma relação entre elas. Serão discutidas características notadas no decorrer do experimento e os principais resultados alcançados.

5.1 ANÁLISES DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DO FILME DE TiO₂

A análise do processo de preparação do filme sobre as superfícies de película vinílica tem como objetivo identificar e reparar possíveis problemas dentro de sua execução. Durante a operação, a temperatura com a qual o substrato estava sendo depositado foi mantida com o valor da temperatura ambiente com o intuito de evitar possíveis degradações, tendo em vista ser composto por material polimérico. Entretanto, ao realizar o processo, observou-se um aumento de pressão dentro da câmara do reator de deposição, fato associado ao início de uma evaporação de algum material presente na película, devido ao aquecimento provocado pelo próprio processo de sputtering. Devido a estes fatores o processo teve que ser encerrado com 17 min de deposição quando a temperatura durante a operação atingiu 50°C, fato que gerou uma certa preocupação referente a futuras aplicações e a quais condições de segurança deverão ser utilizadas para garantir uma boa eficiência para o processo.

Apesar das preocupações geradas no processo, um ponto positivo foi notado. Mesmo com um tempo de deposição de filme menor que o estipulado, uma espessura foi observada e com suas propriedades fotocatalíticas propícias a ativação por raios UV-C. Mas impõe limitações quanto a possibilidades de espessuras mais elevadas.

5.2 COMPARAÇÃO ENTRE MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS

Quando comparamos os resultados de molhabilidade das amostras nas 3 situações descritas no capítulo 4, sem filme, com filme e com filme e raios UV-C, conseguimos gerar alguns resultados analisando os seus resultados de ângulo de contato.

Esta comparação é feita através da análise das figuras 25 – 28, propostas a seguir, comparando cada amostra a suas 3 distintas situações de análise.

Figura 25 – Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Vidro



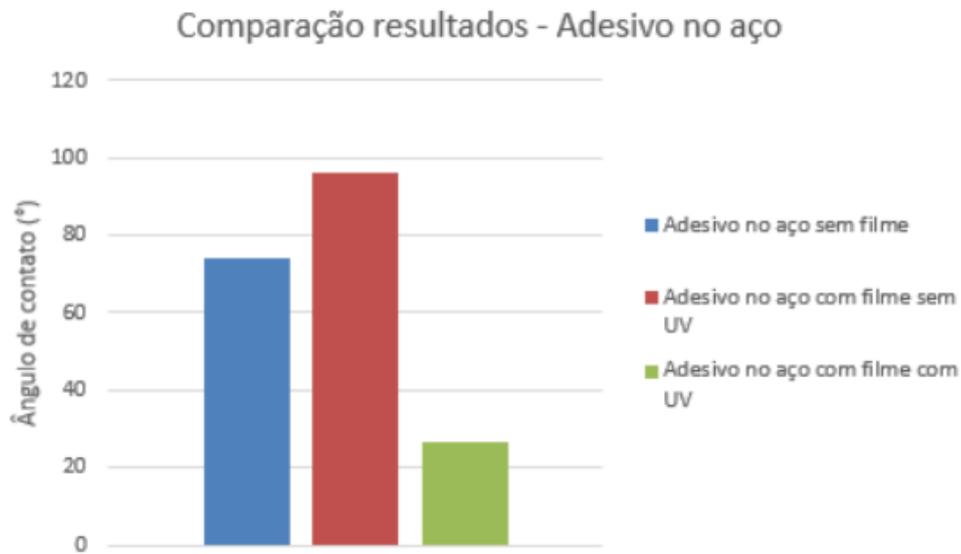
Fonte: O Autor (2019)

Figura 26 – Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo no vidro



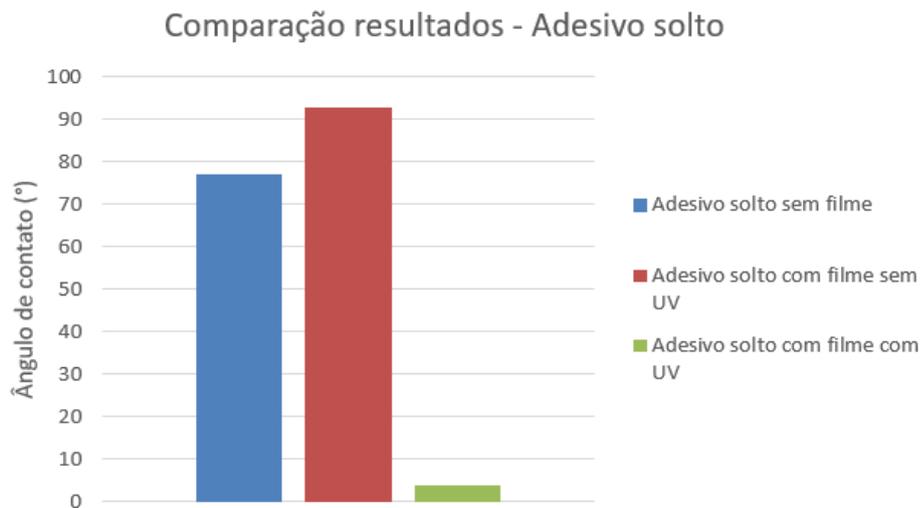
Fonte: O Autor (2019)

Figura 27 – Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo no aço



Fonte: O Autor (2019)

Figura 28 – Comparação de resultados – ângulo de contato da amostra Adesivo solto



Fonte: O Autor (2019)

A partir da análise das figuras apresentadas, é perceptível que a presença do filme fino de TiO_2 sem a ativação com UV, aumenta o valor do ângulo de contato em todos os substratos, para valores hidrofóbicos, em comparação aos resultados nos estados “naturais” dos corpos de prova, sem a presença do filme. Este fato se demonstrou relevante, mostrando que a aplicação do filme fino de TiO_2 sobre estes tipos de superfícies testadas no experimento (vidro e película vinílica) demonstra características hidrofílicas quando as mesmas forem

corretamente ativadas pela incidência de raios UV-C, caso contrário a sua ação será contrária, possuindo resultados hidrofóbicos.

Outra informação importante que pode ser retirada desta análise é mais uma vez a presença de dados que mostram a efetiva deposição do filme unida a sua posterior e efetiva ativação das propriedades fotocatalíticas, fato que mais uma vez tende a comprovar a possibilidade deste tipo de aplicação, em superfícies formadas por este substrato de películas vinílicas.

5.3 ANÁLISE DO EFEITO DA RUGOSIDADE

Quando observamos a rugosidade das superfícies nas quais o filme fino de TiO_2 foi depositada, começamos a entender um pouco mais as possíveis origens de grande parte das variâncias nos resultados encontradas.

Com o teste de perfilometria foi possível confirmar que a superfície de película vinílica é rugosa, pelo menos para esta utilizada, que possui acabamento fosco. Tendo isso em vista, é possível que problemas como a aderência do filme fino de TiO_2 à superfície base tenha sido prejudicada pela rugosidade elevada deste tipo de material.

Outro dado que pode ter sido influenciado por esta elevada rugosidade são os valores de ângulo de contato encontrados. Nas superfícies na qual o material base foi a película vinílica a molhabilidade do material se tornou naturalmente mais elevada, o que por sua vez também implicaria nos resultados obtidos com a incidência dos raios UV-C. Este fator pode ter sido um dos atuantes para que os valores de ângulo de contato da amostra “Adesivo no vidro” possuisse resultados mais elevados do que o esperado.

6 CONCLUSÃO

O problema gerado pela bioincrustação em embarcações é algo muito crítico e gera uma série de custos para as indústrias que dependem da utilização dos oceanos. Para contornar estes empecilhos causados pela bioincrustação, alternativas através da utilização de tintas especiais são empregadas dentro da indústria naval, o que por sua vez também acarretam em outros problemas como a contaminação dos oceanos com substancias tóxicas e a ineficiência do processo em algumas situações.

Neste trabalho foi proposto um estudo sobre uma possível alternativa para este problema, através do recobrimento das superfícies de uma embarcação com uma película adesiva vinílica, colante, que por sua vez também possui um recobrimento por um filme fino de TiO_2 , atribuindo-a características fotocatalíticas que seriam benéficas para este tipo de utilização, possivelmente evitando a bioincrustação e tendo uma fácil aplicação em grandes superfícies.

Para a realização deste trabalho foram confeccionados 3 corpos de prova divididos em 4 diferentes áreas de testes, cada um com a sua característica específica e que serviriam para a realização de uma comparação entre os resultados obtidos e uma possível situação real.

Os corpos de prova passaram por uma preparação de superfície, possuindo o recobrimento em algumas partes pela película vinílica e posteriormente pelo filme fino de TiO_2 , depois foram realizados testes de molhabilidade através da medição do ângulo de contato em cada uma das amostras, com e sem a presença do filme, a fim da realização de uma melhor análise sobre a influência do filme neste tipo de superfície.

O teste de perfilometria também foi executado com o propósito de identificar as características do material da película vinílica que estava sendo utilizado e a espessura do filme fino de TiO_2 que foi depositado, obtendo-se uma quantia maior de dados para melhor entender o que estava acontecendo durante os ensaios.

Realizando a deposição do filme fino de TiO_2 foi possível identificar alguns problemas, referentes a temperatura de deposição e ao aumento da pressão dentro do processo, mostrando que durante a sua realização devem ser tomadas algumas precauções, não tradicionais ao método de deposição por Magnetron Sputtering em outras formas de materiais, com maior estabilidade térmica. Os resultados obtidos com a realização do teste de molhabilidade nos corpos de prova mostraram que foi possível a deposição de filme fino fotocatalítico, que está associado ao TiO_2 sobre a película vinílica e que os mesmos possuíam

propriedades fotocatalíticas. Através dos resultados apresentados é possível ver que os valores encontrados de ângulo de contato antes e depois da aplicação do filme fino corretamente ativado por raios UV-C possuíram uma variância considerável e positiva para o propósito deste trabalho, fato muito construtivo para trabalhos futuros e pesquisas nesta área.

Um outro fator que foi identificado neste processo foi a influência do filme fino de TiO_2 sobre as superfícies quando o mesmo ainda não está com as suas propriedades fotocatalíticas ativas, atribuindo características hidrofóbicas ao processo, aumentando o valor do ângulo de contato das superfícies analisadas nas amostras.

Com o teste de perfilometria foi possível identificar que a película vinílica utilizada possui um elevado grau de rugosidade, o que pode ter influenciado nos resultados obtidos referente a molhabilidade das amostras, tendendo a deixá-las mais hidrofóbicas. Outra influência que a rugosidade pode causar foi sobre a aderência do filme fino a película vinílica, tendendo a possuir uma menor resistência a forças externas, como arranhões, esfregões e batidas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, é sugerido inicialmente a preparação de mais amostras em condições iguais para uma avaliação estatística com mais precisão dos resultados. Junto a essas novas amostras também é sugerido a medição do ângulo de contato em um número maior de pontos nas superfícies das amostras, tendo mais abrangência e também ajudando na coleta de dados para uma melhor análise estatística.

Outro ponto de pesquisa importante para trabalhos futuros seria um estudo melhor sobre a película vinílica utilizada. Avaliar as suas características topográficas com microscópio eletrônico a fim de observar a sua rugosidade e realizar um estudo maior sobre a influência da mesma na aderência do filme sobre esta película. Seria importante estudar diferentes tipos de película vinílica, com diferentes acabamentos (acabamento brilhante, acabamento fosco, cores distintas, película transparente) e também retratar os resultados de molhabilidade dessas novas amostras.

Em relação a deposição do filme, seria muito interessante realizar um estudo sobre técnicas de preparação que diminuam o aquecimento da amostra e evitam a evaporação dos polímeros, problema identificado dentro do trabalho apresentado, e que tornem o trabalho mais factível para aplicação industrial, como utilizando uma técnica de deposição roll to roll, na qual a película passa de um rolo para outro e neste caminho a deposição do filme é realizada (FAHLTEICH et al., 2016).

Sobre a representatividade das condições reais de aplicação, é muito interessante analisar o comportamento das amostras em ensaios de bioincrustação em ambiente marinho natural, além de ensaios que verifiquem a aderência e resistência do filme e suas características fotocatalíticas sobre a superfície das amostras, condicionando elas a situações que seriam presenciadas em ambiente industrial, como continuo contato com a manipulação inadequada, arranhões, batidas e esfregões

REFERÊNCIAS

- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 176-177, p. 396-428, oct. 2015.
- BIXLER, G. D.; BHUSHAN, B.. Biofouling: lessons from nature. *Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, [s.l.], v. 370, n. 1967, p.2381-2417, 16 abr. 2012. The Royal Society.
<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2011.0502>.
- COUTINHO, RICARDO. Ecologia marinha aplicada: a bioincrustação em estruturas construídas pelo homem e como vetor de introdução de espécies. 2009. Disponível em: <http://www.seb-ecologia.org.br/2009/resumos_professores/ricardo_coutinho.pdf>. Acesso em: 19 set. 2018.
- CHARACKLIS WG (1990) Microbial biofouling. In: Characklis WR, Marshall KC (eds) *Biofilms*. Wiley, New York, pp 523–584
- DELAUNEY, L.; COMPÉRE, C.; LEHAITRE, M. Biofouling protection for marine environmental sensors. *Ocean Science Discuss*, v. 6, p. 503-511, dec. 2009.
- FAHLTEICH, John et al. Roll to roll thin film coating on fluoropolymer webs: Status, challenges and applications. **Elsevier**. [s.l.], p. 1-9. 03 dez. 2016. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/surfcoat>. Acesso em: 01 jul. 2019.
- FONTANA, L.C. – Estudo da deposição de Filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo Magnetron Sputtering, Tese de Doutorado, UFSC, 1997
- FLEMMING, H. C. *Microbial biofouling: Unsolved problems, insufficient approaches, and possible solutions*. Biofilm Highlights, Berlin Heidelberg, 2011.
- FREUND, L. B. AND SURESH, S., *Thin Film materials: stress, defect formation and surface evolution*, UK: Cambridge University Press, 750 p., 2003.

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

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

JACOBSEN, S.D. Propriedades tribocorrosivas de multicamadas TI/TiN: dependência do comprimento de modulação e proporção da camada cerâmica. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: . Acesso em: 11 nov. 2018.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recente developments and applications. *Vacuum*, v. 56, p. 159-172, 2000.

LLX Visual. Disponível em: <<https://www.llxvisual.com.br/envelopamento-nautico-sp>>. Acesso em: 30 jun. 2019.

MICHEL, LEHAITRE; COMPERE, CHANTAL. Biofouling and underwater measurements . 2008. 24 p. biofouling and underwater measurements (biofouling and underwater measurements)- Institut Français, França, 2008. Disponível em: <http://ftp://oceans.obs-vlfr.fr/pub/marcel/Book%20Chapters/Leha%E9tre/First%20draft/Texte_HABmlhcc.pdf>. Acesso em: 08 out. 2018.

RAMOS, E. M. Estudo de filmes finos de Ti_xO_y depositados em aço-carbono para aplicação antincrustante. 2016. 30-39 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville, 2016.

RENSI, Filipe Rudolpho. Estudo da molhabilidade e energia de superfície de revestimentos poliméricos incorporados com partículas de tiO_2 para aplicação como material antincrustante. 2018. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2018.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica, Campos dos Goytacazes*, v. 56, p.162-167, 2010.

SCHOPF JW, HAYES JM, WALTER MR (1983) Evolution on earth's earliest ecosystems: recent progress and unsolved problems. In: Schopf JW (ed) *Earth's earliest biosphere*. Princeton University Press, New Jersey, pp 361–384

SOETHE, V. L. Deposição de filmes metálicos sobre Poli(Tereftalato de Etileno) via Triodo-Magnetron-Sputtering: Influência da corrente e da voltagem nas propriedades do filmes. [s.l.] Universidade do Estado de Santa Catarina, 2004.

TENTARDINI, E.K. Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes. 2004. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Cap. 2. Disponível em: . Acesso em: 11 nov. 2018.

WILL, Amanda. Avaliação da molhabilidade de filme fino de dióxido de titânio com a utilização da água do mar para análise antincrustante. 2017. 99 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2017.

APÊNDICE A – ANÁLISE DA CURVA DE VOLTA DAS AMOSTRAS

Tabela 7 – Curva de volta na amostra Vidro

Decaimento - Vidro					
	Horario 1	Horario2	Horario 3	Horario 4	Horario 5
Número	14:45	15:15	15:36	16:08	16:38
1	9	10.4	6.1	5.7	11.5
2	8.9	10.4	6.1	5.6	11.6
3	8.9	10.5	6.1	5.6	11.5
4	8.9	10.6	6.3	5.5	11.6
5	8.9	10.5	6.2	5.5	11.6
6	8.9	10.4	6.1	5.6	11.6
7	8.9	10.4	6.2	5.5	11.5
8	8.9	10.5	6.1	5.6	11.6
9	8.9	10.5	6.2	5.6	11.6
10	8.9	10.4	6.1	5.6	11.6
11	7.3	10.8	7.5	14.9	9.8
12	7.2	10.7	7.6	14.9	9.9
13	7.3	10.7	7.5	15.3	9.9
14	7.3	10.7	7.6	14.7	9.9
15	7.3	10.7	7.5	14.7	9.8
16	7.2	10.8	7.6	14.7	9.9
17	7.3	10.7	7.4	14.6	9.8
18	7.2	10.7	7.5	14.7	9.8
19	7.3	10.7	7.5	14.7	9.9
20	7.2	10.7	7.4	14.7	9.8
21	5.6		16.4	14.2	12.5
22	5.7		16.5	13	12.2
23	5.7		16.4	13.8	12.3
24	5.7		16.4	13.9	11.8
25	5.7		16.4	12.6	12
26	5.7		16.4	13.3	12.8
27	5.7		16.4	13.2	12.3
28	5.6		16.5	14.1	12.3
29	5.7		16.4	13.2	12
30	5.7		16.4	13.2	11.7
Média	7.283333	10.59	10.02667	11.27333	11.20333
Erro padrão	0.981495	0.2	3.22542	2.956913	0.788106

Fonte: O Autor (2019)

Tabela 8 – Curva de volta na amostra Adesivo no vidro

Decaimento - Adesivo no vidro					
	Horario 1	Horario2	Horario 3	Horario 4	Horario 5
Número	14:52	15:20	15:48	16:16	16:46
1	44.7	68.5	37.4	37.3	38.7
2	44.7	68.5	37.4	37.3	38.8
3	44.3	68.5	37.5	37.4	38.7
4	44.6	68.5	37.4	37.4	38.7
5	44.3	68.5	37.4	37.3	38.6
6	44.4	68.5	37.4	37.4	38.8
7	44.2	68.5	37.4	37.2	38.7
8	44.3	68.5	37.4	37.3	38.7
9	44.3	68.5	37.4	37.3	38.6
10	44.7	68.5	37.4	37.3	38.7
11	77.8	73.6	52.1	68	41.6
12	77.7	73.6	52.1	68	41.7
13	77.8	73.6	52.1	68	41.7
14	77.7	73.6	52.1	68	41.7
15	77.7	73.6	52.1	68	41.7
16	77.8	73.6	52.1	68	41.7
17	77.7	73.6	52.1	68	41.7
18	77.7	73.6	52.1	67.9	41.7
19	77.7	73.6	52.1	68	41.7
20	77.7	73.6	52	67.9	41.7
21	83.6	34.7	73.6		63
22	83.6	34.8	73.6		62.9
23	83.5	34.7	73.5		63
24	83.6	34.8	73.5		63
25	83.6	34.7	73.5		62.9
26	83.6	34.7	73.5		62.9
27	83.6	34.7	73.5		62.9
28	83.6	34.7	73.5		62.9
29	83.6	34.7	73.5		63
30	83.5	34.8	73.5		62.9
Média	68.58667	58.94333	54.34	52.65	47.77667
Erro padrão	12.11624	12.20578	10.51132	15.35	7.662535

Fonte: O Autor (2019)

Tabela 9 – Curva de volta na amostra Adesivo no aço

Decaimento - Adesivo no aço					
	Horario 1	Horario2	Horario 3	Horario 4	Horario 5
Número	14:58	15:28	15:58	16:28	16:58
1	24.5	25	41.4	57.8	48.2
2	24.5	25	41.3	57.8	48.1
3	24.5	25	41.4	57.8	48.1
4	24.5	25	41.4	57.8	48.2
5	24.5	25	41.4	57.8	48.2
6	24.6	25	41.4	57.8	48.1
7	24.6	25	41.3	57.8	48.1
8	24.5	25	41.3	57.8	48.1
9	24.5	25	41.3	57.8	48.2
10	24.4	24.9	41.3	57.7	48.1
11	30.8	44.7	38.9	46.8	40.4
12	30.5	44.7	38.9	46.8	40.3
13	30.6	44.7	38.9	46.8	40.3
14	30.7	44.7	38.9	46.8	40.3
15	30.7	44.7	38.9	46.7	40.4
16	30.8	44.7	38.8	46.7	40.4
17	30.7	44.7	38.8	46.8	40.4
18	30.4	44.7	38.9	46.7	40.4
19	30	44.7	38.9	46.7	40.4
20	30.7	44.6	38.9	46.7	40.4
21	25.6	34.8		38.6	41.7
22	25.6	34.8		38.6	41.7
23	25.6	34.8		38.6	41.7
24	25.5	34.7		38.6	41.7
25	25.5	34.7		38.6	41.7
26	25.5	34.8		38.6	41.7
27	25.5	34.8		38.6	41.7
28	25.5	34.7		38.6	41.7
29	25.5	34.7		38.6	41.7
30	25.5	34.8		38.6	41.7
Média	26.87667	34.81333	40.115	47.71333	43.40333
Erro padrão	1.942793	5.686925	1.25	5.562174	2.412698

Fonte: O Autor (2019)

Tabela 10 – Curva de volta na amostra Adesivo solto

Decaimento - Adesivo solto					
	Horario 1	Horario2	Horario 3	Horario 4	Horario 5
	21	51	81	111	138
Número	15:06	15:36	16:06	16:36	17:03
1	4	10.2	20.1	19.9	21.8
2	4	10.2	20.1	19.8	21.8
3	4	10.2	20.2	19.8	21.8
4	4	10.2	20.2	19.8	21.9
5	4	10.1	20.3	19.9	21.9
6	4	10.2	20.3	19.8	21.9
7	4	10.2	20.2	19.9	21.9
8	4	10.2	20.1	19.9	21.8
9	3.9	10.2	20.1	19.9	21.9
10	4	10.3	20.1	19.8	21.8
11		9.7	13	28.9	26.5
12		9.7	13	28.9	26.5
13		9.8	13.1	29	26.5
14		9.7	13.1	29	26.5
15		9.7	13.1	28.9	26.5
16		9.7	13.1	28.9	26.5
17		9.7	13	28.8	26.5
18		9.7	13.1	28.9	26.5
19		9.7	13.1	28.8	26.5
20		9.8	13.2	28.8	26.5
21				33.2	30.1
22				33.1	30
23				33.1	30
24				33.1	30
25				33.2	30.1
26				33.1	30
27				33.1	30
28				33.1	30.2
29				33.1	30
30				33.1	30
Média	3.99	9.96	16.625	27.287	26.13
Erro padrão	0.01	0.25	3.55	3.9185	2.403

Fonte: O Autor (2019)

