



Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento

Universidade do Vale do Paraíba

Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica

**Produção e caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , via técnica de deposição por camada atômica, visando a aplicações biomédicas.**

Aluno: Lucas Augusto Manfroi

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Lúcia Vieira

São José dos Campos - SP

2021

Lucas Augusto Manfro

**Produção e caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , via técnica de deposição por camada atômica, visando a aplicações biomédicas.**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Lúcia Vieira

São José dos Campos, SP

2021

## TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

### Ficha catalográfica

Manfroi, Lucas

Produção e caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, via técnica de deposição por camada atômica, visando a aplicações biomédicas. / Lucas Manfroi; orientador, Lucia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2021.

95 p.

Tese (Doutorado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

Inclui referências

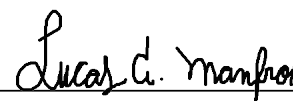
1. Engenharia Biomédica. 2. Dióxido de titânio. 3. deposição por camada atômica. 4. polímeros. 5. alumínio. I. Vieira, Lucia, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. III. Título.

Eu, Lucas Manfroi, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 3 de Novembro de 2021.



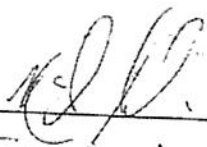
Autor(a) da Obra

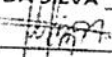
Data da defesa: 30 / 09 / 2021

LUCAS AUGUSTO MANFROI


"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS de  $TiO_2$  VIA TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS".

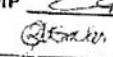
Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba – Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF. DR. NEWTON SOARES DA SILVA 

PROF.ª DR.ª LÚCIA VIEIRA 

PROF. DR. MARCO ANTONIO RAMIREZ RAMOS 

PROF. DR. FRANCISCO DAS CHAGAS MÂRQUES - UNICAMP 

PROF.ª DR.ª RITA DE CÁSSIA MENDONÇA SALES - FATEC 

Prof.ª Dr.ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 30 de setembro 2021.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha querida família, pelo apoio e incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis e estressantes.

A minha querida namorada Stéfanie Marchi pelo auxílio, companheirismo e incentivo.

A minha querida gata Sushi por estar ao meu lado me fazendo companhia, principalmente durante a madrugada.

A minha orientadora professora doutora Lucia Vieira pela paciência, incentivo e por todo conhecimento passado.

Ao professor doutor Newton Soares pela ajuda e cooperação com a realização dos ensaios biológicos.

Ao meu amigo Vagner Marques pelo apoio e parceria em nossa viagem as instalações da Beneq, na Finlândia.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório NanoTecPlasma que auxiliaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial a Angela Vieira, Daniele Silva, Larissa Lobo, Michely Glenda, Paulo Macário, Polyana Radi e Thaisa Baesso, agradeço por tudo.

Aos meus amigos e colegas do Cursinho Popular Libertas que me incentivaram a fazer o doutorado principalmente ao Guilherme Fest e Thaynara Americano.

À Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE) e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por disponibilizarem recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

A Beneq por ter me recebido e ensinado a operar e realizar manutenção no reator ALD.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que colaboraram para elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

**Produção e caracterização de filmes finos de TiO<sub>2</sub>, via técnica de deposição em camada atômica, visando aplicações biomédicas.**

**RESUMO**

Com a existência recorrente de bactérias mais resistentes dentro de ambientes hospitalares, associada à imunidade reduzida dos pacientes que os torna mais propensos as infecções. Este trabalho teve como objetivo desenvolver a deposição de filmes finos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) por meio da técnica de deposição por camada atômica (ALD) sobre a superfície de materiais amplamente utilizados em ambiente hospitalar, como o alumínio, o policloreto de vinila (PVC) e o poliuretano (PU). Para determinar a estrutura química do filme foram utilizadas as análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com espectroscopia Raman e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), que indicaram a distribuição uniforme do filme de TiO<sub>2</sub> na fase anatase. Para analisar a morfologia foram utilizadas a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Microscopia de Força Atômica (AFM) e a perfilometria, que apresentaram uma morfologia granular e em placas. A espessura do filme foi determinada por perfilometria de contato utilizando um degrau entre o filme e o substrato e a fotomicrografia de um corte perpendicular ao filme. A aderência foi determinada pelo teste de fita e analisada pela técnica MEV-FEG e mapa de EDS, demonstrando uma boa aderência do filme. Para determinar a atividade biológica foram utilizados testes de viabilidade bacteriana e viabilidade celular, que demonstrou a eficiência do filme como bactericida sem apresentar toxicidade as células. Com base nos resultados obtidos o filme de TiO<sub>2</sub> se mostrou muito promissor em ser utilizado para revestir dispositivos médicos e superfícies hospitalares como forma de reduzir a contaminação.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio; deposição por camada atômica; polímeros; alumínio.

**Production and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films, by atomic layer deposition technique, aiming at biomedical applications.**

**ABSTRACT**

Current existence of more resistant bacteria in hospital environments, associated with reduced immunity of patients that makes them more prone to infections. This work aimed to develop the deposition of thin films of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) using the atomic layer deposition (ALD) technique on the surface of materials widely used in hospitals, such as aluminum, polyvinyl chloride (PVC) and polyurethane (PU). To determine the chemical structure of the film were used Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with Raman spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The results indicated uniform distribution of the TiO<sub>2</sub> film in the anatase phase. To analyze the morphology were used, Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and profilometry. The results presented a granular and plate morphology. The film thickness was determined by contact profilometry using a step between the film and the substrate and a micrograph of a cross section of the film. The film adhesion was analysed using tape test and the MEV-FEG technique and EDS map and by sclerometry. The results demonstrating a good adhesion of the film. To determine the biological activity were used bacterial viability and cell viability tests, which demonstrated the efficiency of the film as a bactericide without cells toxicity. Based on the results obtained, the TiO<sub>2</sub> film in anatase phase proved to be very promising material to be used as a to coat medical devices and hospital surfaces to reduce contamination.

**Keywords:** Titanium dioxide; atomic layer deposition; polymers; aluminum.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do policloreto de vinila (PVC). .....	18
Figura 2 - Fórmula estrutural do poliuretano (PU). .....	19
Figura 3 - Célula unitária primitiva das três fases alotrópicas do TiO <sub>2</sub> . .....	21
Figura 4 – Esquema gráfico da fotocatalise do TiO <sub>2</sub> , com interação das moléculas e da camada peptidoglicano da bactéria Staphylococcus aureus. ....	24
Figura 5 – Esquema das etapas do crescimento de filmes finos. ....	26
Figura 6 - Representação de um ciclo de deposição de TiO <sub>2</sub> pela técnica ALD. ....	27
Figura 7 - Comparativo da quantidade de artigos publicados globalmente e no Brasil, com base no número de publicações na base Scopus relacionados a deposição de TiO <sub>2</sub> pela técnica ALD. ....	28
Figura 8 - Gráfico com base no número de publicações na base Scopus relacionados a deposição de TiO <sub>2</sub> pela técnica ALD, (a) os autores brasileiros com maior número de publicações, (b) as instituições com maior número de publicações. ....	29
Figura 9 - Definição do perfil como a soma da forma, ondulação e rugosidade. ....	32
Figura 10 - Esquema de remoção do filme pelo teste de esclerometria com carga crescente. ....	33
Figura 11 - Esquema de falhas de aderência do filme no substrato. ....	34
Figura 12 - Esquema de trilha com aumento progressivo de força. ....	35
Figura 13 - Esquema da remoção de material junto a fita conforme a Norma D3359. ....	36
Figura 14 - Esquema de limpeza dos substratos poliméricos e metálicos. ....	38
Figura 15 - Esquema com tempo utilizado em cada etapa do ciclo de deposição. ....	39
Figura 16 – Gráfico com a pressão em cada momento do ciclo de deposição. ....	40
Figura 17 – Gráfico com a temperatura medida durante os processos de deposição. ....	42
Figura 18 - Espectro FTIR-ATR do PVC e do PVC revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	50
Figura 19 - Espectro FTIR-ATR do PU e do PU revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	51
Figura 20 - Espectro FTIR-ATR do Alumínio e do Alumínio revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> com deposições entre 100°C e 400°C. ....	53
Figura 21 - Espectro FTIR-ATR do Alumínio revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> com deposições a 300°C entre 1000 ciclos e 5000 ciclos. ....	54
Figura 22 - Espectro Raman do filme de TiO <sub>2</sub> depositado em silício a 300°C com 3000 ciclos, comparado com a placa de silício e o TiO <sub>2</sub> na fase anatase. ....	55
Figura 23 - Imagem de MEV com o mapa de EDS, em (a) a fotomicrografia do PVC, em (b) o mapa de EDS do PVC, em (c) a fotomicrografia do PVC revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> e em (d) o mapa de EDS do PVC revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	57
Figura 24 - Imagem de MEV com o mapa de EDS, em (a) a fotomicrografia do PU, em (b) o mapa de EDS do PU, em (c) a fotomicrografia do PU revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> e em (d) o mapa de EDS do PU revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	58
Figura 25 – Imagens obtidas por MEV da superfície do filme de TiO <sub>2</sub> , com uma microtrinca indicada com a seta vermelha. ....	59

Figura 26 – Imagens obtidas por MEV em (a, c, e) da superfície do PVC e em (b, d, f) da superfície do filme de TiO <sub>2</sub> sobre o PVC. ....	60
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV em (a) da superfície do PU e em (b) da superfície do filme de TiO <sub>2</sub> obtido em 100°C com 2000 ciclos, sobre o PU. ....	61
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV da superfície do filme de TiO <sub>2</sub> sobre o PU na região que foi realizado o teste de fita em (a) a fotomicrografia com magnificação em 20 vezes, em (b) a fotomicrografia com magnificação em 50 vezes, em (c) a fotomicrografia com magnificação em 150 vezes e em (d) a fotomicrografia com magnificação em 700 vezes. ....	61
Figura 29 – Fotomicrografia perpendicular à superfície do filme de TiO <sub>2</sub> sobre o PU. ....	62
Figura 30 - Perfil de rugosidade obtidas por perfilometria ótica, em (a) da superfície do alumínio, em (b) do alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 100°C, em (c) depositado a 150°C, em (d) depositado a 200°C, em (e) depositado a 250°C, em (f) depositado a 300°C, em (g) depositado a 350°C e em (h) depositado a 400°C. ....	63
Figura 31 - Análise de microscopia de força atômica do filme de TiO <sub>2</sub> depositados sobre o alumínio com 500 e 1500 ciclos. ....	64
Figura 32 - Análise de microscopia de força atômica do filme de TiO <sub>2</sub> de 500 e 1500 ciclos. ....	65
Figura 33 - Medidas de espessura obtidas pelo perfilômetro de contato. ....	66
Figura 34 - Imagem do teste de fita realizado sobre amostra de PVC, em (a) MEV-FEG e em (b) mapa de EDS. ....	67
Figura 35 - Imagem do teste de fita realizado sobre amostra de PU, em (a) fotomicrografia de MEV e em (b) mapa de EDS. ....	68
Figura 36 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 100°C com 1000 ciclos. ....	69
Figura 37 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 150°C com 1000 ciclos. ....	70
Figura 38 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 200°C com 1000 ciclos. ....	71
Figura 39 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 250°C com 1000 ciclos. ....	72
Figura 40 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 300°C com 1000 ciclos. ....	73
Figura 41 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 350°C com 1000 ciclos. ....	74
Figura 42 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 400°C com 1000 ciclos. ....	75

Figura 43 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 300°C com 2000 ciclos. ....	76
Figura 44 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 300°C com 3000 ciclos. ....	77
Figura 45 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 300°C com 4000 ciclos. ....	78
Figura 46 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO <sub>2</sub> depositado a 300°C com 5000 ciclos. ....	79
Figura 47 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com Staphylococcus aureus com o PVC e o PVC revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	81
Figura 48 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com Staphylococcus aureus com o PU e o PU revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	82
Figura 49 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com Staphylococcus aureus com o alumínio e o alumínio revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	83
Figura 50 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade celular com fibroblastos de camundongos com o PVC e o PVC revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	84
Figura 51 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade celular com fibroblastos de camundongos com o PU e o PU revestido com o filme de TiO <sub>2</sub> . ....	85

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades das fases anatase e rutilo.....	21
Tabela 2 – Sequência de reações químicas do mecanismo de fotocatalise do TiO <sub>2</sub> por incidência de radiação de alta energia. ....	23
Tabela 3 - Correlação das informações encontradas na bibliografia sobre a deposição de filmes finos TiO <sub>2</sub> . ....	30
Tabela 4 - Demonstrativo dos parâmetros de temperatura e número de ciclos utilizados para depositar TiO <sub>2</sub> sobre cada tipo de substrato. ....	41
Tabela 5 – Análises utilizadas em cada grupo de avaliação para cada tipo de substrato. ...	43
Tabela 6 – Nomes e composição dos grupos utilizados para o teste de viabilidade bacteriana. ....	46
Tabela 7 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PVC puro e PVC com TiO <sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente. ....	50
Tabela 8 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PU puro e PU com TiO <sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente. ....	52
Tabela 9 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PVC puro e PVC com TiO <sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente. ....	55
Tabela 10 - Quantificação das espécies químicas das amostras com filme de TiO <sub>2</sub> . ....	56
Tabela 11 – Compilação dos resultados de esclerometria com os valores de carga crítica obtidos com variados parâmetros de deposição do filme de TiO <sub>2</sub> . ....	80

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IRAS	Infecção Relacionada À Assistência Em Saúde
PVC	Policloreto De Vinila
PU	Poliuretano
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> (Deposição Por Camada Atômica)
ROS	<i>Oxygen-Reactive Species</i> (Espécies Reativas De Oxigênio)
UVR	<i>Ultraviolet Radiation</i> (Radiação Ultravioleta)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição De Vapor Químico)
COF	Coefficiente de atrito
MTT	Brometo de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólio

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

**TiO<sub>2</sub>** - Dióxido de titânio

**nm** - Nanometro

**Kgm<sup>3</sup>** - Quilograma por metro cúbico

**HF** - ácido fluorídrico

**H<sub>2</sub>O** - Óxido de dihidrogênio (Água)

**°C** - Graus Celcius

**hν** - Radiação de alta energia

**e<sup>-</sup>** - Elétron

**h<sup>+</sup>** - Buracos na camada de valência

**H<sup>+</sup>** - Íon / cátion de hidrogênio

**HO<sup>\*</sup>** - Radical hidroxila

**O<sub>2</sub>** - Molécula de oxigênio

**O<sub>2</sub><sup>-\*</sup>** - Radical superóxido

**HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>** - Radical hidroperoxila

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** - Molécula de peróxido de hidrogênio

**HO<sup>-</sup>** - Íon hidroxila

**CO<sub>2</sub>** - Molécula de dióxido de carbono

**Lc1** - Carga crítica que indica a formação de trinca sem exposição do substrato

**Lc2** - Carga crítica que indica a exposição do substrato

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	16
2	Revisão bibliográfica.....	17
2.1	Infecção relacionada à assistência em saúde.....	17
2.2	Policloreto de vinila .....	17
2.3	Poliuretano .....	18
2.4	Alumínio.....	19
2.5	Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	20
2.5.1	Efeito fotocatalítico do TiO <sub>2</sub> .....	22
2.6	Filmes finos.....	25
2.6.1	Deposição por camada atômica .....	26
2.6.2	Técnicas de análise .....	29
2.6.2.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	30
2.6.2.2	Espectroscopia Raman .....	31
2.6.2.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	31
2.6.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
2.6.2.5	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	32
2.6.2.6	Perfilometria.....	32
2.6.2.7	Teste de Esclerometria .....	33
2.6.2.8	Teste de Fita .....	35
3	Objetivos .....	37
3.1	Objetivo geral.....	37
3.2	Objetivos específicos.....	37
4	Materiais e métodos .....	38
4.1	Preparação dos substratos.....	38
4.2	Limpeza dos substratos .....	38
4.3	Processo de deposição .....	39

4.4	Caracterização .....	43
4.4.1	Avaliação da estrutura química .....	43
4.4.2	Avaliação morfológica .....	44
4.4.3	Avaliação de espessura dos filmes .....	45
4.4.4	Avaliação da aderência dos filmes .....	45
4.5	Avaliação biológica.....	46
4.5.1	Teste de viabilidade bacteriana.....	46
4.5.2	Teste de viabilidade celular .....	48
5	Resultados e discussões.....	49
5.1	Avaliação da estrutura química .....	49
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	49
5.1.2	Espectroscopia Raman.....	54
5.1.3	Espectroscopia por energia dispersiva.....	56
5.2	Avaliação morfológica .....	59
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	59
5.2.2	Perfilometria .....	62
5.2.3	Microscopia de força atômica (AFM) .....	64
5.3	Avaliação da espessura dos filmes .....	66
5.4	Avaliação da aderência dos filmes .....	67
5.4.1	Teste de fita .....	67
5.4.2	Esclerometria .....	68
5.5	Avaliação biológica.....	80
5.5.1	Viabilidade bacteriana .....	80
5.5.2	Viabilidade celular.....	83
6	Conclusão .....	86
	REFERÊNCIAS .....	87

## 1 Introdução

Nos últimos anos, houve um aumento de casos relacionados a infecção em ambientes hospitalares, devido à imunidade reduzida dos pacientes e à presença de bactérias mais resistentes, que se alojam sobre a superfície de equipamentos e materiais. Com a dificuldade de realizar a limpeza de forma correta e recorrente dessas superfícies, seguindo as diretrizes de descontaminação, pode ocorrer a disseminação de microrganismos patógenos, causando o aumento de pessoas contaminadas e até o aumento da resistência dessas bactérias [1]. Devido a estes problemas existe a necessidade de controlar melhor a propagação e o desenvolvimento desses microrganismos sem que se dependa apenas da limpeza manual das superfícies.

Com o intuito de auxiliar na redução do problema citado, tem-se por objetivo neste trabalho o desenvolvimento de filmes finos capazes de controlar o crescimento bacteriano sobre a superfície de materiais comumente encontrados no ambiente hospitalar. Os filmes finos se mostraram muito eficientes e promissores para diversas aplicações como revestimento de superfícies. E dentre os filmes capazes de cumprir tal propósito está o de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que por possuir propriedades fotocatalíticas, produz espécies reativas de oxigênio, que reagem com a estrutura dos microrganismos, sem fazer com que estes se tornem mais resistentes. Sendo possível obter esses filmes finos utilizando a técnica de deposição por camada atômica, sendo vantajosa por ter um controle maior da estrutura e espessura do filme.

## **2 Revisão bibliográfica**

### **2.1 Infecção relacionada à assistência em saúde**

Infecção Relacionada à Assistência em Saúde (IRAS), também conhecida como infecção hospitalar, é definida como qualquer infecção adquirida enquanto a pessoa está internada no hospital, podendo se manifestar ainda durante a internação, ou após a alta, desde que esteja relacionada a procedimentos realizados no hospital ou a internações [1, 2].

Normalmente, os microrganismos que causam as infecções hospitalares não causariam essas infecções em circunstâncias normais, pois os microrganismos oportunistas se aproveitam da imunidade reduzida do paciente e de um ambiente onde há poucos microrganismos concorrentes [3]. Além disso, as bactérias hospitalares costumam ser mais resistentes aos antibióticos e por isso causam graves infecções que são difíceis de tratar, sendo necessário a utilização de antibióticos mais potentes [1, 3, 4]. Alguns hábitos corriqueiros realizados pelos profissionais podem causar riscos à saúde, devido à dificuldade de realizar a limpeza de forma correta e recorrente de superfícies no ambiente hospitalar, seguindo as diretrizes de descontaminação, podendo desencadear contaminações cruzadas [1, 3, 4].

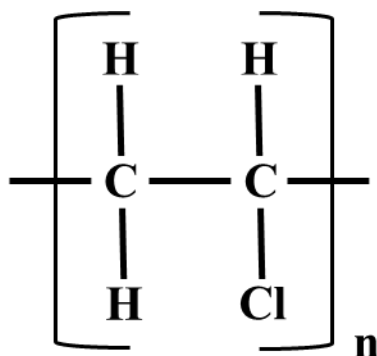
A contaminação cruzada consiste na transferência de contaminantes biológicos, como microrganismos patogênicos, entre pacientes, alimentos, equipamentos e superfícies de materiais [1, 4]. Estudos apresentam a existência de dispositivos cirúrgicos inadequadamente desinfetados que são fontes de surtos de contaminação [3], possibilitando o aumento de resistência das bactérias aos métodos de desinfecção já utilizados [5]. Além da grande propensão de disseminação que as mãos e luvas tem ao entrar em contato com pacientes e ambientes contaminados, há também a falta de materiais e equipamentos para realizar a desinfecção da forma correta [1, 6].

### **2.2 Policloreto de vinila**

O policloreto de vinila (PVC) é o segundo polímero termoplástico mais utilizado no mundo [7], sendo amplamente utilizado pelos Estado Unidos da América, Europa

Ocidental, Japão e Brasil [8]. Sendo considerado altamente versátil entre os polímeros, devido a possibilidade de incorporar aditivos, para alterar suas características e propriedades, de acordo com a necessidade de aplicação, desde em tubos e perfis rígidos utilizados na engenharia civil, é utilizado na composição de itens infantis, laminados, embalagens, além de ser amplamente empregado na medicina, sendo um dos materiais mais utilizados na composição das cânulas de traqueostomia (TQT) [7, 9], já que apresenta boas propriedades como flexibilidade, resistência à torção, dureza, resistência a arranhões, alta biocompatibilidade, baixa toxicidade e pode ser esterilizado por diversos métodos, como vapor de óxido de etileno ou radiação gama [9]. Ele também pode se adequar a diversos processos de moldagem [7]. A estrutura química do policloreto de vinila é demonstrada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural do policloreto de vinila (PVC).



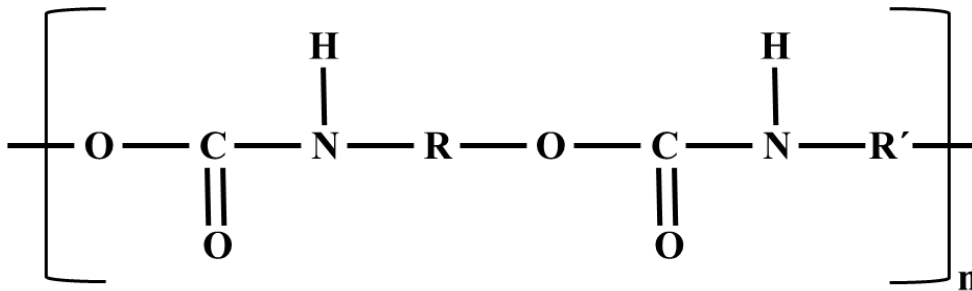
Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr *et al* [8]

## 2.3 Poliuretano

O poliuretano (PU) tem propriedades de biocompatibilidade, bioestabilidade, moldabilidade e resistência. O PU é constituído por segmentos rígidos e flexíveis que o possibilitam ter um efeito de compressão sem sofrer muita deformação de sua estrutura, fazendo com que ele seja muito utilizado na forma de espuma em colchões e travesseiros, ou na composição de tintas para revestir paredes e equipamentos, sendo um dos polímeros utilizados para a fabricação de tubos endotraqueais e cateteres venosos [10, 11, 12]. Cateteres Venosos Centrais (CVC) de poliuretano são mais resistentes, suportam maior

pressão e são mais resistentes a produtos químicos, mas possuem restrição de uso com soluções antissépticas com base alcoólica [12]. A estrutura química do poliuretano é demonstrada na Figura 2.

Figura 2 - Fórmula estrutural do poliuretano (PU).



Fonte: Adaptado de Gama *et al* [11]

## 2.4 Alumínio

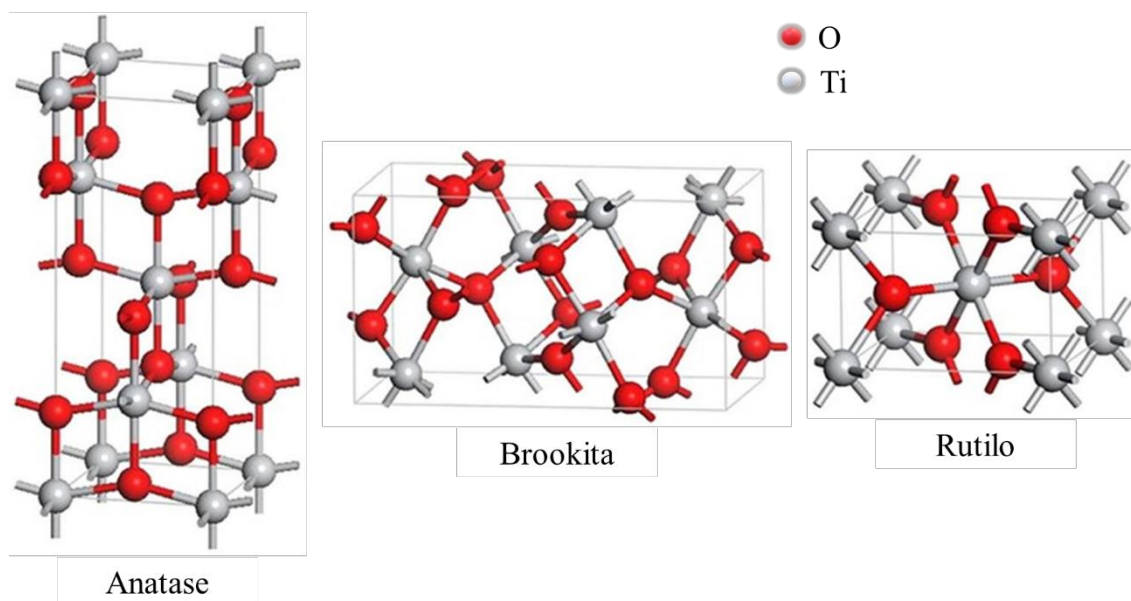
Alumínio em sua forma pura é um metal brilhante, que apresenta alta maleabilidade, ductilidade e boa resistência à corrosão. Podendo ser utilizado tanto em sua forma pura quanto combinado com outros metais, na forma de ligas metálicas, sendo um material muito utilizado no mundo em especial nos hospitais já que é um material com alta resistência específica, baixa densidade, de baixo custo, não é magnético e não promove o crescimento de alguns tipos de bactérias e em relação a manutenção ele pode ser facilmente limpo. No segmento hospitalar são empregados em diversos equipamentos como camas, sistemas de posicionamento, caminantes, cadeiras, instrumentos cirúrgicos, equipamento de sucção e oxigenoterapia, além de estruturas de hospitais de Campo, tendas de Primeiros Socorros e estações de testes [13].

## 2.5 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), também conhecido como Titânia, é um material que começou a ser produzido comercialmente em meados do século XX e nos últimos anos. Suas aplicações em remediações ambientais, geração energética, tecnologia dos alimentos (conhecido como INS 171) e na área biomédica têm crescido o interesse de suas aplicações [14, 15, 16].

A pressão atmosférica o TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado em três fases alotrópicas naturais, essas fases são, a anatase, o rutilo e a brookita. A fase anatase é considerada metaestável e é eficientemente empregada em eletrodos de baterias, sistemas fotovoltaicos e em purificadores de ar e água devido sua capacidade fotocatalítica. A fase rutilo é mais estável e é empregada em semicondutores na eletrônica, revestimentos óticos e estudos na optoeletrônica, por ter um índice de refração maior. A fase brookita possui uma estrutura metaestável e de difícil síntese, sendo o estudo das fases anatase e rutilo os mais comuns [17, 18]. O controle da fase cristalográfica do TiO<sub>2</sub> pode ser feito por meio da influência de temperatura sendo muito importante para uma maior uniformidade e efetividade de sua aplicação [18, 19]. A Figura 3 apresenta o desenho esquemático da célula unitária primitiva das três fases alotrópicas do TiO<sub>2</sub> [20] e a Tabela 1 apresenta algumas propriedades das fases de interesse.

Figura 3 - Célula unitária primitiva das três fases alotrópicas do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Samat *et al* [20]

Tabela 1 - Propriedades das fases anatase e rutilo.

<b>Propriedades</b>	<b>Anatase</b>	<b>Rutilo</b>
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por célula unitária	4	2
Parâmetros de rede (nm)	a = 0,3785 c = 0,9514	a = 0,4594 c = 0,29589
Densidade (Kgm <sup>-3</sup> )	3894	4250
Índice de refração	2,54 / 2,49	2,79 / 2,903
Solubilidade em HF	Solúvel	Insolúvel
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	Insolúvel	Insolúvel
Dureza (Mohs)	5,5 - 6	6 – 6,5

Fonte: Adaptado de D. Hanaor *et al* [21]

Há a possibilidade da transformação de uma fase em outra, por exemplo a transformação da fase anatase para a fase rutilo, ao expor a primeira a altas temperaturas, variando de 400°C a 1200°C dependendo da taxa de aquecimento, volume da amostra, formato das partículas e de impurezas presentes. Essa transformação de fases é um processo

que ocorre gradualmente e de caráter reconstutivo que ocorre com a quebra seguido da formação de novas bandas [19, 22].

### 2.5.1 Efeito fotocatalítico do $\text{TiO}_2$

As nanopartículas de dióxido de titânio têm sido usadas em revestimentos antibacterianos por possuírem a propriedade fotocatalítica, que são altamente reativas aos raios solares e a outras formas de radiações de alta energia, atuando por meio da liberação de radicais oxidantes, como espécies reativas de oxigênio (ROS - *Oxygen-reactive species*) [23], causando a inativação e destruição de vírus [24, 25, 26, 27] e bactérias [28]. Além disso, esses radicais oxidantes não induzem a resistência dos microrganismos [29] e o dióxido de titânio não é considerado tóxico aos seres humanos [30].

O mecanismo de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  ocorre pela incidência de uma radiação eletromagnética de alta energia com a superfície do  $\text{TiO}_2$  e pode ser explicado pela sequência de reações, apresentado na Tabela 2. A fotocatalise se inicia em (a) onde é incidido sobre o  $\text{TiO}_2$  uma radiação de alta energia ( $h\nu$ ), retirando elétron ( $e^-$ ) da camada de valência gerando regiões denominadas de buracos ( $h^+$ ) na camada de valência. Em (b) os furos gerados ( $h^+$ ) interagem com moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) próximas gerando cátions de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e radicais hidroxila ( $\text{HO}^*$ ). Em (c) o elétron retirado ( $e^-$ ) interage com moléculas de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) próximas gerando radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Em (d) os radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) interagem com os cátions de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) formando radicais hidroperóxilas ( $\text{HO}_2^*$ ). Em (e) os radicais hidroperóxilas ( $\text{HO}_2^*$ ) combinam para se estabilizarem gerando moléculas de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e moléculas de oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Em (f) a molécula de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) interage com o elétron retirado ( $e^-$ ) resultando em radicais hidroxila ( $\text{HO}^*$ ) e íons hidroxila ( $\text{HO}^-$ ). Em (g) a molécula de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se decompõem com a radiação de alta energia ( $h\nu$ ) formando radicais hidroxila ( $\text{HO}^*$ ). Os íons e radicais livres gerados interagem com compostos solúveis em água próximos, especialmente compostos orgânicos. Em (h) os radicais hidroxilas ( $\text{HO}^*$ ) decompõem os compostos orgânicos ( $\text{R}$ ) em moléculas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [31].

Tabela 2 – Sequência de reações químicas do mecanismo de fotocatalise do TiO<sub>2</sub> por incidência de radiação de alta energia.

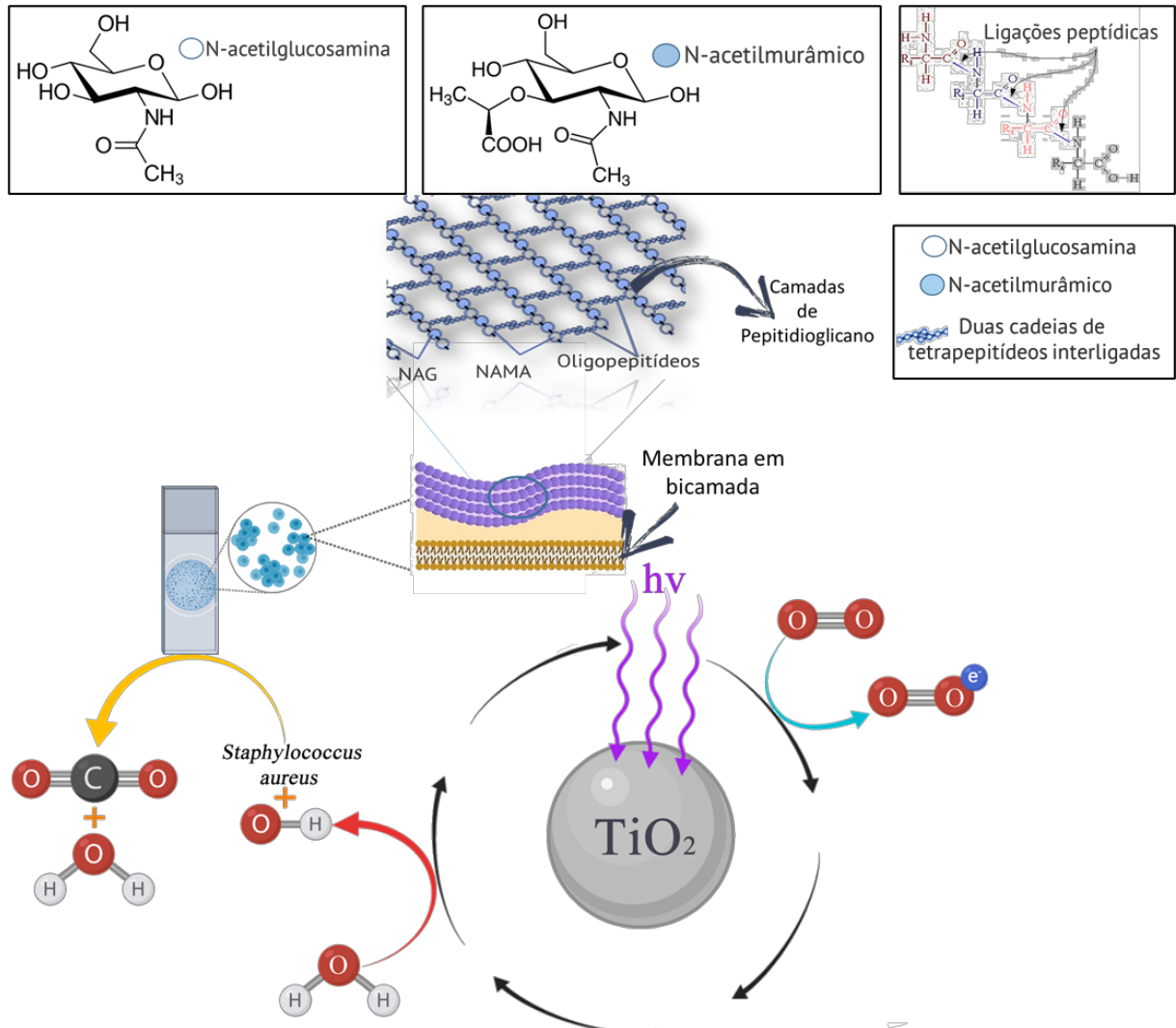
(a)	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
(b)	$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + HO^*$
(c)	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-*}$
(d)	$O_2^{-*} + H^+ \rightarrow HO_2^*$
(e)	$HO_2^* + HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2$
(f)	$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^* + HO^-$
(g)	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^*$
(h)	$HO^* + R \rightarrow CO_2 + H_2O$

Fonte: Adaptado de Nasikhudin, et al [31]

A inativação fotocatalítica de bactérias patogênicas, também conhecido como fotodesinfecção age destruindo a membrana celular das bactérias. Sendo o processo de destruição de bactérias Gram negativas mais rápido do que das bactérias Gram positivas, devido a estrutura de seu envelope celular ser diferente. Nas bactérias Gram positivas a espessura da parede celular do peptidoglicano é maior, agindo como uma camada de proteção externa da célula [32]. O peptidoglicano é um polímero constituído por açúcares e aminoácidos que originam uma espécie de malha na região exterior à membrana celular das bactérias. O polissacárido que constitui o peptidoglicano consiste em resíduos alternados de N-acetilglucosamina (NAG) e ácido N-acetilmurâmico (NAMA), unidos por ligações β-(1,4). Associada ao ácido N-acetilmurâmico está uma cadeia peptídica de 4 a 5 resíduos de aminoácido. O peptídeo estabelece ligações cruzadas com outra cadeia peptídica, formando uma malha tridimensional. Na Figura 4 é apresentado um esquema

gráfico da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  gerando espécies reativas capazes de inativar bactérias patogênicas, com demonstração da malha tridimensional de peptidoglicano [32].

Figura 4 – Esquema gráfico da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ , com interação das moléculas e da camada peptidoglicano da bactéria *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Adaptado de Nasikhudin et al [31] e Liu et al [32]

Os espectros eletromagnéticos pertencentes a luz visível, também conhecidos como espectro visível, variam entre 400-750 nm. Abaixo do espectro visível está o ultravioleta, com variação de 100-400 nm, acima do espectro visível existe o infravermelho, variando de 750-1.10<sup>6</sup> nm [33, 34].

Os equipamentos eletrônicos emitem radiação luminosa de alta energia em diversos comprimentos de ondas como a luz azul, violeta e ultravioleta em suas telas, visores e

lâmpadas. Com o avanço das tecnologias da era digital as pessoas e os ambientes estão cada vez mais expostos, por longos períodos e de forma direta a luz artificial, sendo possível utilizar parte dessa energia luminosa em sistemas de fotocatalise como no  $\text{TiO}_2$  [35, 36].

## 2.6 Filmes finos

Os primeiros filmes finos inorgânicos que se tem informação documentada, eram constituídos de camadas de ouro com menos de 300 nm de espessura, produzidos pelos egípcios há 5 mil anos, eles o construíam por meio de reações químicas e laminação mecânica [37]. Os processos mais modernos de deposição só foram possíveis com o desenvolvimento das bombas a vácuo e com avanços dos estudos de análises de superfícies, auxiliando no desenvolvimento e compreensão da síntese dos filmes finos, por meio dos conceitos de orientação cristalográfica, morfologia superficial e composição das fases [37, 38].

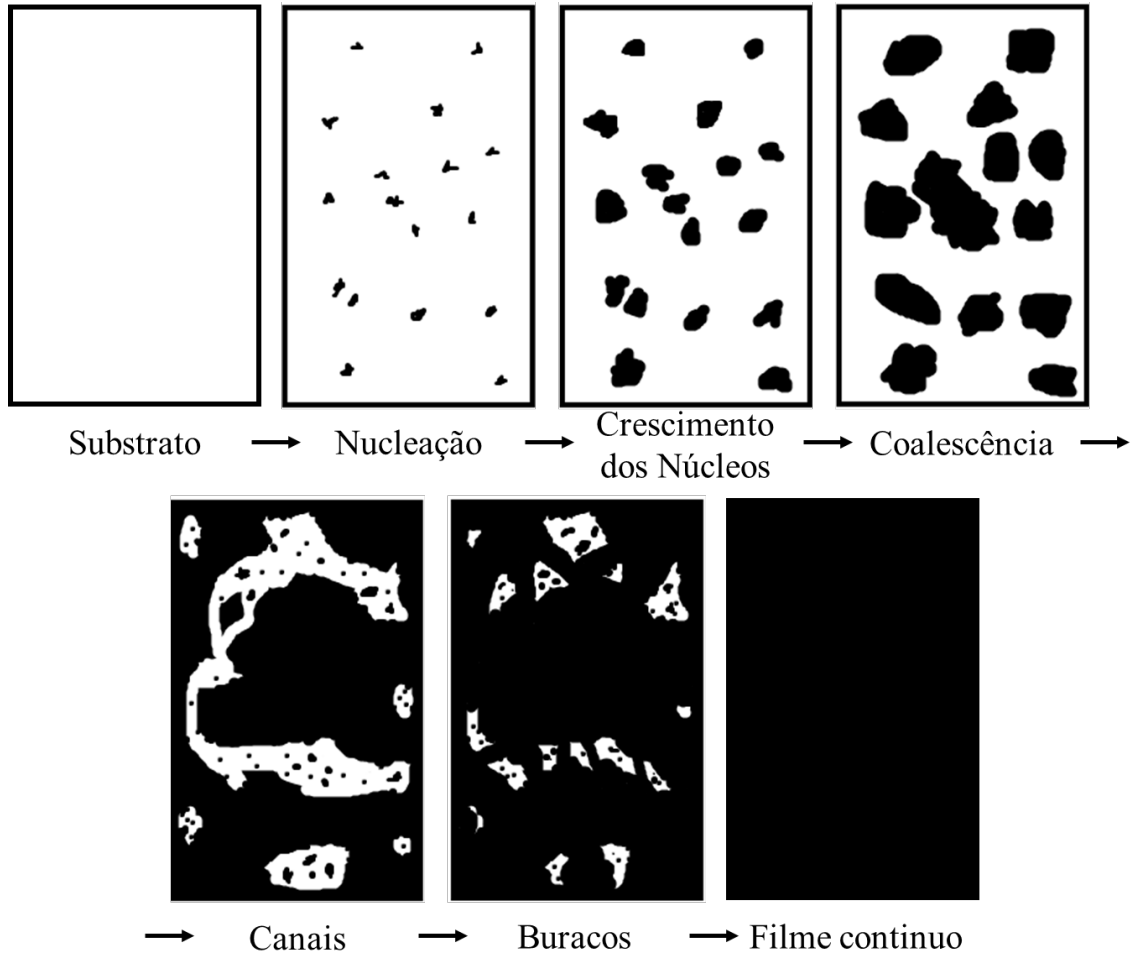
Com o avanço da tecnologia e a busca de reduzir o tamanho de materiais, houve o avanço no desenvolvimento de materiais nanométricos, principalmente na forma de filmes finos, tendo como definição de filme fino, uma fina camada de material cuja espessura, geralmente, é menor que as outras dimensões [39]. Os filmes finos, assim como os demais materiais, podem ser divididos em amorfo e policristalino [39]. Além de sua deposição poder ser estruturada em camadas, como apenas uma ou várias camadas de filme fino recobrimo o substrato, em alguns casos é necessário a utilização de uma intercamada no intuito de intermediar a interação entre o substrato e o filme fino, de modo a melhorar a fixação e reduzir efeitos de dilatação [39].

A fixação do filme ao substrato ou do filme a intercamada ao substrato pode ser de forma química, quando há troca de elétrons entre o substrato e o material depositado, ou de forma física, quando não há ligação química, sendo uma forma de fixação mais fraca [40].

A formação dos filmes finos sobre o substrato se inicia com o processo de nucleação que consiste na formação de pequenos conglomerados de material depositado, que são chamados de núcleos à medida que mais material se deposita, os núcleos tendem a

expandir, até que as bases dos núcleos se encontram formando estruturas maiores, esse processo é denominado de coalescência. Em sequência as estruturas do filme se tornam cada vez maiores e mais núcleos se formam até que todo o substrato fique preenchido com o filme, como apresentado pelo esquema na Figura 5 [40, 41, 42].

Figura 5 – Esquema das etapas do crescimento de filmes finos.



Fonte: Adaptado de Peter J. Tatsch [40]

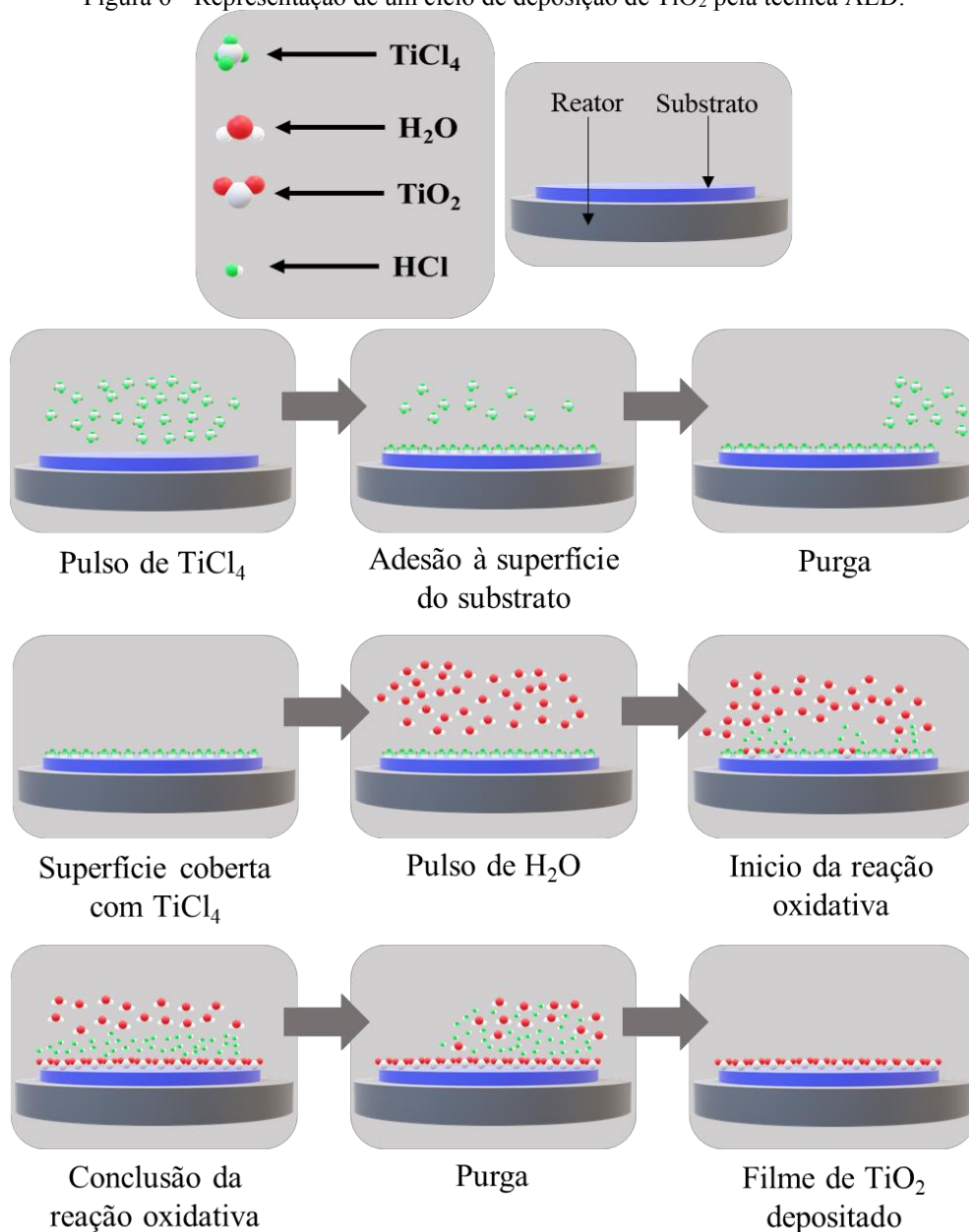
### 2.6.1 Deposição por camada atômica

A deposição por camada atômica, do inglês *Atomic Layer Deposition (ALD)*, é uma tecnologia que permite a produção de filmes finos e ultrafinos de diversos materiais. A técnica ALD é um recurso poderoso para pesquisas avançadas em nanotecnologia, por permitir um controle muito preciso, com espessura manométrica, sem orifícios, totalmente

conformáveis, em qualquer forma e geometria e é um processo altamente repetitivo e escalável [43].

A técnica ALD é um método de deposição de vapor químico (CVD – Chemical Vapor Deposition), em que, dois ou mais vapores químicos ou precursores gasosos são direcionados a superfície do substrato para que reajam em sequência, essa sequência compõem os ciclos de deposição, produzindo uma película fina e sólida, como demonstrado na Figura 6 [43].

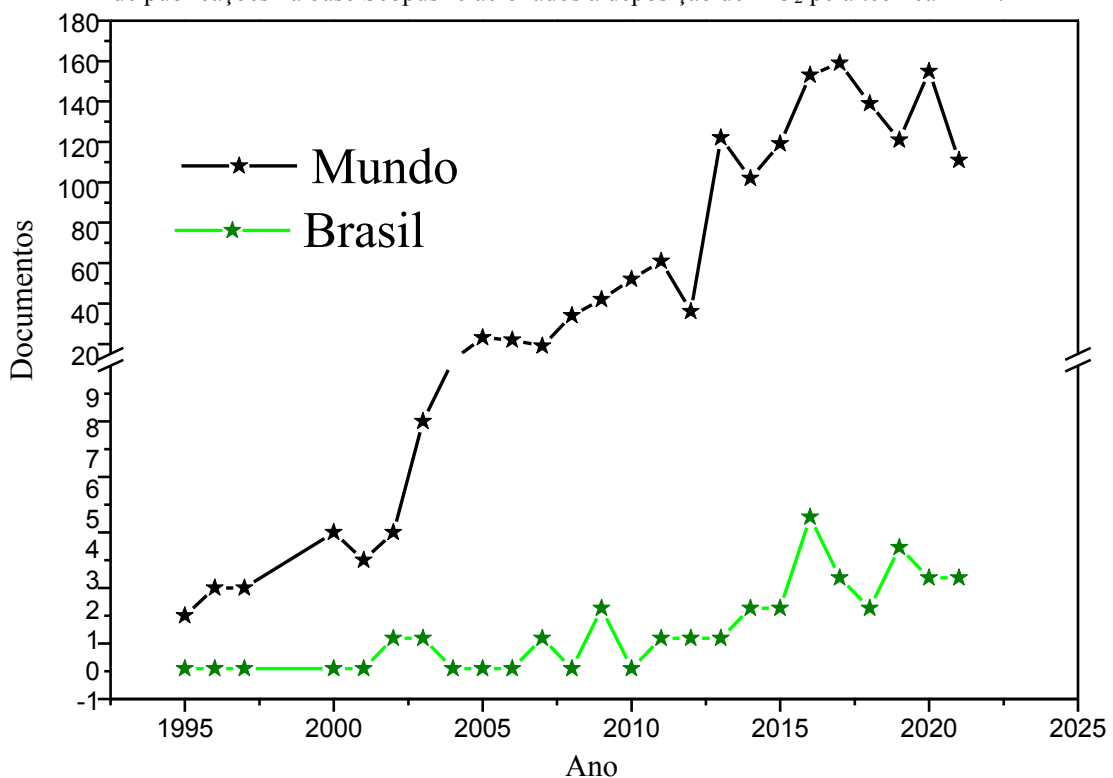
Figura 6 - Representação de um ciclo de deposição de  $\text{TiO}_2$  pela técnica ALD.



Fonte: O autor

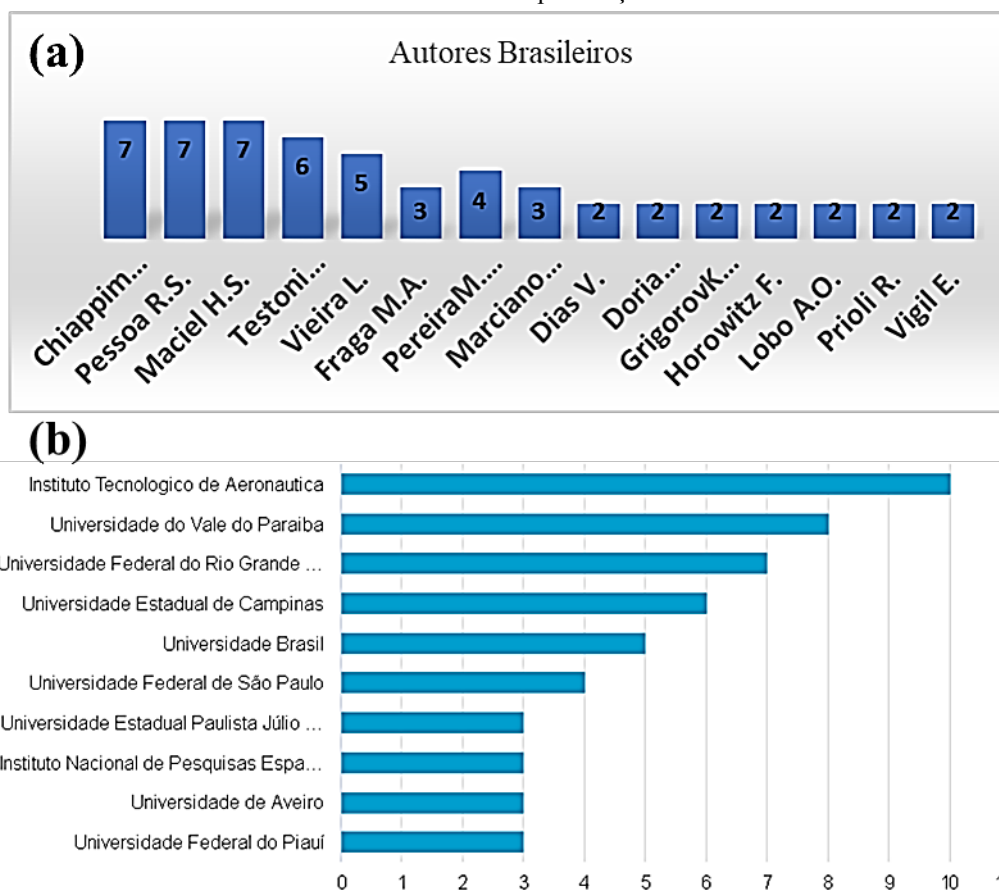
Atualmente existem diversos grupos que estão depositando filmes finos de  $\text{TiO}_2$  com a técnica ALD para aplicações em componentes eletrônicos, painéis fotovoltaicos e tratamento de água. O número de pesquisas no Brasil e no resto do mundo envolvendo esta técnica vem crescendo ao longo dos anos, como pode ser observado na Figura 7, assim como na Figura 8, são demonstrados os autores brasileiros e as instituições com maior número de publicações relacionadas. Observa-se um maior aumento nas publicações no ano de 2017 onde o grupo NanoTecplasma teve maior contribuição. A técnica ALD permite obter filmes finos, com um controle preciso de espessura e composição, assim formando uma camada de óxidos metálicos protetora sobre diversos tipos de superfícies [14, 15, 16, 44, 45, 46].

Figura 7 - Comparativo da quantidade de artigos publicados globalmente e no Brasil, com base no número de publicações na base Scopus relacionados a deposição de  $\text{TiO}_2$  pela técnica ALD.



Fonte: O autor, via Scopus

Figura 8 - Gráfico com base no número de publicações na base Scopus relacionados a deposição de TiO<sub>2</sub> pela técnica ALD, (a) os autores brasileiros com maior número de publicações, (b) as instituições com maior número de publicações.



Fonte: O autor, via Scopus

## 2.6.2 Técnicas de análise

Para analisar os filmes foi realizado um levantamento com alguns substratos similares ao do estudo, técnicas de deposição ALD, filmes de TiO<sub>2</sub> e técnicas de caracterização encontrados na literatura, a fim de identificar as formas de caracterização que poderiam ser utilizadas. A Tabela 3 apresenta essa correlação encontrada na literatura entre os substratos, os filmes depositados, as técnicas de deposição e as técnicas de caracterização.

Tabela 3 - Correlação das informações encontradas na bibliografia sobre a deposição de filmes finos TiO<sub>2</sub>.

Substrato	Filme	Técnica de deposição	Caracterização			Referência
			Química	Espessura	Rugosidade	
Poliuretano e polidimetilsiloxano	TiO <sub>2</sub>	T-ALD	FTIR e RBS	RBS	-	[47]
Alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub>	T-ALD	DRX, SEM e FTIR	Perfilador	SEM	[48]
Aço 316L, liga Co-Cr-Mo e Si- <i>Wafer</i>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub>	T-ALD	EDS	SE	OP	[49]
Silício	TiO <sub>2</sub>	T-ALD	XRD	SE	AFM	[50]
Vidro	TiO <sub>2</sub>	T-ALD	XRD e XPS	SE	AFM	[51]

Notas:

AFM – Microscopia de Força Atômica;

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva;

OP – Perfilômetro Ótico;

RBS – Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford

T-ALD – Deposição por Camada Atômica em modo térmico;

SE – Elipsometria Espectroscópica;

SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X;

XRD – Difração de Raio-X;

Fonte: O Autor

### 2.6.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica utilizada para identificar ligações químicas, em que um feixe de energia interage com as ligações químicas presentes na amostra, e de acordo com os elementos ligados e o tipo de ligação, haverá vibrações características dessas ligações. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

### **2.6.2.2 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, utilizada para identificar a estrutura química do composto analisado. A técnica emite fótons por meio de um laser que incide sobre a amostra, onde ocorre o espalhamento e o direcionamento ao espectrômetro que identifica no sinal pequenas variações de frequências que podem ser utilizadas para identificar características do material [52].

### **2.6.2.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

A técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) é um recurso do MEV que possibilita uma análise elementar, caracterizando quimicamente a amostra. Possibilitando ainda analisar a composição dos materiais, por meio da quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em massa. Esse detector de energia dispersiva atua a partir da emissão de raios-X distintos, utilizando do princípio de que cada elemento tem uma assinatura de absorção e outra de emissão.

### **2.6.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

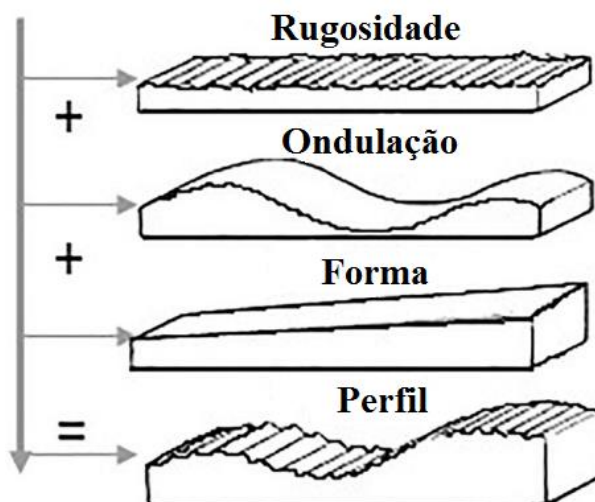
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica muito eficiente que permite a obtenção de informações morfológicas e estruturais do material analisado. Atua por meio de um fino feixe de elétrons de alta energia que incide sobre a superfície da amostra, esta que interage com o feixe fazendo com que parte desse feixe seja refletida e identificada por um detector que converte o sinal em uma imagem de elétrons retro espalhados (ERE), do inglês *backscattered electron* (BSE). Durante a interação a amostra também emite elétrons que podem ser detectadas gerando uma imagem de elétrons secundários (ES).

### 2.6.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica pode ser utilizada para obter informações mais precisas e com maior magnificação da superfície das amostras, sendo ajustada para reduzir as influências da forma e ondulação da amostra, sendo possível realizar o estudo da rugosidade, obtendo a Rugosidade Média Padrão (RMS - *Roughness Medium Standard*), que demonstra a média de todo o perfil de rugosidade da área analisada.

É preciso reduzir a influência de alguns componentes do perfil da amostra de forma a se obter uma análise melhor do componente de interesse, o perfil da amostra é composto pela rugosidade, ondulação e forma, como é demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Definição do perfil como a soma da forma, ondulação e rugosidade.



Fonte: Adaptado de Paula *et al* [53]

### 2.6.2.6 Perfilometria

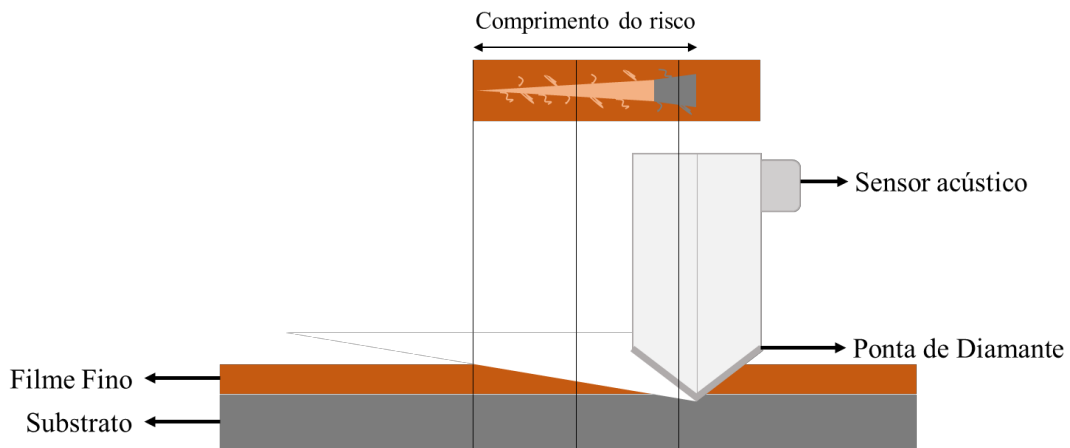
A perfilometria é uma técnica que permite analisar a superfície das amostras e determinar a topografia, em escala nanométrica. Dentre os tipos de perfilometria estão a perfilometria de contato e a perfilometria óptica. O perfilômetro de contato caracteriza a topografia, com uma agulha de diamante, que detecta as variações verticais enquanto realiza a varredura sobre a amostra. É uma análise bidimensional da superfície da amostra e danifica a amostra com a passagem da ponteira. Já com o perfilômetro óptico uma fonte de luz acoplada a um microscópio ilumina uma superfície de referência ao mesmo instante

em que ilumina a superfície da amostra. A luz refletida por ambas as superfícies é combinada formando franjas de interferência, em que a Transformada Fourier gera a representação topográfica da amostra. É uma análise tridimensional da superfície da amostra e necessita que a amostra reflita a luz emitida [54].

### 2.6.2.7 Teste de Esclerometria

Para determinar a aderência é preciso saber que ela está diretamente relacionada com a pureza, forma, atrito e tensões internas tanto do filme quanto do substrato. O teste de esclerometria (*scratching*) consiste em riscar a amostra com um indentador de diamante de geometria simples e pode ser feito tanto com carga constante, em que a velocidade e a força normal aplicada são mantidas constantes durante todo o risco, quanto com carga crescente, em que a velocidade permanece constante, mas a força normal é gradualmente acrescida. A desvantagem de se utilizar o modo com carga constante é que o ensaio precisa ser realizado várias vezes até que o substrato apareça, necessitando de uma área maior da amostra, no entanto, no modo com carga crescente, os efeitos de cargas intermediárias podem não ser identificados [55]. Na Figura 10 é apresentado o esquema utilizado para o teste de esclerometria em que a ponta de diamante se desloca para a direita com uma velocidade constante e para baixo com uma força normal crescente, evidenciando o momento em que o substrato aparece.

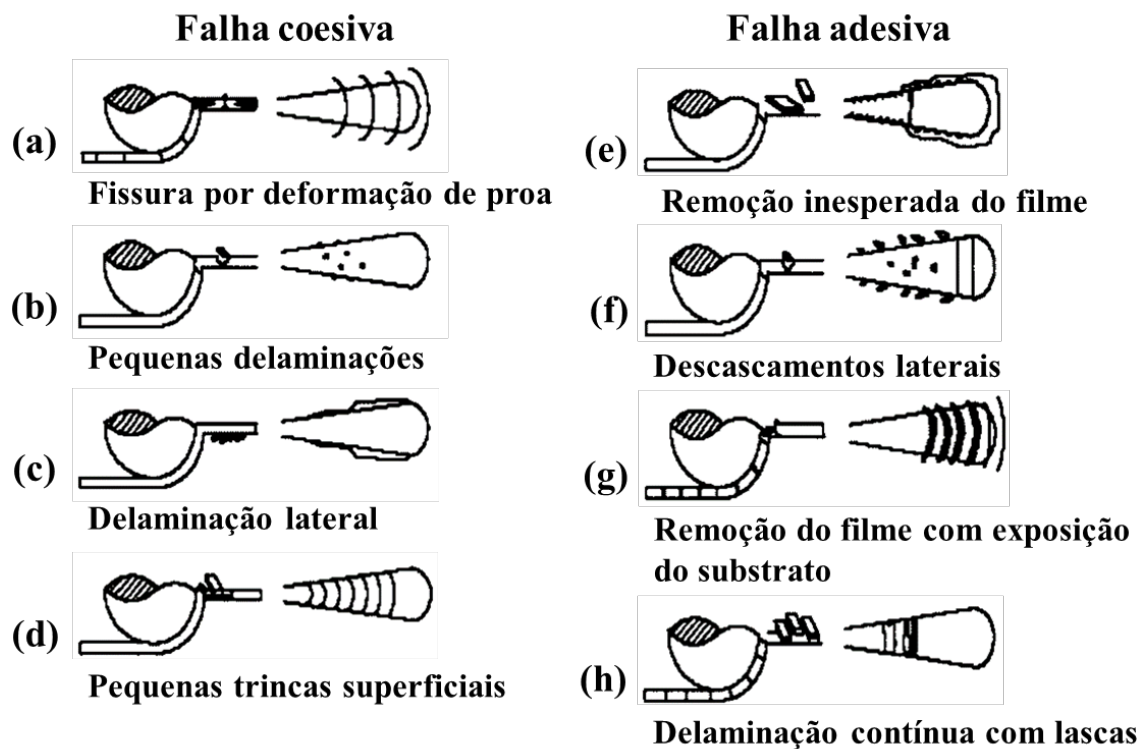
Figura 10 - Esquema de remoção do filme pelo teste de esclerometria com carga crescente.



Fonte: Adaptado de Gonçalves [56]

A Figura 11 apresenta um esquema de falhas de aderência que podem ocorrer, em (a-d) as falhas coesivas que apresentam a formação de fissuras semicirculares na superfície expondo pouco substrato, e em (e-h) as falhas adesivas que apresentam a formação de lascas originadas do filme [57].

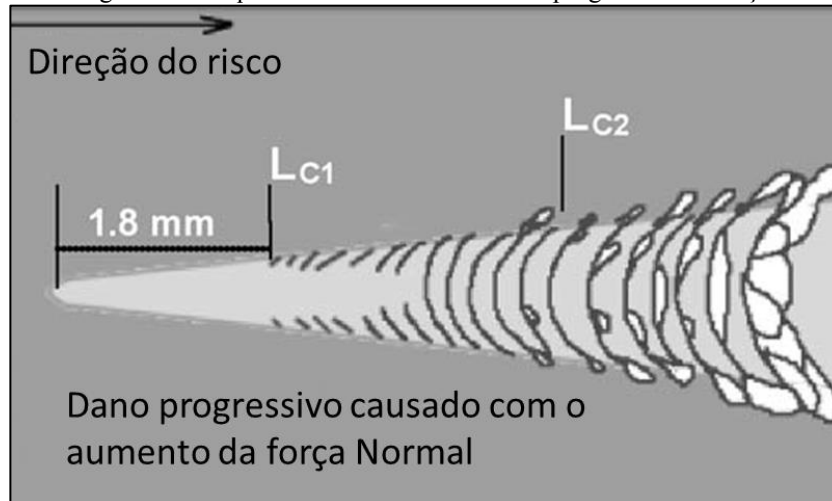
Figura 11 - Esquema de falhas de aderência do filme no substrato.



Fonte: Adaptado de Radi [57]

O exame óptico das trilhas de risco é a principal técnica para determinar os valores críticos de carga de risco para recursos de dano progressivo no revestimento. Pode ser visto na representação esquemática da Figura 12 a carga crítica  $Lc1$  que indica a formação de trinca sem exposição do substrato e a carga crítica  $Lc2$  com exposição do substrato.

Figura 12 - Esquema de trilha com aumento progressivo de força.

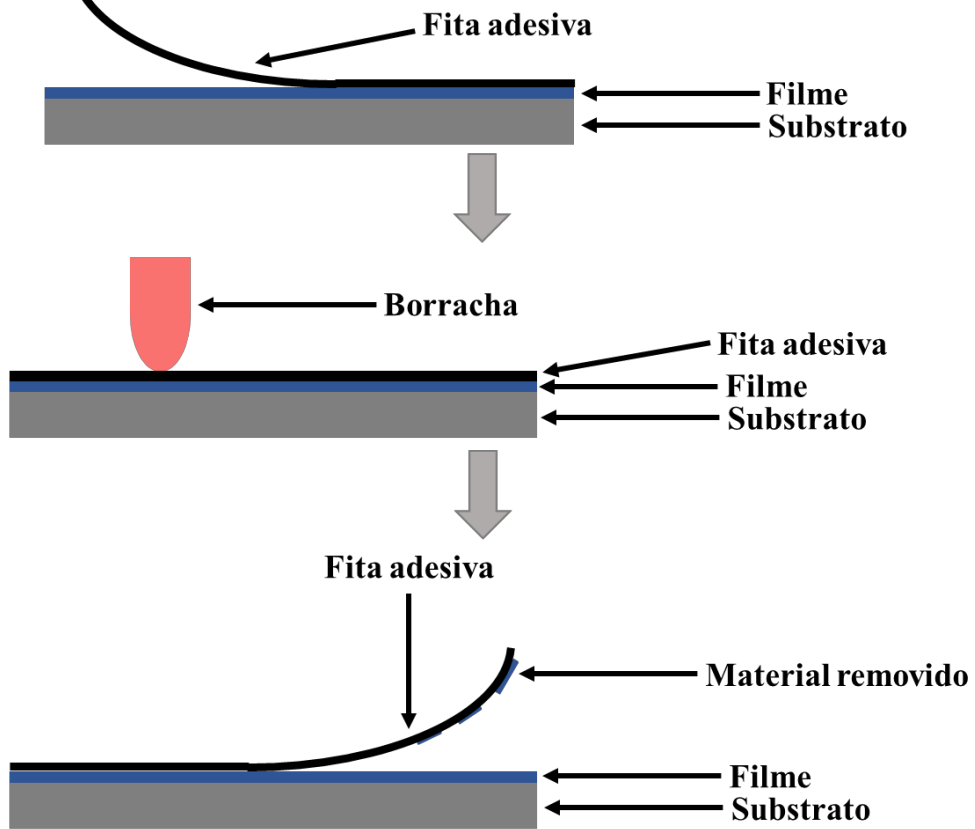


Fonte: Adaptado da Norma ASTM C1624 – 05 [58]

### 2.6.2.8 Teste de Fita

Para analisar a aderência de filmes sobre substratos poliméricos é preciso utilizar o Teste de Fita que é realizado por meio da comparação visual com base nas instruções fornecidas pela Norma D3359 da ASTM [59], seguindo o método B, por ser o recomendado em testes laboratoriais. Esse teste consiste em criar um padrão de ranhuras sobre a amostra de modo a criar quadrantes que em seguida se aplica uma fita adesiva de modo a retirar parte do filme da amostra que então deve ser analisada a porcentagem de filme removida dos quadrantes [59]. A Figura 13 demonstra um desenho esquemático da representação do destacamento da fita adesiva sobre o filme. Assim, se o filme não estiver aderido a remoção de material pela fita é evidenciado.

Figura 13 - Esquema da remoção de material junto a fita conforme a Norma D3359.



Fonte: Adaptado da norma D3359 – ASTM [59]

## **3 Objetivos**

### **3.1 Objetivo geral**

Recobrir a superfície de alumínio, de poliuretano (PU) e policloreto de vinila (PVC) com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) via deposição por camada atômica (ALD) e verificar a aderência, estrutura química e atividade biológica em cada material.

### **3.2 Objetivos específicos**

- a) Realizar testes iniciais do processo ALD em modo térmico com os substratos;
- b) Definir parâmetros de deposição de  $\text{TiO}_2$ ;
- c) Revestir os substratos de polímeros PU e PVC com filmes finos de  $\text{TiO}_2$ ;
- d) Revestir os substratos de alumínio com filmes finos de  $\text{TiO}_2$ ;
- e) Caracterizar os filmes obtidos quanto as suas propriedades químicas e estruturais em ambiente contendo luz de alta energia;
- f) Avaliar comparativamente a atividade biológica em função do substrato e do revestimento produzido.

## 4 Materiais e métodos

A metodologia apresentada está dividida nas seguintes etapas: Preparação dos Substratos, limpeza dos substratos, processo de deposição e caracterização.

### 4.1 Preparação dos substratos

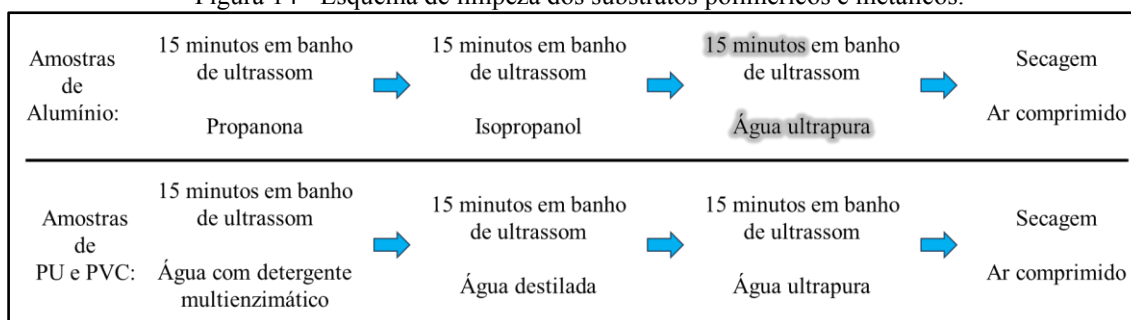
Foram utilizadas placas de PU e PVC cortadas de acordo com os tamanhos específicos necessários para a realização das análises.

As placas de alumínio metálico foram cortadas de acordo com os tamanhos específicos necessários para a realização das análises. As amostras de alumínio passaram pelo processo de lixamento e polimento para regularização da superfície. Foram utilizadas lixas com granulações de 150, 280, 600, 1200, 1500 e 2000 grãos por  $\text{cm}^2$ , respectivamente, para o polimento utilizou-se uma solução de sílica coloidal de  $1\mu\text{m}$ .

### 4.2 Limpeza dos substratos

Os substratos de alumínio foram limpos em três etapas, a primeira com propanona, seguida de isopropanol e água ultrapura. Já os substratos de polímeros foram limpos em três etapas, a primeira de água com detergente multienzimático e em seguida com água destilada, seguida de água ultrapura. As lavagens ocorreram separadamente em cada etapa, com banho de ultrassom por 15 minutos. Posteriormente à etapa de lavagem todas as amostras foram secas com ar comprimido isento de óleo, conforme demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema de limpeza dos substratos poliméricos e metálicos.



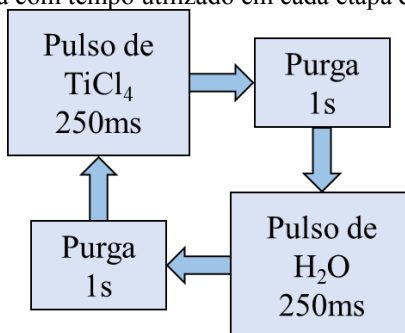
Fonte: O autor.

### 4.3 Processo de deposição

As deposições foram realizadas no laboratório NanoTecPlasma, na UNIVAP, utilizando o reator ALD, com sistema automatizado, modelo TFS-200 da Beneq Oy (Helsinque – Finlândia) em modo térmico de operação.

Para as deposições de  $\text{TiO}_2$ , foram utilizados como precursor de titânio, o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) da Sigma Aldrich com pureza de 99,95%; como precursor de oxigênio e agente oxidante, foi utilizado água ultrapura ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Os precursores foram mantidos na temperatura constante de  $24^\circ\text{C}$  e não foi utilizado gás de arraste, a deposição foi composta por um conjunto de ciclos, em que cada ciclo foi realizado um pulso de  $\text{TiCl}_4$  de 250ms; uma purga de 1s; um pulso de  $\text{H}_2\text{O}$  de 250ms; e novamente uma purga de 1s, como demonstrado na Figura 15, para controle de atmosfera de fundo e gás de purga foi utilizado o gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), com pureza de 99,998%, com fluxo constante de 250sccm.

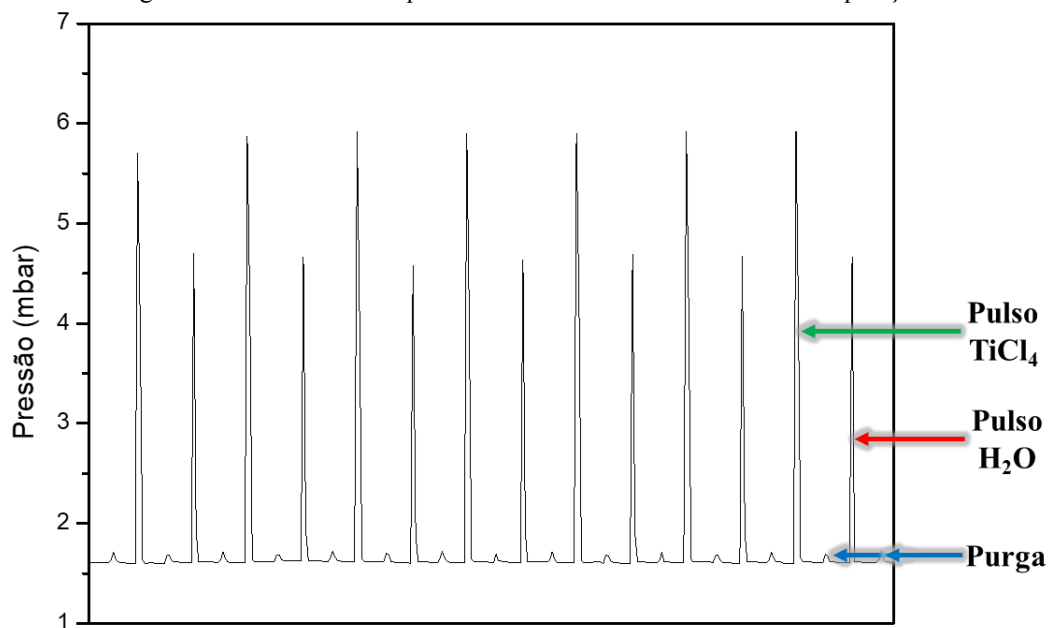
Figura 15 - Esquema com tempo utilizado em cada etapa do ciclo de deposição.



Fonte: O autor.

Na Figura 16 é apresentado um gráfico com a variação de pressão medida no interior do reator ALD no momento da deposição, onde é possível observar os momentos de pulso de  $\text{TiCl}_4$  e de  $\text{H}_2\text{O}$ , além dos momentos de purga, demonstrando a repetibilidade dos pulsos e o controle da pressão de trabalho. Pode ser visto que na purga a pressão cai para valores abaixo de 2mbar e que as pressões de pulso do  $\text{TiCl}_4$  e da  $\text{H}_2\text{O}$  possuem intensidades diferentes devido à pressão de vapor de cada gás.

Figura 16 – Gráfico com a pressão em cada momento do ciclo de deposição.



Fonte: O autor.

A quantidade de ciclos empregada no processo de deposição foi variada, conforme apresentada na Tabela 4. A temperatura utilizada foi de  $100^\circ\text{C}$  para os polímeros, devido a limitação térmica dos substratos de PVC e PU, impossibilitando a utilização de temperaturas maiores sem a degradação deles, conforme analisado em estudos e análises prévias. Para as amostras de alumínio as temperaturas empregadas no processo de deposição foram variadas, como também demonstrado na Tabela 4.

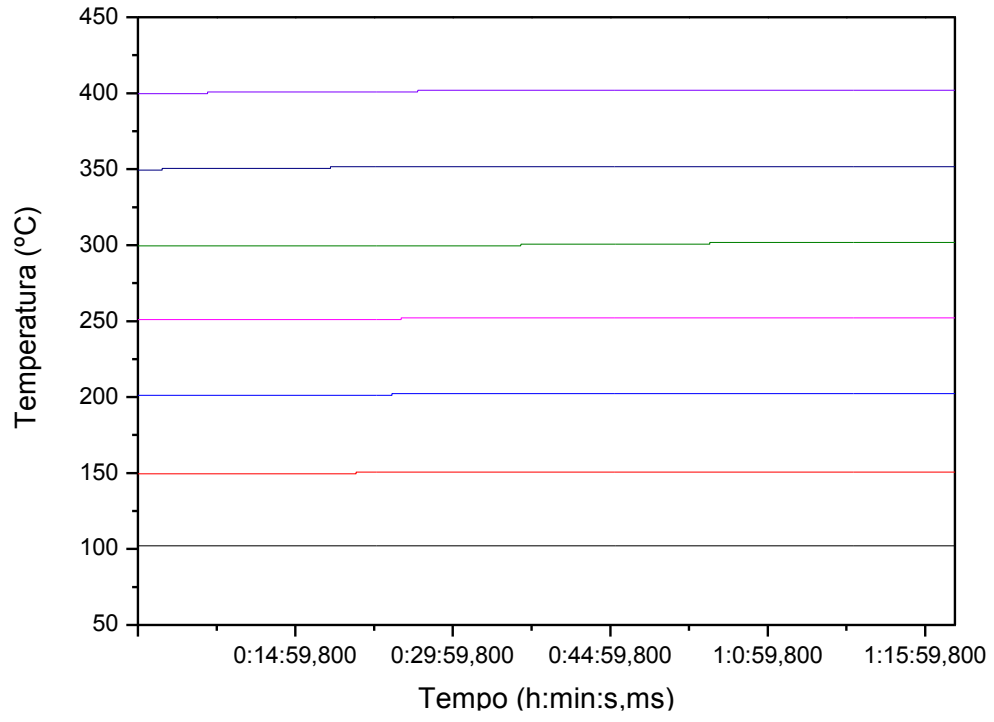
Tabela 4 - Demonstrativo dos parâmetros de temperatura e número de ciclos utilizados para depositar TiO<sub>2</sub> sobre cada tipo de substrato.

Substrato	Temperatura (°C)	Número de ciclos
Poliuretano (PU)	100	1000
Policloreto de Vinila (PVC)		1500
		2000
Alumínio	100	500
	150	1000
	200	1500
	250	2000
	300	3000
	350	4000
	400	5000

Fonte: O autor.

Na Figura 17 é apresentado um gráfico com as temperaturas medidas no interior do reator ALD no momento das deposições, identificando que a temperatura não sofreu variações superiores a 2,2% durante os processos, mantendo um bom controle térmico. Uma das causas da variação de temperatura se deve a parede interna do reator não possuir o mesmo grau de reflexão térmica em função de processos de limpeza, a fim de evitar contaminações no processo.

Figura 17 – Gráfico com a temperatura medida durante os processos de deposição.



Fonte: O autor.

## 4.4 Caracterização

A caracterização foi dividida em quatro partes, a avaliação da estrutura química, a avaliação da estrutura morfológica, avaliação da aderência dos filmes e a avaliação biológica, como demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análises utilizadas em cada grupo de avaliação para cada tipo de substrato.

Grupo de avaliação	PU	PVC	Alumínio
Avaliação da estrutura química	FTIR		
	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)		
Avaliação morfológica	MEV		MEV
			AFM
Espessura dos filmes			Perfilometria
Avaliação da aderência dos filmes	Teste de Fita		Esclerometria
Avaliação biológica	Viabilidade Bacteriana		
	Viabilidade Celular		

**Notas:**

PU – Poliuretano;

PVC – Policloreto de Vinila;

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

AFM – Microscopia de Força Atômica.

Fonte: O autor

### 4.4.1 Avaliação da estrutura química

Para a avaliação da estrutura química foram utilizadas a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia Raman e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Para a análise química, principalmente dos polímeros, foi utilizada a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na região MIR (Medium Infra Red) com um modulo universal de ATR. O equipamento utilizado foi o Spectrum 400 da Perkin

Elmer que está localizado na Central Analítica Multiusuário no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

Para identificar a fase cristalina do filme de TiO<sub>2</sub>, foi realizada a espectroscopia Raman que analisou o filme de TiO<sub>2</sub> depositado sobre uma placa de silício. Na Espectroscopia Raman foi utilizado um laser iônico de Ar (comprimento de onda  $\lambda = 514$ ). O equipamento utilizado foi um sistema Horiba LabRAM HR que está localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos - SP.

A Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foi utilizada tanto para verificar a porcentagem da composição quanto a dispersão das espécies químicas presentes nas amostras antes e após a deposição, de modo a verificar a presença do TiO<sub>2</sub>, com tensão de aceleração de elétrons de 20Kv, o EDS utilizado é acoplado ao MEV Evo MA10 da Zeiss, que está localizado na Central Analítica Multiusuário no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

#### **4.4.2 Avaliação morfológica**

Para a avaliação da morfologia foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que possibilitou observar a superfície do filme formado, para isso foi utilizado o equipamento Evo MA10 da Zeiss, que está localizado na Central Analítica Multiusuário no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

Para analisar a rugosidade média padrão da superfície dos filmes foi utilizado a Microscopia de Força Atômica (AFM) por meio do módulo sem contato utilizando uma ponta de nitreto de silício, o equipamento utilizado está alocado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) no Departamento de Física Aplicada (DFA) da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas) em Campinas - SP.

### 4.4.3 Avaliação de espessura dos filmes

Para a avaliação da espessura dos filmes depositados sobre o alumínio foi realizado uma máscara com fita kapton em parte da superfície, de modo que após a deposição fosse possível a remoção da fita kapton e ter o substrato exposto ao lado do filme depositado, optou-se pela utilização da perfilometria de contato em relação a perfilometria óptica, para evitar interferência da transparência dos materiais e por ser possível comparar com uma distância maior entre o filme e o substrato exposto, devido ao acúmulo de filme gerado na fronteira do mesmo, conforme analisado em estudos e análises prévios, o equipamento utilizado está alocado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) no Departamento de Física Aplicada (DFA) da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas) em Campinas - SP.

### 4.4.4 Avaliação da aderência dos filmes

Para a avaliação de aderência dos filmes depositados sobre os polímeros optou-se pela utilização do teste de fita seguindo as instruções fornecidas pela Norma D3359 da ASTM [59], seguindo o método B que consistiu em posicionar a amostra sobre uma superfície lisa, reta e iluminada, então, realizar um padrão com ranhuras sobre a amostra, formando pequenas áreas de  $1 \text{ mm}^2$ , com o auxílio de uma lâmina, em seguida, foi aplicado a fita adesiva 3M *Scott Tape* (específica para o ensaio) e realizado uma pressão sobre a fita com o auxílio de uma borracha, e então a fita foi retirada em um ângulo de  $180^\circ$ , certificando-se que a área estava devidamente limpa e seca. Para analisar o filme removido foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de elétrons (MEV-FEG) permitindo obter imagens com melhor resolução e criar um mapeamento por meio da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para identificar a presença do filme mais especificamente nos quadrantes. O equipamento de MEV-FEG e o EDS utilizado para o mapa estão localizados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos - SP.

Para a avaliação de aderência dos filmes depositados sobre o alumínio optou-se pelo teste de esclerometria (*scratching*) que permite identificar o ponto em que o filme é

rompido e a força necessária para que isso ocorra, para essa análise foi utilizado um tribômetro onde as amostras foram presas em um suporte e ao sensor de emissão acústica. O risco foi realizado utilizando uma ponta de diamante (*Rockwell C*) com carga crescente de 0 a 5N, o equipamento está alocado no Laboratório de Nano Tecnologia e Processos a Plasma (NanoTecPlasma) no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

## 4.5 Avaliação biológica

### 4.5.1 Teste de viabilidade bacteriana

Para o estudo de viabilidade bacteriana os grupos foram divididos conforme a Tabela 6, onde são apresentados os nomes e a composição de cada grupo.

Tabela 6 – Nomes e composição dos grupos utilizados para o teste de viabilidade bacteriana.

Nome do Grupo	Composição
Controle	Meio de cultura + bactéria
PVC	Meio de cultura + bactéria + amostra de PVC
PVC + TiO <sub>2</sub>	Meio de cultura + bactéria + amostra de PVC revestida com TiO <sub>2</sub>
PU	Meio de cultura + bactéria + amostra de PU
PU + TiO <sub>2</sub>	Meio de cultura + bactéria + amostra de PU revestida com TiO <sub>2</sub>
Al	Meio de cultura + bactéria + amostra de alumínio
Al + TiO <sub>2</sub>	Meio de cultura + bactéria + amostra de alumínio revestida com TiO <sub>2</sub>

Fonte: O autor

A ativação da cultura bacteriana ocorreu com a incubação da cepa padrão *Staphylococcus aureus* (ATCC nº25923) em meio BHI (*Brain Heart Infusion*) da Sigma Aldrich, por 24 horas em estufa a 37°C, para as amostras de PVC e PU. Para as amostras de alumínio foi utilizada a cepa padrão *Staphylococcus aureus* (ATCC nº14458) em meio LB (Luria Bertani), por 24 horas em estufa a 37°C. Após a incubação foi realizada a leitura de uma alíquota (200 µl) em espectrofotômetro (*Elisa Spectra Count™ Packard*, USA) utilizando filtro de 570 nm. Para correlacionar os valores obtidos pelas leituras de absorvância óptica com a concentração de células em UFC (unidades formadoras de

colônias) por ml foi utilizado a Equação (1) segundo Arcos et al. [60], em que Y é a concentração de células em  $10^8$  UFC  $\text{ml}^{-1}$  de solução e X é o valor de absorvância óptica das culturas bacterianas.

$$Y = -0,173 + 21,186.X \quad (1)$$

Os grupos foram distribuídos em uma placa de 96 poços, sendo colocadas individualmente as amostras dos grupos com e sem filme de  $\text{TiO}_2$ , em seguida foi adicionado em cada poço 300  $\mu\text{l}$  de meio LB (Luria Bertani) e 5  $\mu\text{l}$  da cultura bacteriana ( $10^6$  bactérias/ml), a placa então foi incubada por 24 horas em estufa a  $37^\circ\text{C}$ .

Após o período de incubação o sobrenadante foi transferido para uma nova placa e realizado a leitura da absorvância a 570 nm pelo espectrofotômetro, para o cálculo de concentração.

## 4.5.2 Teste de viabilidade celular

Para o estudo de viabilidade celular os grupos foram divididos em controle, PVC, PVC + TiO<sub>2</sub>, PU e PU + TiO<sub>2</sub>.

Para o teste de viabilidade celular foi utilizado uma linhagem celular clone L929 (ATCC CCL-1 NCTC), adquirida do Laboratório de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP, Brasil. É uma linhagem contínua de fibroblastos de camundongos. Sendo escolhida por ter sido modelo, segundo a ISO 10993, em testes de citotoxicidade/viabilidade celular.

O cultivo da linhagem ocorre utilizando meio MEM (*Minimum Essential Medium*), da Gibco, suplementado com 10% de SBF (*Simulated Body Fluid*), da Gibco - Life Technologies, e 1% de antibióticos/antimicótico, da Gibco - Life Technologies. As células são mantidas em estufa com controle automático de temperatura a 37°C e atmosfera de 5% de CO<sub>2</sub>, modelo *Forma Scientific CO<sub>2</sub> Water Jacketed incubator*, da *Instrucom Ltda*, Campo Belo, SP, Brasil. Sendo acompanhado diariamente o crescimento celular por meio de observações em microscópio invertido *Olympus CK40* e o meio também é trocado a cada dois dias, e quando é observada a formação de uma monocamada confluenta, ocorre a passagem das células.

Para verificar a atividade mitocondrial e determinar a viabilidade da linhagem, as células foram submetidas ao teste MTT [Brometo de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólio] pela quantificação de cristais de formazana por espectrofotômetro.

O meio de cultivo foi retirado da placa de 24 poços, e as células incubadas com 100µL de MTT (Sigma - Aldrich®) a 5 mg/mL por 2 h em condições de cultivo e ausência de luz. Após este período, a solução de MTT foi retirada e adicionado 200µL de DMSO (Dimetilsulfóxido – Sigma - Aldrich®), com a placa sob à agitação por 20 min. Em seguida, foi realizada a leitura no espectrofotômetro (Elisa Spectra Count™ Packard, USA) utilizando filtro de 570 nm.

## 5 Resultados e discussões

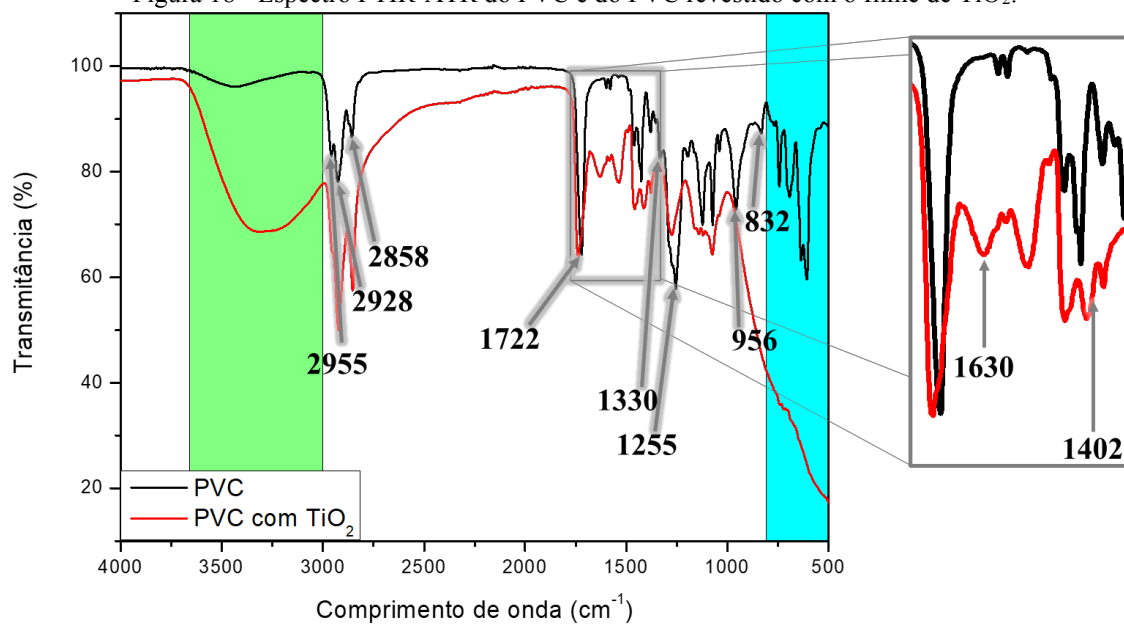
### 5.1 Avaliação da estrutura química

#### 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Em seguida é demonstrado os resultados obtidos por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier pelo modo ATR, das amostras puras e com a deposição de TiO<sub>2</sub>. Nas análises com os polímeros, foi identificado, além dos picos referentes as ligações do respectivo polímero, os picos e bandas referentes ao TiO<sub>2</sub>. Como a banda na região de 3000 cm<sup>-1</sup> a 3600 cm<sup>-1</sup> e o pico próximo a 1630 cm<sup>-1</sup> referentes a ligação O-H, decorrentes do mecanismo de fotocatalise do TiO<sub>2</sub>, o pico próximo a 1400 cm<sup>-1</sup> decorre da interação do átomo de oxigênio com o átomo de titânio e a banda intensa e alargada na região de 500 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup> se refere a fase anatase do TiO<sub>2</sub>. Essas regiões indicam as ligações químicas, que segundo Huang *et al* [61] e Praveen *et al* [62], são regiões de bandas que caracterizam o TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 18, é apresentada a análise do PVC puro e do PVC depositado com TiO<sub>2</sub>, as identificações dos grupos funcionais identificados são demonstradas na Tabela 7.

Figura 18 - Espectro FTIR-ATR do PVC e do PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



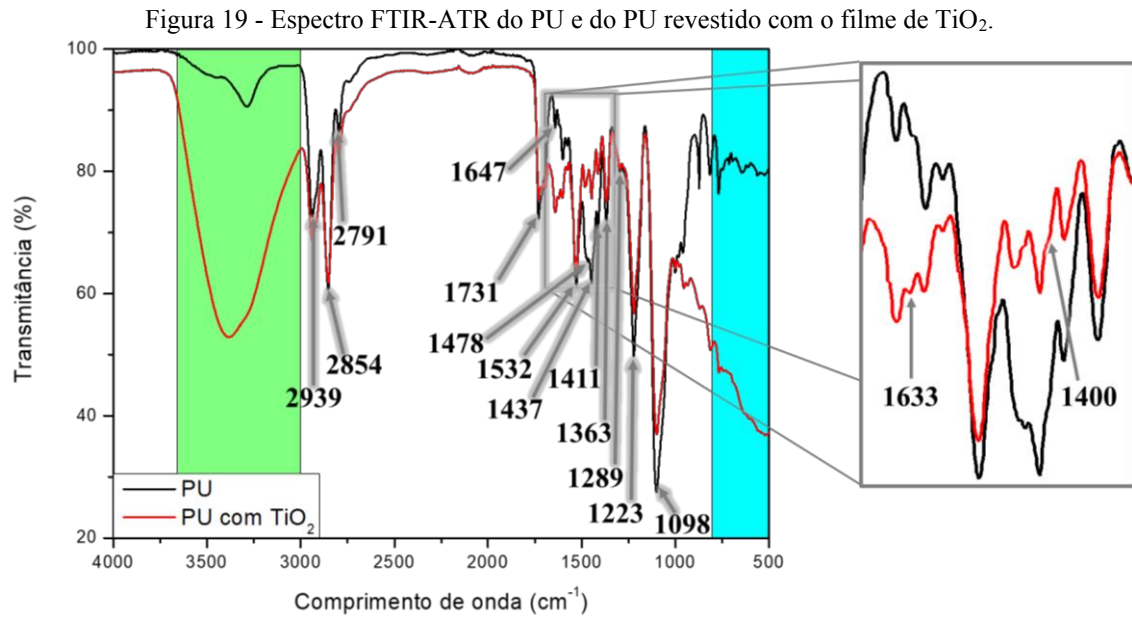
Fonte: O autor

Tabela 7 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PVC puro e PVC com TiO<sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Material referente	Huang <i>et al</i> [61]	Praveen <i>et al</i> [62]	Balakrit <i>et al</i> [63]
500 - 800	(Anatase)	TiO <sub>2</sub>	-	1000 - 400	-
832	C-Cl	PVC	-	-	840,9
956	C-H (Trans)	PVC	-	-	964,3
1255	C-H	PVC	-	-	1251,7
1330	H-C-H	PVC	-	-	1328,9
1402	Ti-O	TiO <sub>2</sub>	1400	-	-
1630	O-H	TiO <sub>2</sub>	1630	1627,28	-
1722	C=O	Aditivo no PVC	-	-	1724,2
2858	C-H (Cis)	PVC	-	-	2869,9
2928	C-H (Cis)	PVC	-	-	2912,3
2955	C-H (Cis)	PVC	-	-	2968,2
3000 - 3600	O-H	TiO <sub>2</sub>	3400	3391,72	-

Fonte: O autor

Em seguida é apresentada, na Figura 19, a análise do PU puro e do PU depositado com  $\text{TiO}_2$ , as identificações dos grupos funcionais identificados são demonstradas na Tabela 8.



Fonte: O autor

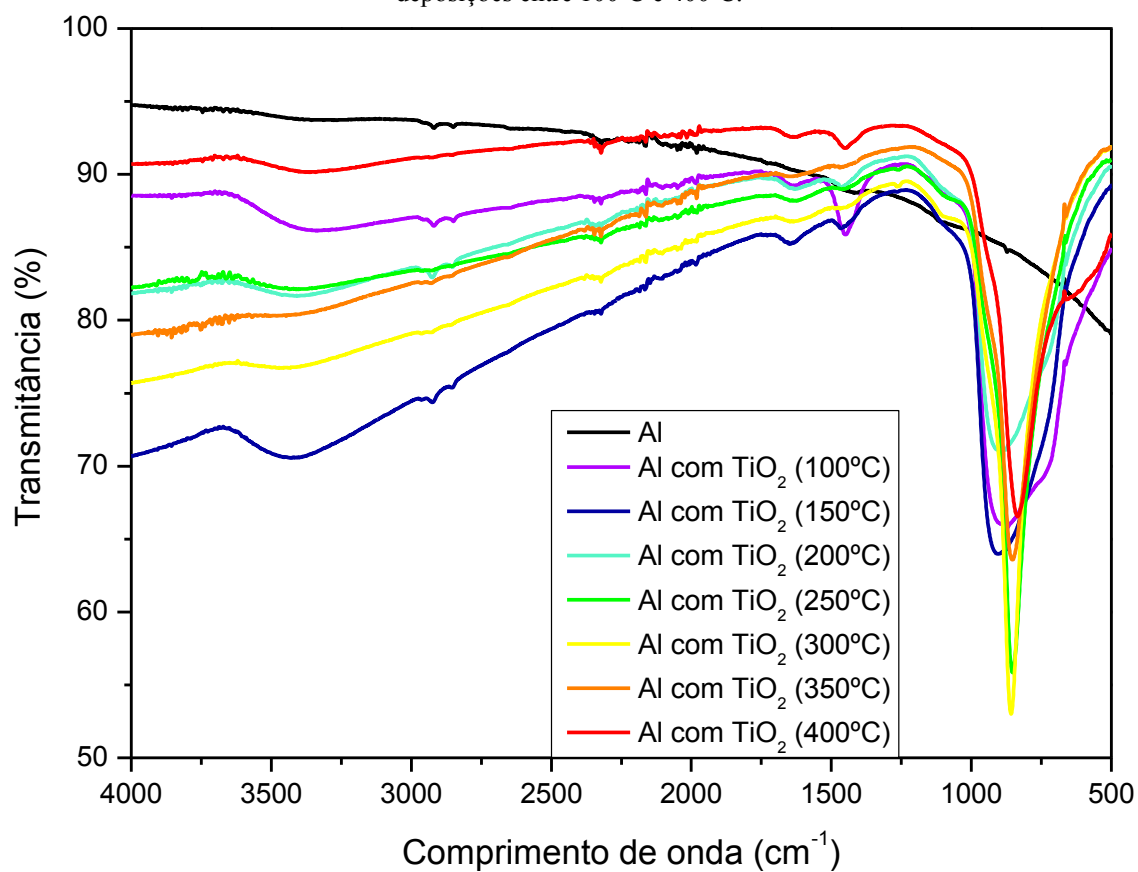
Tabela 8 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PU puro e PU com TiO<sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente.

<b>Comprimento de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>	<b>Material referente</b>	Huang <i>et al</i> [61]	Praveen <i>et al</i> [62]	Asefnejad <i>et al</i> [64]
500 - 800	(Anatase)	TiO <sub>2</sub>	-	1000 - 400	-
1098	C-O-C	PU	-	-	1057
1223	C-N	PU	-	-	1222
1289	C-N	PU	-	-	1263
1363	C-H	PU	-	-	1364
1400	Ti-O	TiO <sub>2</sub>	1400	-	-
1411	C-H	PU			1418
1437	C-H	PU	-	-	1464
1478	C-H	PU	-	-	1472
1532	C-H	PU	-	-	1539
1633	O-H	TiO <sub>2</sub>	1630	1627,28	-
1647	C=O	PU			1683
1731	C=O	PU			1734
2791	C-H	PU			2759
2854	C-H	PU			2859
2939	C-H	PU			2938
3000 - 3600	O-H	TiO <sub>2</sub>	3400	3391,72	-

Fonte: O autor

Na Figura 20 é apresentada a análise de FTIR do Alumínio e do Alumínio com TiO<sub>2</sub> com diferentes temperaturas de deposição, como o alumínio puro não apresenta picos na região do MIR são identificadas apenas picos e bandas referentes ao filme de TiO<sub>2</sub>, com maior destaque a banda referente a fase anatase, na região de 500 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup>, que devido ao substrato de alumínio teve um alongamento abrangendo a região de 500 cm<sup>-1</sup> a 1000 cm<sup>-1</sup>, os demais picos característicos aparecem reduzidos, esse efeito de redução da intensidade pode ocorrer tanto devido a superfície polida do alumínio refletir parte do feixe de infravermelho incidido, quanto pela reação do radical hidroxila de passivar a superfície do metal.

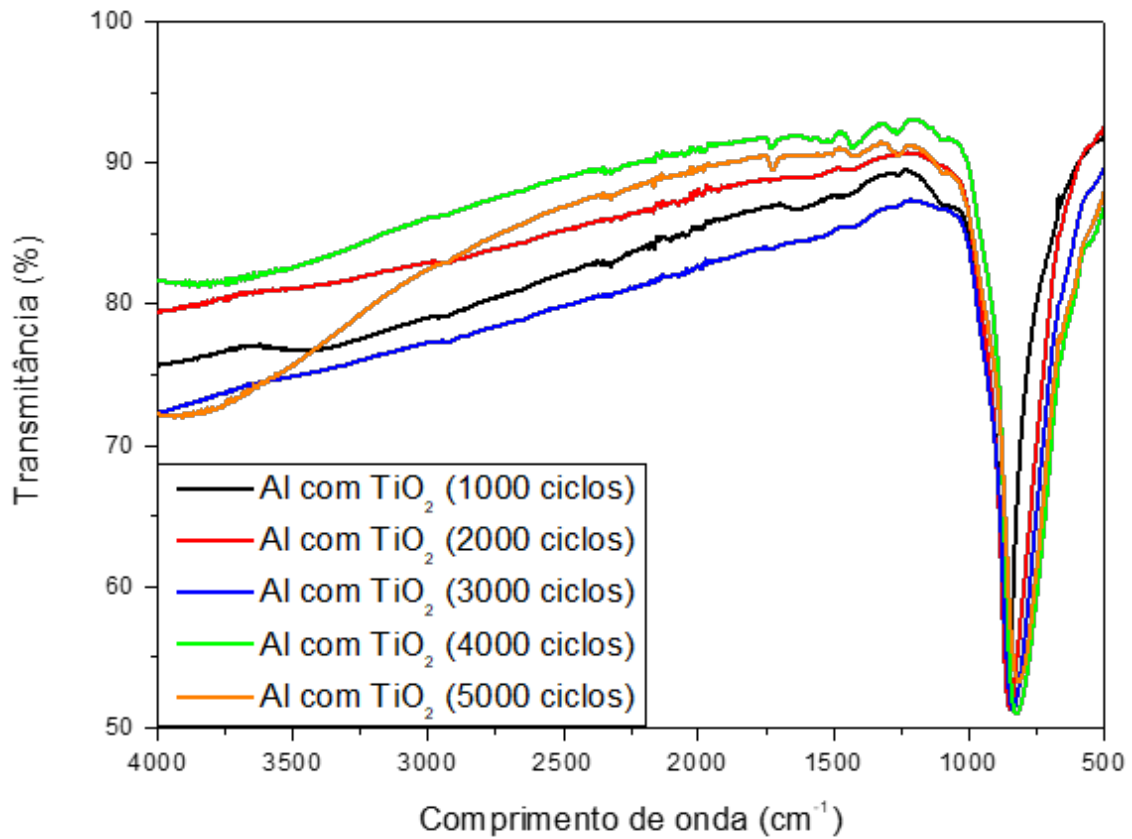
Figura 20 - Espectro FTIR-ATR do Alumínio e do Alumínio revestido com o filme de TiO<sub>2</sub> com deposições entre 100°C e 400°C.



Fonte: O autor

A Figura 21 apresenta a análise de FTIR do Alumínio com TiO<sub>2</sub> obtida a 300°C com diferentes números de ciclos de deposição, com banda de maior destaque, a banda referente a fase anatase, na região de 500 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup>.

Figura 21 - Espectro FTIR-ATR do Alumínio revestido com o filme de TiO<sub>2</sub> com deposições a 300°C entre 1000 ciclos e 5000 ciclos.

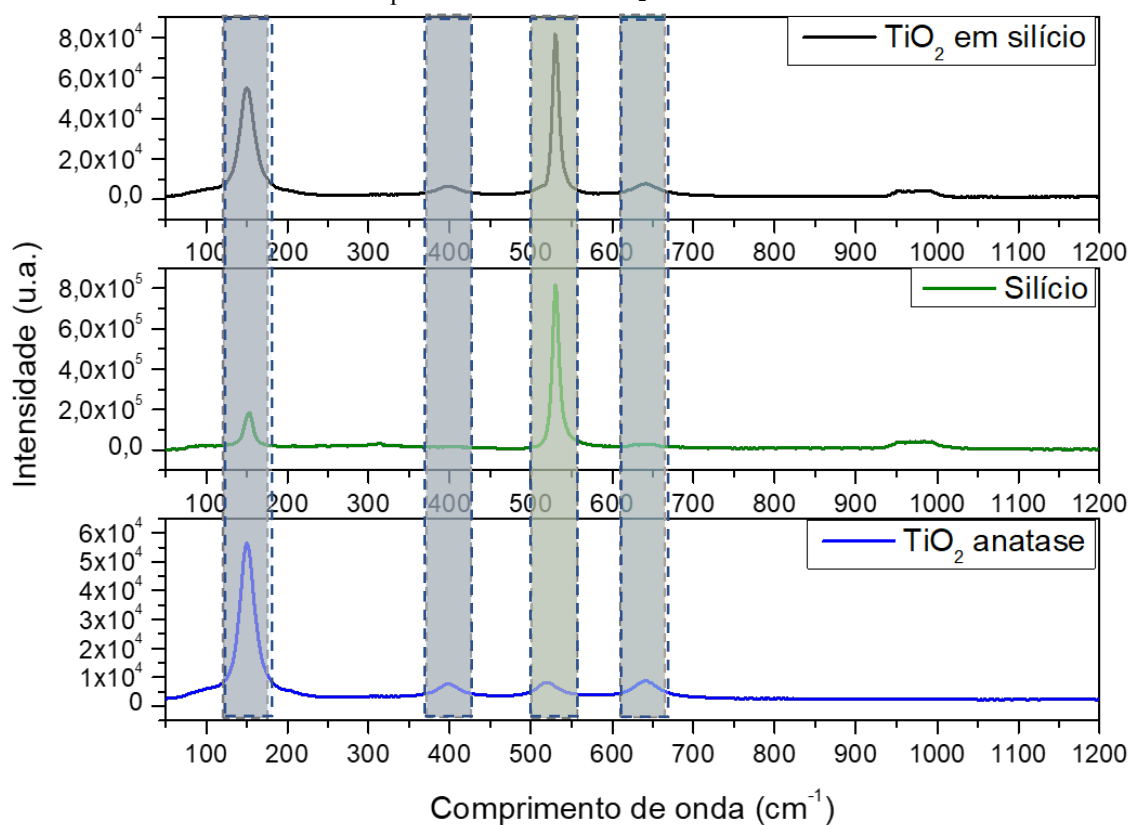


Fonte: O autor

### 5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman analisou o filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C sobre a placa de silício. Esta análise indicou a presença da fase anatase no filme depositado, como demonstrado e indicado na Figura 22. Os valores dos picos foram comparados com analisados na literatura confirmando a fase anatase, como demonstrado na Tabela 9.

Figura 22 - Espectro Raman do filme de TiO<sub>2</sub> depositado em silício a 300°C com 3000 ciclos, comparado com a placa de silício e o TiO<sub>2</sub> na fase anatase.



Fonte: O autor

Tabela 9 – Descrição dos comprimentos de onda dos picos e banda de FTIR encontrados nas amostras de PVC puro e PVC com TiO<sub>2</sub> com o grupo funcional e material referente.

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Composto	Chemin et al [65]	Hardcastle [66]	Xu et al [67]
147	TiO <sub>2</sub> fase anatase	144	144	-
153	Silício	-	-	
399	TiO <sub>2</sub> fase anatase	399	394	
518	TiO <sub>2</sub> fase anatase	-	514	
529	Silício	-	-	520
640	TiO <sub>2</sub> fase anatase	640	634	
940 - 990	Silício	-	-	940 - 980

Fonte: O autor

### 5.1.3 Espectroscopia por energia dispersiva

A análise por EDS foi realizada em uma área de  $600 \mu\text{m}^2$  com energia de 10 KeV, em amostras de alumínio com filmes de  $\text{TiO}_2$  depositados nas temperaturas de  $100^\circ$  e  $400^\circ$  com 1500 ciclos. Esta análise semiquantitativa indicou a presença das espécies químicas, Oxigênio, Alumínio e Titânio, como demonstrado na Tabela 10, em que o alumínio é referente ao substrato e o oxigênio e o titânio referente ao filme depositado.

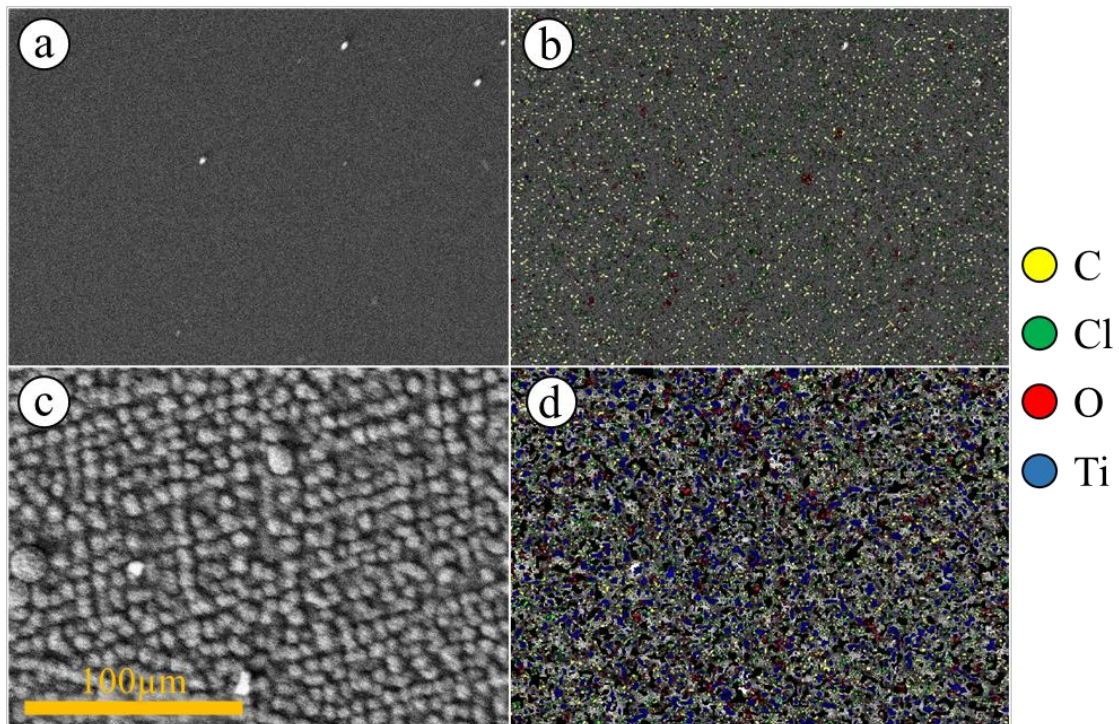
Tabela 10 - Quantificação das espécies químicas das amostras com filme de  $\text{TiO}_2$ .

Filme de $\text{TiO}_2$ depositado à $100^\circ\text{C}$			Filme de $\text{TiO}_2$ depositado à $400^\circ\text{C}$		
Elemento	Peso (%)	Atômica (%)	Elemento	Peso (%)	Atômica (%)
<b>O</b> (Oxigênio)	13,59	21,58	<b>O</b> (Oxigênio)	20,97	32,62
<b>Al</b> (Alumínio)	79,24	74,61	<b>Al</b> (Alumínio)	65,35	60,28
<b>Ti</b> (Titânio)	7,17	3,80	<b>Ti</b> (Titânio)	13,68	7,11
Total	100,00		Total	100,00	

Fonte: O autor

A Figura 23 (a) apresenta a micrografia da superfície do PVC, e com o mapa de EDS em (b), já em (c) é apresentado a fotomicrografia da superfície do PVC revestido com  $\text{TiO}_2$  com o mapa de EDS em (d), onde é possível observar a presença e dispersão de titânio e oxigênio pela superfície, indicando a presença de  $\text{TiO}_2$ .

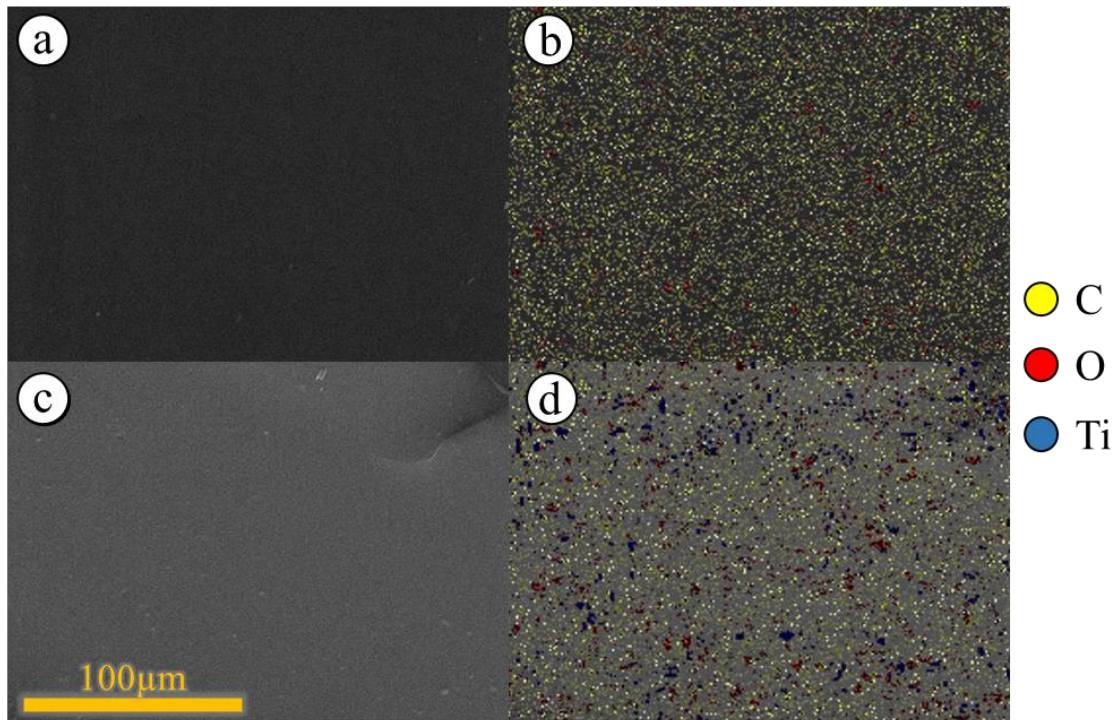
Figura 23 - Imagem de MEV com o mapa de EDS, em (a) a fotomicrografia do PVC, em (b) o mapa de EDS do PVC, em (c) a fotomicrografia do PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub> e em (d) o mapa de EDS do PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

A Figura 24 (a) apresenta a fotomicrografia da superfície do PU, e com o mapa de EDS em (b), já em (c) é apresentado a fotomicrografia da superfície do PU revestido com TiO<sub>2</sub> com o mapa de EDS em (d), podendo observar a presença de titânio e oxigênio na superfície, indicando a presença de TiO<sub>2</sub>.

Figura 24 - Imagem de MEV com o mapa de EDS, em (a) a fotomicrografia do PU, em (b) o mapa de EDS do PU, em (c) a fotomicrografia do PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub> e em (d) o mapa de EDS do PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



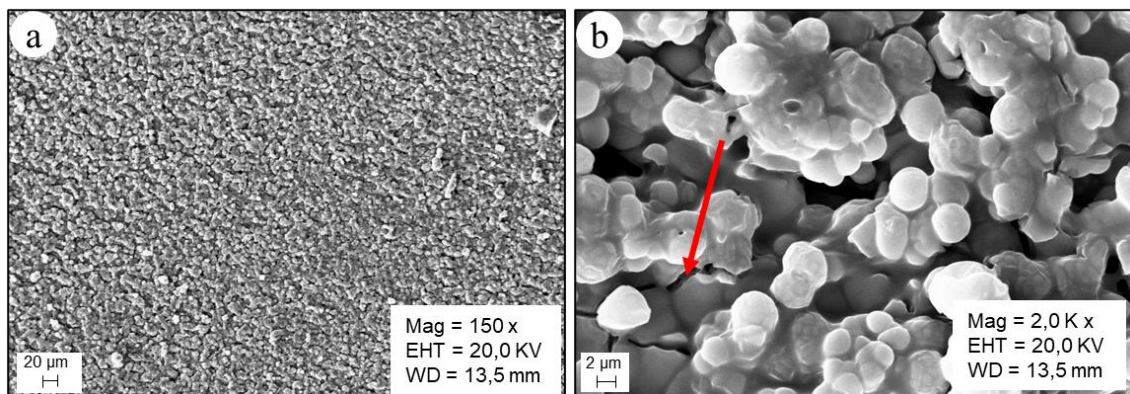
Fonte: O autor

## 5.2 Avaliação morfológica

### 5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre alumínio foi analisado por MEV, como apresentado na Figura 25, em (a) com aumento de 150 vezes, demonstrando uma superfície homogênea de crescimento do filme. Na mesma região com uma ampliação de 2000 vezes pode ser observado em (b) a formação de clusters arredondados e a presença de microtrincas, indicada pela seta vermelha. O crescimento dos aglomerados de  $\text{TiO}_2$  com o formato arredondado também foi realizado por Valentim, Tavares e Silva, em 2014 [68], onde publicaram um artigo sobre a produção de filmes de  $\text{TiO}_2$  com uma estrutura semelhante a encontrada.

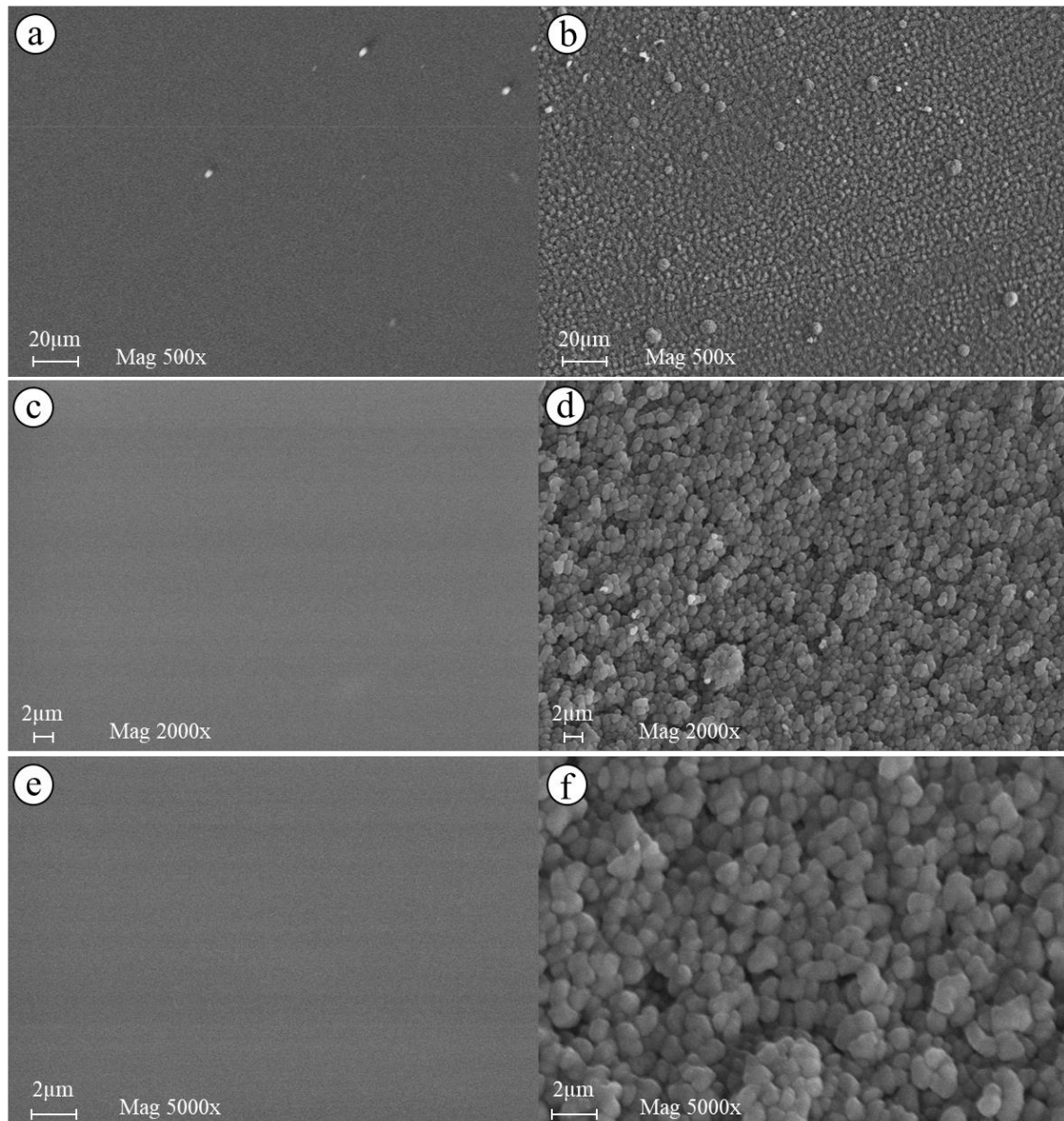
Figura 25 – Imagens obtidas por MEV da superfície do filme de  $\text{TiO}_2$ , com uma microtrinca indicada com a seta vermelha.



Fonte: O autor

Na Figura 26 são apresentadas as fotomicrografias com morfologia da superfície do PVC, em (a, c, e) e do PVC revestido com filme de  $\text{TiO}_2$ , em (b, d, f), demonstrando uma superfície com crescimento homogêneo do filme, com formato arredondado dos aglomerados de  $\text{TiO}_2$ .

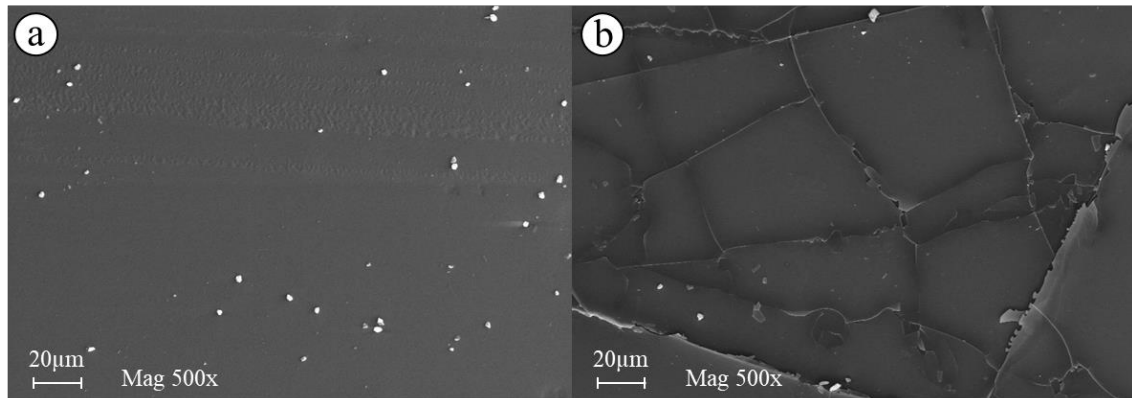
Figura 26 – Imagens obtidas por MEV em (a, c, e) da superfície do PVC e em (b, d, f) da superfície do filme de TiO<sub>2</sub> sobre o PVC.



Fonte: O autor

Na Figura 27 são apresentadas as fotomicrografias com morfologia da superfície do PU, em (a) e do PU revestido com filme de TiO<sub>2</sub>, em (b), demonstrando crescimento homogêneo do filme por toda a superfície do substrato, que apresenta um crescimento em forma de placas e por ser sobre um substrato flexível resultou na formação de trincas maiores das placas de TiO<sub>2</sub>.

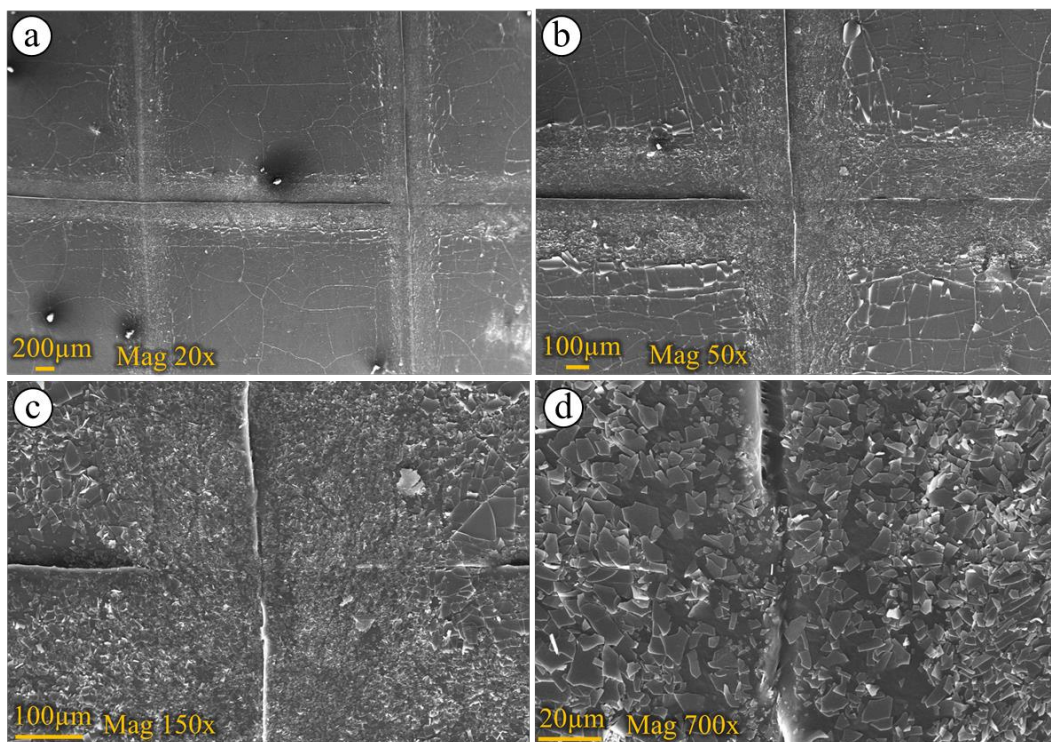
Figura 27 – Imagens obtidas por MEV em (a) da superfície do PU e em (b) da superfície do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido em  $100^\circ\text{C}$  com 2000 ciclos, sobre o PU.



Fonte: O autor

Na Figura 28 são apresentadas as fotomicrografias da superfície do PU revestido com filme de  $\text{TiO}_2$ , na região que foi realizado o teste de fita, sendo possível visualizar a morfologia em forma de placas com tamanhos diferentes.

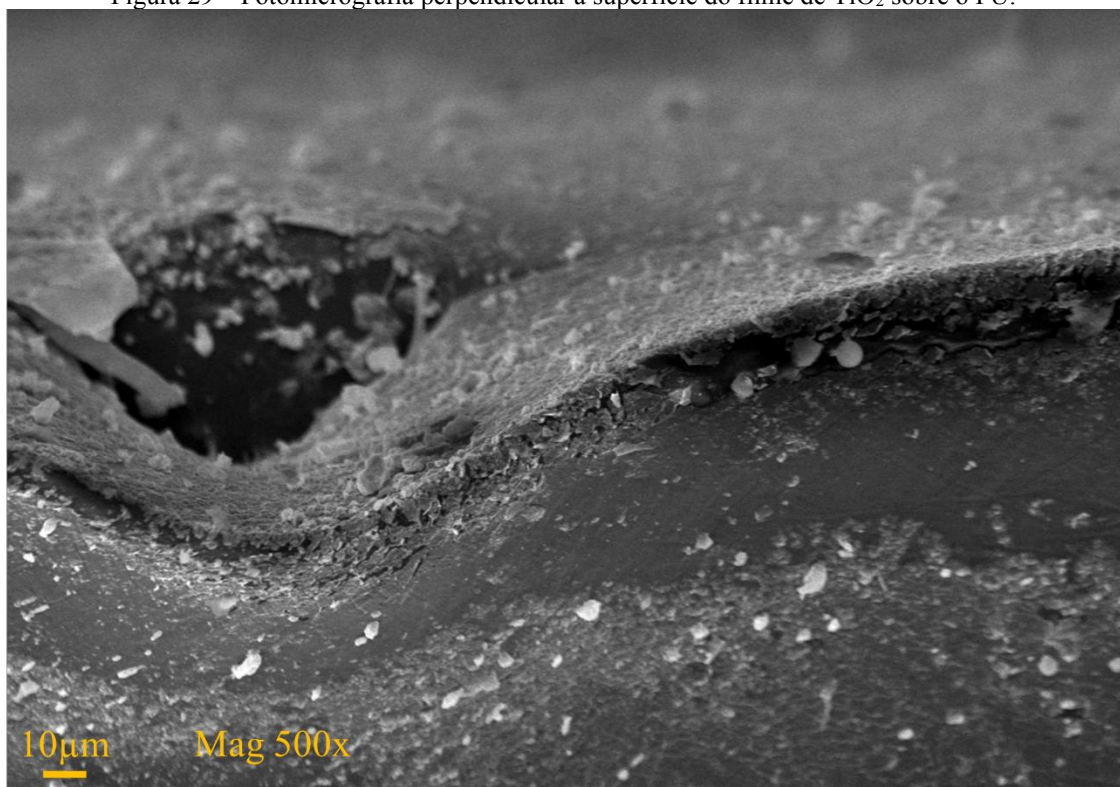
Figura 28 – Imagens obtidas por MEV da superfície do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre o PU na região que foi realizado o teste de fita em (a) a fotomicrografia com magnificação em 20 vezes, em (b) a fotomicrografia com magnificação em 50 vezes, em (c) a fotomicrografia com magnificação em 150 vezes e em (d) a fotomicrografia com magnificação em 700 vezes.



Fonte: O autor

Na Figura 29 a fotomicrografia mostra lateralmente a superfície do PU recoberta pelo filme de  $\text{TiO}_2$ , sendo possível observar uma curvatura feita pelo filme, após perfuração com agulha de modo a demonstrar que o filme acompanha a marcação feita sobre o substrato antes da deposição.

Figura 29 – Fotomicrografia perpendicular à superfície do filme de  $\text{TiO}_2$  sobre o PU.

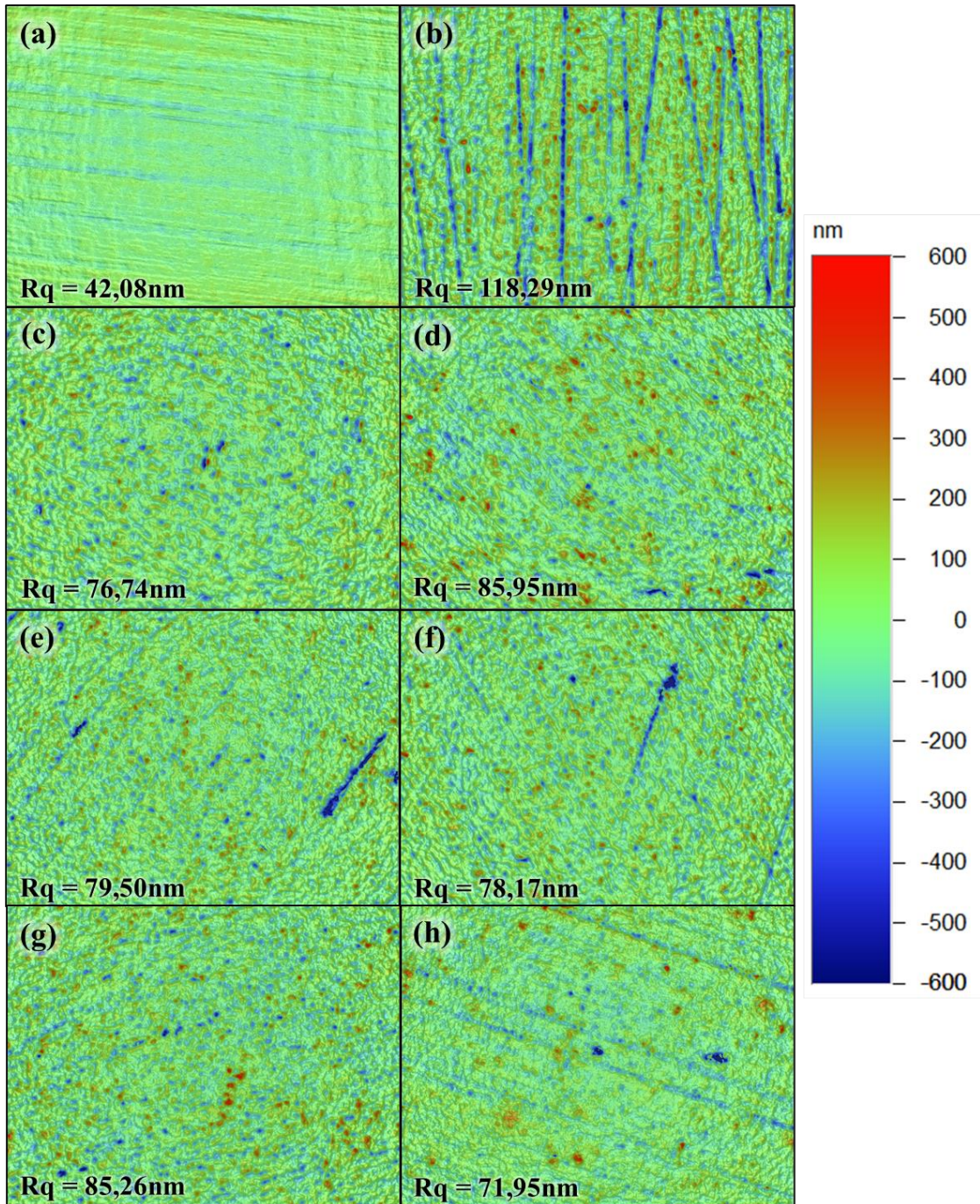


Fonte: O autor

### 5.2.2 Perfilometria

Na Figura 30 é demonstrado os perfis e a rugosidade média ( $R_q$ ) da superfícies das amostras de alumínio em (a), alumínio revestido com  $\text{TiO}_2$  depositado a  $100^\circ\text{C}$  em (b), depositado a  $150^\circ\text{C}$  em (c), depositado a  $200^\circ\text{C}$  em (d), depositado a  $250^\circ\text{C}$  em (e), depositado a  $300^\circ\text{C}$  em (f), depositado a  $350^\circ\text{C}$  em (g) e depositado a  $400^\circ\text{C}$  em (h). Sendo possível identificar que a rugosidade das amostras com revestimento é a maior que a da amostra sem revestimento e a amostra com revestimento depositado com menor temperatura apresenta maior rugosidade enquanto as deposições realizadas com outras temperaturas apresentam valor de rugosidade próximas.

Figura 30 - Perfil de rugosidade obtidas por perfilometria ótica, em (a) da superfície do alumínio, em (b) do alumínio revestido com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $100^\circ\text{C}$ , em (c) depositado a  $150^\circ\text{C}$ , em (d) depositado a  $200^\circ\text{C}$ , em (e) depositado a  $250^\circ\text{C}$ , em (f) depositado a  $300^\circ\text{C}$ , em (g) depositado a  $350^\circ\text{C}$  e em (h) depositado a  $400^\circ\text{C}$ .

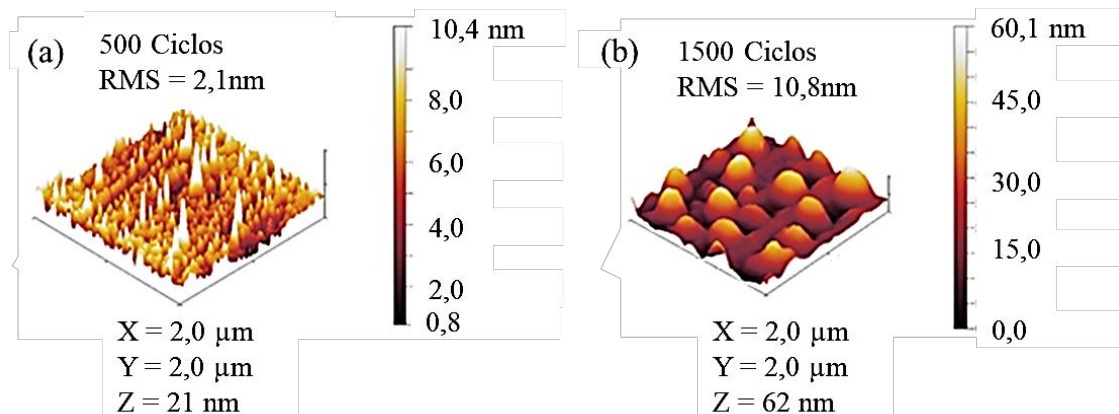


Fonte: O autor

### 5.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise de microscopia de força atômica das amostras com  $\text{TiO}_2$  consistiu na varredura da superfície das amostras com a finalidade de obter a imagem da topografia com resolução nanométrica para o estudo da Rugosidade Media Padrão (RMS). Os resultados de AFM estão na escala de  $2\mu\text{m}^2$  para as amostras de alumínio com filmes depositados com 500 e 1500 ciclos, como apresentado na Figura 31, em (a) a rugosidade do filme de 500 ciclos foi de 2,1 nm e a rugosidade do filme de 1500 ciclos, em (b) a rugosidade foi de 10,8 nm, o aumento do número de ciclos está correlacionado com o aumento da rugosidade, como foi encontrado por Wilson, Simion, *et al*, que utilizou a técnica AFM para analisar a morfologia do filme de  $\text{TiO}_2$  percebendo que o filme com maior espessura apresentou a formação de núcleos de crescimento mais distintos. [51].

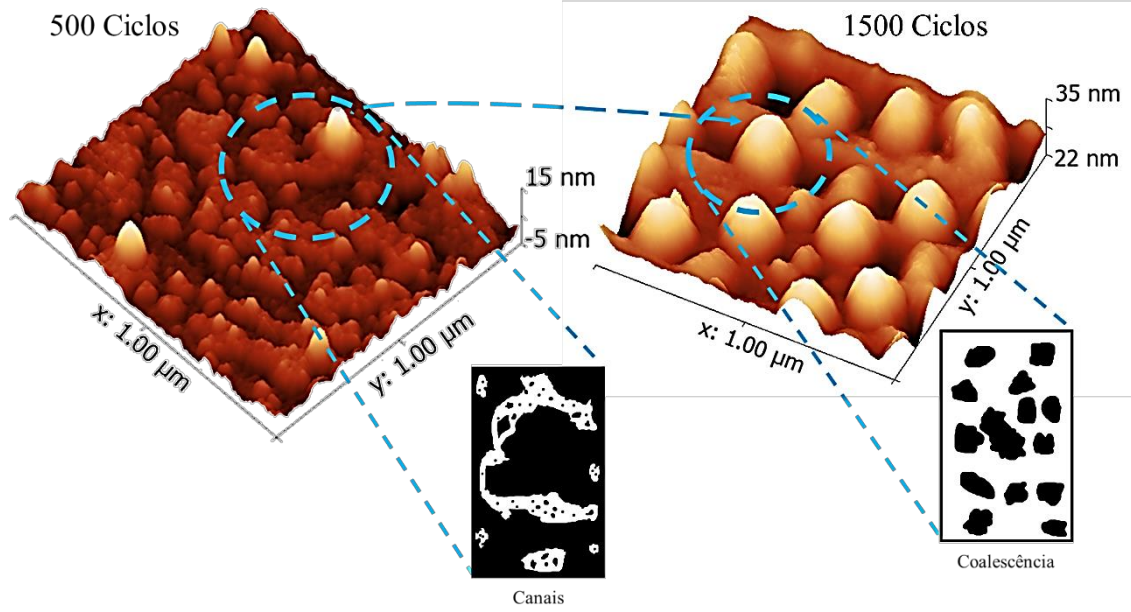
Figura 31 - Análise de microscopia de força atômica do filme de  $\text{TiO}_2$  depositados sobre o alumínio com 500 e 1500 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 32 apresenta a mesma imagem de AFM só que na escala de  $1\mu\text{m}^2$  e com maior ampliação, demonstrando a formação do filme sobre a superfície da amostra, onde é possível verificar a formação de canais e que com o aumento dos ciclos houve um preenchimento mais regular de crescimento do filme, formando uma coalescência dos núcleos de crescimento, é possível verificar também uma similaridade com a estrutura encontrada por Wilson, Simion, *et al*, em 2018, onde o filme com maior espessura também possui um preenchimento mais regularizado [51].

Figura 32 - Análise de microscopia de força atômica do filme de TiO<sub>2</sub> de 500 e 1500 ciclos.



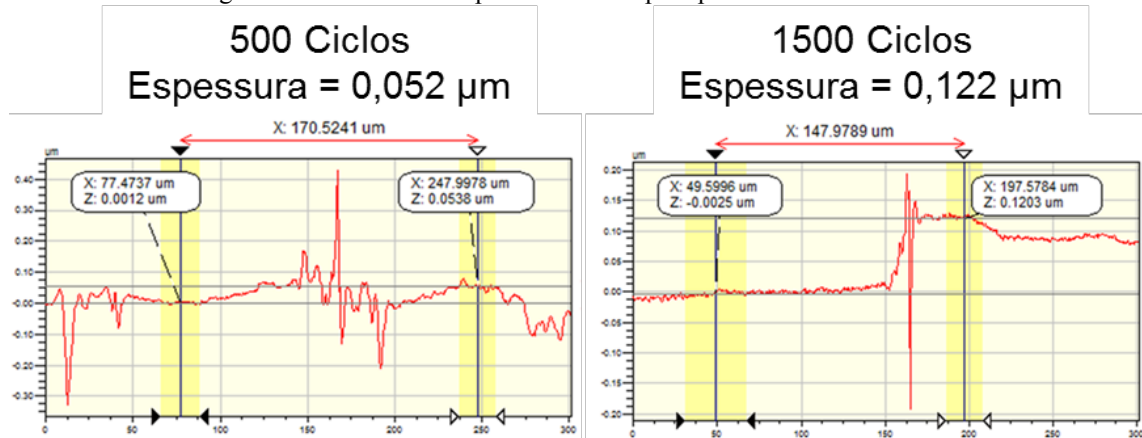
Fonte: O autor

### 5.3 Avaliação da espessura dos filmes

A Figura 31 mostra dois gráficos contendo os resultados obtidos pela perfilometria sobre o degrau entre o filme e o substrato para os filmes de  $\text{TiO}_2$ , produzidos com 500 e 1500 ciclos, possibilitando a verificação da espessura do filme.

Como pode ser observado na Figura 33, a amostra com 500 ciclos apresentou um filme com espessura de  $0,052 \mu\text{m}$  e a amostra de 1500 ciclos um filme de  $0,122 \mu\text{m}$  de espessura. Wilson et al [51] apresentou a espessura de filmes com uniformidade similar aos obtidos.

Figura 33 - Medidas de espessura obtidas pelo perfilômetro de contato.



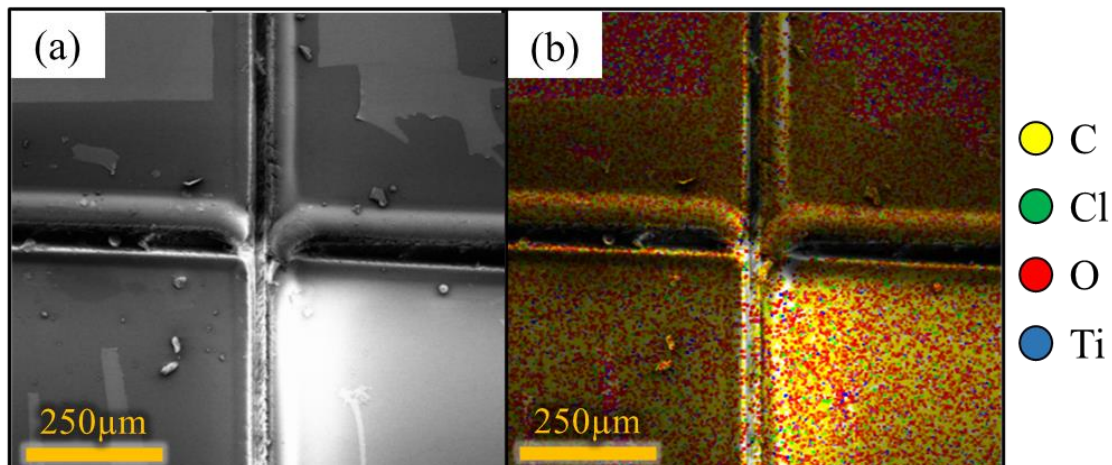
Fonte: O autor

## 5.4 Avaliação da aderência dos filmes

### 5.4.1 Teste de fita

Em seguida é apresentado o resultado do teste de fita realizado com a amostra de PVC com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado à  $100^\circ\text{C}$  com 1500 ciclos. Devido à dificuldade visual em verificar a remoção do filme foi utilizado o MEV-FEG para auxiliar nesta verificação, apresentado na Figura 34, em (a) onde é possível verificar regiões mais escuras indicando a remoção de filme, também realizou-se um mapa de EDS, em (b) nota-se a presença do  $\text{TiO}_2$  em toda a extensão da amostra, no entanto, com diferenças de densidade, indicando que as regiões mais claras da imagem de MEV-FEG representam regiões com maior concentração do filme de  $\text{TiO}_2$  enquanto nos locais mais escuros indicam regiões menos concentradas do filme. Indicando assim que após o teste de fita o filme permaneceu aderido na amostra e apenas as camadas mais externas de algumas regiões foram retiradas.

Figura 34 - Imagem do teste de fita realizado sobre amostra de PVC, em (a) MEV-FEG e em (b) mapa de EDS.

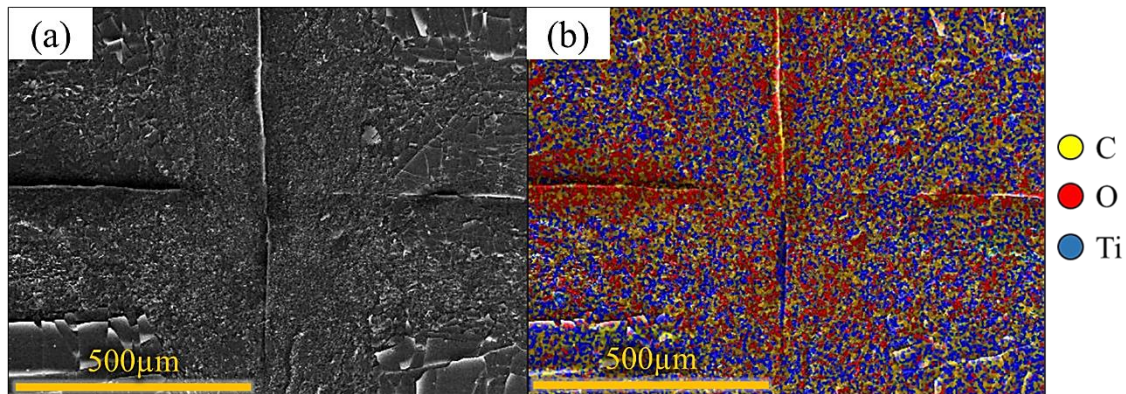


Fonte: O autor

Na Figura 35 é apresentado o resultado do teste de fita realizado na amostra de PU com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado à  $100^\circ\text{C}$  com 1500 ciclos. Com a dificuldade visual em verificar a remoção do filme foi utilizado o MEV. Em (a) é possível verificar os locais de cortes e trincas formadas e com o mapa de EDS. Em (b) pode ser observado que apenas

próximo as regiões do corte houve a diminuição da concentração de titânio, indicando assim que o filme permaneceu bem aderido a amostra sendo apenas removido algumas partes trincadas pelos cortes.

Figura 35 - Imagem do teste de fita realizado sobre amostra de PU, em (a) fotomicrografia de MEV e em (b) mapa de EDS.

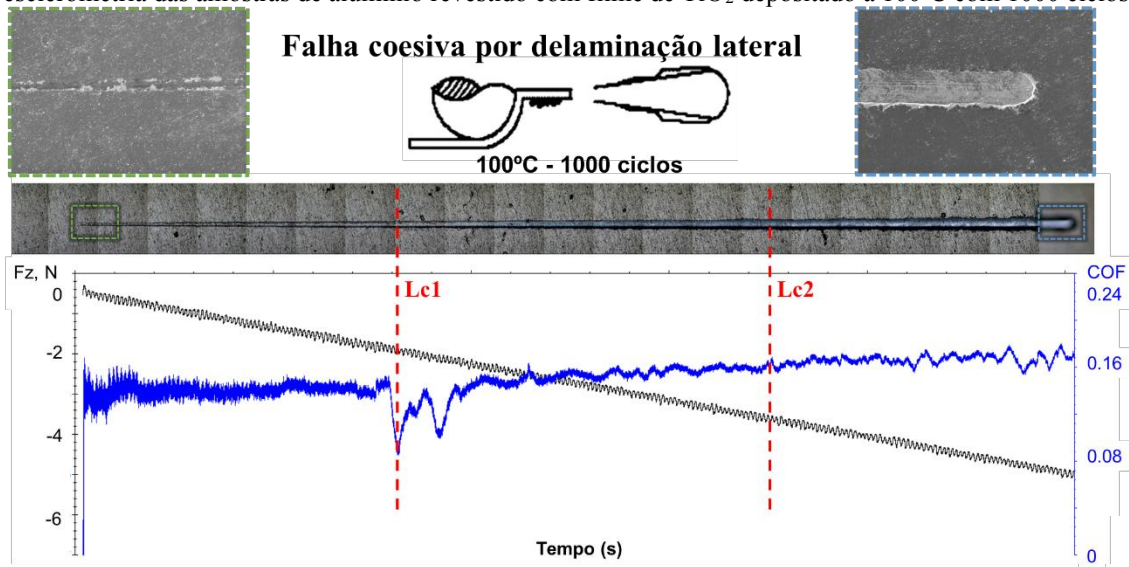


Fonte: O autor

#### 5.4.2 Esclerometria

A Figura 36 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por delaminação lateral no filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $100^\circ\text{C}$  com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de  $\text{TiO}_2$  em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou e terminou com valores próximos de 0,16 indicando um efeito lubrificante durante todo o processo.

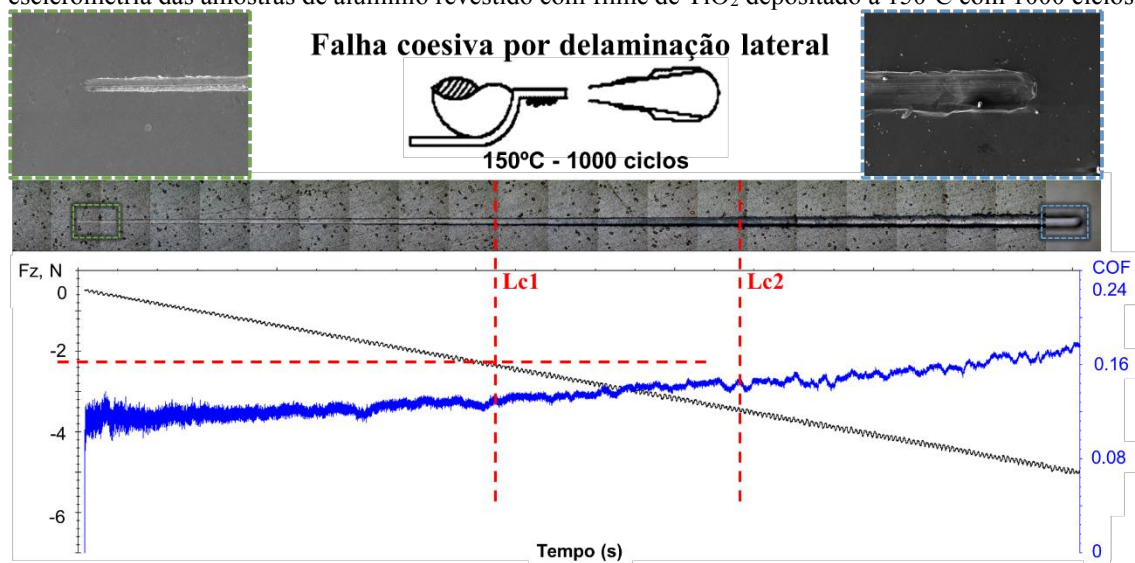
Figura 36 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 100°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 37 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por delaminação lateral no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 150°C com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,10 e terminou com valor próximo de 0,18, indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de TiO<sub>2</sub> via magnetron sputtered.

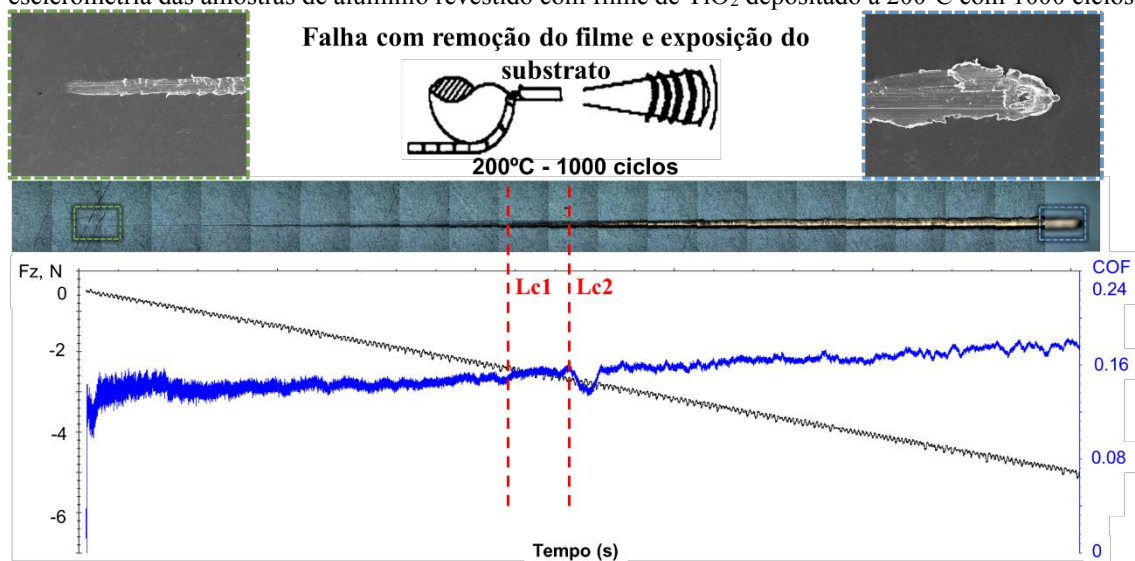
Figura 37 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 150°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 38 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha com exposição do substrato e remoção do filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 200°C com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,12 e terminou com valor próximo de 0,18 indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de TiO<sub>2</sub> via magnetron sputtered.

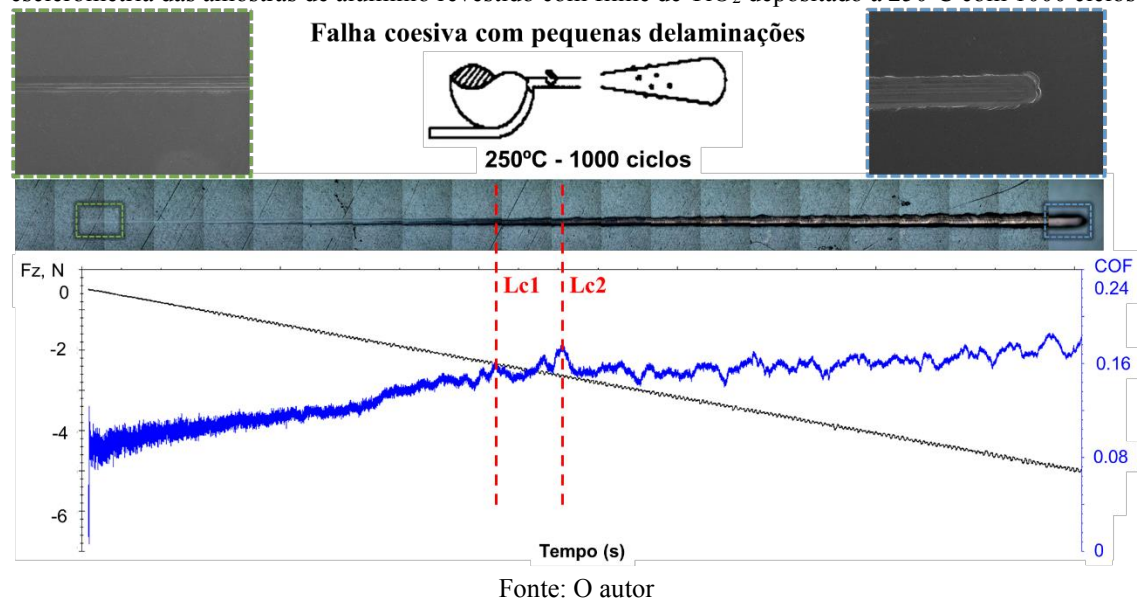
Figura 38 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 200°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 39 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha obtida no processo de esclerometria. Observa-se que a trilha não apresentou uma falha no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 250°C com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,08 e terminou com valor próximo de 0,18 indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de TiO<sub>2</sub> via magnetron sputtered.

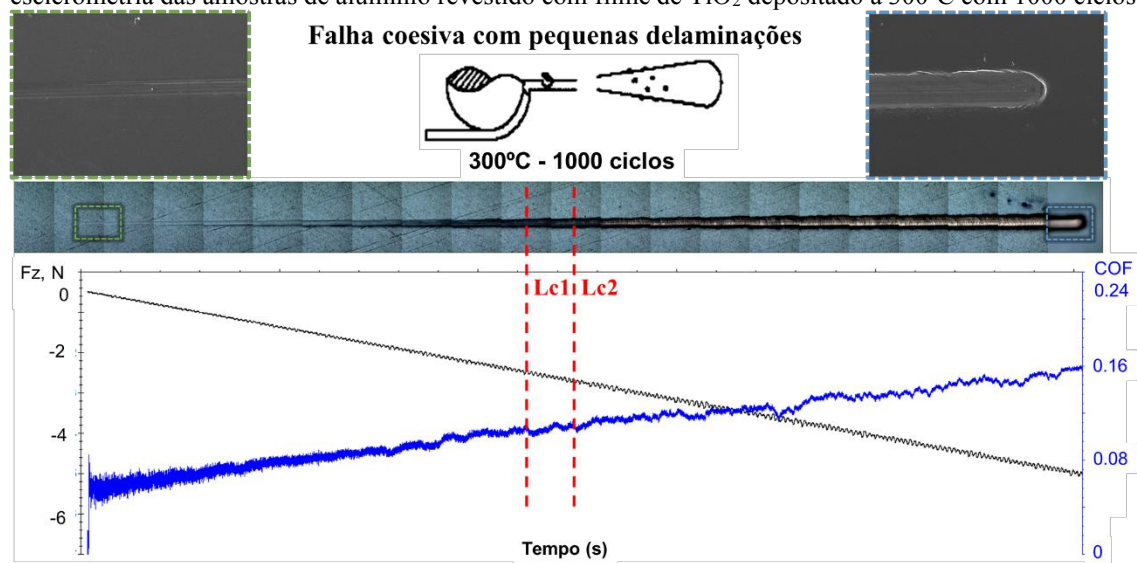
Figura 39 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $250^\circ\text{C}$  com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 40 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha obtida no processo de esclerometria. Observa-se que a trilha não apresentou uma falha no filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $300^\circ\text{C}$  com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de  $\text{TiO}_2$  em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,06 e terminou com valor próximo de 0,16 indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de  $\text{TiO}_2$  via magnetron sputtered.

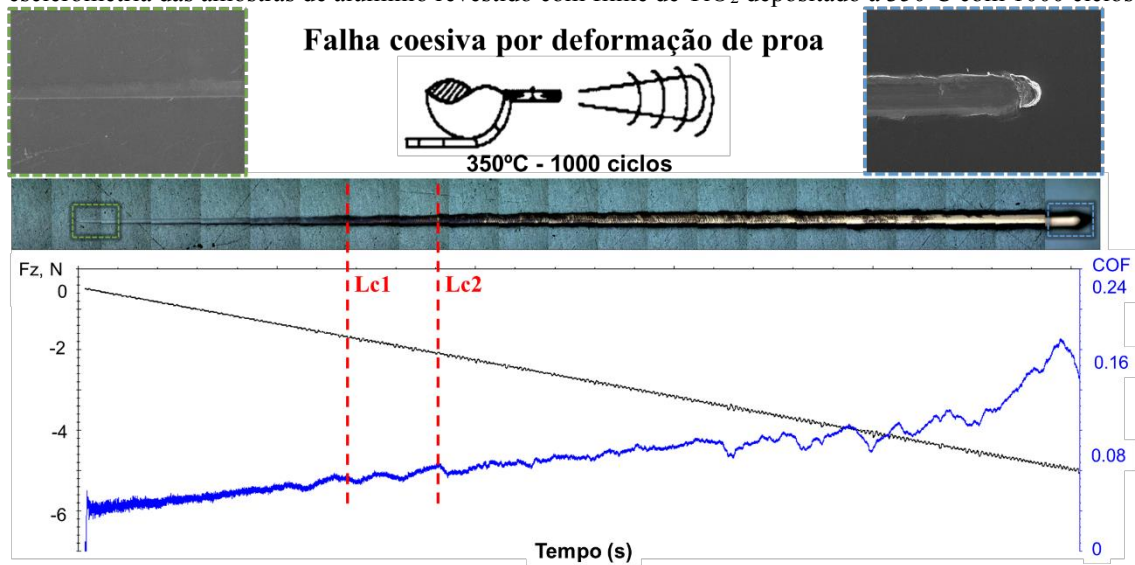
Figura 40 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 41 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 350°C com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,06 e terminou com valor próximo de 0,16 indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de TiO<sub>2</sub> via magnetron sputtered.

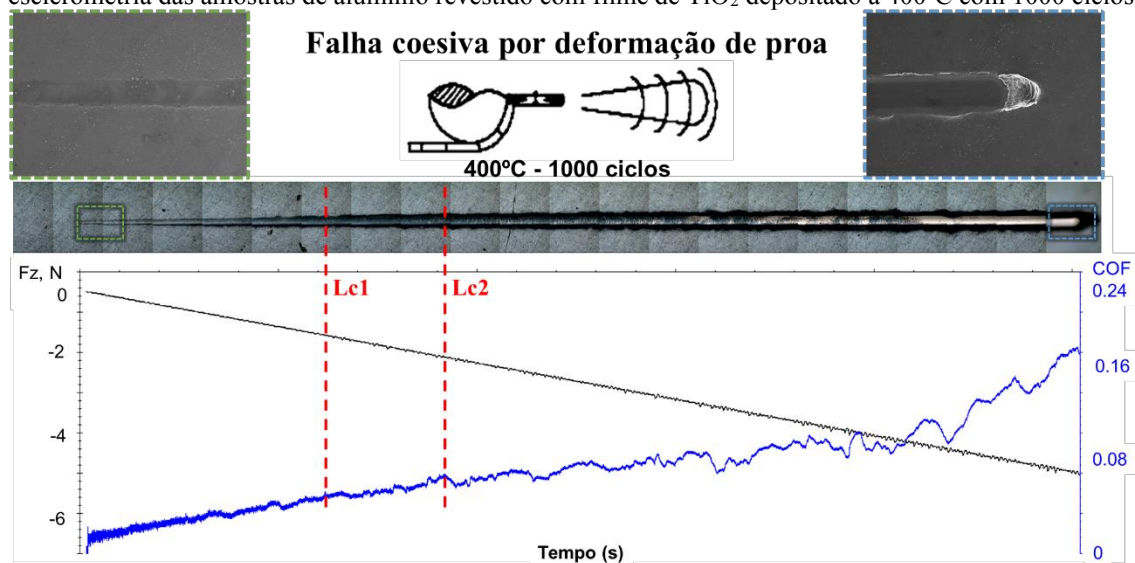
Figura 41 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 350°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 42 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 400°C com 1000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,04 e terminou com valor próximo de 0,18 indicando valores de coeficiente de atrito próximos ao encontrado por Aperador et al [69] que depositou o filme de TiO<sub>2</sub> via magnetron sputtered.

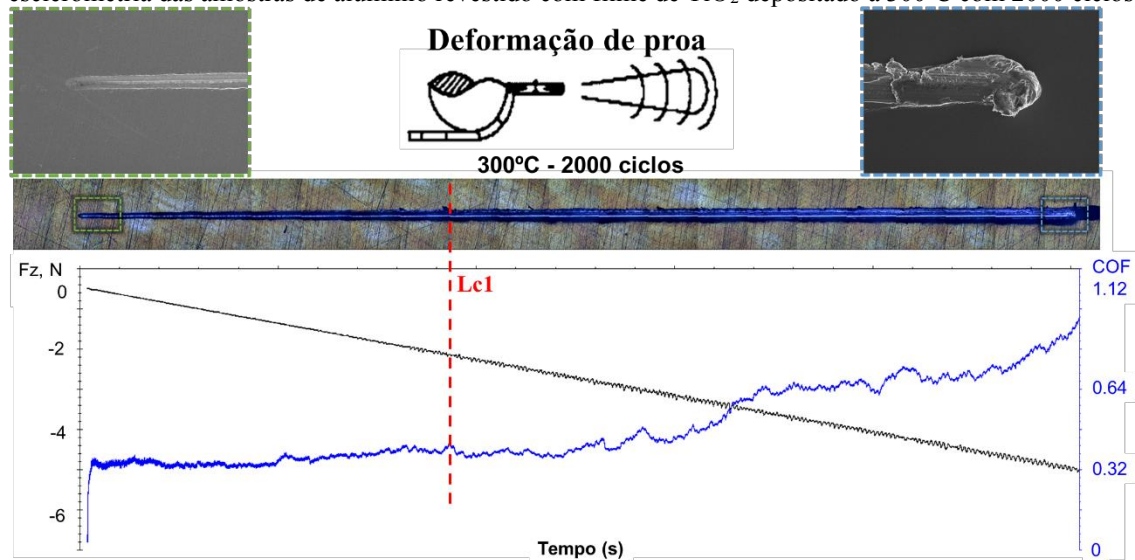
Figura 42 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 400°C com 1000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 43 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C com 2000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,30 e terminou com valor próximo de 0,90 indicando valores de coeficiente de atrito superior em relação aos filmes com menor número de ciclos.

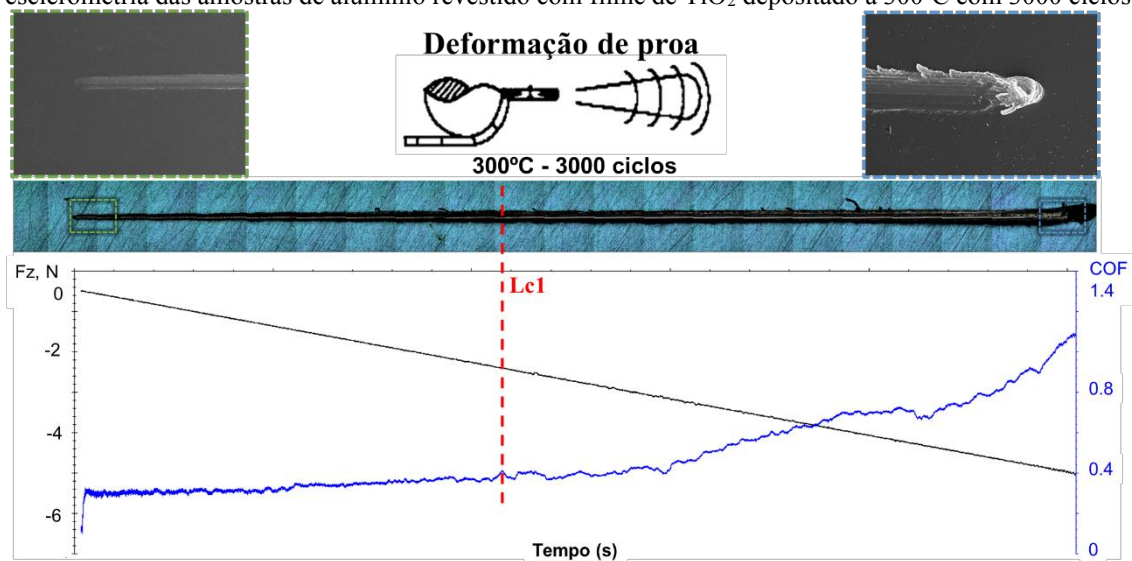
Figura 43 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C com 2000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 44 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C com 3000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de TiO<sub>2</sub> em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,30 e terminou com valor próximo de 0,90 indicando valores de coeficiente de atrito superior em relação aos filmes com menor número de ciclos.

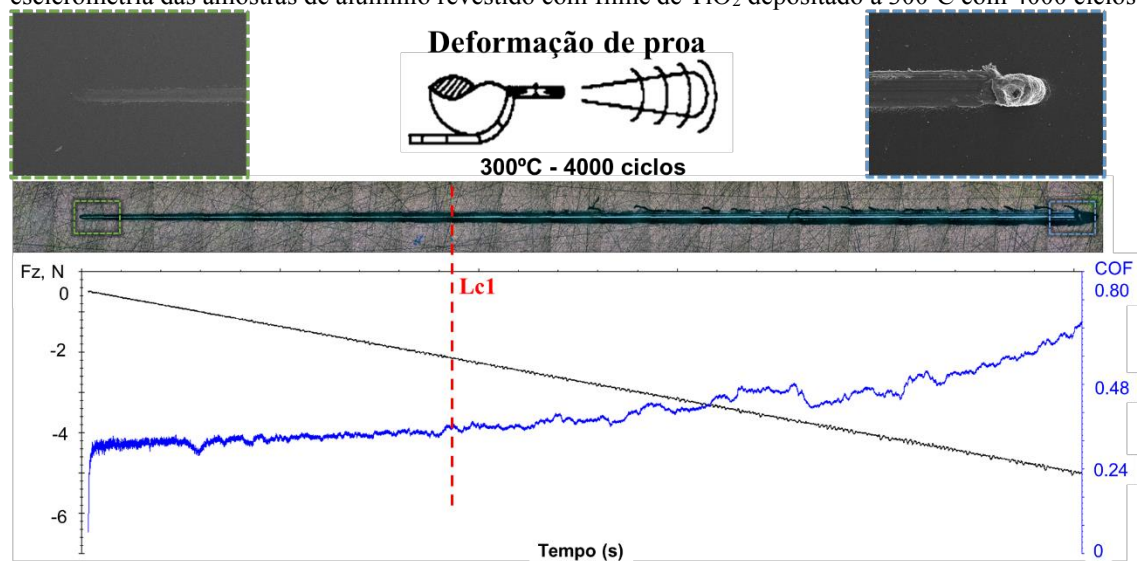
Figura 44 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $300^\circ\text{C}$  com 3000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 45 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $300^\circ\text{C}$  com 4000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de  $\text{TiO}_2$  em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,30 e terminou com valor próximo de 0,70 indicando valores de coeficiente de atrito superior em relação aos filmes com menor número de ciclos.

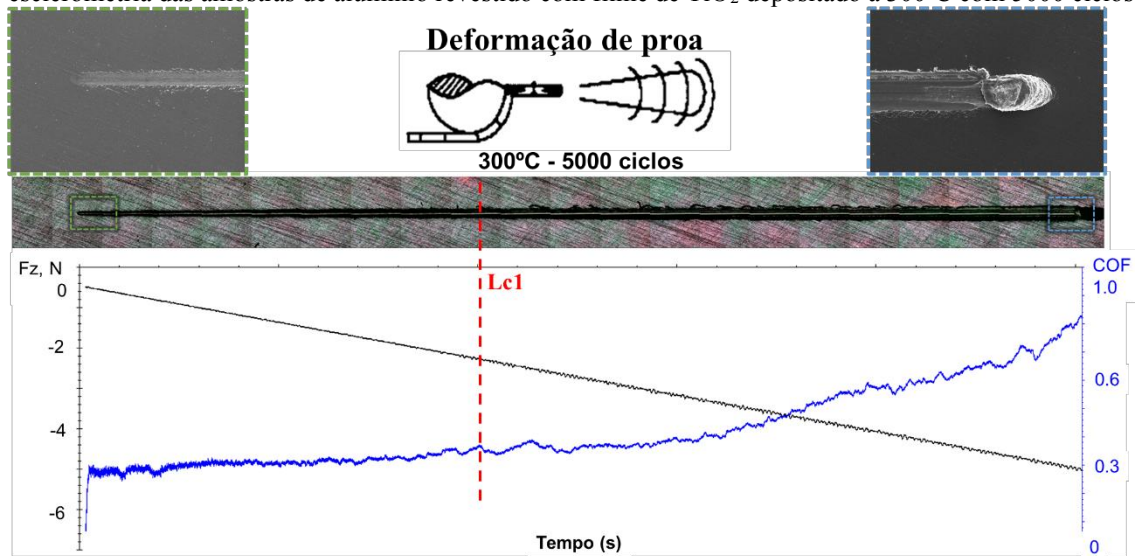
Figura 45 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $300^\circ\text{C}$  com 4000 ciclos.



Fonte: O autor

A Figura 46 contém duas fotomicrografias obtidas via MEV, do início e final da trilha, o centro da figura contém uma representação esquemática do tipo de falha ocorrido na trilha, obtida no processo de esclerometria. Observa-se que o final da trilha apresentou uma falha coesiva por deformação de proa no filme de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $300^\circ\text{C}$  com 5000 ciclos. O gráfico do coeficiente de atrito e força normal em função do tempo foi obtido da interação da ponta de diamante com o filme de  $\text{TiO}_2$  em substrato de alumínio no processo de esclerometria. Pode ser visto que o coeficiente de atrito iniciou com valor próximo de 0,30 e terminou com valor próximo de 0,80 indicando valores de coeficiente de atrito superior em relação aos filmes com menor número de ciclos.

Figura 46 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria das amostras de alumínio revestido com filme de TiO<sub>2</sub> depositado a 300°C com 5000 ciclos.



Fonte: O autor

Em seguida é apresentado na Tabela 11 uma comparação dos valores de carga crítica identificados nas amostras com diferentes parâmetros de deposição do revestimento de TiO<sub>2</sub>, onde pode ser observado que dentre as amostras com 1000 ciclos de deposição todas tiveram a remoção do filme, mas que a deposição com 300°C necessitou de uma força maior para a ocorrência da primeira carga crítica, indicando o melhor parâmetro de temperatura dentre as analisadas para adquirir a característica de resistência do filme. Na Tabela 11 também é apresentado o resultado de esclerometria das amostras com deposição do revestimento de TiO<sub>2</sub> com 300°C e variação de ciclos, sendo possível identificar que a deposição com 3000 ciclos necessitou de uma força maior para ocorrência da primeira carga crítica.

Tabela 11 – Compilação dos resultados de esclerometria com os valores de carga crítica obtidos com variados parâmetros de deposição do filme de TiO<sub>2</sub>.

Temperatura (°C)	Número de ciclos	Lc1 (N)	Lc2 (N)
100	1000	1,8	3,5
150	1000	2,2	3,2
200	1000	2,3	2,6
250	1000	2,3	2,6
300	1000	2,4	2,7
350	1000	1,7	2,1
400	1000	1,8	2,2
300	2000	2,1	-
300	3000	2,4	-
300	4000	2,2	-
300	5000	2,3	-

Fonte: O autor

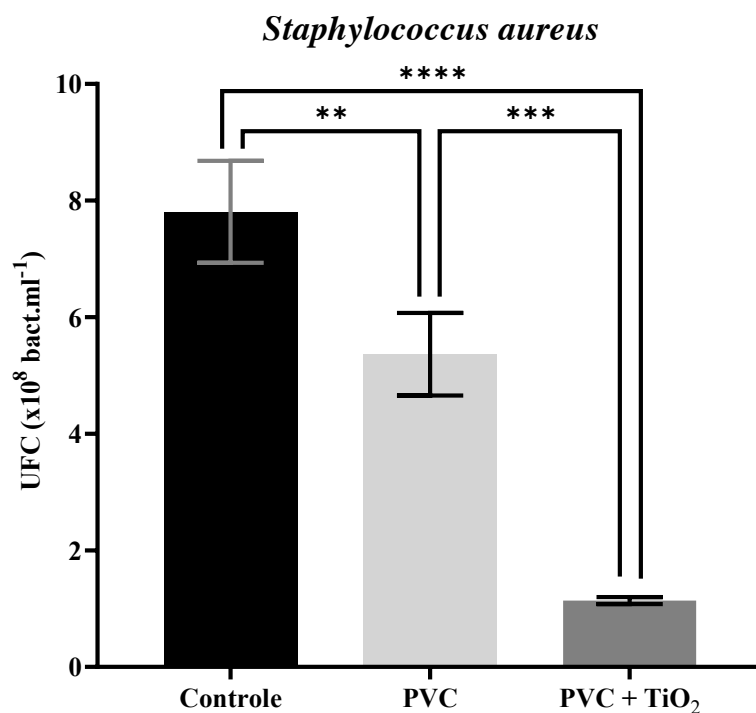
## 5.5 Avaliação biológica

### 5.5.1 Viabilidade bacteriana

A seguir são apresentadas as análises estatísticas com valores médios e desvios-padrão dos testes de viabilidade bacteriana realizada com *Staphylococcus aureus*, em triplicata. A marcação “\*\*\*\*\*” indica uma diferença significativa ( $p < 0,0001$ ) entre os grupos analisados, do mesmo modo a marcação “\*\*\*\*” indica uma diferença significativa ( $p < 0,001$ ), “\*\*\*” indica uma diferença significativa ( $p < 0,01$ ) e “\*\*” indica uma diferença significativa ( $p < 0,1$ ).

Na Figura 47 é apresentado a análise estatística da viabilidade bacteriana realizada nas amostras de PVC e de PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, em que o grupo PVC apresentou redução de 31,30% em relação ao grupo controle e o grupo PVC + TiO<sub>2</sub> apresentou redução de 85,40% em relação ao grupo controle e redução de 78,74% em relação ao grupo PVC.

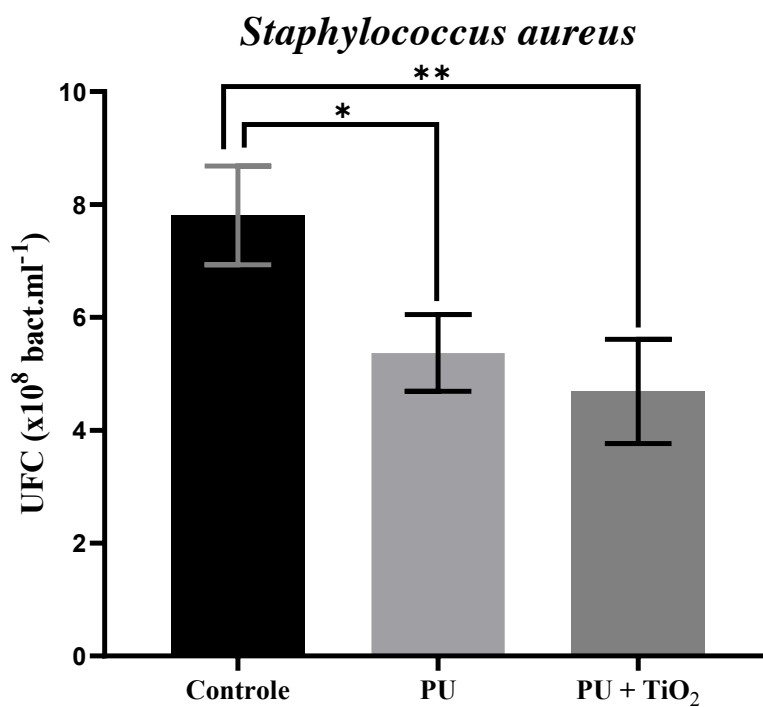
Figura 47 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com *Staphylococcus aureus* com o PVC e o PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

Na Figura 48 é apresentada a análise estatística da viabilidade bacteriana realizada nas amostras de PU e de PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, em que o grupo PU apresentou redução de 31,21% em relação ao grupo controle e o grupo PU + TiO<sub>2</sub> apresentou redução de 39,97% em relação ao grupo controle e redução de 12,73% em relação ao grupo PU.

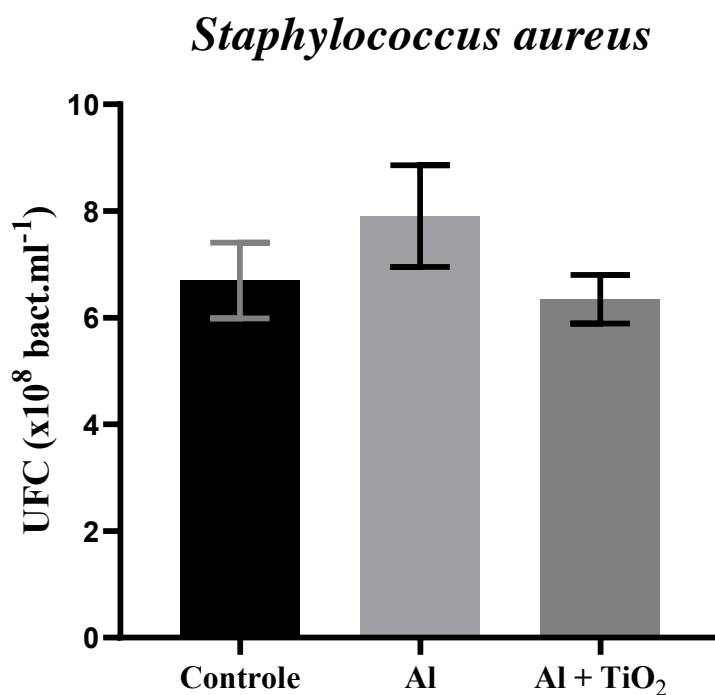
Figura 48 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com *Staphylococcus aureus* com o PU e o PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

Na Figura 49 é apresentada a análise estatística da viabilidade bacteriana realizada nas amostras de alumínio e de alumínio revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, em que o grupo Al apresentou elevação de 18,03% em relação ao grupo controle e o grupo Al + TiO<sub>2</sub> apresentou redução de 5,27% em relação ao grupo controle e redução de 19,74% em relação ao grupo Al.

Figura 49 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com *Staphylococcus aureus* com o alumínio e o alumínio revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



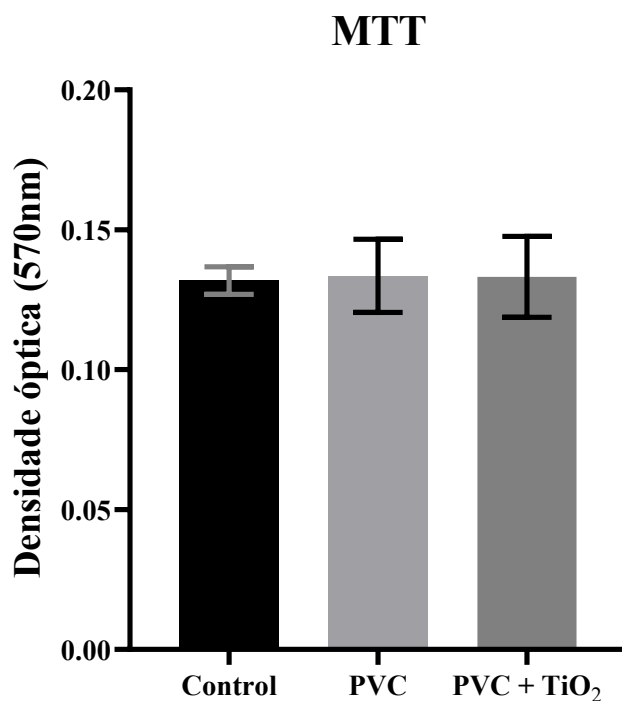
Fonte: O autor

### 5.5.2 Viabilidade celular

A seguir são apresentadas as análises estatísticas com valores médios e desvios-padrão dos testes de viabilidade celular realizada com fibroblastos de camundongos, em triplicata. A marcação “\*\*\*” indica uma diferença significativa ( $p < 0,01$ ) entre os grupos analisados.

Na Figura 50 é apresentado a análise estatística da viabilidade celular realizada nas amostras de PVC e de PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, em que o grupo PVC e o grupo PVC + TiO<sub>2</sub> não apresentaram variação significativa, indicando a ausência de toxicidade tanto do PVC quanto do revestimento de TiO<sub>2</sub>.

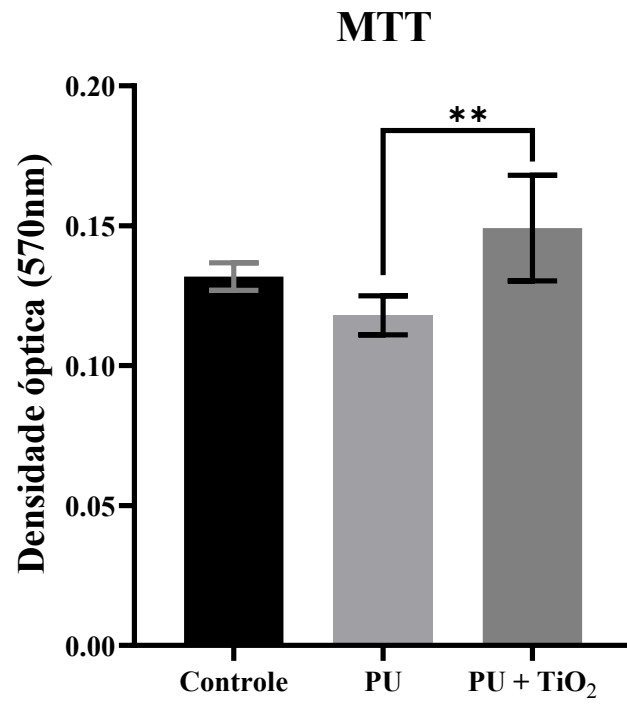
Figura 50 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade celular com fibroblastos de camundongos com o PVC e o PVC revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

Na Figura 51 é apresentada a análise estatística da viabilidade celular realizada nas amostras de PU e de PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, em que o grupo PU apresentou redução de 10,49% em relação ao grupo controle e o grupo PU + TiO<sub>2</sub> apresentou elevação de 13,15% em relação ao grupo controle e elevação de 26,41% em relação ao grupo PU, indicando que o PU apresenta uma leve toxicidade, mas que quando revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>, apresenta uma melhor biocompatibilidade.

Figura 51 - Gráfico da análise estatística do teste de viabilidade celular com fibroblastos de camundongos com o PU e o PU revestido com o filme de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor

## 6 Conclusão

Com base no resultados obtidos por espectroscopia FTIR e Raman foi possível confirmar a presença do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase e de espécies reativas geradas por ele, em todas as amostras.

Com os mapas de EDS e as fotomicrografias de MEV foi possível identificar a distribuição uniforme do filme sobre a superfície das amostras, com a morfologia granular sobre as amostras de PVC e alumínio e morfologia de placas sobre as amostras de PU.

Os testes de fita indicaram uma boa aderência dos filmes aos substratos de PVC e PU, as análises de esclerometria indicaram os melhores parâmetros de deposição do filme para as amostras de alumínio, que foram utilizados para a deposição das amostras dos testes da avaliação biológica.

As análises de viabilidade bacteriana demonstraram a eficiência dos filmes de  $\text{TiO}_2$  como bactericida em todas as amostras, mas o filme que demonstrou maior eficácia foi o filme depositado sobre as amostras de PVC e uma eficácia moderada sobre as amostras de PU e alumínio.

As análises de viabilidade celular não indicaram toxicidade às células com as amostras de PVC sem o revestimento e com o filme  $\text{TiO}_2$  a ausência de toxicidade foi mantida. Com as amostras de PU sem revestimento o teste indicou uma baixa toxicidade mas que com revestimento de  $\text{TiO}_2$  a baixa toxicidade foi revertida em biocompatibilidade.

Baseado em todos os resultados obtidos nesse estudo, a utilização do revestimento de  $\text{TiO}_2$  como método para auxiliar a desinfecção de superfícies e evitar a infecção em dispositivos médicos demonstrou ser muito benéfico e eficiente sua utilização.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. H. O. WHO, “Health care without avoidable infections. The critical role of infection prevention and control,” 2016. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/246235/WHO-HIS-SDS-2016.10-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 26 de janeiro de 2021.
- [2] M. C. Padoveze e C. M. C. B. Fortaleza, “Healthcare-associated infections: challenges to public health in Brazil,” *Revista de Saúde Pública*, vol. 48, nº 6, pp. 995-1001, 2014.
- [3] U. Kayabas, M. Bayraktar, B. Otlu, M. Ugras, Y. Ersoy, Y. Bayindir e R. Durmaz, “An outbreak of *Pseudomonas aeruginosa* because of inadequate disinfection procedures in a urology unit: a pulsed-field gel electrophoresis-based epidemiologic study,” *American Journal of Infection Control*, pp. 33-38, 2008.
- [4] I. S. M. Pereira e L. X. Schuh, “Adoção de isolamento preventivo como precaução à contaminação cruzada: relato de experiência,” em *6º Congresso Internacional em Saúde*, 2019.
- [5] M. K. Hayden, M. J. M. Bonten, D. W. Blom, E. A. Lyle, D. A. M. C. v. d. Vijver e R. A. Weinstein, “Reduction in acquisition of vancomycin-resistant enterococcus after enforcement of routine environmental cleaning measures,” *Clinical Infectious Diseases*, pp. 1552-1560, 2006.
- [6] M. K. Hayden, D. W. Blom, E. A. Lyle, C. G. Moore e R. A. Weinstein, “Risk of hand or glove contamination after contact with patients colonized with vancomycin-resistant enterococcus or the colonized patients' environment,” *Infection Control & Hospital Epidemiology*, pp. 149-154, 2008.
- [7] A. Rodolfo Jr. e L. H. I. Mei, “Mechanisms of PVC thermal degradation and stabilization: a review,” *Polímeros*, vol. 17, pp. 263-275, 2007.
- [8] A. Rodolfo Jr., L. R. Nunes e W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, 2ª ed., V. Wissenbach, Ed., ProEditores Associados, 2006.
- [9] X. Zhao, J. Courtney e S. R. Update, “Update on Medical Plasticised PVC,” *Smithers Rapra Update*, 2021.
- [10] T. B. Santos, “Modificação de superfícies via tecnologia de plasma visando prevenção da formação de biofilme de leveduras do gênero *Candida*,” Dissertação de mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba., 2015.

- [11] N. V. Gama, A. Ferreira e A. Barros-Timmons, “Polyurethane Foams: Past, Present, and Future,” *Materials*, vol. 11, nº 10, p. 1841, 2018.
- [12] S. Heilman, “Efeito da radiação ionizante nos revestimentos de cateteres de poliuretano com nanopartículas de prata,” Tese de doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [13] “Aluminum Extrusions in Healthcare Applications,” [Online]. Available: <https://www.aec.org/page/extrusion-applications-healthcare>. [Acesso em 13 Fevereiro 2021].
- [14] H. Yun, B. Park, Y. C. Choi, J. Im, T. J. Shin e S. I. Seok, “Efficient Nanostructured TiO<sub>2</sub>/SnS Heterojunction Solar Cells,” *Advanced Energy*, vol. 9, nº 35, p. 1901343, Agosto 2019.
- [15] A. Kertmen, E. Barbé, M. Szkoda, K. Siuzdak, V. Babačić, P. Torruella, I. Iatsunskyi, M. Kotkowiak, K. Rytel, S. Estradé, F. Peiró, S. Jurga, Y. Li e E. Coy, “Photoelectrochemically Active N-Adsorbing Ultrathin TiO<sub>2</sub> Layers for Water-Splitting Applications Prepared by Pyrolysis of Oleic Acid on Iron Oxide Nanoparticle Surfaces under Nitrogen Environment,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, nº 3, p. 1801286, Fevereiro 2019.
- [16] H. Wadullah, S. Ajeel e M. Abbass, “ynthesis and Characterization of Nanocoatings Thin films by Atomic Layer Deposition for Medical Applications,” em *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019.
- [17] H. Ali-Löyty, M. Hannula, J. Saari, L. Palmolahti, B. Bhuskute, R. Ulkuniemi, T. Nyssönen, K. Lahtonen e M. Valden, “Diversity of TiO<sub>2</sub>: Controlling the Molecular and Electronic Structure of Atomic-Layer-Deposited Black TiO<sub>2</sub>,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, nº 3, pp. 2758-2762, Janeiro 2019.
- [18] D. Rafieian, W. Ogieglo, T. Savenije e R. G. H. and Lammertink, “Controlled formation of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by reactive magnetron sputtering,” *AIP Advances*, vol. 5, nº 9, p. 097168, Setembro 2015.
- [19] A. Head, N. Johansson, Y. Niu, O. Snezhkova, S. Chaudhary, J. Schnadt, H. Bluhm, C. Chen, J. Avila e M. and Asensio, “In situ characterization of the deposition of anatase TiO<sub>2</sub> on rutile TiO<sub>2</sub> (110),” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 36, nº 2, p. 02D405, Fevereiro 2018.
- [20] M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan e M. Z. A. Yahya, “Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO<sub>2</sub>,” *Results in Physics*, nº 6, pp. 891-896, 2016.

- [21] D. Hanaor e C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *Journal of Materials Science*, vol. 46, n° 4, pp. 855-874, 2011.
- [22] D. Hanaor, M. Michelazzi, P. Veronesi, C. Leonelli, M. Romagnoli e C. Sorrell, “Anodic Aqueous Electrophoretic Deposition of TitaniumDioxide Using Carboxylic Acids as Dispersing Agents,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 6, pp. 1041-1047, 2011.
- [23] S. B. A. A. K. S. P. H. S. L. Robert J. Miller, “TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton,” *PloS one*, vol. 7, n° 1, pp. e30321 1-7, Janeiro 2012.
- [24] P. Mlcochova, A. Chadha, T. Hesselhoj, F. Fraternali, J. Ramsden e R. Gupta, “Extended in vitro inactivation of SARS-CoV-2 by titanium dioxide surface coating,” *bioRxiv*, p. 415018, 2020.
- [25] R. Nakano, H. Ishiguro, Y. Yao, J. Kajioka, A. Fujishima, K. Sunada, M. Minoshima, K. Hashimoto e Y. Kubota, “Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film,” *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, pp. 1293-8, 2012.
- [26] X. Sang, T. G. Phan, S. Sugihara, F. Yagy, S. Okitsu, N. Maneekarn, W. E. G. Müller e H. Ushijima, “Photocatalytic inactivation of diarrheal viruses by visible-light-catalytic titanium dioxide,” *Clinical laboratory*, pp. 413-21, 2007.
- [27] S. Khaiboullina, T. Uppal, N. Dhabarde, V. R. Subramanian e S. C. Verma, “Inactivation of Human Coronavirus by Titania Nanoparticle Coatings and UVC Radiation: Throwing Light on SARS-CoV-2,” *Viruses*, p. 19, 2021.
- [28] M. Reid, V. Whatley, E. Spooner, A. M. Nevill, M. Cooper, J. J. Ramsden e S. J. Dancer, “How Does a Photocatalytic Antimicrobial Coating Affect Environmental Bioburden in Hospitals?,” *Infection control and hospital epidemiology*, pp. 398-404, 2018.
- [29] J. J. Ramsden, “Can bacteria develop resistance to photocatalytically generated reactive oxygen species?,” *The Journal of Biological Physics and Chemistry*, pp. 43-46, 2017.
- [30] J. Ramsden, *Biomedical Surfaces*, Artech House Publishers, 2008, pp. 12-5.
- [31] Nasikhudin, M. Diantoro, A. Kusumaatmaja e K. Triyana, “Study on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle in various pH condition,” *Journal of Physics: Conference Series*, p. 012069, 2018.
- [32] N. Liu, J. Ming, A. Sharma, X. Sun, N. Kawazoe, G. Chen e Y. Yang, “Sustainable photocatalytic disinfection of four representative pathogenic bacteria isolated from real

- water environment by immobilized TiO<sub>2</sub>-based composite and its mechanism,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, p. 131217, 2021.
- [33] A. C. d. O. F. C. d. O. Paulo Ricardo de Oliveira, “A radiação ultravioleta e as lentes fotocromicas,” *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, vol. 64, nº 2, pp. 163-165, Março/Abril 2001.
- [34] H. D. Young e R. A. Freedman, *Física III: Eletromagnetismo*, São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2009.
- [35] T. Narimatsu, Y. Ozawa, S. Miyake, S. Kubota, K. Yuki, N. Nagai e K. Tsubota, “Biological effects of blocking blue and other visible light on the mouse retina,” *Clinical and Experimental Ophthalmology*, vol. 42, nº 6, pp. 555-563, Agosto 2014.
- [36] J. Provis, “The paradoxical effects of light on photoreceptors.,” *Clinical and Experimental Ophthalmology*, vol. 42, nº 6, pp. 513-514, Agosto 2014.
- [37] J. E. Greene, “Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD,” *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 041302, 2014.
- [38] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman e J. E. Greene, “Microstructural evolution during film growth,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, p. S117, 2003.
- [39] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab e A. H. Hammad, “Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating,” em *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, N. N. Nikitenkov, Ed., IntechOpen, 2017, pp. 137-149.
- [40] P. J. Tatsch, “Deposição de Filmes Finos,” *V Oficina de Microeletronica*, p. 22, 2000.
- [41] J. A. Venables, “Nucleation and growth processes in thin film formation,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, pp. 870-873, 1986.
- [42] K. H. Behrndt, “Symposium: Nucleation, Growth, and Structure of Thin Films,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, pp. 18-19, 1965.
- [43] Beneq, “Atomic Layer Deposition,” Beneq Group, c2019. [Online]. Available: <https://beneq.com/en/thin-films/technology/atomic-layer-deposition>. [Acesso em 23 Novembro 2019].
- [44] J. Aarik, A. Aidla, H. MaÈendar e U. T., “Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O: investigation of growth mechanism,” *Applied Surface Science*, vol. 172, nº 1-2, pp. 148-158, Março 2001.
- [45] L. Z. Lobo, J. S. Zuza, S. C. Marchi, L. A. Manfroí, A. A. Vieira, M. G. P. Silva e L. Vieira, “Estudo preliminar dos parametros de deposição de TiO<sub>2</sub> por ALD (atomic layer deposition),” *XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica*, 2019.

- [46] R. S. Pessoa, F. P. Pereira, G. E. Testoni, W. Chiappim, H. S. Maciel e L. V. Santos, "Effect of substrate type on structure of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by atomic layer deposition technique," *Journal of Integrated Circuits and Systems*, vol. 10, nº 1, pp. 38-42, 2015.
- [47] R. S. Pessoa, V. P. dos Santos, S. B. Cardoso, A. C. O. C. Doria, F. R. Figueira, B. V. M. Rodrigues, G. E. Testoni, M. A. Fraga, F. R. Marciano, A. O. Lobo e H. S. Maciel, "TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process," *Applied Surface Science*, p. 36189, 2017.
- [48] V. Dias, H. Maciel, M. Fraga, R. Pessoa e F. Marciano, "Atomic Layer Deposited TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films as Coatings for Aluminum Food Packaging Application," *Preprints*, 2019.
- [49] M. K. Abbass, S. A. Ajeel e H. M. Wadullah, "Synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> Multilayer Thin Film by Atomic Layer Deposition on different substrates," em *1st International Conference On Laser Applications And Advanced Materials ICLAAM*, Baghdad, Iraq, 2014.
- [50] D. Saha, R. Ajimsha, K. Rajiv, C. Mukherjee, M. Gupta, P. Misra e K. L.M., "Spectroscopic ellipsometry characterization of amorphous and crystalline TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition at different temperatures," *Applied Surface Science*, vol. 315, pp. 116-123, 2014.
- [51] R. L. Wilson, C. E. Simion, C. S. Blackman, C. J. Carmalt, A. Stanoiu, F. Di Maggio e J. A. Covington, "The Effect of Film Thickness on the Gas Sensing Properties of Ultra-Thin TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Atomic Layer Deposition," *Sensors*, vol. 18, nº 3, pp. 735 / 1-13, Março 2018.
- [52] O. Sala, *Fundamentos a Espectroscopia Raman e no Infravermelho - 2ª edição*, São Paulo: Editora Unesp, 2011.
- [53] L. O. Paula, A. C. Sene, L. A. Manfroi, A. A. Vieira, M. A. R. Ramos, N. K. Fukumasu, P. A. Radi e L. Vieira, "Tribo-Corrosion and Corrosion Behaviour of Titanium Alloy with and Without DLC Films Immersed in Synthetic Urine," *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 4, p. 51, Julho 2018.
- [54] A. A. d. Silva, "Efeitos topográficos em espectros RBS," São Paulo, 2006.
- [55] O. Alarcon, W. Weingaertner, H. Roman, F. Sousa, M. Pereira, A. Spiller e D. Tridapalli, "Design and development of an apparatus to measure the scratch hardness of ceramic floor tiles," em *Congresso mundial de qualidade em ceramicas de revestimento*, Caatellon, 2004.
- [56] P. A. R. Gonçalves, "Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes a base de carbono," Tese de

doutorado do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores (ETE/CMS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2012.

[57] P. A. Radi, “Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos,” Dissertação de mestrado do Programa Engenharia Aeronáutica e Mecânica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), 2008.

[58] A. C. –. 05, “Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing,” 2015.

[59] ASTM: D3359-09, “Standard test methods for measuring adhesion by tape test,” 2010.

[60] M. L. Arcos, F. Ossa e T. E. Díaz, “Criopreservación de aislados nativos de la bacteria ruminal *Fibrobacter succinogenes*,” *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, vol. 5, nº 1, pp. 60-63, 2004.

[61] C. Huang, H. Bai, Y. Huang, S. Liu, S. Yen e Y. Tseng, “Synthesis of Neutral SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film,” *International Journal of Photoenergy*, Junho 2012.

[62] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan e N. Shanmugam, “Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles – Synthesized via sol–gel route,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, nº 117, pp. 622-629, 2014.

[63] A. Balakit, A. Ahmed, G. El-Hiti, K. Smith e E. Yousif, “Synthesis of New Thiophene Derivatives and Their Use as Photostabilizers for Rigid Poly(vinyl chloride),” *International Journal of Polymer Science*, pp. 1-10, 2015.

[64] A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsad e S. Bonakdar, “Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: Physical properties and in vitro assay,” *International journal of nanomedicine*, vol. 6, pp. 2375-2384, 2011.

[65] J.-B. Chemin, S. Bulou, K. Baba, C. Fontaine, T. Sindzingre, N. D. Boscher e P. Choquet, “Transparent anti-fogging and self-cleaning TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates using atmospheric plasma,” *Scientific Reports*, vol. 8, p. 9603, 2018.

[66] F. Hardcastle, “Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts,” *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 2011.

[67] J. Xu, C. Wang, T.-E. Wang, Y. Wang, Q. Kang, Y. Liu e Y. Tian, “Mechanisms for low-temperature direct bonding of Si/Si and quartz/quartz via VUV/O<sub>3</sub> activation,” *RSC Advances*, vol. 8, pp. 11528-11535, 2018.

[68] A. C. S. Valentim, M. I. B. Tavares e E. O. Silva, "Effect of adding TiO<sub>2</sub> to ethylene vinyl acetate copolymer on the latter's thermal properties and crystallinity," *Química Nova*, vol. 37, n° 2, pp. 255-259, Abril 2014.

[69] W. Aperador, J. Bautista-Ruiz e J. Caicedo, "Sliding and Corrosion Wear of Magnetron Sputtered TiO<sub>2</sub> Films Deposited with Different Argon and Oxygen Mixtures," *tribology in industry*, vol. 43, n° 2, pp. 200-210, 2021.