

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA  
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

MICHELY GLENDA PEREIRA DA SILVA

**PRODUÇÃO DE FILMES FINOS VIA ALD, PECVD E SPUTTERING VISANDO  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

São José dos Campos, SP  
2021

MICHELY GLENDA PEREIRA DA SILVA

**PRODUÇÃO DE FILMES FINOS VIA ALD, PECVD E SPUTTERING VISANDO  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese de Doutorado apresentada a Universidade do Vale do Paraíba, como pré-requisito necessário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Biomédica.

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Vieira

São José dos Campos, SP  
2021

## TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

### Ficha catalográfica

Silva, Michely Glenda Pereira da  
Produção de filmes finos via ALD, PECVD e Sputtering visando  
aplicações biomédica / Michely Glenda Pereira da Silva;  
orientadora, Profa. Dra. Lucia Vieira. - São José dos Campos, SP,  
2021.

1 CD-ROM, 99 p.

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

Inclui referências

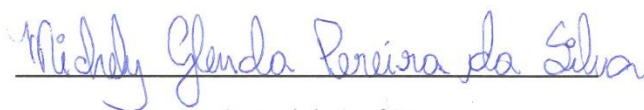
1. Engenharia Biomédica. 2. Aplicações Biomédicas. 3.  
Biomateriais. 4. Respiração Artificial. I. Vieira, Profa. Dra.  
Lucia, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. III. Título.

Eu, Michely Glenda Pereira da Silva, 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, 24 de Março de 2022.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 30 / 08 / 2021

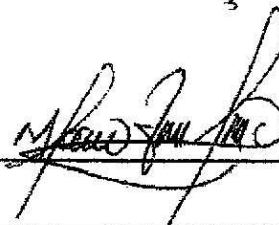
---

**MICHELY GLENDA PEREIRA DA SILVA**

**“PRODUÇÃO DE FILMES FINOS VIA ALD, PECVD E SPUTTERING 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:

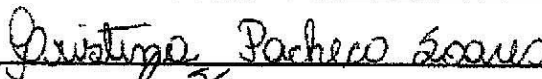
PROF. DR. MARCO ANTONIO RAMIREZ RAMOS



PROF.ª DR.ª LÚCIA VIEIRA



PROF.ª DR.ª CRISTINA PACHECO SOARES



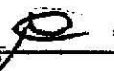
PROF. DR. JOÃO PAULO BARROS MACHADO - INPE



PROF.ª DR.ª RITA DE CÁSSIA MENDONÇA SALES CONTINI - USP



PROF. DR. NEWTON KIYOSHI FUKUMASU - USP



Prof.ª Dr.ª Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 30 de agosto 2021.

## AGRADECIMENTOS

Conquistar algo vencendo grandes obstáculos nos torna aptos para continuarmos em busca dos sonhos. Dedico esta conquista aos meus pais (**Maria do Amparo e Vicente Pereira**), meu marido (**Celio Roberto**), meus irmãos (**Maxael e Micaely**) que sempre acreditaram, estimularam e investiram de alguma forma no meu aperfeiçoamento profissional.

Agradeço a **DEUS**, pelo dom da vida, pela sua presença constante em meu caminho; aos meus pais, pela educação e formação de caráter, ao meu filho Benjamim, pelas minhas ausências, ao meu esposo pela oportunidade, apoio e confiança.

A minha orientadora **Dra. Lucia Vieira** que provocou em mim a curiosidade de buscar novos conhecimentos, não me dando as respostas e sim derramando suas ideias e pistas de como ordená-las.

Aos meus amigos de Laboratório NanoTecPlasma e de curso pós graduação em Engenharia Biomédica, em especial a amiga Ângela Vieira, Larissa Lobo, Lucas Manfroi e Paulo Macário, por estar junto comigo desde o início, superando todos os desafios e compartilhando sempre seus conhecimentos.

À Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE) e a Escola politécnica da Universidade de São Paulo (Poli USP), por disponibilizar recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

À “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES”, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas, não mencionadas, porém não esquecidas, que, de alguma maneira, contribuíram para que eu pudesse concluir meu doutorado, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

À medida que a Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19) se dissemina pelos pulmões, os pacientes evoluem para uma síndrome respiratória aguda grave (SRAG), com isso tornando se imprescindível a realização de uma intubação orotraqueal (IOT) associada a Ventilação Mecânica (VM). Para a utilização da VM é necessário um dispositivo introduzido no paciente para acoplar ao ventilador, podendo ser um tubo endotraqueal (artefatos de poli cloreto de vinila (PVC) ou poliuretano (PU)). Estes artefatos ao mesmo tempo que dão suporte a vida no processo de ventilação pulmonar, podem carregar microrganismos para os pulmões. Assim posto, objetivou-se neste trabalho de tese, produzir e analisar comparativamente três tipos de filmes finos objetivando produzir uma superfície mais propícia ao controle de microrganismos. Os substratos utilizados foram os tubos endotraqueais utilizados nos processos de intubação (PU e PVC) e os filmes estudados foram: filme de carbono tipo-diamante (*Diamond-like carbon*, DLC) com e sem prata (Ag) obtido *Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma* (PECVD); filmes finos de carbono micro cristalino ( $\mu\text{C}$ ) com e sem Ag obtidos via *Magnetron Sputtering* e também filmes finos de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na fase anatase obtidos via *Deposição por Camada Atômica* (ALD). Os resultados de espectroscopia Raman mostraram que foram obtidos os filmes de DLC sobre PVC com as bandas características em posições próximas ao valor teórico, sendo banda D 1346,3 e banda G 1516.7  $\text{cm}^{-1}$ . A análise de relevância estatística da ação bacteriana dos filmes de DLC sobre PVC com prata, apresentou uma discreta redução das Unidades Formadoras de colônias (UFC) para cepa de *S. aureus*, em relação ao controle e ao grupo PVC DLC. Os espectros FTIR-ATR mostraram a manutenção da estrutura química do substrato de PU e PVC com as ligações químicas características para este material. As análises de espectroscopia Raman, dos filmes de carbono produzidos indicam que os filmes de  $\mu\text{C}$  apresentam formação de um filme semelhante ao de a-C:H com anéis micro grafíticos e fases amorfas, indicados pela razão entre as áreas das bandas ID/IG. Já a ação bacteriana dos filmes de  $\mu\text{C}$  em PU com Ag apresentou uma redução das UFC em relação ao controle, e apresentou redução estatística significativa com  $*p < 0.0001$  entre o grupo  $\mu\text{C}$  com e sem prata e o PU puro. Ao final foi possível concluir o êxito na produção de filmes de DLC;  $\mu\text{C}$  e  $\text{TiO}_2$ , aderentes em PU e PVC pelas técnicas estudadas. As análises microbiológicas foram realizadas em função das UFC nos substratos com e sem filme e pode ser concluído que os filmes produzidos e os resultados estatísticos apresentados com  $*p < 0.0001$  podem ser utilizados como alternativas antifúngicas para aplicações biomédicas, assim como para o desenvolvimento de superfícies melhoradas de PU e PVC.

**Palavras-chave:** carbono tipo diamante; deposição química na fase vapor assistida por plasma; deposição por pulverização catódica por magnetron; deposição por camada atômica; aplicações biomédicas; filme fino; poliuretano; policloreto de polivinila; pneumonia associada à ventilação mecânica.

# PRODUCTION OF THIN FILMS VIA ALD, PECVD AND SPUTTERING FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

## ABSTRACT

As the Corona Virus Disease 2019 (COVID-19) spreads through the lungs, patients progress to severe acute respiratory syndrome (SRAG), making it essential to perform orotracheal intubation (OTI) associated with mechanical ventilation (MV). To use MV, a device is needed to be inserted into the patient to be coupled to the ventilator, which can be an endotracheal tube (polyvinyl chloride (PVC) or polyurethane (PU) artifacts). These artifacts, while supporting life in the lung ventilation process, can carry microorganisms to the lungs. Thus, the objective of this thesis work was to produce and analyze comparatively three types of thin films aiming to produce a more favorable surface for the control of microorganisms. The substrates used were the endotracheal tubes used in the intubation processes (PU and PVC) and the films studied were: diamond-like carbon film (Diamond-like carbon, DLC) with and without silver (Ag) to standardize Chemical Deposition in the Vapor Phase Plasma Assisted (PECVD); thin films of microcrystalline carbon ( $\mu\text{C}$ ) with and without Ag captured via Magnetron Sputtering and also thin films of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in the anatase phase captured via Atomic Layer Deposition (ALD). The Raman spectroscopy results showed that DLC films on PVC were obtained with the characteristic bands in positions close to the theoretical value, being the D band 1346.3 and the G band 1516.7  $\text{cm}^{-1}$ . The analysis of the statistical relevance of the bacterial action of the DLC films on PVC with silver, showed a slight reduction in the Colony Forming Units (CFU) for the *S. aureus* strain, compared to the control and to the PVC DLC group. The FTIR-ATR spectra showed the maintenance of the chemical structure of the PU and PVC substrate with the characteristic chemical bonds for this material. Raman spectroscopy analyzes of the carbon films produced indicate that the  $\mu\text{C}$  films show the formation of a film similar to that of a-C:H with micrographitic rings and amorphous phases, indicated by the ratio between the areas of the ID/IG bands. The bacterial action of  $\mu\text{C}$  films on PU with Ag showed a reduction in CFU compared to the control and showed a statistically significant reduction with  $*p < 0.0001$  between the  $\mu\text{C}$  group with and without silver and pure PU. In the end it was possible to conclude the success in the production of DLC films;  $\mu\text{C}$  and  $\text{TiO}_2$ , adherent to PU and PVC by the studied techniques. Microbiological analyzes were performed as a function of CFU on substrates with and without film and it can be concluded that the films produced, and the statistical results presented with  $*p < 0.0001$  can be used as antifungal alternatives for biomedical applications, as well as for the development of surfaces improved PU and PVC.

**Keyword:** diamond-like carbon; chemical deposition in plasma assisted vapor phase; deposition by atomic layer; biomedical applications; thin film; polyurethane; polyvinyl chloride; pneumonia associated with mechanical ventilation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula química estrutural do PVC.....	21
Figura 2 - Fórmula química estrutural do PU.....	22
Figura 3 - Fluxograma geral do experimento.....	28
Figura 4 - Fluxograma simplificado das atividades realizadas via PECVD.....	29
Figura 5 - Segmentos de poliuretano e silício.....	31
Figura 6 - (a) Desenho esquemático da parte externa da técnica PECVD e (b) fotografia da gaiola de prata antes e (c) após a deposição do filme de DLC.....	32
Figura 7 - Fluxograma experimental para os experimentos via <i>Magnetron sputtering</i> .....	33
Figura 8 - Sistema <i>Magnetron sputtering</i> com o um alvo híbrido de carbono e prata.....	35
Figura 9 - Delineamento experimental utilizado via técnica ALD.....	36
Figura 10 - Técnica de Deposição por Camada Atômica (ALD).....	38
Figura 11 - Espectros Raman típicos do carbono.....	39
Figura 12 - Pontos que influenciam na formação do Espectro Raman.....	40
Figura 13 - Representação gráfica do ensaio tape test adaptado da norma ASTM D3359 (2010). .....	41
Figura 14 - Esquema de teste microbiológico dos substratos com filmes produzidos via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD.....	44
Figura 15 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PVC: (A) PVC sem filme depositado; (B) PVC /DLC; (C) PVC / DLC-Ag.....	47
Figura 16 - Espectro de PVC Puro, PVC DLC, PVC DLC - Ag obtida via Raman.....	48
Figura 17 - Comparação dos resultados após teste Tape Test e EDX em amostras de PVC DLC e PVC DLC-Ag.....	50
Figura 18 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC-Ag, depositados na superfície de PVC.....	51
Figura 19 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC-Ag, depositados na superfície de PVC.....	53
Figura 20 - Taxa de deposição das partículas de prata em função do tempo de deposição. ....	54
Figura 21 - Espectro FTIR - ATR dos substratos de PU: (a) PU Puro; (b) PU $\mu$ C; (c) PU $\mu$ C-Ag.....	56
Figura 22 - Gráfico de deconvolução da banda D e a banda G para PU $\mu$ C-Ag, obtido via espectroscopia Raman laser 514nm sobre o filme de carbono com prata, respectivamente. ...	57
Figura 23 - Análise de EDX do substrato de PU (5 keV).....	58
Figura 24 - Comparativo de composição química (massa%) via EDX entre os grupos testes de deposição método Magnetron.....	60
Figura 25 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de $\mu$ C e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de $\mu$ C-Ag, depositados na superfície de PU. .....	61
Figura 26 - Imagens do substrato de poliuretano com filme de (a) PU puro sem Tape Test; (b) PU $\mu$ C após Tape Test e (c) PU $\mu$ C-Ag após Tape Test.....	62
Figura 27 - Análise da média e desvio padrão da formação de Unidades Formadoras de Colônias (UFC) da cepa <i>Staphylococcus aureus</i> .....	63
Figura 28 - Espectros de FTIR: A) PVC PURO, B) PVC/TiO <sub>2</sub> .....	64
Figura 29 - Espectros de Raman: PVC PURO, PVC/TiO <sub>2</sub> , Anatase.....	65
Figura 30 - Comparação da morfologia do PVC com e sem filme de TiO <sub>2</sub> . As ampliações das imagens propiciam detalhamento: (500x PVC puro), e PVC com TiO <sub>2</sub> sendo: (1000x, 5000x e 10000x) respectivamente.....	67

Figura 31 - Imagens do substrato de PVC com filme de TiO <sub>2</sub> após Tape Test.....	68
Figura 32 - Espectros de EDX: A) PVC com filmes de TiO <sub>2</sub> .....	69
Figura 33 - (a) Imagem da topografia em 3D de PVC com TIO <sub>2</sub> , (b) Imagem da topografia da rugosidade do filme de TIO <sub>2</sub> depositado na superfície de PVC, (c) espessura do filme de TIO <sub>2</sub> . .....	69
Figura 34 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme <i>S. aureus</i> .....	71
Figura 35 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PVC: (A) PVC sem filme depositado; (B) PVCDLC/TiO <sub>2</sub> ; (C) Sobreposição dos espectros PVC e PVC DLC/TiO <sub>2</sub> . .....	72
Figura 36 - Espectro de PVC Puro, PVC DLC/TiO <sub>2</sub> obtida via Raman.....	73
Figura 37 - Imagens do substrato de PVC com filme de DLC TiO <sub>2</sub> após Tape Test.....	74
Figura 38 - Análise de EDX dos filmes de DLC TiO <sub>2</sub> obtidos via ALD no substrato de PU (5keV).....	74
Figura 39 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme <i>S. aureus</i> . .....	75
Figura 40 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PU: (A) PU sem filme depositado; (B) PU TiO <sub>2</sub> ; (C) Sobreposição dos espectros PU e PU TiO <sub>2</sub> .....	76
Figura 41 - Análise de EDX dos filmes de TiO <sub>2</sub> obtidos via ALD no substrato de PU (10keV). .....	77
Figura 42 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme <i>S. aureus</i> . .....	78

## LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Divisão dos substratos em grupos para deposição via técnica PECVD.....	30
Quadro 2 – Parâmetros de deposição do filme DLC e DLC-Ag via PECVD.....	31
Quadro 3 – Divisão dos substratos em grupos. ....	34
Quadro 4 – Parâmetros de deposição via Magnetron sputtering.....	35
Quadro 5 – Divisão dos substratos em grupos. ....	37
Quadro 6 - Representação gráfica da classificação dos resultados do teste ensaio Tape Test, adaptado da ASTM D3359 (2010). ....	42
Quadro 7 – Divisão dos substratos em grupos. ....	43
Quadro 8 – Comparativo entre os picos espectrais de FTIR-ATR obtidos via PECVD versus literatura.....	47
Quadro 9 – Comparação entre os espectros PVC Puro, PVC DLC, PVC DLC - Ag obtida via Raman coma literatura.....	48
Quadro 10- Comparativo entre os picos espectrais de FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos grupos de PU Puro, PU $\mu\text{C}$ e PU $\mu\text{C}$ -Ag obtidos via Magnetron versus literatura.....	57
Quadro 11 - Comparativo entre os picos espectrais Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos grupos PVC PURO, PVC/TiO <sub>2</sub> e Anatase comparado com a literatura.....	66

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

**a-C:** carbono amorfo  
**a-C:H:** carbono amorfo hidrogenado  
**AFM:** Microscopia de Força Atômica  
**Ag:** Prata  
**ALD:** Deposição por Camada Atômica  
**Ar:** Argônio  
**at%:** peso atômica em porcentagem  
**ASTM:** American Society for Testing and Materials  
**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:** Acetileno  
**C-Ag:** carbono e prata  
**CVD:** *Depósito de Vapor Químico*  
**DC:** Descarga contínua  
**DCE:** dicloro etano  
**DLC:** *Carbono Tipo Diamante*  
**µC:** Carbono micro cristalino  
**EDX:** Espectroscopia de energia dispersiva de raios X  
**FEG:** Feixe eletrônico por emissão de campo  
**FTIR:** Espectroscopia Raman no Infravermelho com Transformadas de Fourier  
**H<sub>2</sub>O:** gua  
**INPE:** Instituto de Pesquisas Espaciais  
**IP&D:** Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
**IRAV:** Infecções Respiratórias Associadas ao Ventilador  
**ITA:** Instituto Tecnológico de Aeronáutica  
**LAS:** Laboratório de Sensores  
**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura  
**MVC:** monocloreto de vinila  
**N<sub>2</sub>:** gás nitrogênio  
**Nanotecplasma:** Laboratório de nanotecnologia e processos a plasma  
**PAVM:** Pneumonia Associada  Ventilação Mecânica  
**PBS:** Solução Salina Tamponada com Fosfato  
**PECVD:** Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma  
**PU:** Poliuretano  
**PVC:** Policloreto de polivinila ou Policloreto de vinil  
**PVD:** *Depósito de Vapor Físico*  
**SiH<sub>4</sub>:** Silano  
**ta-C:** carbono amorfo tetraédrico  
**ta-C:H:** carbono amorfo tetraédrico hidrogenado  
**TAVM:** Traqueobronquite Associada ao Ventilador Mecânico  
**TiO<sub>2</sub>:** Oxido de Titânio  
**UFC/mL:** unidades formadoras de colnia por ml  
**UNIVAP:** Universidade do Vale do Paraíba  
**UTI's:** Unidades de terapia intensiva  
**UV:** Radiação ultravioleta  
**VM:** Ventilação Mecânica  
**wt%:** massa em porcentagem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1</b>	<b>Problema</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2</b>	<b>Justificativa</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>13</b>
<b>1.4</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19)</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>Pneumonia Associada à Ventilação Mecânica (PAVM)</b> .....	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Traqueobronquite Associada ao Ventilador Mecânico (TAVM)</b> .....	<b>18</b>
<b>2.4</b>	<b>Material básico para processo de intubação</b> .....	<b>19</b>
<b>2.5</b>	<b>Polímeros</b> .....	<b>20</b>
<b>2.6</b>	<b>Poli (cloreto de vinila) (PVC)</b> .....	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>Poliuretano (PU)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.8</b>	<b>Filmes finos de carbono tipo-diamante (do inglês Diamond-like carbon)</b> .....	<b>23</b>
<b>2.9</b>	<b>Dióxido de titânio</b> .....	<b>24</b>
<b>2.10</b>	<b>Nanopartícula de prata (Ag)</b> .....	<b>25</b>
<b>2.11</b>	<b>O processo Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)</b> .....	<b>25</b>
<b>2.12</b>	<b>O processo magnetron Sputtering</b> .....	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Técnica via PECVD</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Preparação dos substratos e Limpeza do substrato para deposição via técnica PECVD</b> .....	<b>30</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Processo de deposição dos filmes via técnica PECVD</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Técnica via Magnetron sputtering</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Preparação e Limpeza dos substratos para deposição de filmes de <math>\mu</math>C-Ag via Sistema Magnetron sputtering</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Processo de deposição dos filmes de <math>\mu</math>C-Ag via Sistema Magnetron sputtering</b> ....	<b>34</b>
<b>3.3</b>	<b>Técnica via ALD</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Preparação e limpeza do substrato para deposição via ALD</b> .....	<b>36</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Processo de deposição dos filmes de dióxido de titânio via ALD</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4</b>	<b>Microscopia dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD</b> .....	<b>38</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização química dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD</b> .....	<b>38</b>
<b>3.6</b>	<b>Teste de espessura dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD</b>	<b>40</b>
<b>3.7</b>	<b>Teste de aderência dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD</b>	<b>41</b>
<b>3.8</b>	<b>Teste microbiológico dos substratos com filmes produzidos via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD</b> .....	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA PECVD</b> .....	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA MAGNETRON SPUTTERING</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA ALD</b> .....	<b>64</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>80</b>
	<b>ANEXO A - RELAÇÃO DE TRABALHOS "SPINOFF" DECORRENTES DE COLABORAÇÕES COM COLEGAS DO CURSO DE DOUTORADO DA UNIVAP</b> .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No final de janeiro de 2020, a Organização Mundial da Saúde declarou um surto global de Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19) como uma emergência de saúde pública de interesse internacional (WHO, 2020). À medida que o vírus se dissemina pelos pulmões, os pacientes evoluem para uma síndrome respiratória aguda grave (SRAG), com isso tornando-se imprescindível a realização de uma intubação orotraqueal (IOT) associada à Ventilação Mecânica (VM) (CAVALCANTE; DUTRA, 2020; SAMPSON; KAMONA; SAMPSON 2020). A associação do COVID 19 ao uso VM é devido ao estado inflamatório nos pulmões. Com isso, o VM atua como principal função desses órgãos: oxigenar o sangue e eliminar o gás carbônico. A VM trata-se de um método artificial, com a finalidade de melhorar e/ou reduzir os desconfortos, esforços e a fadiga muscular originado pela insuficiência respiratória, de qualquer etiologia (MELO *et al.*, 2014; CAMPOS; DA COSTA, 2020).

Para a utilização da VM é necessário um dispositivo introduzido no paciente para conectar ao ventilador, podendo ser um tubo endotraqueal, nasotraqueal, combitubo, máscara laríngea, cânula de traqueostomia (SCHETTINO *et al.*, 2000; TALLO *et al.*, 2013).

O uso do suporte ventilatório mecânico, pode apresentar diversas complicações clínicas, entre elas, as Infecções Respiratórias Associadas ao Ventilador (IRAV). Tais como Pneumonia Associada à Ventilação Mecânica (PAVM) e a Traqueobronquite Associada ao Ventilador Mecânico (TAVM) que são infecções das vias respiratórias inferiores (traqueia, brônquio e pulmão) responsáveis pela causa de morbidade e mortalidade em pacientes em cuidados intensivos (FERNANDES, 2012; BATISTA *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2017; PONTES *et al.*, 2017; BONATTO, *et al.* 2020; ELIAS *et al.* 2020; ROSA *et al.*, 2020). Estudiosos descrevem um possível crescimento bacteriano e/ou fúngico após 72 horas da associação da cânula endotraqueal com a cavidade oral (FERNANDES, 2012; BATISTA *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2017; PONTES *et al.*, 2017; VIDAL *et al.*, 2019; BONATTO, *et al.*, 2020; ELIAS *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2020).

Para evitar a proliferação microbiológica, dos artefatos de policloreto de vinila (PVC) ou poliuretano (PU) que são principais matérias primas utilizadas na construção de tubos, cânula endotraqueal, circuito e máscara (COSTERTON; STEWART; GREENBERG, 1999; DULLENKOPF; GERBER; WEISS, 2007; VANDECANDELAERE *et al.*, 2012). Despertou-se o interesse em recobri-los com algum material resistente ao desgaste, biocompatível e com efeito antimicrobiano, como por exemplo, filmes finos de carbono tipo-diamante (*Diamond-like carbon*, DLC) ou carbono micro cristalino ( $\mu\text{C}$ ) ambos podendo ser incorporados com

nanopartícula de prata (Ag) e deposição de dióxido de titânio.

### 1.1 Problema

A PAVM e TAVM representa uma infecção nosocomial acometida dentro da Unidade de Terapia Intensiva (UTI) e está unicamente ligada ao uso do tubo endotraqueal usado durante a VM, em um período acima de 48 horas. Pacientes com PAVM e TAVM permanecem mais tempo na UTI, com isso, gerando mais custos hospitalares. Diante disso, surge a seguinte questão na tentativa de mitigar o problema: É possível realizar a produção de filmes finos via PECVD, *magnetron Sputtering* e a ALD sobre substratos de PVC e PU provenientes de tubo endotraqueal?

### 1.2 Justificativa

A proposta desse trabalho foi baseada no interesse da produção de filmes finos via PECVD, *magnetron Sputtering* e a ALD sobre substratos de PVC e PU provenientes de tubo endotraqueal, com isso podendo futuramente auxiliar na diminuição de PAVM e TAVM, por exemplo, em pacientes hospitalizados que necessitam do uso de VM.

### 1.3 Objetivo Geral

Produzir filmes finos de DLC e DLC-Ag via PECVD, filmes finos de  $\mu\text{C}$ , PU Ag,  $\mu\text{C}$ -Ag via *Magnetron Sputtering* e filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase via ALD sobre substratos de poliméricos provenientes de tubo endotraqueal visando futuras aplicações microbicidas que auxiliem na mitigação da contaminação hospitalar em substratos de PU e PVC.

### 1.4 Objetivos específicos

- Investigar estrutura química dos filmes de DLC, DLC-Ag,  $\mu\text{C}$ ,  $\mu\text{C}$ -Ag e  $\text{TiO}_2$  via Espectroscopia Raman, FTIR e EDX.
- Investigar a morfologia dos filmes via MEV/FEG.
- Investigar a aderência dos filmes produzidos nos substratos de PVC e PU, via “TapeTest” seguindo a Norma D3359 da ASTM Internacional (2010).

- Comparar a significância estatística do tipo de filme e da presença da nanopartícula nas propriedades microbiológica.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo foi apresentado o levantamento bibliográfico realizado sobre os principais assuntos discutidos neste trabalho tais como Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19); Pneumonia Associada à Ventilação Mecânica (PAVM); Traqueobronquite Associada ao Ventilador Mecânico (TAVM); Polímeros; Poli (cloreto de vinila) (PVC); Poliuretano (PU); Filmes finos de carbono tipo-diamante (do inglês *Diamond-like carbon*); Dióxido de titânio; Nanopartícula de prata (Ag); O processo *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD); O processo *magnetron Sputtering*; O processo *Atomic Layer Deposition* (ALD), que sustentam o embasamento para os pontos de vista defendidos.

### 2.1 Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19)

Doença do Vírus Corona 2019 (COVID-19) é uma doença altamente infecciosa causada pela *Sars-Cov-2* (*Coronavírus 2 da Síndrome Respiratória Aguda Grave*) (LI *et al.*, 2020a; LAI *et al.*, 2020). O COVID-19 pertence ao grupo do beta-coronavírus, o qual pode ser transmitido entre seres humanos através de gotículas respiratórias carregadas de vírus, ou através de hospedeiros intermediários, como morcegos (PAULES; MARSTON; FAUCI, 2020; HUANG *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2020b).

Apesar de ser capaz da disseminação assintomática, os principais sintomas ocasionados pelo COVID 19 incluem febre, calafrios, tosse, coriza, dor de garganta, dificuldade em respirar, mialgia, náusea, vômito e diarreia (WANG *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2020b). Casos graves são mais propensos a desencadear lesões cardíacas, insuficiência respiratória, síndrome do desconforto respiratório agudo e morte (CHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2020b).

Desde o final de janeiro de 2020, a prevenção de pandemia foi amplamente aprimorada e marcou o verdadeiro início da preocupação universal, indicando impactos generalizados (WHO, 2020). O Brasil possui experiência anterior com outras pandemias respiratórias, como o H1N1 (influenza A), iniciado em 2009 e responsável por 46.355 casos registrados no país até março de 2010 (CRODA *et al.*, 2020; BRASIL, 2020a). O Brasil já passou por outras emergências de saúde pública com doenças como poliomielite, varíola, cólera, influenza aviária, febre amarela, síndrome respiratória aguda grave e zika (CRODA *et al.*, 2020; BRADY, *et al.*, 2019; BRASIL, 2017; BRASIL, 2019).

Em 26 de fevereiro de 2020 em São Paulo foi registrado o primeiro caso de coronavírus no Brasil e na América do Sul, tratava-se de um homem de 61 anos de idade com um histórico de viagens à região da Lombardia, na Itália, que havia relatado um grande número de casos e mortes (CRODA *et al.*, 2020; BISCAYART *et al.*, 2020; BRASIL, 2020b; BRASIL, 2020c).

Ressalta-se que a pandemia trouxe não apenas o risco de morte por infecção viral, principalmente de pneumonia e outras complicações respiratórias, mas também uma ameaça à qualidade do sono, saúde física e mental dos profissionais da saúde (LI *et al.*, 2020a; LI *et al.*, 2020b; LAI *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2020a; HUANG *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2020b).

O diagnóstico de PAVM em pacientes COVID 19 é desafiador principalmente devido a: (a) dificuldade de interpretação das radiografias de tórax devido os infiltrados bilaterais admissionais à UTI; (b) uma maior repetitividade de tomografias computadorizadas de tórax; (c) colonização bacteriana frequente; e (d) variações repetidas nos parâmetros respiratórios.

A VM é o tratamento de escolha dos casos mais graves de infecção pelo COVID 19, quando os pacientes apresentam dificuldades respiratórias, ou seja, é fundamental para a manutenção do nível de saturação do sangue. Entretanto, os pacientes que utilizam VM estão predispostos a geração de bactérias na cavidade oral, porém quando esses microrganismos são transportadas às vias aéreas inferiores os pacientes podem adquirir uma PAVM

Foram encontrados os seguintes agentes infecciosos isolados em aspirados traqueais de pacientes intubados e com COVID 19: *Acinetobacter sp*, *Pseudomonas*, *Levedura*, *Klebsiella (KPC)* e *Citrobacter sp* (SÁ *et al.*, 2021); *Klebsiella pneumoniae* e *Acinetobacter baumannii* (CÔRTEZ *et al.*, 2021); *Pseudomonas aeruginosa* (SILVA *et al.*, 2021); *Staphylococcus Aureus*, *Klebsiella Pneumoniae* e *Acinetobacter Baumannii* (GASPAR; BOLLELA; MARTINEZ, 2021);

A atuação da enfermagem ao paciente com COVID 19 requer extremo cuidado, necessitando de precaução de cuidados adequados, pelo fato deste momento ser crucial para reduzir ou evitar contaminação. Desta forma, a enfermagem aparece como protagonista neste cenário, visto que sua atuação é a ponte entre o tratamento estabelecido, o paciente e sua recuperação, afastando deste ciclo complicações relacionadas a falta de cuidado.

## **2.2 Pneumonia Associada à Ventilação Mecânica (PAVM)**

A pneumonia associada à ventilação mecânica (PAVM) é uma Infecção Relacionada a Assistência à Saúde (IRAS) no ambiente hospitalar devido a bronco aspiração de microrganismo

patogênico e/ou biofilme presente no circuito do respirador ou do conteúdo gástrico pelo trato respiratório inferior (traqueia, pulmões, brônquios, bronquíolos e alvéolos pulmonares) (SAFDAR; CRNICH; MAKI, 2005; MACHADO; WEBSTER, 2016; VIDAL *et al.*, 2019; BONATTO *et al.*, 2020; ELIAS *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2020).

A PAVM representa uma variação de 60-85% das infecções nosocomial mais comum em Unidade de Terapia Intensiva (UTI) e está unicamente ligada aos dispositivos invasivos usados durante a VM, ou seja, o tubo endotraqueal. Pacientes com PAVM permanecem mais tempo na UTI, com isso, gerando mais custos hospitalares (OLSON; HARMON; KOLLEF, 2002; SRINIVASAN *et al.*, 2009; BIGHAM *et al.*, 2009; VENKATACHALAM; HENDLEY; WILLSON, 2011; BLOT; RELLO; KOULENTI, 2016; MACHADO; WEBSTER, 2016; BONATTO *et al.*, 2020; ELIAS *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2020).

A classificação da PAVM é realizada pela associação do tempo da coleta do patógeno ao tempo do uso VM, podendo ser precoce (quando o tempo de permanência do indivíduo coma cânula acoplada ao VM durante a internação hospitalar é menor ou igual a 48 horas), e em tardia (quando o tempo de VM é maior do que 48 horas, ou tem uma internação hospitalar superior a 60 horas) (KADOSAKI; SOUZA; BORGES, 2012; FERREIRA *et al.*, 2017).

Os patógenos mais prevalentes em PAVM precoce são *Streptococcus pneumoniae*, *Haemophilus influenzae* e *Staphylococcus aureus*. Enquanto a PAVM tardia é causada com maior frequência por *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter*, *Staphylococcus aureus* (AMERICAN THORACIC SOCIETY, 2005).

Os principais sintomas da PAVM são mal-estar, febre, resfriado, calafrios, tosse, dispneia, liberação de secreção traqueobrônquica purulenta e uma dor no peito associada presença de um infiltrado pulmonar (CRUZ *et al.*, 2011; KLOMPAS; BERRA, 2016; WANG *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2017).

O diagnóstico de PAVM, por enquanto é feito com base em critérios radiológicos, clínicos e microbiológicos (VENKATACHALAM; HENDLEY; WILLSON, 2011; MACHADO; WEBSTER, 2016). O tratamento da PAVM é baseado no uso de agentes antimicrobianos e antiinflamatórios. As principais drogas utilizadas na PAVM são aminoglicosídeos (amicacina), cefalosporina de 3º geração (ceftriaxona), cefalosporina de 4º geração (cefepime), penicilinas com inibidores de  $\beta$ -Lactamases, quinolonas e carbapenem (CRUZ *et al.*, 2011; KLOMPAS; BERRA, 2016; WANG *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2017).

### 2.3 Traqueobronquite Associada ao Ventilador Mecânico (TAVM)

A TAVM é processo intermediário entre colonização das vias aéreas e a PAVM em pacientes que recebem há mais de 48 horas cuidados intensivos. Pacientes apresentam febre superior a 38°C, ou hipotermia, contagem de leucócitos alterada, tosse, roncos, sibilos, secreções traqueais purulentas ou secreções brônquicas, com aspirado traqueal quantitativo ou lavado bronco alveolar ou escovado protegido, respectivamente positivo, ou ausência de novos infiltrados em exame radiológico do tórax (sem evidência clínica ou radiológica de pneumonia) (AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010a; AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010b; DALLAS et al, 2011; NSEIR; MARTIN-LOECHES, 2014; NSEIR et al., 2014; RAY et al., 2017; SALLUH et al, 2019).

Estudos descrevem que a TAVM contribui para a necessidade de maior permanência na UTI e para a necessidade de um período mais longo de ventilação mecânica. Possui uma variação de 21 a 55% de taxa de mortalidade (NSEIR et al, 2005; AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010a; AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010b; MENEZES et al, 2017).

Os agentes etiológicos com mais frequência responsável pela TAVM são *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter spp*, *Enterobacteriaceas*, *K. pneumoniae* e o *Staphylococcus aureus* resistente à metilicina (CRAVEN, 2008; NSEIR; ADER; MARQUETTE, 2009; CRAVEN et al., 2009; NIEDERMAN, 2010; CRAVEN; HJALMARSON, 2010; DALLAS et al, 2011; KARVOUNIARIS et al., 2013; NSEIR; MARTIN-LOECHES, 2014).

Estudiosos descrevem que a colonização dos patógenos, o refluxo do conteúdo gástrico, a contaminação com agentes do ambiente através das mãos dos profissionais, equipamento, ar ou água associado ao lúmen e ao balão do tubo endotraqueal favorecem o surgimento do TAVM (DALLAS; KOLLEF, 2009; AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010a; AGRAFIOTIS; SIEMPOS; FALAGAS, 2010b).

Em relação ao diagnóstico da TAVM, ainda não é bem esclarecido na literatura, mas deve ser baseado em sinais clínicos e sintomas, critérios radiológicos e microbiológicos. O tratamento para TAVM também não é bem definido na literatura, mas deve ser uma abordagem precoce, antes de dano tecidual extenso, assim impedindo a progressão para PAVM, reduzindo o tempo de VM e de estadia na UTI (CRAVEN, 2008; NSEIR; ADER; MARQUETTE, 2009; CRAVEN et al., 2009; NIEDERMAN, 2010; CRAVEN; HJALMARSON, 2010).

Estudos sugerem que o TAVM parece ser um fator de risco importante para o desenvolvimento do PAVM e que a terapia antimicrobiana apropriada precoce reduz a transição

para o TAVM, melhorando assim os resultados dos pacientes (DALLAS et al, 2011; NSEIR; MARTIN-LOECHES, 2014; NSEIR et al., 2014; RAY et al., 2017).

## 2.4 Material básico para processo de intubação

O material básico utilizado no processo de intubação sendo: 1 - Cânula traqueal com ou sem cuff, com numeração indicado para o paciente; 2 - estetoscópio para checar a posição do tubo; 3 - Laringoscópio testado e lâmina reta ou curva; 4 – cânula orofaríngea ou guedel; 5 - cânula nasofaríngea; 6 - máscara laríngea; 7 - fio guia de intubação, 8 - material de aspiração (sonda de aspiração e sistema de vácuo) , 9 - seringa de 20mL para insuflar o cuff, 10 - fonte de oxigênio + AMBU/Ventilação mecânica, 11 - Material de fixação da cânula, 12 – drogas (sedativos, relaxantes neuromusculares) a serem usadas no procedimento.

O tubo endotraqueal de poliuretano (PU) com balonete (cuff), possui parede de 7 a 10  $\mu\text{m}$  de espessura sendo também transparente, porém mais flexível, aderente a traquea sob pressões de insuflação, o qual favorece a drenagem das secreções orofaríngeas abaixo do cuff do tubo traqueal (LORENTE et al., 2007; DULLENKOPF; GERBER; WEISS, 2007; MILLER et al, 2008).

A presença do tubo endotraqueal na cavidade oral favorece a inibição e/ou anulação dos efeitos da tosse, lesa a mucosa traqueal e compromete a depuração muco-ciliar. Assim servindo de reservatório e em via de acesso de patógenos acima do balão ou organizados em biofilme na superfície (ADAIR et al, 1999; BENÍTEZ; RICART, 2005; VINCENT; BARROS; CIANFERONI, 2010). Estudos trazem que 73% do total de bactérias dos tubos endotraqueais pertence a cavidade bucal (OLSON; HARMON; KOLLEF, 2002; GARCIA, 2005; OLIVEIRA et al, 2007; POLETTI et al, 2016; BLOT; RELLO; KOULENTI, 2016).

Estudos clínicos in vitro, in vivo e clínicos recentes fornecem evidências de que, em comparação com os tubos com manguito de PVC, os manguitos de PU protegem com mais eficiência a microaspiração ou pelo menos adiam o vazamento substancial de secreções (BLOT; RELLO; KOULENTI, 2016).

Santos et al. (2017), mostraram que os filmes de DLC com cânfora e DLC puro reduziram o crescimento do biofilme em 99,0% e 91,0% de *Candida albicans*, respectivamente, em comparação com a amostra de poliuretano sem revestimento

A fim de melhorar o desempenho de tais cânulas mencionadas proveniente de substratos de PVC e PU, a proposta deste trabalho é realizar a deposição de filmes de carbono do tipo-

diamante (DLC), carbono microcristalino e dióxido de titânio. Filmes esse que foi estudado com mais detalhes a seguir.

## 2.5 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas que se formam a partir de monômeros (BRINSON; BRINSON, 2015). Tem como principais características: maior resistência à quebra, transparência, leveza, boa estabilidade térmica e oxidativa, inércia fisiológica, biocompatibilidade, não toxicidade, baixo custo e radiopacidade (ESHAGHI; SALEHI, 2018; KYZIOŁ *et al*, 2018; ABBASI; MIRZADEH; KATBAB, 2001; KIRAN *et al.*, 2012; ASAKAWA *et al*, 2011).

Trata se de um biomaterial encontrado em forma de lentes oftálmicas, peças farmacêuticas, óculos de sol, válvulas cardíacas, próteses mamárias, implantes de drenagem em glaucoma, pele artificial, cateteres, entre outras aplicações, com isso, possibilitando a mimetização de órgãos, artérias e veias (GREEN; ELISSEEFF, 2016; ABBASI; MIRZADEH; KATBAB, 2001).

Na área das aplicações médicas, temos: produção de equipos, sondas de alimentação, tubo orotraqueal, nasotraqueal, combitubo, máscara laríngea, cânula de traqueostomia, circuito do ventilador, aventais e botas, sistemas de transporte de fluidos, bolsa para diurese e evacuações, cateteres de uso provisório, válvulas, circuitos de oxigenação, tubos e sacolas parasangue, soro e diálise (SOUZA *et al*, 2006; RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007; MIGUEZ, 2013; MAHMOODPOOR *et al.*, 2013; FERNANDES; DIACENCO, 2015).

Como visto até o momento, polímeros podem ser utilizados em diferentes aplicações, dentre elas, temos como o principal material constituinte de tubo ou cânula endotraqueal o qual foi destacado neste presente trabalho, sendo revestido com filmes de carbono amorfo, carbono microcristalino e dióxido de titânio. Portanto, esse tema foi estudado com mais detalhe a seguir.

## 2.6 Poli (cloreto de vinila) (PVC)

O PVC (Policloreto de polivinila ou Policloreto de vinil, do inglês *polyvinyl chloride*) é o principal constituinte do tubo ou cânula endotraqueal, entre outros componentes O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, composto por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, obtido de 57% de cloro, derivado do cloreto de sódio, e 43%

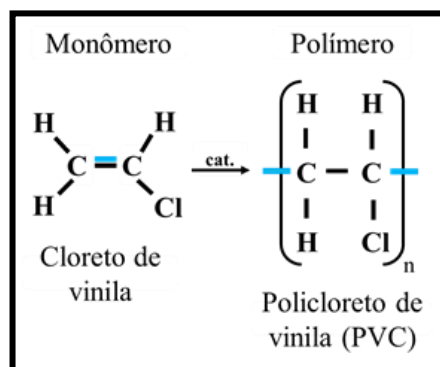
de eteno, derivado do petróleo. Atualmente no mercado há duas formas típicas de PVC encontrado no comércio: o flexível e o rígido (SOUZA *et al.*, 2006; RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007; MIGUEZ, 2013; FERNANDES; DIACENCO, 2015).

A obtenção desse polímero ocorre por meio de inúmeros processos: A partir do cloreto de sódio, adquire-se o cloro por meio do processo de eletrólise; em paralelo ocorre a destilação do óleo cru obtendo assim a nafta leve; subsequentemente há o processo de craqueamento catalítico da nafta (quebra de moléculas grande em menores com a ação de catalisadores), constituindo-se o eteno; em seguida ocorre a formação do dicloro etano (DCE) através da reação gasosa entre o cloro e o eteno. Após esta etapa, ocorre um processo de quebra formando o monocloreto de vinila (MVC, unidade básica do polímero) e subsequente ocorre o processo de polimerização das moléculas de MVC, ou seja, a formação do Poli (cloreto de vinila) (PVC). O PVC é um pó fino, de baixa cristalinidade, coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A fórmula química estrutural do PVC esta apresentada na Figura 1. (SOUZA *et al.*, 2006; RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007; MIGUEZ, 2013; FERNANDES; DIACENCO, 2015).

O PVC possui diversas características entre elas: baixa densidade (material leve), facilitando o manuseio e aplicação; resistente a grande parte dos reagentes químicos; isolante térmico, elétrico e acústico; durável, possuindo uma vida útil de mais de 50 anos; resistência a choques; impermeável a gases e líquidos; resistência às intempéries (sol, chuva, vento e maresia); auto-extinguível (não propaga chamas); reciclável; fabricado com baixo consumo de energia.

Com isso, o PVC vem sendo utilizado em diversos setores do mercado, tais como: embalagens (frascos e filmes); segmento de calçados; indústria automotiva, construção civil e arquitetura; cartões de crédito; artigos de livraria; brinquedos; artigos de jardinagem; produtos médicos e cirúrgicos (SOUZA *et al.*, 2006; RODOLFO JÚNIOR; MEI, 2007; MIGUEZ, 2013; FERNANDES; DIACENCO, 2015).

Figura 1 - Fórmula química estrutural do PVC.



Fonte: Adaptado Fogaça, 2020.

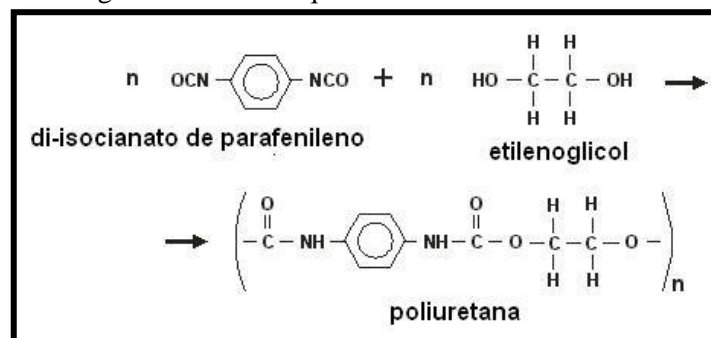
O PVC utilizado no sistema de ventilação mecânica é geralmente com parede tubular com diâmetro de 50 a 70  $\mu\text{m}$  sendo transparente e rígido, com ou sem associação do silicone (flexíveis), ou com ou sem balonete, e cada marca tem uma característica que distingue da outra (COSTERTON; STEWART; GREENBERG, 1999; DULLENKOPF; GERBER; WEISS, 2007; VANDECANDELAERE et al., 2012).

A literatura reporta que os tubos endotraqueais e traqueias respiratórias feitos de PVC são mais susceptíveis a aderência de agentes patogênicos à sua superfície interna (COSTERTON; STEWART; GREENBERG, 1999; VANDECANDELAERE et al., 2012; BLOT; RELLO; KOULENTI, 2016).

## 2.7 Poliuretano (PU)

Os poliuretanos possuem sigla comercial PU são polímeros classificados como resinas aromáticas e comercialmente também são conhecidos por poliuretana. A fórmula química estrutural do poliuretano é apresentada na Figura 2. A obtenção desse polímero ocorre por meio reação policondensação (reação em etapa), ou até mesmo pela poliadição, de um poliisocianato e um poliálcool, ou outros reagentes (contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos). Ou seja, trata-se da formação de uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações de uretano.

Figura 2 - Fórmula química estrutural do PU.



Fonte: Cangemi, Santos e Claro, 2009.

Os poliuretanos pertencem à família dos polímeros. O poliuretano é também um constituinte do tubo endotraqueal, entre outros componentes. Compostos por segmentos moldáveis, duros, moles, termoendurecíveis ou termoplásticos, biocompatível, radiopaco e bioestáveis (WIEBECK; HARADA, 2005; PAVITHRA; DOBLE, 2008; KANYANTA; IVANKOVIC, 2010; ULERY, 2011). Sua estrutura química pode ser observada na Figura 2.

## 2.8 Filmes finos de carbono tipo-diamante (do inglês *Diamond-like carbon*)

Os filmes de DLC são formados por uma fração significativa de ligações  $sp^3$ , ou seja, uma forma metaestável de carbono amorfo, podendo ser carbono amorfo (a-C), carbono hidrogenado (a-C:H), carbono amorfo tetraédrico (ta-C) e como carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) (DUFRENE, 2013; RAMIREZ et al., 2015; SANTOS; et al., 2017).

A estrutura atômica destes filmes pode possuir uma fase microcristalina, ou seja, o tipo de hibridação dos átomos de carbono diferencia o tipo de filme de maneira que é possível encontrar filmes com características do diamante ( $sp^3$ ), grafite ( $sp^2$ ) e DLC (nas três hibridações adquiridas pelo carbono) (DUFRENE, 2013; RAMIREZ; et al., 2015; SANTOS et al., 2017).

O DLC pode possuir propriedades físicas e químicas próximas às do diamante, tais como: alta dureza mecânica; elevada resistência ao desgaste; estabilidade química, transparência óptica; ótimo semicondutor; elevado módulo de elasticidade (DUFRENE, 2013; RAMIREZ et al., 2015).

O mecanismo da propriedade antibacteriana do filme de DLC ainda não está muito claro. Esta atividade pode estar relacionada à sua inércia química devido ao enfraquecimento da interface química no processo de adesão bacteriana, podem afetar a arquitetura do biofilme, incluindo substâncias que conferem ao filme um efeito hidrofóbico de baixa energia desuperfície. O DLC também pode provocar danos físicos diretos aos microrganismos durante o contato, causando comprometimento da membrana e liberação de metabólitos microbianos intracelulares. Ou seja, o desempenho antibacteriano é, na verdade, um processo relacionado à interface depositada (ZHAO et al, 2008; ZHOU et al., 2008; MARCIANO et al., 2009a; MARCIANO et al., 2009b).

Estudos descrevem que a introdução de metais, como a prata melhora o desempenho antibacteriano do filme de DLC (MORRISON et al., 2006; CHEKAN et al., 2009). Marciano et al (2009a; 2009b) realizou a deposição via técnica PECVD de filmes de DLC e DLC- Ag sobre substratos de aço inoxidável 316L, observaram que tanto os filmes de DLC puro quanto DLC- Ag demonstraram atividade antibacteriana contra *E. coli*. Evidenciaram também que a prata não se ligou quimicamente ao carbono, porém melhorou suas propriedades (redução do estresse e atividade antibacteriana).

## 2.9 Dióxido de titânio

O processo de Deposição por Camada Atômica (ALD), que é empregado neste estudo, utiliza tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como precursores para a fabricação de filmes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na fase anatase em baixa temperatura (AARIK et al, 1995; AARIK et al, 2001; AARIK et al, 2019; PESSOA et al, 2018). As propriedades do  $\text{TiO}_2$  dependem significativamente da microestrutura e fase cristalográfica (anatase, bruquita e rutilo) (GARAPON et al, 1996; COSTA et al., 2006; HANAOR et al., 2011).

As propriedades fotossemicondutoras permitem o uso de  $\text{TiO}_2$  como um agente antibacteriano para decomposição de organismos. O  $\text{TiO}_2$  favorece na inativação de grupos de bactérias (gram-positivas e negativas), vírus, fungos e na formação de biofilmes, quando exposto à luz ultravioleta, este processo é conhecido como fotocatalise (WOLFRUM et al, 2002; PESSOA et al, 2015; PESSOA et al, 2017; PESSOA et al, 2018).

Os filmes finos na fase cristalina anatase, possui a propriedade de absorver comprimento de onda ultravioleta. As espécies reativas de oxigênio (*Reactive Oxygen Species*, ROS) são ativadas pela radiação UV, com isso gerando efeito contra a membrana celular e sob o material genético no interior das células (LEE et al, 2009; TARQUINIO et al., 2010; FOSTER et al., 2011; CARATTO et al., 2017; GUO et al, 2017).

A estrutura anatase foi escolhida por possuir propriedades bactericidas e é a que melhor favorece a nucleação da hidroxiapatita (parte inorgânica do osso), também, se mostra eficiente em sistemas fotovoltaicos, eletrodos para baterias de íons de lítio, fotocatalise e purificação de água e de ar (COSTA et al., 2006; HANAOR et al., 2011; RAFIEIAN et al., 2015). Enquanto a fase rutilo é estudada para optoeletrônica, eletrônica de semicondutores e revestimentos óticos (VITERI et al., 2016; MARQUES et al., 2016; LAURINDO et al., 2018).

Nos últimos anos, vários autores têm relatado a produção e caracterização de filmes  $\text{TiO}_2$  - DLC como potenciais agentes antibacterianos para aplicações biomédicas. Os resultados demonstraram que esses filmes aumentam a atividade bactericida tanto para os filmes de DLC quanto a quantidade de  $\text{TiO}_2$  (AMIN et al., 2009; RANDENIYA et al, 2010; CHEN; HONG, 2010; BAN; HASEGAWA, 2012; WACHESK et al, 2013). No entanto, essas propriedades são fortemente dependentes da estrutura cristalina, morfologia e tamanho do cristalito.

## 2.10 Nanopartícula de prata (Ag)

A prata é um metal precioso e de alta condutividade elétrica. Na forma nanopartícula possui ação bactericida em pelo menos 650 espécies de bactérias. Estudos demonstram que a prata nanométrica age de três formas diferentes contra as bactérias: (1) atacam a superfície da membrana celular e perturbam a permeabilidade e a oxigenação; (2) penetram no DNA ocasionando um dano e, conseqüentemente, a geração de radicais livres e então a apoptose celular; (3) libera lentamente íons de prata, contribuindo assim para o prolongamento do efeito bacteriano (IRAVANI et al., 2014; ROOHPOUR et al. 2012; HEILMAN, 2015).

Estudos demonstraram o efeito bactericida e fungicida da associação de DLC-Ag contra *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis* (MARCIANO et al 2009a; MARCIANO et al 2009b; MARCIANO et al 2011a; QUEIROZ et al, 2013; CAZALINI et al, 2017).

O interesse em pesquisar o uso de uma partícula metálica, como a nanopartícula de prata, nesse trabalho, é pelo fato de apresentar diversas propriedades (químicas, físicas e tribológicas) tais como: baixa tensão de cisalhamento, alta condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão e alta toxicidade a diversos microorganismos, por possui ação bactericida (MORRISON et al., 2006; MARCIANO et al 2009a; MARCIANO et al 2009b).

A produção de filmes finos pode ser realizada por várias técnicas, como por exemplo: *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) (SANTOS et al., 2017), *DC magnetron Sputtering* (ASANITHI; CHAIYAKUN; LIMSUWAN, 2012) e *Atomic Layer Deposition* (ALD) (KNEZ; NIELSCH; NIINISTÖ, 2007) sobre diversos substratos. Os referentes filmes finos (DLC, carbono microcristalino e dióxido de Titânio na fase anatase) mencionados anteriormente foram depositados nesse trabalho via PECVD, *Magnetron Sputtering* e via ALD, respectivamente. Tais sistemas serão descritos nos próximos tópicos.

## 2.11 O processo Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

As técnicas para obtenção dos filmes de DLC são classificadas em: deposição física de vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*) e deposição química em fase vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Ressalta se que a técnica de deposição química a vapor assistido por plasma (PECVD, *do inglês, plasma enhanced chemical vapor-deposition*), é uma das mais utilizadas para a deposição de filmes finos, devido ter melhor aderência e maior taxa de deposição, além de

resultar em filmes uniformes e homogêneos (ROBERTSON, 2002; DUFRÈNE, 2013; RAMIREZ et al., 2015).

As estruturas dos filmes obtidas por meio desse tipo de deposição são compostas pelos aglomerados de hibridização  $sp^2$  interconectados por carbonos com hibridização  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002; DUFRÈNE, 2013; RAMIREZ et al., 2015).

O processo PECVD utiliza técnicas compostas de uma câmara de vácuo, contendo um eletrodo interno e um anodo e a amostra é posicionada sobre o eletrodo interior. Ou seja, trata-se da reação entre a superfície do substrato e substâncias gasosas reagentes, presentes no ambiente do processo, sem necessidade de aquecimento. Uma das finalidades da técnica PECVD é poder revestir ou modificar a superfície dos materiais melhorando as propriedades estruturais intrínsecas sem alterar as características do mesmo (APPOLINARIO, 2013; ROSSI, 2015).

Destaca-se também que o filme de DLC pode ser funcionalizado com a adição de substâncias diversas, como por exemplo, prata e cobre (HUSSAIN; PAL, 2007), dióxido de titânio (LOPES et al., 2017), óleo de cravo (CAMELO; CRUZ; VIEIRA, 2016), óleo de cânfora (SANTOS, 2015) e nanopartículas metálicas (MARCIANO et al., 2008; MARCIANO et al., 2009a; MARCIANO et al., 2009b).

## 2.12 O processo magnetron Sputtering

O processo “*magnetron sputtering*” ocorre dentro de uma câmara, em ambiente de vácuo e consiste em um processo de erosão catódica de um alvo do material que se deseja produzir o filme. O processo se inicia com a introdução de gás argônio no interior da técnica, na região do catodo (frente do alvo), o plasma ocorre por uma descarga luminescente, nesta descarga, íons energéticos de Argônio ( $Ar^+$ ) são gerados e confinados por meio de ímãs. O confinamento dos íons de argônio se dá por ímãs posicionados na região do alvo que propiciam um aumento da densidade. Os íons  $Ar^+$  produzem ablação do alvo metálico (KELLY; ARNELL, 2000).

O processo de ablação produz uma mistura de material contendo (átomos, íons e aglomerados) proveniente do alvo. Esta mistura de material carregada eletricamente, por diferença de potencial é ejetada em direção ao substrato onde o filme se forma (SMITH, 1995; RAFIEIAN et al., 2015; ZHANG; WEN, 2007; BARTHOMEUF et al., 2017).

O *magnetron Sputtering* é um processo que proporciona o revestimento de grandes áreas oferecendo boa uniformidade e aderência ao substrato, bem como boa qualidade do filme no que diz respeito à propriedade de durabilidade mecânica, além da produção de uma grande variedade de filmes, como óxidos, nitretos, carbetos, fluoretos e arsenetos, além de proporcionar controle

no que concerne a composição e morfologia (RAFIEIAN et al., 2015; ZHANG; WEN, 2007).

Além disso, o uso da técnica de *Magnetron sputtering*, para fins biomédicos, tem sido explorado, entre outros, referente ao crescimento de filmes finos para aplicações em superfícies antibacterianas (BARTHOMEUF et al., 2017). Neste trabalho foi utilizado o Sistema *Magnetron sputtering* com um alvo híbrido prata associado a um disco de carbono P ou M. Isso foi realizado com a finalidade de obter uma mistura dos componentes sobre o substrato de PU. Ou seja, sugeriu que nanopartículas de Ag estivessem contidas não apenas na superfície, mas também dentro do filme fino da matriz.

### **2.13 O processo *Atomic Layer Deposition* (ALD)**

A deposição por camada atômica (do inglês *Atomic Layer Deposition* - *ALD*) é um método que envolve precursores químicos, os quais, são injetados alternadamente dentro de uma câmara previamente evacuada contendo o substrato. Dentro da câmara a uma dada temperatura e pressão, os precursores químicos reagem entre si e com a superfície do substrato para formar sub-monocamadas de filme. Com isso, resultando em uma deposição precisa de filmes. A estrutura química dos filmes é dependente da superfície do substrato (LESKELÄ; RITALA, 2003; LIM; RAHTU; GORDON, 2003; JOHNSON; HULTQVIST; BENT, 2014).

O ALD é um processo baseado em um ciclo de crescimento do filme, ou seja, consiste em quatro etapas: 1) Exposição do primeiro precursor (uma dose de vapor de um precursor é trazida à superfície de um substrato sobre o qual um filme foi depositado); 2) purga da câmara de reação (qualquer excesso de vapor não reagido desse reagente é bombeado para fora); 3) exposição do segundo precursor (uma dose de vapor do segundo reagente é trazida à superfície e deixada reagir) e 4) uma purga adicional da câmara de reação (excesso é bombeado para fora) (OVIROH et al., 2019; MENG et al., 2016; SNEH et al., 2002).

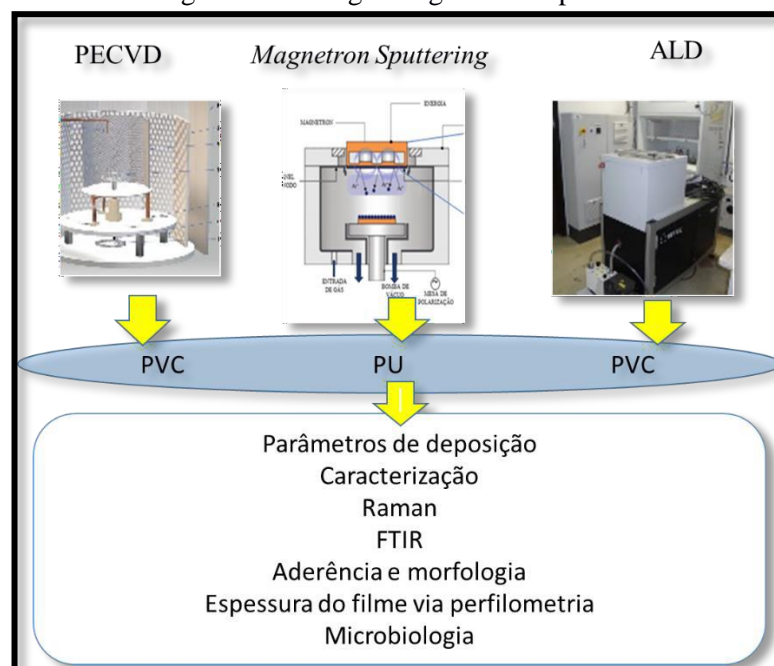
O ALD favorece uniformidade de deposição de grandes áreas, controle preciso e simples da espessura do filme, repetibilidade e capacidade de processamento, excelente conformidade e o processamento de diferentes materiais para estruturas multicamadas em um processo contínuo (SNEH et al., 2002; SINGH et al., 2016; OVIROH et al., 2019).

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

A seguir estão apresentados os materiais e métodos utilizados com a finalidade de produzir filmes finos de DLC e DLC-Ag via PECVD, filmes finos de  $\mu\text{C}$  e  $\mu\text{C-Ag}$  via *Sputtering* e filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na fase anatase via ALD sobre substratos de poliméricos provenientes de tubo endotraqueal visando futuras aplicações microbicidas que auxiliem na mitigação da contaminação hospitalar em substratos de PU e PVC

A metodologia utilizada nesse trabalho é apresentada e está dividida em: preparação do substrato, limpeza da amostra, parâmetros de deposição dos filmes, caracterização das amostras por meio do Raman, FTIR, teste de aderência via Tape Test, análise morfológica, avaliação da espessura via perfilometria e/ou FEG, por fim, avaliação microbiológica, conforme a Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma geral do experimento.

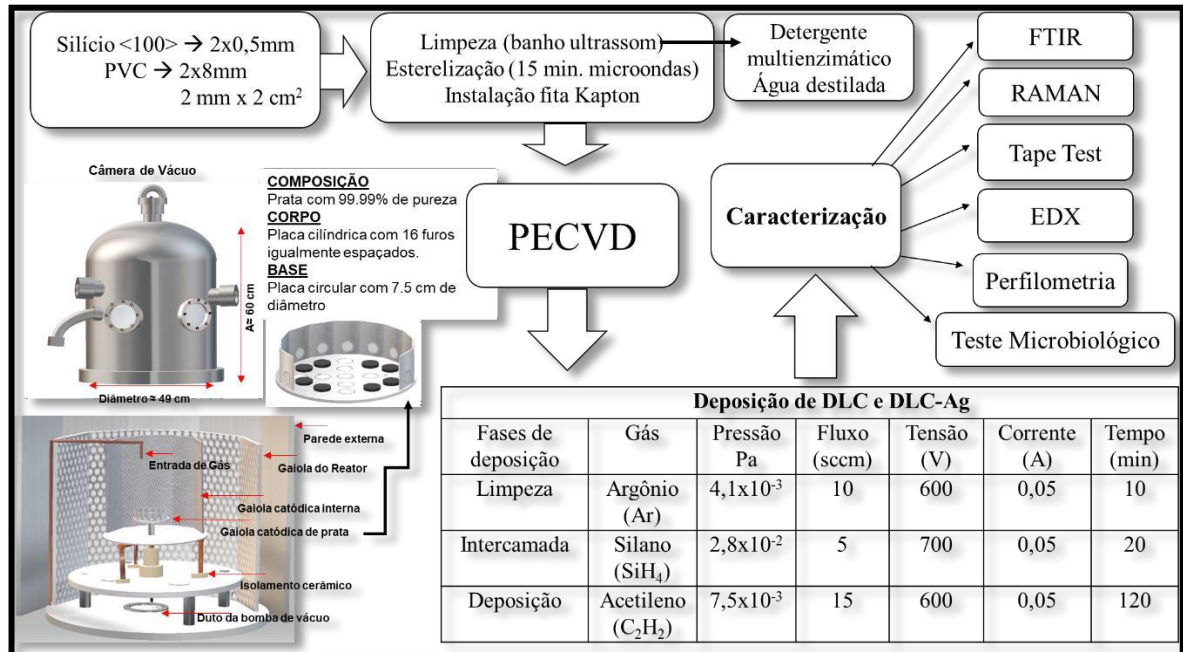


Fonte: autor (2021).

### 3.1 Técnica via PECVD

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma simplificado das etapas realizadas utilizando o sistema técnica PECVD neste trabalho, para melhor visualização das tarefas produzidas.

Figura 4 - Fluxograma simplificado das atividades realizadas via PECVD.



Fonte: autor (2021).

### 3.1.1 Preparação dos substratos e Limpeza do substrato para deposição via técnica PECVD

No Quadro 1 a seguir está descrito a metodologia de preparação dos substratos para deposição do filme de DLC e DLC-Ag via PECVD. Utilizou-se 8 tipos de segmentos diferentes para finalidades de processo de caracterização distintos. Pode ser observado a subdivisão dos substratos de PVC com e sem filme. Foi utilizado também o substrato de silício <100> para usoda medida de espessura dos filmes produzidos. Os grupos de 2, 5 e 7 foram depositados em momentos únicos, separadamente dos grupos 3, 6 e 8 os quais foram depositados em outra etapa. Os grupos 1 e 4 são grupos sem filme, para controle e não passaram por nenhum processode deposição.

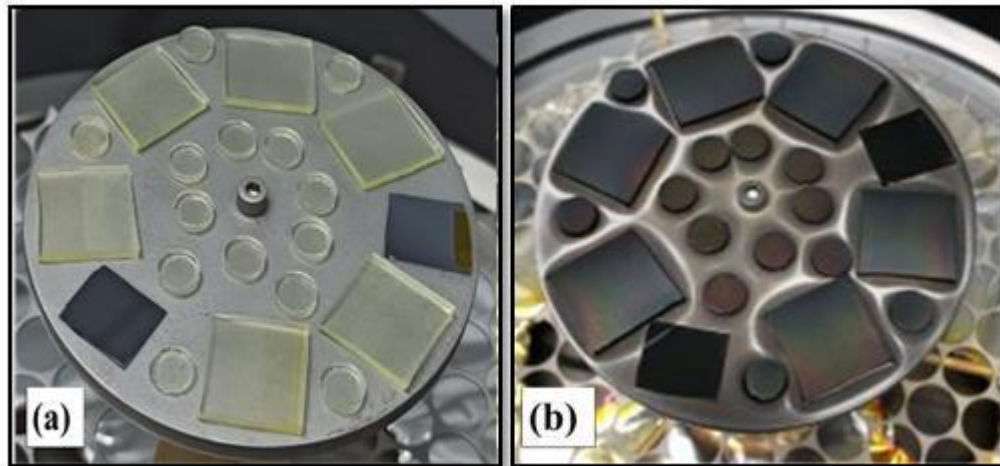
Quadro 1 - Divisão dos substratos em grupos para deposição via técnica PECVD.  
Quadro 1: Divisão dos substratos em grupos para deposição via técnica PECVD.

Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Finalidade
1	PVC	Sem filme	2 mm	2 cm <sup>2</sup>	Tape Test, MEV, FEG, FTIR, EDX, RAMAN
2		DLC			
3		DLC-Ag			
4		Sem filme		8 mm	
5		DLC			
6		DLC-Ag			
7	Silício	DLC	0,5 mm	2 cm <sup>2</sup>	Teste de espessura
8	<100>	DLC-Ag			

Fonte: autor (2021).

Os segmentos de PVC foram limpos em detergente multienzimático (da marca 3M) e lavados com água destilada por meio de banho de ultrassom por 15 minutos cada lavada, em sequência foram esterilizados através de micro-ondas por 15 minutos cada lado. Esta etapa foi realizada antes da deposição do filme via PECVD. A Figura 5 (a) mostra uma fotografia dos substratos de poliuretano onde pode-se observar o aspecto transparente e leitoso característico dos substratos de PU e PVC. Foi utilizado também silício com e sem fita kapton. A fita kaptoné utilizada para gerar uma região sem filme na amostra produzindo um degrau que é utilizado para a análise da espessura do filme por perfilometria óptica do filme depositado. A Figura 5 (b) mostra substratos de poliuretano e silício com filme de DLC.

Figura 5 - Segmentos de poliuretano e silício.



Fonte: autor (2021).

### 3.1.2 Processo de deposição dos filmes via técnica PECVD

Para a produção de filmes de DLC e DLC-Ag foi utilizado a técnica PECVD com fonte DC pulsada, construído e alocado no Laboratório de Nanotecnologia e Processos a Plasma do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP).

O Quadro 2 traz os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes fino. A fim de garantir a boa qualidade do filme, realizou-se inicialmente uma limpeza física e química no reator. A sequência da limpeza foi jato de microesfera de vidro, lavagem com água corrente, secagem em estufa ou ar comprimido e por último uma limpeza com álcool isopropílico.

Quadro 2 – Parâmetros de deposição do filme DLC e DLC-Ag via PECVD.  
Quadro 2 – Parâmetros de deposição do filme DLC e DLC-Ag via PECVD.

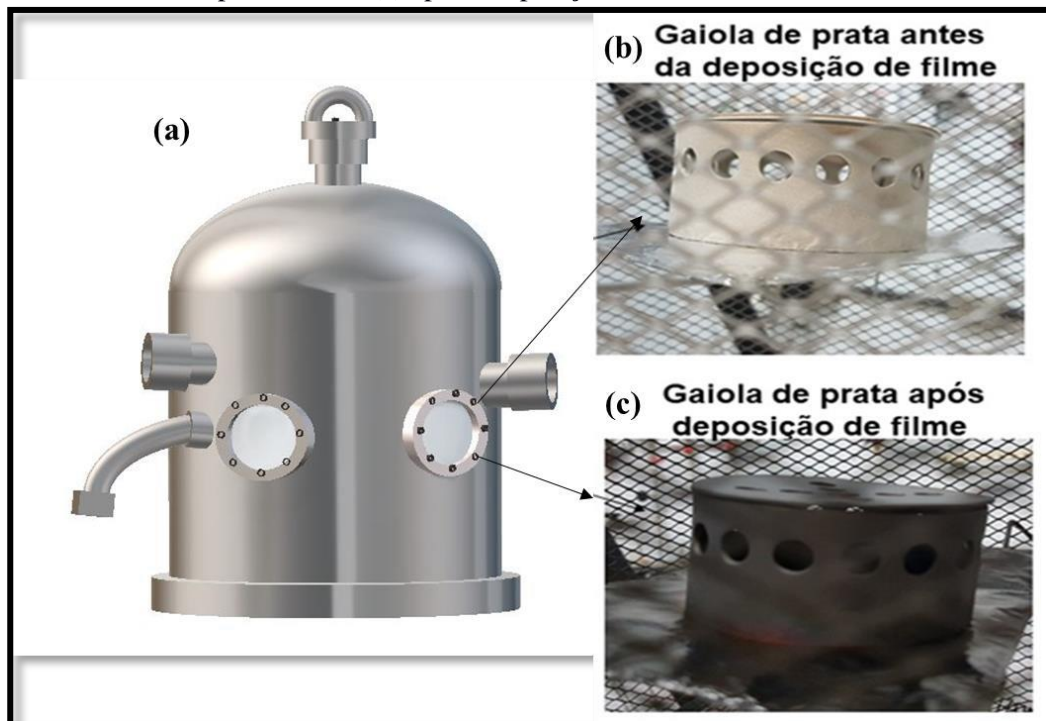
Deposição de DLC e DLC-Ag						
Fases de deposição	Gás	Pressão Pa	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (min)
Limpeza	Argônio (Ar)	$4,1 \times 10^{-3}$	10	600	0,05	10
Intercamada	Silano (SiH <sub>4</sub> )	$2,8 \times 10^{-2}$	5	700	0,05	20
Deposição	Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	$7,5 \times 10^{-3}$	15	600	0,05	120

Fonte: autor, 2021. \*1Torr=133,32 Pa.

Para inserção de prata nos filmes de DLC depositados sobre os substratos de PVC e Si <100> utilizou-se uma gaiola de prata, como cátodo no interior do reator PECVD, como pode ser observado na Figura 6. Esta gaiola catódica é constituída de prata com 99,99% de pureza e com furos dispostos, age como um escudo metálico, limitando os íons do plasma (PATENTE nº BR 10 2016 000262 1), conforme a Figura 6.

A incorporação da nanopartícula de prata no filme seguiu uma proposta parecida com o que foi utilizada por Macário (2019) e Santos (2019), porém, neste caso, o substrato utilizado foi diferente, assim como os parâmetros de deposição, entre outros.

Figura 6 - (a) Desenho esquemático da parte externa da técnica PECVD e (b) fotografia da gaiola de prata antes e (c) após a deposição do filme de DLC.

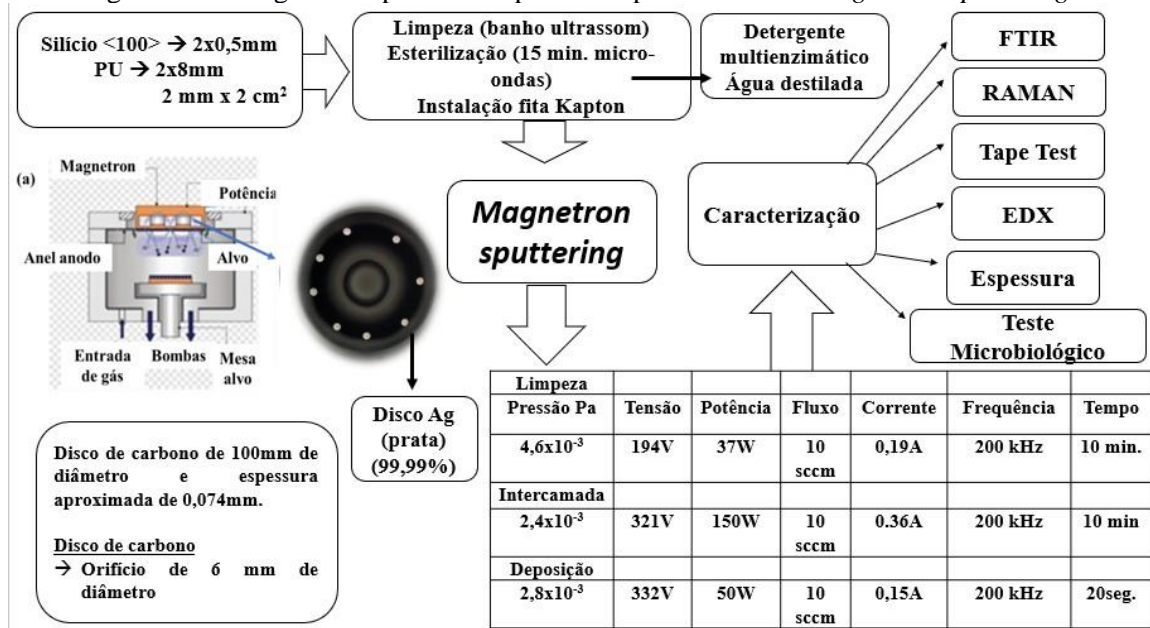


Fonte: autor (2021).

### 3.2 Técnica via Magnetron sputtering

O fluxograma apresentado na Figura 7 contém a representação gráfica realizada para os experimentos feitos com a técnica *Magnetron sputtering*.

Figura 7 - Fluxograma experimental para os experimentos via *Magnetron sputtering*.



Fonte: autor (2021).

### 3.2.1 Preparação e Limpeza dos substratos para deposição de filmes de $\mu\text{C-Ag}$ via Sistema *Magnetron sputtering*

No Quadro 3 contém a sequência de preparação dos substratos para deposição do filme: carbono micro cristalino ( $\mu\text{C}$ ); Prata (Ag); carbono micro cristalino ( $\mu\text{C}$ ) com Prata (Ag) via *Magnetron sputtering*. Os grupos 2, 6 e 9 foram denominados  $\mu\text{C}$ . Os grupos 3, 7 e 10 foram denominados Ag. Os grupos de 4, 8 e 11 foram denominados  $\mu\text{C-Ag}$  devido ao uso da máscara de carbono M. Foi respeitado cada momento de deposição isoladamente devido a alteração do alvo, assim como da máscara sobre o alvo. Ficando claro que os grupos 1 e 5 não passaram por nenhum processo de deposição.

Quadro 3 – Divisão dos substratos em grupos.

Quadro 3: Divisão dos substratos em grupos.					
Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Finalidade
1	PU	Sem filme	2 mm	2 cm <sup>2</sup>	Tape Test, MEV, FEG, FTIR, EDX, RAMAN
2		μC			
3		Ag			
4		μC-Ag			
5		Sem filme		8 mm <sup>2</sup>	
6		μC			
7		Ag			
8		μC-Ag			
9	Silício <100>	μC	0,5 mm	2 cm <sup>2</sup>	Teste de espessura
10		Ag			
11		μC-Ag			

\* carbono microcristalino (μC); carbono microcristalino com Prata (μC-Ag); Fonte: autor (2021).

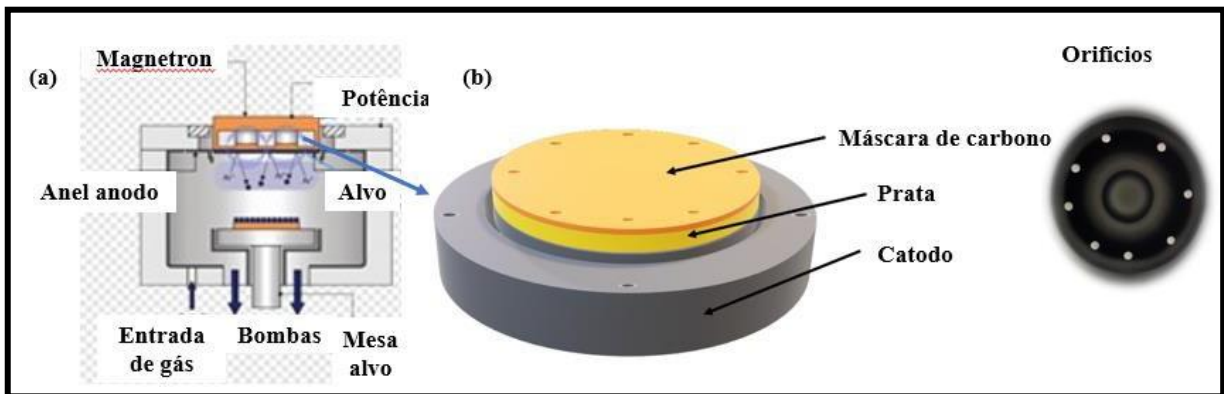
Todas as amostras foram limpas por 15 minutos em banho ultrassônico contendo água destilada com detergente enzimático 10%, seguida de lavagem sequencial com água destilada, e limpeza física dentro do reator, via plasma de argônio a 50W DC por 10 min antes do processo de deposição do filme.

### 3.2.2 Processo de deposição dos filmes de μC-Ag via Sistema *Magnetron sputtering*

Para a produção de filmes de carbono foi utilizado um alvo híbrido de prata – carbono de 100mm de diâmetro e 1 mm de espessura de prata (99,99%), com uma sobreposição de um disco de papel de carbono contendo furos sobre o alvo de prata. O disco de carbono trata-se de uma folha de carbono A4, com uma espessura aproximada de 0,074mm.

A Figura 8 contém uma representação gráfica do alvo de μC-Ag com orifício de 6mm de diâmetro de carbono. Os orifícios expõem a prata e formam um único alvo acoplado ao sistema *Magnetron sputtering*.

Figura 8 - Sistema *Magnetron sputtering* com o um alvo híbrido de carbono e prata.



Fonte: autor (2021).

Os alvos acoplados no interior do reator foram pulverizados por 5 minutos com plasmade argônio para remoção de filmes de óxidos residuais nas superfícies. Após a limpeza com argônio foi preparado uma intercamada de silício amorfo sobre os substratos com uma espessura da ordem de 100 nm. A intercamada de silício foi depositada para aumentar a adesão entre o revestimento e o substrato. Subsequente foi girado no sistema de carrossel favorecendo a exposição do alvo híbrido de carbono e prata (BONETTI et al., 2006).

O tempo total de deposição para o filme de carbono e prata foi de 60 segundos. A corrente de *Magnetron sputtering* e o tempo de deposição foram mantidos constantes em 60 mA e 1s, respectivamente, enquanto as distâncias substrato-alvo foram definidas em 11 cm, a pressão de fundo foi de  $1 \times 10^{-5}$  Pa, pressão de trabalho 0,60 Pa, Potência de entrada 200 kHz, Tensão de polarização 50 V, Temperatura do substrato  $100^{\circ}\text{C}$ , conforme o Quadro 4.

Quadro 4 – Parâmetros de deposição via *Magnetron sputtering*.

Quadro 4 - Parâmetros de deposição via *Magnetron sputtering*.

	Pressão Pa	Tensão	Potência	Fluxo	Corrente	Frequência	Tempo
Limpeza	$4,6 \times 10^{-3}$	194V	37W	10 sccm	0,19A	200 kHz	10min.
Intercamada	$2,4 \times 10^{-3}$	321V	150W		0.36A		10min
Deposição	$2,8 \times 10^{-3}$	332V	50W		0,15A		20seg.

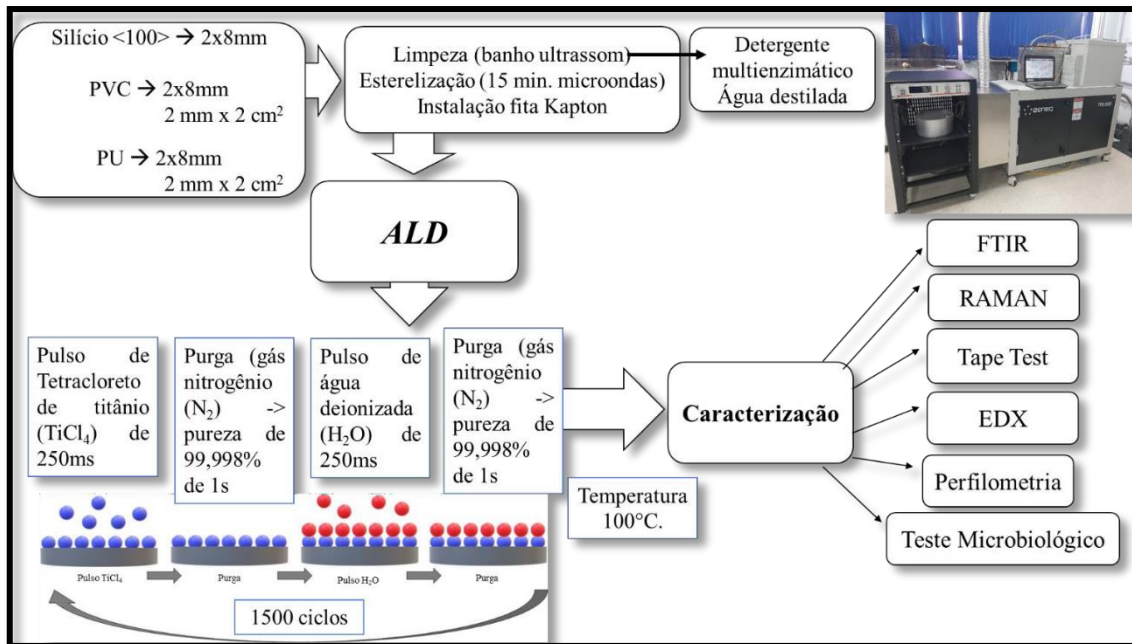
Fonte: autor, 2021.

### 3.3 Técnica via ALD

A Figura 9 contém o fluxograma experimental do processo de deposição via técnica

ALD.

Figura 9 - Delineamento experimental utilizado via técnica ALD.



Fonte: autor, 2021.

### 3.3.1 Preparação e limpeza do substrato para deposição via ALD

No processo de deposição do  $\text{TiO}_2$  via ALD utilizou-se 9 amostras de segmentos de PVC e PU para finalidades distintas conforme apresentadas no Quadro 5.

Os segmentos de PVC, PU e de Silício <100> foram limpos em detergente multienzimático (da marca 3M) e lavados com água destilada por meio de banho de ultrassom por 15 minutos, na sequência as amostras foram esterilizadas via micro-ondas por 15 minutos de cada lado. Esta etapa foi realizada antes da deposição do filme via ALD, porém o grupo 5 não passou por esta etapa de esterilização a fim de manter a integridade do filme de DLC sobre PVC.

Quadro 5 – Divisão dos substratos em grupos.

Quadro 5: Divisão dos substratos em grupos.

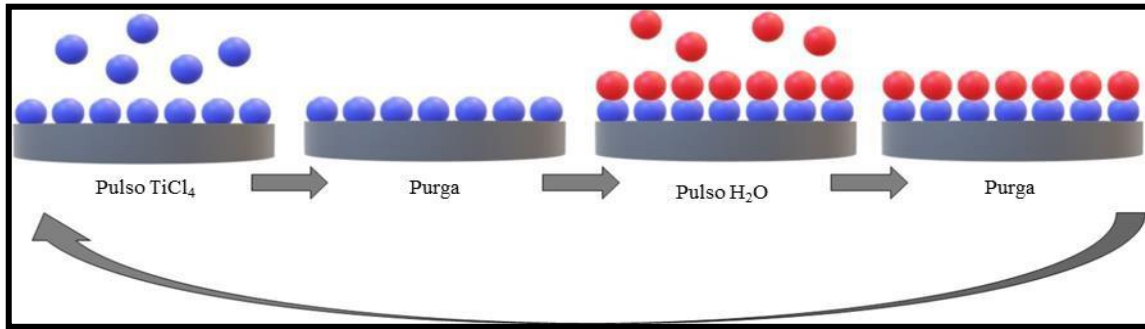
Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Finalidade
1	PVC	Sem filme	2 mm	2 cm <sup>2</sup>	Tape Test, MEV, FEG, FTIR, EDX, RAMAN
2		TiO <sub>2</sub>			
3		Sem filme		8 mm	
4		TiO <sub>2</sub>			
5		DLC- TiO <sub>2</sub>			
6	PU	Sem filme	2 mm		
7		TiO <sub>2</sub>			
8	Silício <100>	TiO <sub>2</sub>	0,5 mm	2 cm <sup>2</sup>	Teste de espessura
9		TiO <sub>2</sub>			

Fonte: autor (2021).

### 3.3.2 Processo de deposição dos filmes de dióxido de titânio via ALD

No processo de deposição de filmes finos de dióxido de titânio foi utilizado o sistema ALD TFS-200 da Beneq Oy (Helsinque – Finlândia) em modo térmico de operação, conforme representação na Figura 8. Como precursor de titânio utilizado foi o tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) da Sigma Aldrich com pureza de 99,95%; como fonte de oxigênio foi utilizado água deionizada (H<sub>2</sub>O). Os reagentes foram mantidos à temperatura de 24°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 TiCl<sub>4</sub> de 250ms; purga de 1s; pulso de H<sub>2</sub>O de 250ms; e novamente purga de 1s, para a purga foi utilizado o gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) com pureza de 99,998%. O processo de deposição para as amostras de PVC foi 1500 ciclos e a temperatura foi 100°C, em função da temperatura de fusão. As etapas descritas em comum no processo estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Técnica de Deposição por Camada Atômica (ALD).



Fonte: autor, 2021.

### 3.4 Microscopia dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD

A morfologia dos filmes foi estudada por meio de imagens micrografias obtidas com o uso da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo EVO MA 10 (Zeiss), que se localiza no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IP&D da UNIVAP. Foram analisadas imagens com diferentes aumentos a fim de confirmar a presença de filme aderido no substrato. Também utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura MEV FEG (JEOL – JSM6710F) que está alocado no Laboratório de Sensores do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE) a fim de avaliar as microestruturas dos substratos e a presença de filme. Para inspecionar a superfície foi usado um Microscópio Eletrônica de Varredura com uma magnitude de 2.0 kx, com até 20.00 kx.

A fim de observar e validar a presença semi-quantitativa dos constituintes químicos de cada filme foi realizada a Espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDX) com o equipamento (Oxford Instruments). O feixe de elétrons foi de até 20 Kv. Esta padronização foi adotada tanto para os espectros obtidos via MEV quanto via FEG.

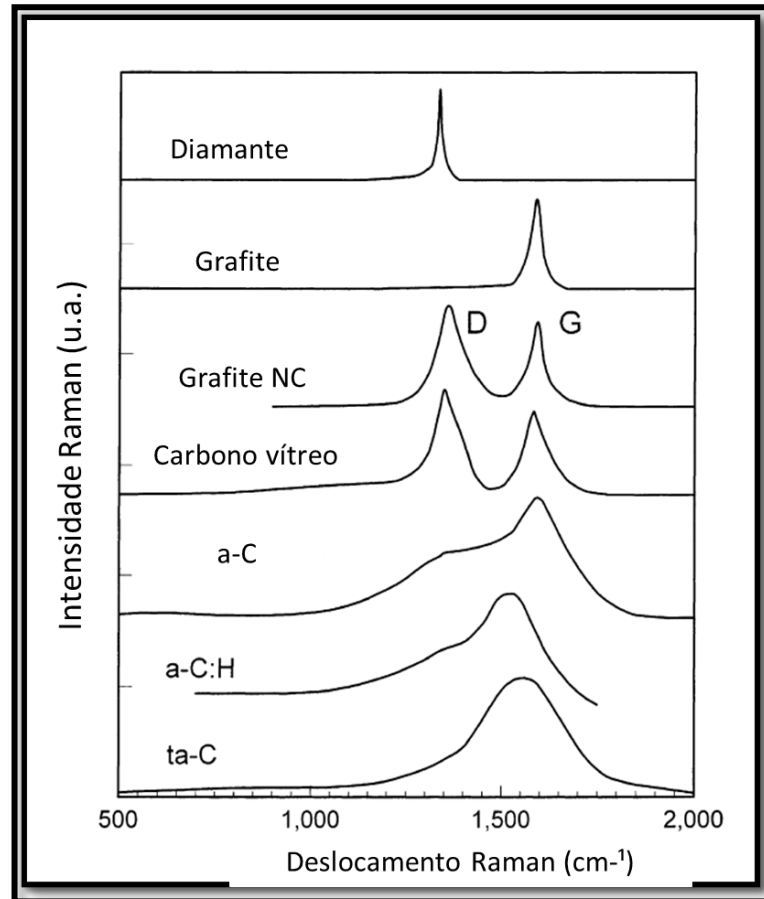
### 3.5 Caracterização química dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD

A análise química estrutural dos revestimentos foi realizada via espectroscopia de espalhamento Raman, utilizando um sistema Horiba LabRAM HR Evolution equipado com laser de argônio (comprimento de onda verde,  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ), na geometria de retroespalhamento. A potência do laser foi de  $\sim 0,6 \text{ mW}$  e o diâmetro do spot do laser foi de  $1,0 \mu\text{m}$ . Os filmes foram caracterizados quanto a estrutura química via FTIR e via espectroscopia Raman.

A deconvolução do espectro dos filmes de carbono e DLC seguem o modelo da literatura

conforme pode ser visto na Figura 11. Segundo Ferrari e colaboradores a banda D está centrada em  $1332\text{cm}^{-1}$  e a banda G está centrada em  $1580\text{cm}^{-1}$ .

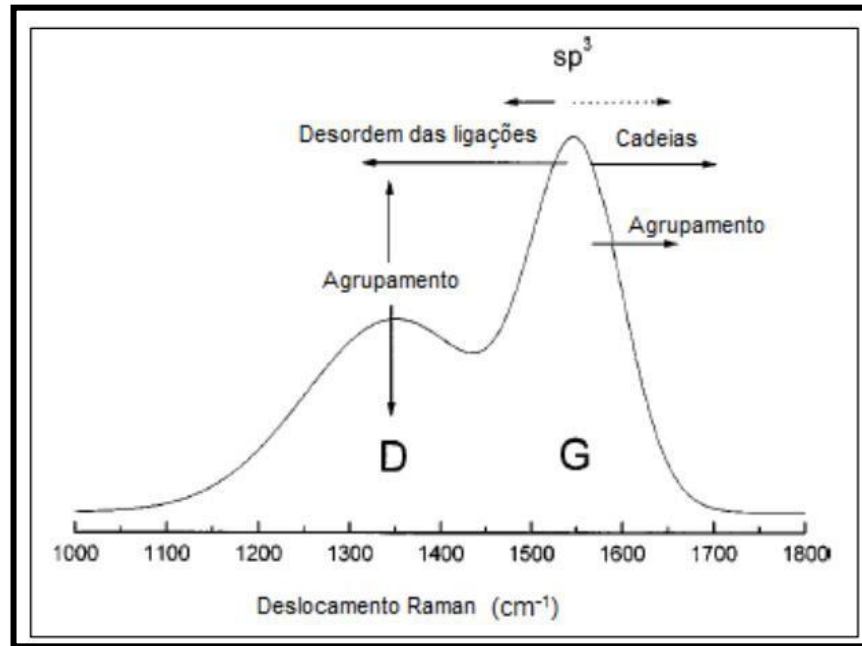
Figura 11 - Espectros Raman típicos do carbono.



Fonte: Robertson, 2002.

O deslocamento para a direita do espectro indica formação de clusters e em cadeias já o aumento da intensidade da banda D indica o aumento da desordem das hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002), conforme é visto na Figura 12.

Figura 12 - Pontos que influenciam na formação do Espectro Raman



Fonte: Adaptado Robertson, 2002.

Também foi utilizado para análise química dos filmes depositados via PECVD e ALD o espectrofotômetro da Spectrum 400 com transformada de Fourier (FT-IR), tecnologia de refletância total atenuada (ATR), da marca *Perkin Elmer*. Por meio do qual foi obtido o espectro na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (região de infravermelho médio) com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras por espectro, a temperatura ambiente. Os espectros infravermelhos das amostras foram previamente processados com software *Spectrum 5.3 (Perkin Elmer)*, onde foram feitas correções de linha de base e normalização.

### 3.6 Teste de espessura dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD

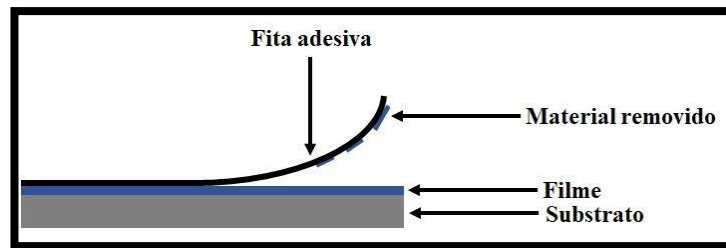
A espessura dos filmes de DLC, DLC-Ag e TiO<sub>2</sub> foram analisadas por meio do aparelho de perfilometria óptica (Modelo - Wyko Vision 32) (INPE/LAS), o qual trata-se de uma técnica não destrutiva de medida sem contato, através de interferometria, possuindo resolução subnanométrica verticalmente e submicrométrica lateralmente.

Foi realizada a caracterização da espessura dos filmes, através da medição do degrau do filme depositado sobre uma amostra de Silício <100>, parcialmente coberta com fita kapton. Ou seja, uma amostra de silício <100> de cada processo foi considerada representativa para medição da espessura dos filmes. Cada amostra foi medida em 3 pontos distintos e então foi calculado a média dos valores das rugosidades para posterior comparação entre os filmes depositados.

### 3.7 Teste de aderência dos filmes via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD

A aderência foi analisada via Tape Test (do inglês *Scotch Tape*) seguindo a norma ASTM D3359 (2010) conforme Quadro 6, seguindo o método B, por ser o recomendado em testes laboratoriais, o qual permite a comparação visual da aderência do filme fino depositado sobre o substrato, conforme ilustração apresentado na Figura 13. Para o ensaio de aderência via Tape Test, posicionou-se o substrato de PVC ou PU, em superfície lisa, reta e iluminada, certificando se que a área estava devidamente limpa e seca, foram realizados cortes nos filmes, formando pequenas áreas de 1 mm<sup>2</sup>, com o auxílio de um dispositivo de corte, posteriormente foi colada uma fita filamentosa (3 M *Scotch Tape*) que após aplicação de pressão realizada com uma borracha, foi removida em um ângulo de 180° em uma única etapa.

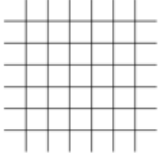
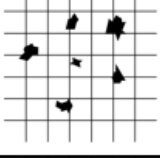
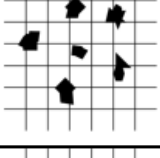
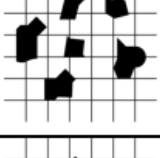
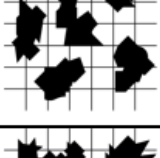
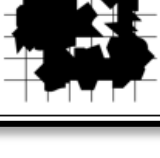
Figura 13 - Representação gráfica do ensaio tape test adaptado da norma ASTM D3359 (2010).



Fonte: autor, 2021.

A avaliação do resultado foi feita com base na verificação da área ensaiada utilizando imagens obtidas via MEV. As imagens foram analisadas para comparação com a taxa de destacamento do filme após remoção da fita, classificando a aderência conforme Quadro 6.

Quadro 6 - Representação gráfica da classificação dos resultados do teste ensaio Tape Test, adaptado da ASTM D3359 (2010).

Classificação	Porcentagem de filme removido	Representação esquemático da superfície
5B	0%	
4B	Menor que 5%	
3B	5% - 15%	
2B	15% - 35%	
1B	35% - 65%	
0B	Maior que 65%	

Fonte: Autor (2021) e, adaptado de D3359 – ASTM (2010).

### 3.8 Teste microbiológico dos substratos com filmes produzidos via Sistema PECVD, Magnetron sputtering e ALD

As amostras foram distribuídas aleatoriamente em seis grupos para as amostras estudadas via PECVD, dez grupos para as amostras com revestimento via *Magnetron sputtering*, enquanto as amostras obtidas via ALD foram divididas em nove grupos, conforme a Quadro 7 abaixo:

Quadro 7 – Divisão dos substratos em grupos.

Quadro 7: Divisão dos substratos em grupos.

PECVD					
Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Microrganismo
1	PVC	Sem filme	2 mm	8 mm	Sem bactéria
2		DLC			
3		DLC-Ag			
4		Sem filme			
5		DLC			Staphylococcus aureus
6		DLC-Ag			
Magnetron sputtering					
Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Microrganismo
1	PU	Sem filme	2 mm	8 mm	Sem bactéria
2		$\mu$ C-Ag			
3		$\mu$ C			
4		Ag			
5		Sem filme			S. aureus
6		$\mu$ C-Ag			
7		$\mu$ C			
8		Ag			
ALD					
Grupo	Substrato	Recobrimento	Espessura	Área	Microrganismo
1	PVC	Sem filme	2 mm	8 mm	Sem bactéria
2		TiO <sub>2</sub>			
		TiO <sub>2</sub> _DLC			
3		Sem filme			Staphylococcus aureus
4		TiO <sub>2</sub>			
5	TiO <sub>2</sub> _DLC				
6	PU	Sem filme			Sem bactéria
7		TiO <sub>2</sub>			
8		Sem filme			Staphylococcus aureus
9		TiO <sub>2</sub>			

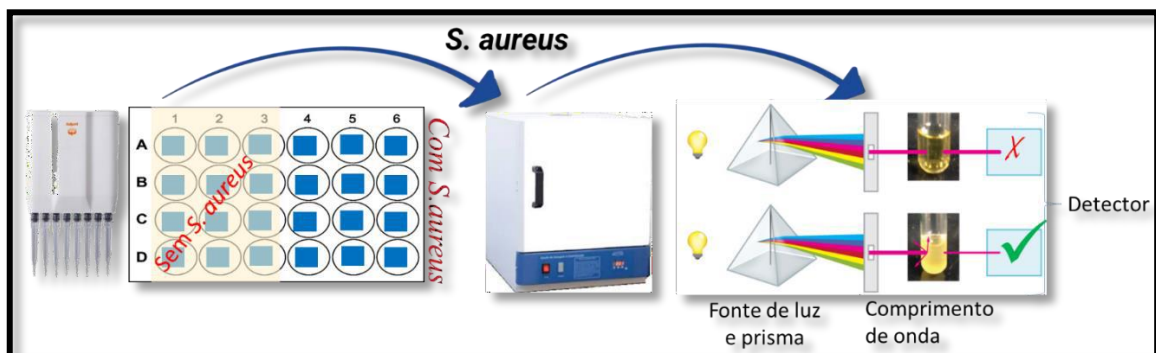
Fonte: autor (2021).

O meio de cultura utilizado foi o LB (Meio *Luria-Bertani*) preparado com 2,5g de Tripton (T7293 Sigma Aldrich), 1,25g de extrato de levedura (Y1625 – Sigma Aldrich) e 2,5g

de NaCl (S7653 – Sigma Aldrich) adicionados em frasco erlenmeyer contendo 250 ml de água destilada. A bactéria utilizada foi a cepa de bactéria *S. aureus* ATCC 25923 (NewProv Lot 54184).

A avaliação da ação microbiológica dos filmes produzidos via Sistema PECVD, *Magnetron sputtering* e ALD sobre as amostras de PVC e PU incubadas com *S. aureus* foi realizada utilizando uma placa de 24 poços conforme os seguintes passos descritos: 1) Colocar cada amostra em poços separadamente; 2) Adicionar 1000uL meio LB em cada poço; 3) Adicionar 5uL da cultura bacteriana em cada poço conforme grupos descritos anteriormente; 4) Incubar em estufa a 37 °C por 24 horas; 5) Após este período, retirar sobrenadante(levemente) e transferir para outra placa de 24 poços (fazer a leitura em espectrofotômetro da viabilidade das bactérias); 6) Retirar cada amostra e transferir para outra placa cuidando para que não vire a mostra; 7) Lavar suavemente cada poço 2X com PBS; 8) Colocar a placa em estufa a 65 °C para secar por 1 hora; 9) Esperar esfriar a temperatura ambiente e então adicionar 500uL corante (cristal violeta 1%) por 10 minutos; 10) Retirar o corante e lavar 2X em PBS e deixar secar “overnight”; 11) Dissolver o biofilme formado com adição de 500uL etanol 95% por 2 horas com agitação; 12) Diluir 20X (1:19 ou 10:190) o conteúdo e ler absorbância a 595nm (SARKAR; PIRES, 2015), conforme Figura 14.

Figura 14 - Esquema de teste microbiológico dos substratos com filmes produzidos via SistemaPECVD, Magnetron sputtering e ALD.



Fonte: autor, 2021

A avaliação da ação microbiológica dos filmes produzidos via Sistema PECVD, *Magnetron sputtering* e ALD sobre as amostras de PVC e PU incubadas com *S. aureus* foi realizada por meio do cálculo da taxa de redução de unidades formadoras de colônias (UFC).

Os valores das leituras de absorbância óptica correlacionam-se com a concentração de células em UFC por mL de solução. Essa correlação é mostrada na **equação  $Y = -0,173 + 21,186 X$** , onde  $Y$  é a concentração de células em UFC por mL de solução e  $X$  é a absorbância

das culturas bacterianas. Seguindo essa equação, o resultado obtido para  $Y$  deve ser multiplicado por  $10^8$  (ARCOS; OSSA; DIAZ, 2004). A análise estatística dos dados fora realizada utilizando software BioEstatist, (Teste de variância ANOVA uma comparação, Teste Tukey's,  $p < 0,0001$ ).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA PECVD

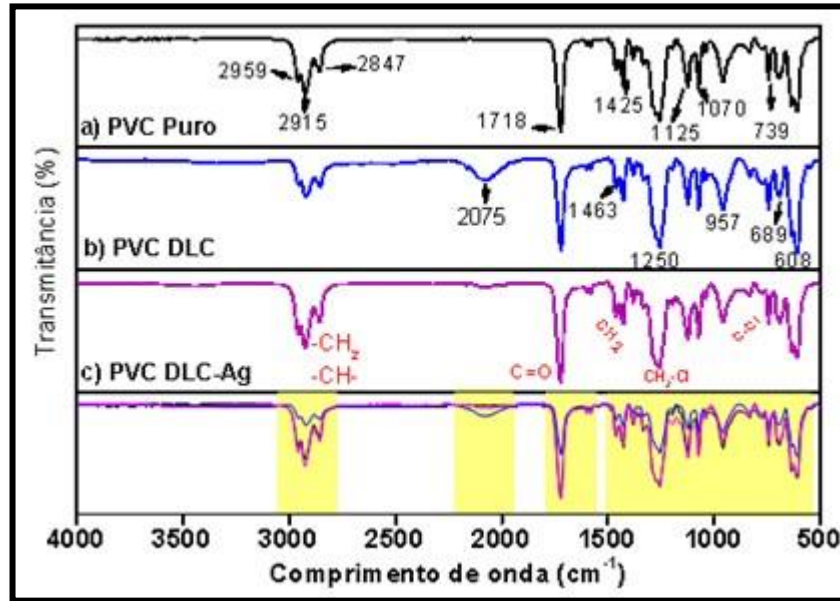
Os resultados apresentados a seguir estão relacionados ao processo de deposição via Sistema PECVD, *Magnetron sputtering* e ALD, sequencialmente.

A Figura 15 contém quatro gráficos obtidos pela técnica Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). O gráfico da Figura 15 (a) contém um espectro de PVC Puro (substrato de PVC sem adição de deposição de filme), a Figura 15 (b) contém um espectro do filme de DLC depositado sobre o PVC (PVC DLC) e a Figura 15 (c) Um espectro do filme de DLC com prata depositado sobre o PVC (PVC DLC-Ag). Todos os espectros foram obtidos no intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 16 (d) contém a sobreposição dos três espectros.

A análise por FTIR revelou as bandas características do PVC em 1250  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação angular simétrica fora do plano de cloro ligado à metila ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ) e bandas próximas, entre 608  $\text{cm}^{-1}$  e 739  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação axial da ligação C-Cl. Também foi observada a banda referente à deformação axial de C-H alifático na região de 2915  $\text{cm}^{-1}$  e outra banda em 1425  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação angular de  $\text{CH}_2$  em cadeia (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; BELTRÁN; GARCÍA; MARCILLA, 1997; NUSHIKIDA; NISHIO; HANNAH, 1995; POLETTO et al., 2016).

Petránek e Kosíková (2006), Souza et al. (2009) e Poletto et al (2016), também evidenciaram picos característicos do policloreto de vinila em tubos endotraqueais, sendo observado o estiramento da ligação  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}-$  nas bandas da região de 2.900  $\text{cm}^{-1}$  a 2.950  $\text{cm}^{-1}$ , a banda em 1715  $\text{cm}^{-1}$  e 1.725  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à ligação C=O, entre as bandas 1.030  $\text{cm}^{-1}$  e 1.116  $\text{cm}^{-1}$ , notam-se os picos relativos às ligações C-Cl. Já as bandas relativas a vibrações angulares  $-\text{CH}_2-$  no plano podem ser observadas na região de 1.425 a 1.460  $\text{cm}^{-1}$  (PETRÁNEK; KOSÍKOVÁ, 2006; SOUZA et al. 2009; POLETTO et al 2016).

Figura 15 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PVC: (A) PVC sem filme depositado; (B) PVC / DLC; (C) PVC / DLC-Ag.



Fonte: autor, 2021.

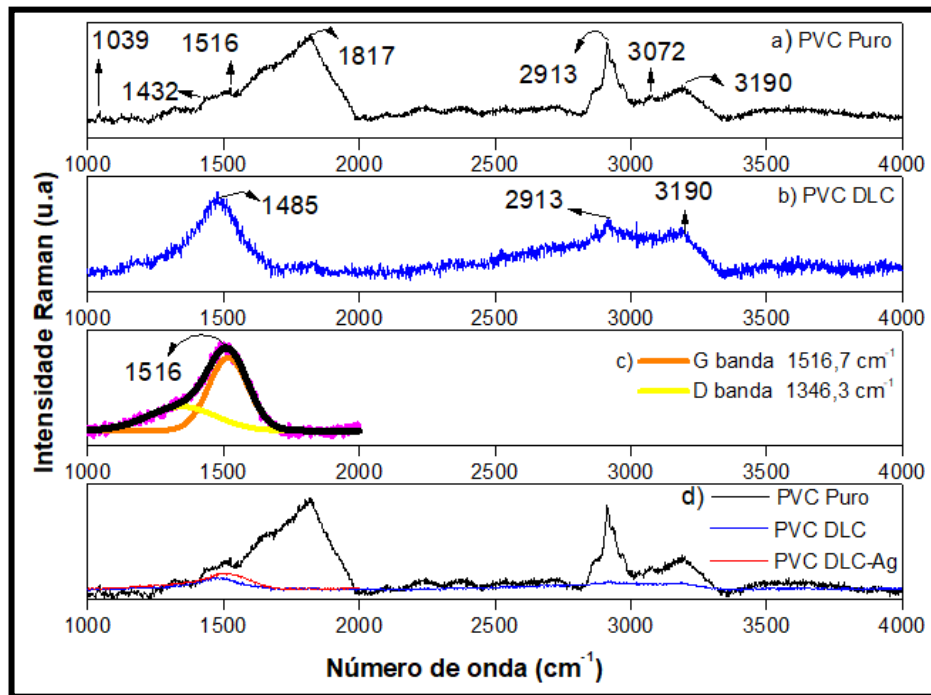
O Quadro 8 contém um comparativo entre grupos funcionais dos achados da literatura e os achados dos espectros FTIR - ATR obtidos via PECVD dos grupos de PVC Puro, PVC DLC e PVC DLC-Ag.

Quadro 8 – Comparativo entre os picos espectrais de FTIR-ATR obtidos via PECVD versus literatura. Quadro 8 Comparativo entre os picos espectrais de FTIR-ATR obtidos via PECVD versus literatura.

Grupo Funcional	Pavia; et al, 2012; Jorge; Neves, 2016; cm <sup>-1</sup>	Reyes, 1989; Chatterjee; et al., 1994; Gonzalez; Mugica; Fernandez- Berridi, 2006. Del Carpio, 2009. cm <sup>-1</sup>	Petránek; Kosíková, 2006; Souza; et al. 2009; Del Carpio, 2009; Poletto; et al 2016 cm <sup>-1</sup>	*autor
Ligações CH <sub>2</sub> existentes no PVC	3000-2900			2959
Estiramento da ligação -CH <sub>2</sub> - e -CH-	2950, 2930	2962-2853	2.900 a 2.950	2915
Alongamento C-H	2890-2958			2847
Ligação C=O	1725		1715 e 1.725	1718
Vibrações angulares -CH <sub>2</sub> - no plano	1450, 1425			1425
Deformação δ -CH <sub>2</sub>	1339	1430	1.425 a 1.460	1463
Ligação de cloro com o CH	1250 cm <sup>-1</sup>			1250
Ligações C-Cl	1100, 1030			1125
Vibração CC	1062			1070
Transmissão Trans-CH	961, 956		962	957
Alongamento C-Cl	844			739
Balanço de C-Cl	689			689
Estiramento γ atáctico		615		608

Fonte: autor (2021).

Figura 16 - Espectro de PVC Puro, PVC DLC, PVC DLC - Ag obtida via Raman.



Fonte: autor, 2021.

Comparando os espectros medidos com a literatura, pode-se observar uma boa concordância dos picos. As posições dos picos indicados na Figura 16 também foram listadas no Quadro 9, para comparação. Pode ser observado na faixa entre 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  o pico mais intenso foi medido em 1817  $\text{cm}^{-1}$  e é atribuído ao alongamento C = O de PVC. Esse pico já apareceu nos dados de FT-IR corroborando com o valor de 1736  $\text{cm}^{-1}$  relatado por Souza et al. (2009). O pico 1516  $\text{cm}^{-1}$  trata-se de vibrações angulares (H–C–H). Um pico intenso é observado em 2913  $\text{cm}^{-1}$  que é relacionado ao alongamento simétrico  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e o pico 3190  $\text{cm}^{-1}$  referente ao alongamento assimétrico  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , corroborando com de Ludwig et al (2018).

Quadro 9 – Comparação entre os espectros PVC Puro, PVC DLC, PVC DLC - Ag obtida via Raman com a literatura.

Grupo Funcional	Ludwig; et al, 2018	Autor*
Alongamento assimétrico $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$	2940 $\text{cm}^{-1}$ / 3048 $\text{cm}^{-1}$	3072 $\text{cm}^{-1}$ / 3190 $\text{cm}^{-1}$
Alongamento simétrico $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$	2914 $\text{cm}^{-1}$ / 3017 $\text{cm}^{-1}$	2913 $\text{cm}^{-1}$
Alongamento C = O	1800 $\text{cm}^{-1}$	1817 $\text{cm}^{-1}$
Vibrações angulares (H–C–H)		1485 $\text{cm}^{-1}$ / 1516 $\text{cm}^{-1}$
Alongamento C – C	1433 $\text{cm}^{-1}$ / 1434 $\text{cm}^{-1}$	1432 $\text{cm}^{-1}$
Deformação	1050 $\text{cm}^{-1}$	1039 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: autor, 2021.

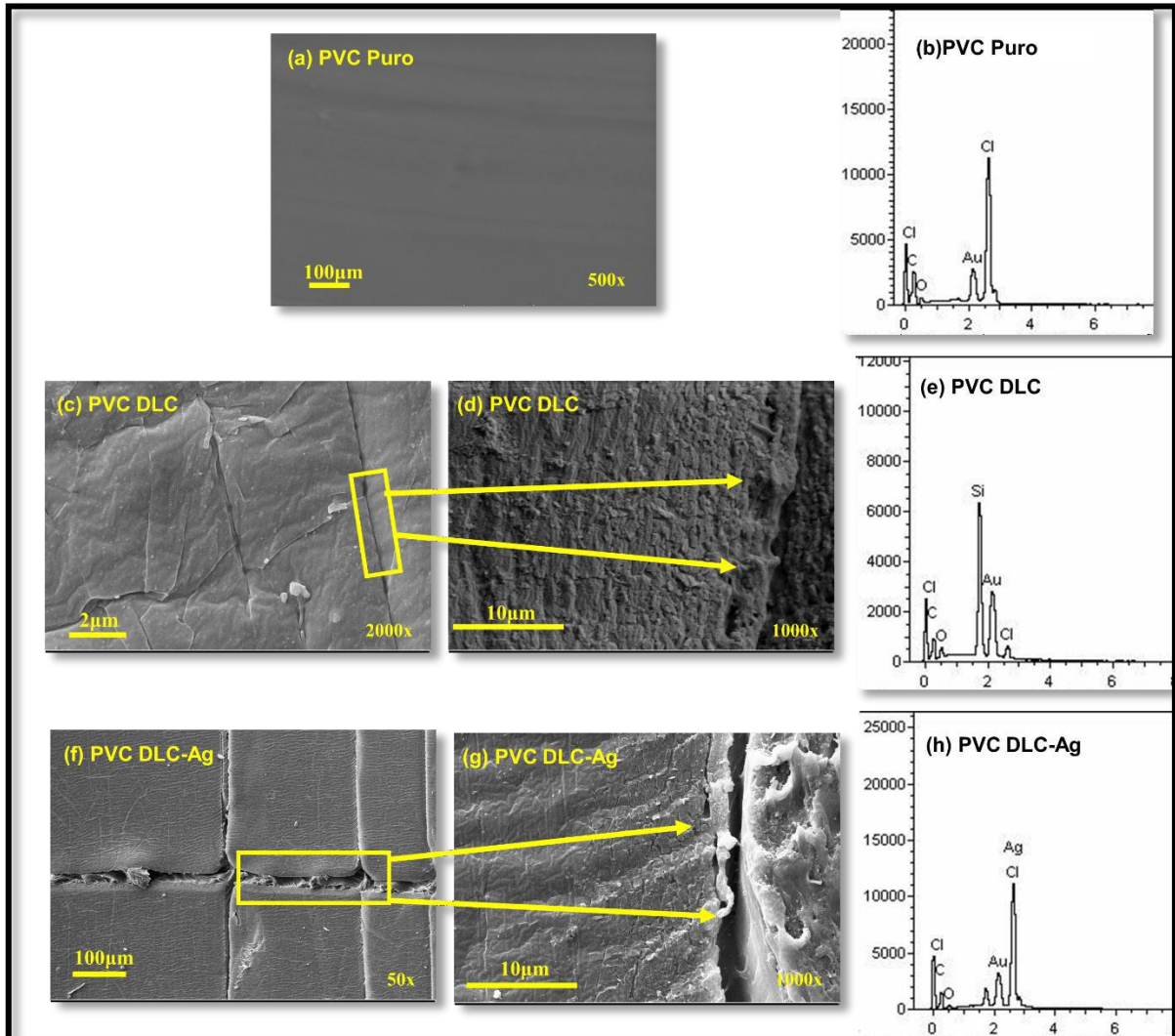
A Figura 17 contém uma imagem micrografia da morfologia da superfície de PVC sem

filme (PVC Puro) e duas imagens micrografias de PVC com DLC e duas imagens da morfologia da superfície de PVC com filme de DLC-Ag, todas após realização de Tape test. Comparado a Quadro 6 referente a representação gráfica da classificação dos resultados do teste ensaio Tape Test, adaptado da ASTM D3359 (2010) com a amostra da Figura 14 B que contém o filme de DLC, pode-se observar uma remoção de 5 a 15% do filme por área analisada, pois as imagens contém os riscos dos quadrantes do processo do Tape Test e o revestimento se manteve sem exposição do substrato.

Com o Tape Test foi possível avaliar via microscopia eletrônica de varredura a aderência dos filmes nos substratos, verificando a quantidade de filme retirado com a fita em cada um dos quadrantes desenhados. Em um estudo semelhante, Aguiar; Vidotti; Cruz (2013) concluíram que a adesão e a estrutura do filme DLC sobre um polimérico estão relacionadas aos fatores intrínsecos, como o tipo de estrutura do filme (flexível ou rígido) e o substrato (AGUIAR; VIDOTTI; CRUZ, 2013).

A Figura 17 também contém um espectro obtido pela técnica espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) observa se a presença dos picos de Carbono (ARAÚJO, 2013; BANDEIRA, 2017; EL-HITI et al, 2019), Oxigênio (EL-HITI; et al, 2019) e Cloro (ARAÚJO, 2013; BANDEIRA, 2017; EL-HITI et al, 2019). Em um estudo semelhante Gonçalves (2009) observou a presença de carbonato de cálcio, cloretos, estabilizadores e alguns pigmentos. E Bandeira (2017) descreve que o PVC tem hidrogênio em sua formação elementar. Observou-se a presença dos elementos de ouro (Au), correspondente a cobertura de preparação das amostras.

Figura 17 - Comparação dos resultados após teste Tape Test e EDX em amostras de PVC DLC e PVC DLC-Ag.



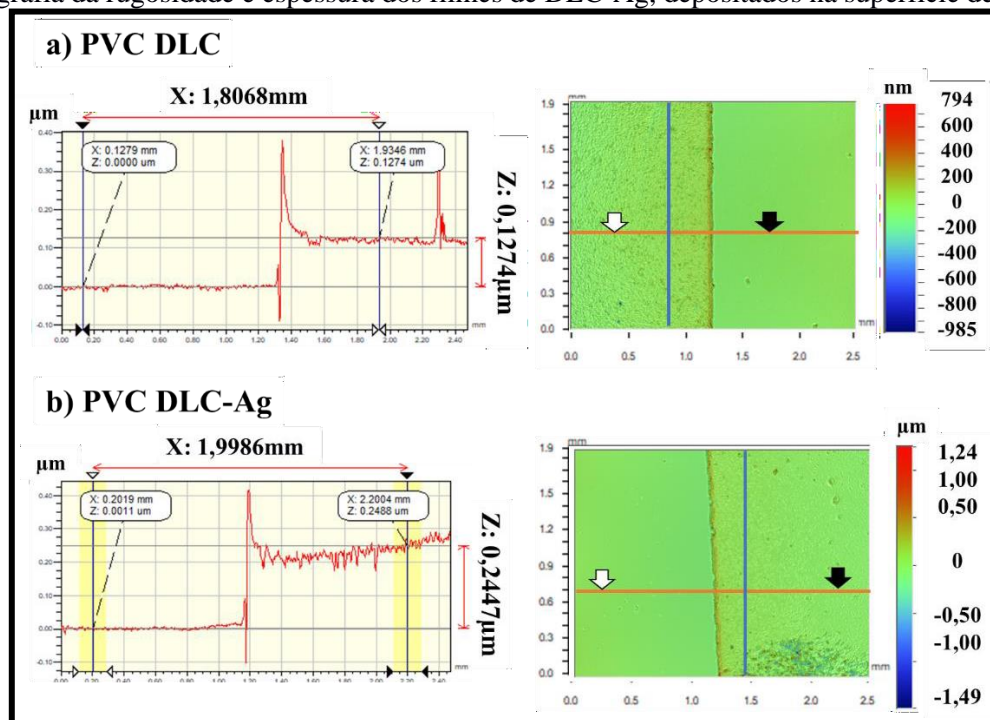
Fonte: autor, 2021.

A Figura 18, contém imagens de perfilometria óptica topografia da superfície dos substratos de PVC com DLC e PVC com DLC-Ag. As imagens foram utilizadas para avaliação da medida da rugosidade e da espessura dos filmes. A barra de cores na lateral direita da folha indica o topo da superfície da amostra é representado pela cor vermelha e o vale pela cor azul. A rugosidade média foi obtida de triplicata e a rugosidade do DLC sobre o substrato de PVC teve o valor médio em  $R_a=30,83$  nm. Por outro lado, para amostras de DLC-Ag sobre o substrato de PVC, o valor médio da rugosidade foi  $R_a=44,88$ . Observa-se que a prata contribuiu para o aumento da rugosidade e pode ser observado também na Figura 18 (b) uma presença de minúsculos poros em função do processo de deposição. Os poros são atribuídos ao processo de deposição pois ao desligar a fonte de potência as partículas residuais ionizadas permanecem no ambiente e depositam sobre a superfície.

A medida da espessura do filme foi realizada pela diferença do degrau entre o filme e o substrato. A máscara utilizada foi um substrato de silício. O degrau medido está representado pelo gráfico na lateral direita da imagem da Figura 18. A medida do degrau foi realizada entre o substrato PVC e o filme de DLC (Figura 18 (a)), assim como entre o substrato PVC DLC-Ag (Figura 18 (b)).

Os filmes apresentam valores de espessura de  $0,1274\mu\text{m}$  ( $127,4\text{nm}$ ) e  $0,2448\mu\text{m}$  ( $244,8\text{nm}$ ), respectivamente. Diante disto, observa-se uma variação na centésima casa se deve ao relevo do filme que acompanha a morfologia do substrato. Ou seja, para o revestimento de DLC a espessura média do filme foi de  $0,1204\mu\text{m}$  ( $120,4\text{nm}/\sigma=0,071$ ) e para DLC-Ag foi de  $0,2488\mu\text{m}$  ( $248,8\text{nm}/\sigma=0,017$ ), sendo que a escala utilizada para a medição variou de nanométrica (PVC DLC) até micrométrica (PVC DLC-Ag). Observou-se que a espessura do filme obtido com DLC-Ag foi maior, apesar do rendimento prata ser maior do que o carbono nas mesmas condições de deposição via sputtering.

Figura 18 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC-Ag, depositados na superfície de PVC.



Fonte: autor, 2021.

A ação bactericida dos filmes de DLC e DLC-Ag foram testadas de acordo com a metodologia descrita no item 4.8. Os substratos de PVC provenientes de tubo endotraqueais sem filme foram utilizadas como controle para avaliar a influência dos filmes no efeito bactericida contra a cepa de *S. aureus*.

A análise de relevância estatística da ação bacteriana dos filmes PVC DLC e PVC DLC-Ag frente as unidades formadoras de colônias (UFC) da cepa de *S. aureus* foram obtidas usando o método de comparação múltiplo Tukey's, com significância  $P < 0,0001$ .

A Figura 19 contém um gráfico da análise estatística via ANOVA e teste tukey, os valores das leituras de concentração de células em unidades formadoras de colônias (UFC) por ml de solução para a bactéria *S. aureus*, neste gráfico foi possível comparar a significância dos grupos Controle +, Controle -, PVC DLC e PVC DLC Ag. Pode ser visto, que o filme de PVC DLC e PVC DLC Ag apresentou uma significância de (\*\*  $p < 0,0001$ ) em relação ao Controle

+, onde a amostra PVC DLC-Ag apresentou uma discreta redução das UFC em relação ao controle e ao grupo PVC DLC. Os dados estatísticos foram analisados pelo GraphPad Prism® 8.0.1.

Com a análise estatística para a bactéria *S. aureus*, onde a amostra PVC DLC-Ag apresentou uma discreta redução das UFC em relação ao controle e ao grupo PVC DLC. Entretanto, não foi possível determinar, com os testes realizados, o fator que levou a redução na formação das UFC.

Soininen et al (2011) indicam que o revestimento híbrido DLC-politetrafluoroetileno (DLC –PTFE-h) e o tântalo inibem a aderência de *S. aureus* ligeiramente melhor do que o revestimento híbrido DLC-polidimetilsiloxano (DLC – PDMS-h).

Publicações recentes descrevem que o polietileno revestido com carbono tipo diamante (DLC-PE) dopadas com prata (Ag-DLC-PE) apresentam efeitos bactericidas satisfatórios para futuras aplicações biomédicas (HARRASSER et al, 2015; HARRASSER et al, 2016).

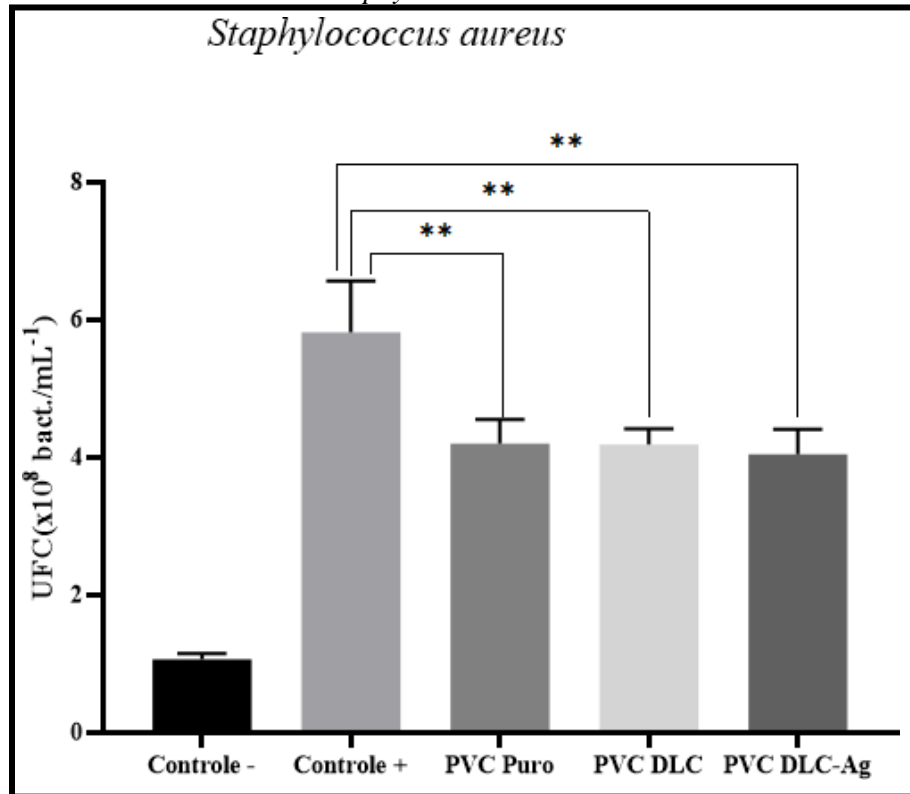
No estudo Katsikogianni et al (2006) constataram que os revestimentos de carbono tipo diamante (DLC) e especialmente de prata (Ag) ao PVC inibiram a adesão *S. epidermidis*. Entretanto, evidenciaram que a fluoração da superfície do PVC estimulou a adesão do *S. epidermidis*.

Estudo de Soininen et al (2009) comparou a adesão da cepa bacteriana *Staphylococcus aureus*, comumente implicadas em infecções relacionadas a implantes, ao carbono tetraédrico amorfo, com sua adesão ao aço cirúrgico AISI 316L, observaram que os revestimentos DLC reduzem a adesão bacteriana quando aplicados a biomateriais mais hidrofóbicos do que o aço inoxidável cirúrgico AISI 316L.

Estudo Harrasser et al (2015) revelou efeitos antibacterianos potentes da associação de liga de titânio (Ti), que havia sido convertida em carbono semelhante ao diamante (DLC-Ti) e dopada com alto e baixo concentrações de Ag (Ag-DLC-Ti), isso fabricado por uma técnica

modificada de revestimento por imersão e implantação iônico.

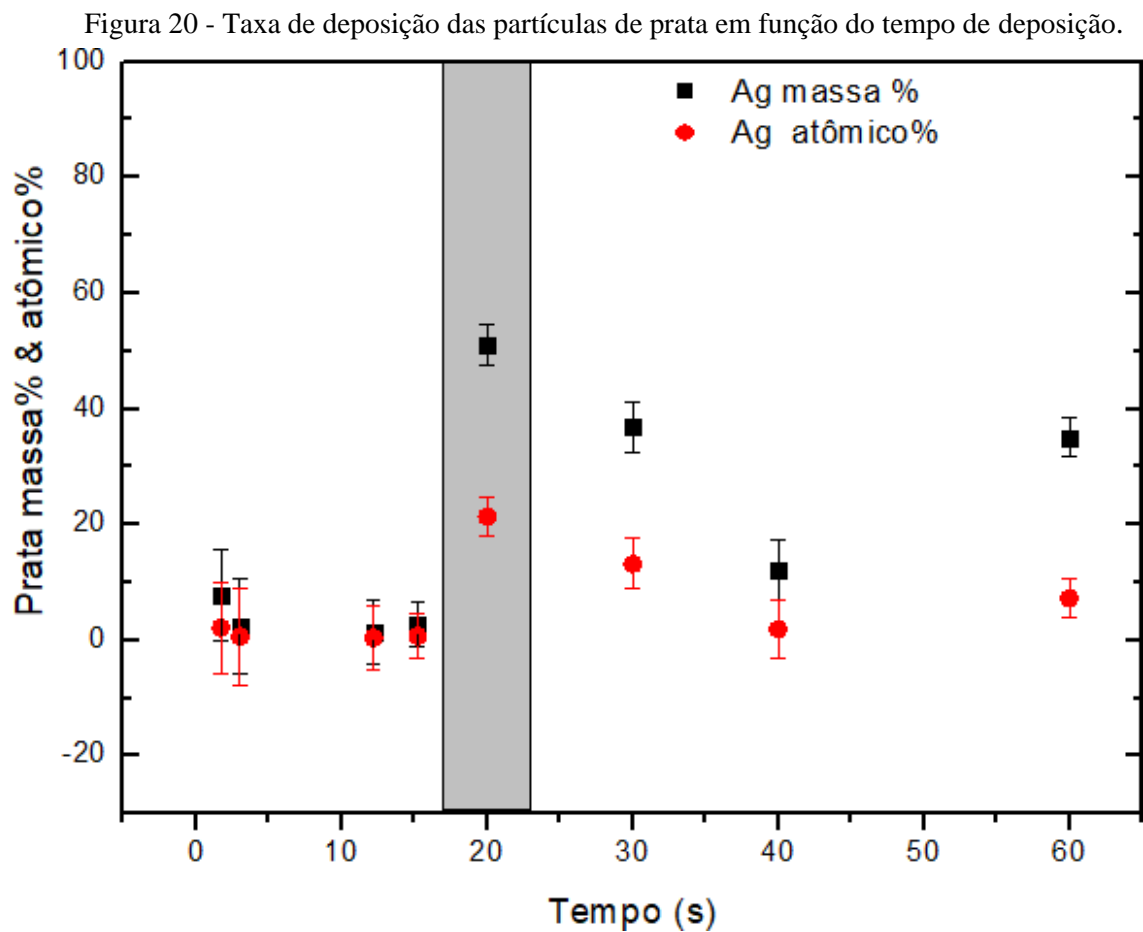
Figura 19 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de DLC-Ag, depositados na superfície de PVC. Análise da média e desvio padrão da formação de Unidades Formadoras de Colônias (UFC) da cepa *Staphylococcus aureus*.



Fonte: autor, 2021.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA MAGNETRON SPUTTERING

A taxa de deposição de prata foi quantificada com base na concentração em massa (porcentagem em massa) usando um sistema Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). Pode ser visto no gráfico da Figura 20 que a região de maior porcentagem em massa foi para o tempo de 20 segundos. Após o tempo de 20 segundos observa-se um decaimento da taxa de deposição, isso ocorre devido ao excesso de íons na superfície que aumenta o processo colisional e reduz a taxa de deposição (AHMAD et al., 2003).



Fonte: autor, 2021.

A Figura 21 contém três gráficos obtidos no intervalo de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  pela técnica FTIR. O gráfico da Figura 21 (a) Um espectro de PU puro (sem deposição de filme); Figura 21 (b) contém um espectro de PU  $\mu\text{C}$  (substrato de PU com filme de carbono micro cristalino ( $\mu\text{C}$ )); Figura 21 (c) Um espectro do filme nomeado PU  $\mu\text{C}$ -Ag, ou seja,  $\mu\text{C}$  utilizando máscara de carbono com Prata (Ag) depositado sobre o PU.

Os espectros FTIR-ATR mostraram que a presença do carbono ou da prata não trouxe

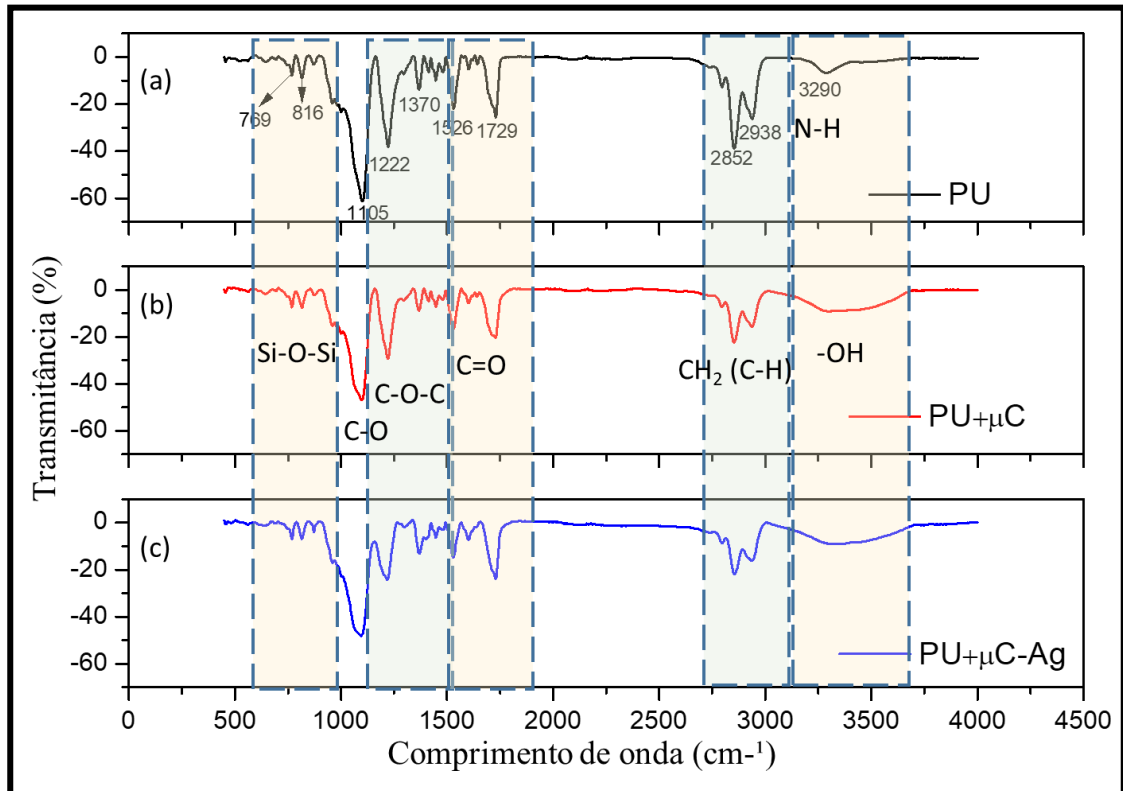
mudança estrutural significativa para os filmes de  $\mu\text{C}$  e  $\mu\text{C Ag}$ , visto que seus espectros foram muito similares, com os picos das bandas G e D se sobrepondo.

A análise por FTIR revelou picos característicos de PU entre  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  referente a banda de N-H. A banda de absorvância no número de onda de  $3298\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento do N-H e a banda característica em  $3342\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial do grupo N-H (CHARPENTIER *et al.*, 2012).

Vasconcelos *et al.*, (2011); Banerjee; Chattopadhyay, (2014); Bruni *et al.*, (1999); Hanaor; Triani; Sorrell, (2011); Tavares *et al.*, (2014) também evidenciaram picos característicos de PU, sendo observado as vibrações de alongamento assimétricas no pico  $2940\text{ cm}^{-1}$ , as vibrações de alongamento simétricas do  $\text{CH}_2$  no pico  $2854\text{ cm}^{-1}$  e a deformação axial simétrica do grupo  $\text{CH}_2$  (C-H) na banda  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Os picos  $1729$  e  $1728\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos à carbonila de ésteres e às vibrações de alongamento de grupos  $\text{C}=\text{O}$ , ligados a hidrogênio, respectivamente.

Já as bandas relativas à vibração de valência de C-O-C (modos de alongamento de ligação única C-O) pode ser observada no número de onda de  $1228\text{ cm}^{-1}$ . Os sinais Raman na região de  $1219\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à  $\nu$  (C-O), ou seja, uretana e éter. O pico  $1100\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de valência de C-O-C (modos de alongamento de ligação única C-O). Enquanto as bandas de absorvância relacionadas ao grupo N-H são evidenciadas no intervalo de número de onda de  $450\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  (CHIAPPIM *et al.* 2016; TESTONI *et al.* 2016; CHARPENTIER *et al.* 2012; VASCONCELOS *et al.* 2011; ZAVASTIN *et al.* 2010; ZEITLER; BROWN, 1957; BANERJEE; CHATTOPADHYAY, 2014; BRUNI *et al.* 1999; HANAOR; TRIANI; SORRELL, 2011; TAVARES *et al.*, 2014).

Figura 21 - Espectro FTIR - ATR dos substratos de PU: (a) PU Puro; (b) PU  $\mu$ C; (c) PU  $\mu$ C-Ag.



Fonte: autor, 2021.

O Quadro 10 contém um comparativo entre grupos funcionais dos achados da literatura (CHIAPPIM *et al.* 2016; TESTONI *et al.* 2016; CHARPENTIER *et al.* 2012; VASCONCELOS *et al.* 2011; ZAVASTIN *et al.* 2010; ZEITLER; BROWN, 1957; BANERJEE; CHATTOPADHYAY, 2014; BRUNI *et al.* 1999; HANAOR; TRIANI; SORRELL, 2011; TAVARES *et al.* 2014) e os achados dos espectros FTIR - ATR obtidos via Magnetron dos grupos de PU Puro, PU  $\mu$ C e PU  $\mu$ C-Ag.

Quadro 10- Comparativo entre os picos espectrais de FTIR-ATR ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos grupos de PU Puro, PU  $\mu\text{C}$  e PU  $\mu\text{C-Ag}$  obtidos via Magnetron versus literatura.

Grupo Funcional	*Literatura	*Autor
Banda de N-H.	3600-3000 $\text{cm}^{-1}$ 450-800 $\text{cm}^{-1}$	3390 $\text{cm}^{-1}$ 776 $\text{cm}^{-1}$ 497 $\text{cm}^{-1}$
Vibrações de alongamento assimétricas	2940 $\text{cm}^{-1}$	2940 $\text{cm}^{-1}$
Deformações axiais simétrica do grupo $\text{CH}_2$ (C-H)	2853 $\text{cm}^{-1}$	2853 $\text{cm}^{-1}$
Banda de vibração na região da carbonila	1660-1760 $\text{cm}^{-1}$	1719 $\text{cm}^{-1}$
Banda da amida II (dobra de uretano N-H + alongamento C-N)	1530 $\text{cm}^{-1}$	1521 $\text{cm}^{-1}$
N (C-O) (uretana e éter)	1219 $\text{cm}^{-1}$ 1117 $\text{cm}^{-1}$ 1075 $\text{cm}^{-1}$	1215 $\text{cm}^{-1}$ 1095 $\text{cm}^{-1}$

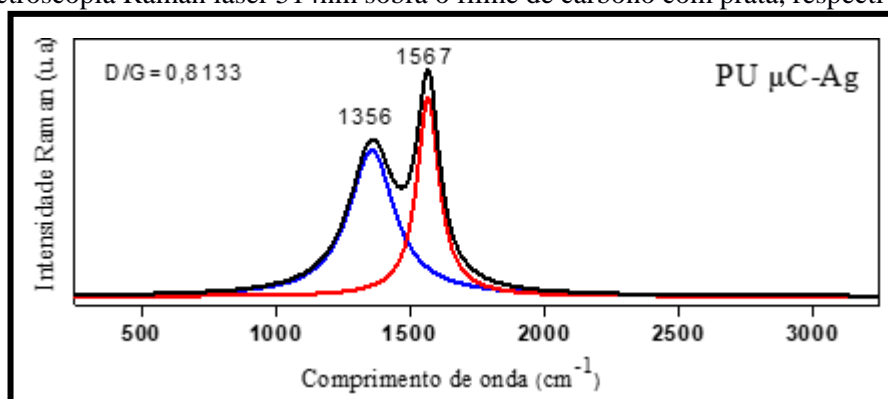
\*Literatura (CHIAPPIM *et al.* 2016; TESTONI *et al.* 2016; CHARPENTIER *et al.* 2012; VASCONCELOS *et al.* 2011; ZAVASTIN *et al.* 2010; ZEITLER; BROWN, 1957; BANERJEE; CHATTOPADHYAY, 2014; BRUNI *et al.* 1999; HANAOR; TRIANI; SORRELL, 2011; TAVARES *et al.* 2014).

Fonte: autor (2021).

A análise química estrutural foi realizada utilizando a Espectroscopia Raman com laser 510nm e spot de  $1\mu\text{m}^2$ . A Figura 22 mostra um gráfico de intensidade em função do deslocamento Raman em  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro da Figura 23 contém a deconvolução da banda D centrada em  $1356\text{ cm}^{-1}$  referente a desordem das ligações  $\text{sp}^1$ ,  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$  e a banda G centrada em  $1567\text{ cm}^{-1}$  referente a banda da fase grafite.

Foi realizado a razão entre a intensidade da banda G e da banda D dividida pela área da banda G, ou seja, a razão entre as áreas  $I_d/I_g$  foi de 0,93 para o grupo  $\mu\text{C/P-Ag}$  e 0,81 para o grupo  $\mu\text{C-Ag}$  com isso apresentando indícios que o filme depositado é um a-C:H que contém presença de anéis de grafite microcristalino e cadeias abertas com uma transição entre carbono amorfo, conforme o valor também obtido por Casiraghi, Ferrari e Robertson (2005).

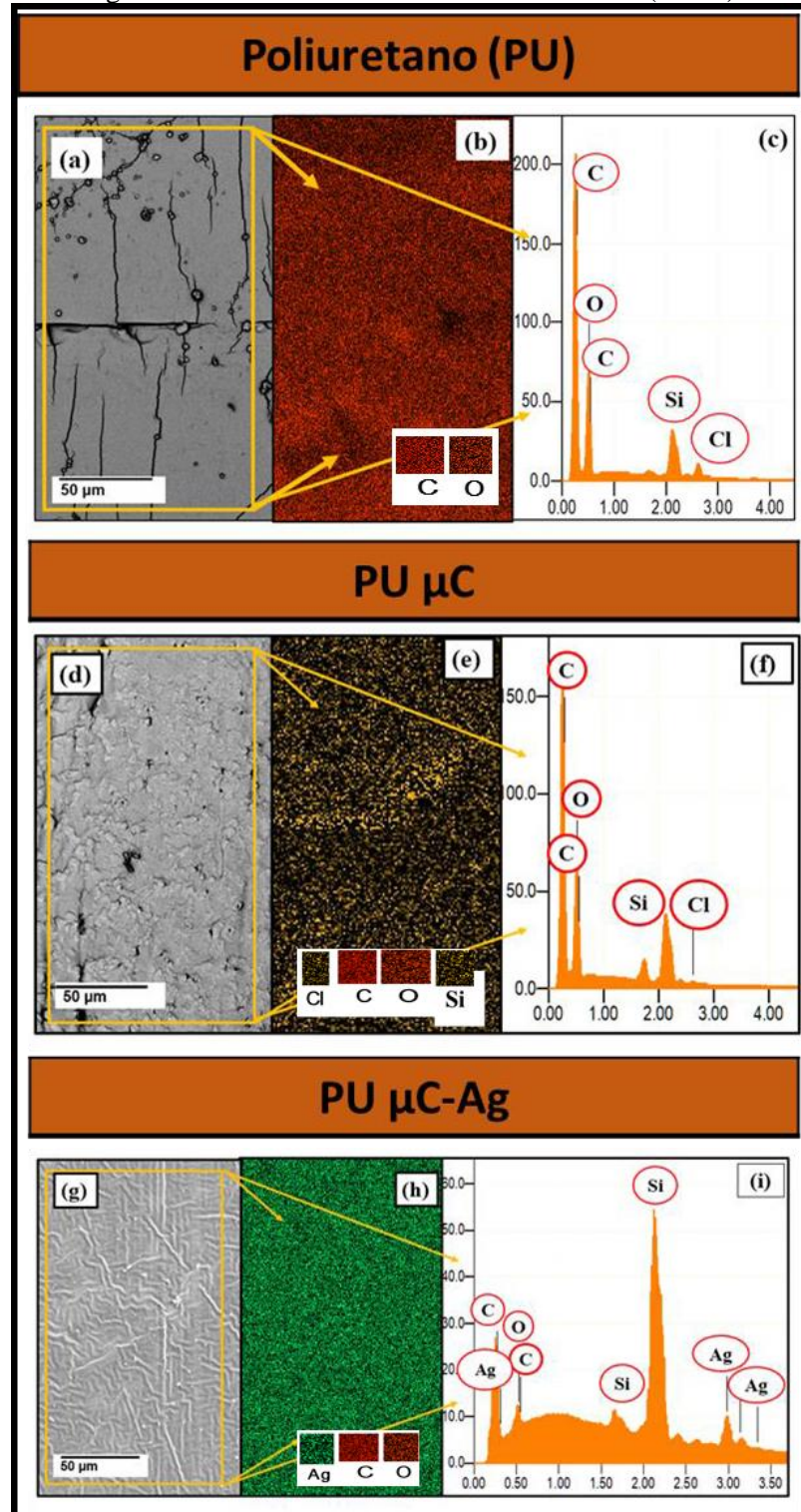
Figura 22 - Gráfico de deconvolução da banda D e a banda G para PU  $\mu\text{C-Ag}$ , obtido via espectroscopia Raman laser 514nm sobre o filme de carbono com prata, respectivamente.



Fonte: autor, 2021.

A Figura 23 (a), (d) e (g) contém a morfologia da área analisada (área de 50 $\mu$ m e ampliação 400x). Na Figura 23 (b), (e) e (h) pode ser observado os mapas de dispersão das espécies químicas. Na Figura 23 (c), (f) e (i) pode ser visto os espectros na posição de 5,0 keV.

Figura 23 - Análise de EDX do substrato de PU (5 keV).



Fonte: autor, 2021.

A análise da composição química do filme foi realizada via EDX com o mapa de dispersão das espécies químicas e a imagem (área de 50 $\mu$ m e ampliação 400x) via MEV correlacionada a mesma área, conforme Figura 23 (a) e (b). Pode ser visto na Figura 23 (c) um gráfico de EDX com os elementos químicos de Carbono (C) 62,47% (at% 68,92) e Oxigênio (O) de 37,53% (at% 31,08). Kyzioł *et al.* (2020) descreveram C e O como espécies químicas provenientes de substratos de poliuretano. A presença do silício no espectro é devida penetração do raio-X do EDX até o substrato (FISSMER; MASSI; SANTOS, 2011).

Comparando esta morfologia com o artigo de Santos *et al.* (2017) pode-se observar que estarugas e ondulações são oriundas da morfologia do substrato de PU. Observaram alteração da rugosidade do PU com e sem revestimento DLC, assim como, que a deposição de filmes de cânfora contribuiu para aumentar a rugosidade.

Kyzioł *et al.* (2020) observaram via EDX a dispersão das espécies químicas carbono (C), oxigênio (O) e silício (Si) em filmes de DLC sobre as superfícies dos substratos de poliuretano depositados pelo método PERFCVD (deposição química de vapor de rádio frequência intensificada por plasma) usando um plasma acoplado capacitivamente (CCP), issocorroborando com o encontrado nesse trabalho.

A Figura 23 (h) apresenta um mapa de distribuição da prata na cor verde na área analisada. O rendimento do sistema *Magnetron sputtering* é uma relação entre o número de partículas emitidas pelo número de partículas incidentes, com isso, quanto maior o rendimento *sputtering* maior foi a taxa de deposição. Ou seja, o aumento de fluxo de oxigênio influencia diretamente nas colisões dos íons de argônio com o alvo e as partículas ejetadas se depositam no substrato de forma mais organizada, diminuindo a rugosidade do filme. Enquanto o alto fluxo de argônio gera filmes com rugosidade alta favorecendo uma estrutura desorganizada (MARTIN *et al.*, 1996; KIM *et al.*, 2002; HELLER, 1973). Pode ser visto nesta imagem que a prata está distribuída de forma homogênea na área analisada (Figura 23 (h)). O maior valor da % de prata em relação ao carbono se dá em função do rendimento de *sputtering* destes materiais (MARTIN *et al.*, 1996; KIM *et al.*, 2002; HELLER, 1973).

A Figura 23 (h) contém uma imagem da morfologia da área analisada. Constatou-se uma composição heterogênea, aumento da espessura acompanha o aumento de prata, e que uma pequena fracção de área de prata proporciona uma elevada composição do elemento no revestimento. Pode se observar a presença de rugas e ondulações, respectivamente.

Meldrum *et al.* (2001) observaram que o crescimento no teor do filme prata provoca uma diminuição gradual e estequiométrica dos teores de oxigênio. Com isso, a incorporação de prata provoca um aumento da cristalinidade desta e por conseguinte o tamanho de grão. A facilidade

de difusão da prata na matriz amorfa proporciona o fenômeno de coalescência de grãos menores com maiores.

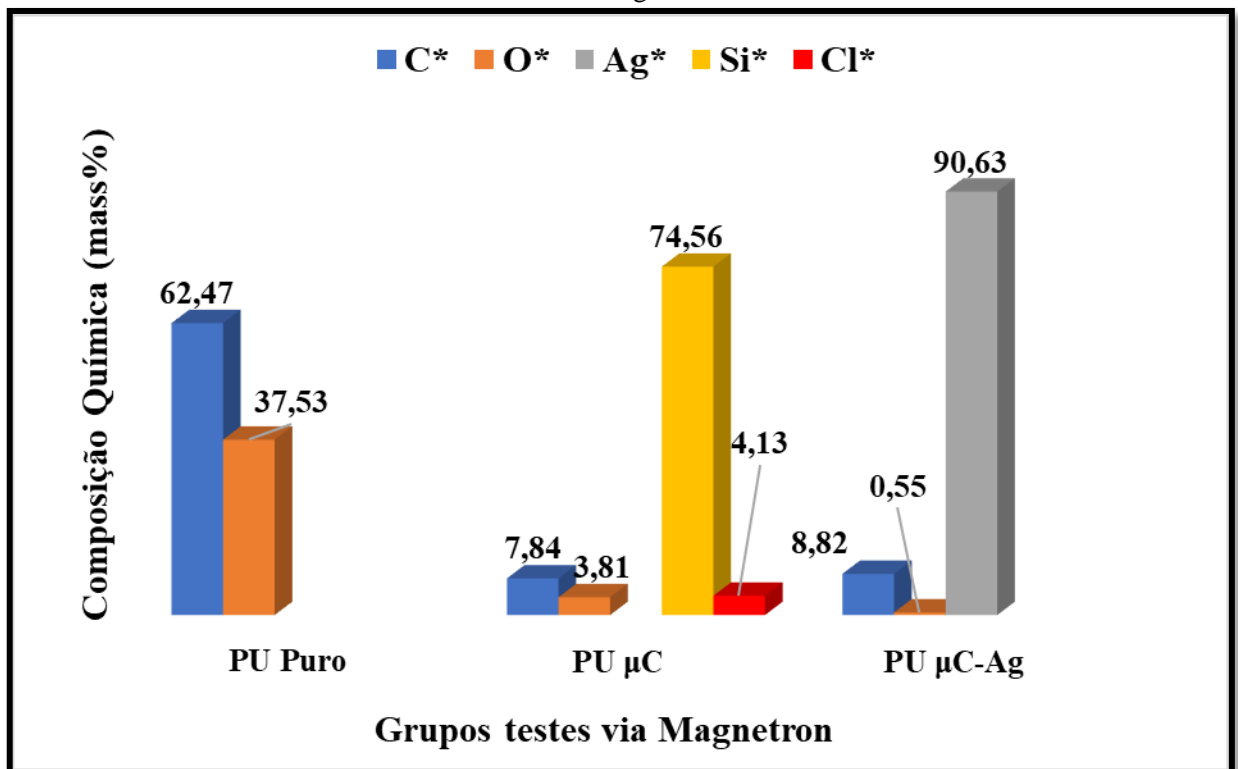
A partir de 20%at. de Ag o tamanho de grão mantém-se constante, enquanto a taxa de redução de deposição se deve a presença de impurezas ou à preferência de crescimento por outros planos cristalográficos identificados (MELDRUM *et al.*, 2001).

A Figura 23 (i) tem a análise química estrutural da superfície do filme  $\mu\text{C-Ag}$ . Gráfico contendo as espécies químicas EDX, Mapa de dispersão das espécies químicas com a prata na cor verde e Imagem da morfologia obtido via MEV da superfície do filme  $\mu\text{C-Ag}$ .

Nesta Figura 24 contém a quantificação do filme  $\mu\text{C-Ag}$  depositado com a máscara de carbono foi 8,82% (45,63%) para a massa de carbono, 0,55% (2,15%) para oxigênio e 90,63% (52,22%) para Prata (Ag), assim como um peso atômico respectivamente.

A Figura 24 mostra um comparativo da distribuição da dispersão das espécies químicas e os respectivos valores de massa para os grupos: PU Puro; PU  $\mu\text{C}$  e PU  $\mu\text{C-Ag}$ . Ficando clara a diferenciação entre os valores de % de massa para os grupos com Ag.

Figura 24 - Comparativo de composição química (massa%) via EDX entre os grupos testes de deposição método Magnetron.

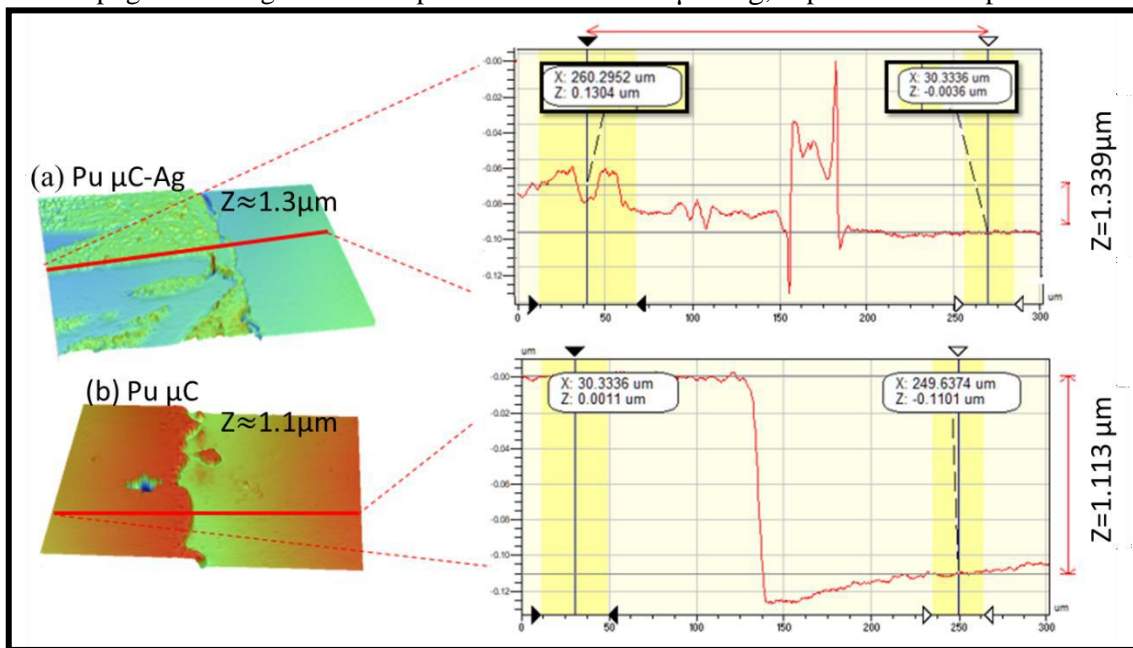


Fonte: autor, 2021.

A Figura 25, contém imagens de perfilometria óptica topografia da superfície dos substratos de PU com  $\mu\text{C}$  e PU com  $\mu\text{C-Ag}$ . A medida da espessura do filme foi realizada pela

diferença do degrau entre o filme e o substrato. O degrau medido está representado pelo gráfico na lateral direita da imagem da Figura 25. A medida do degrau foi realizada entre o substrato PU e o filme de  $\mu\text{C}$  (Figura 25 (b)) obtendo  $1.113\ \mu\text{m}$  de espessura, assim como entre o substrato PU  $\mu\text{C-Ag}$  (Figura 25 (a)) apresentou  $1.339\ \mu\text{m}$  de espessura. Observou-se que a espessura do filme obtido com  $\mu\text{C-Ag}$  foi maior.

Figura 25 - (a) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de  $\mu\text{C}$  e (b) Imagem da topografia da rugosidade e espessura dos filmes de  $\mu\text{C-Ag}$ , depositados na superfície de PU.

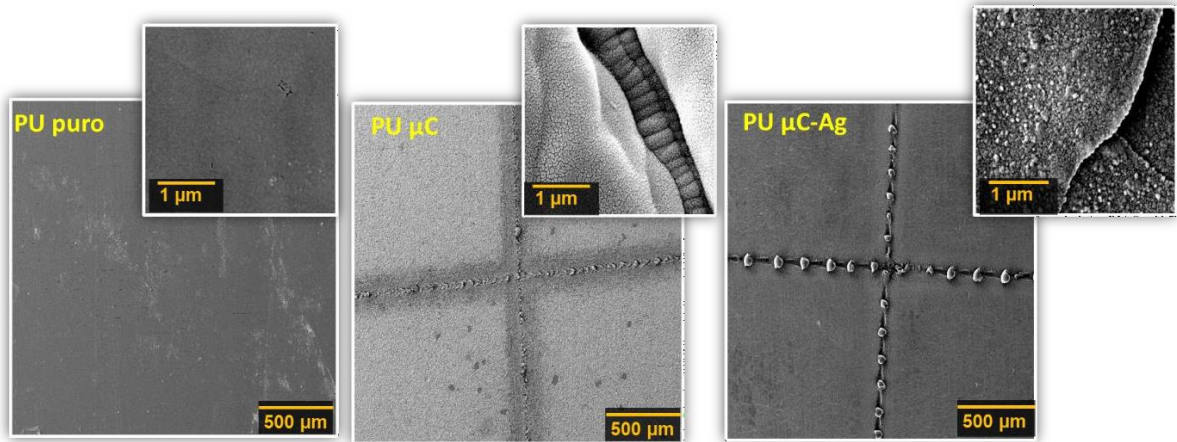


Fonte: autor, 2021.

A Figura 26 contém imagens micrográficas obtidas via MEV e FEG do substrato de poliuretano com filme de PU puro sem Tape Test, assim como PU  $\mu\text{C}$  e PU  $\mu\text{C-Ag}$  após Tape Test. Os resultados dos testes mecânicos dos revestimentos híbridos aplicados a substratos metálicos são apresentados no Quadro 6, onde percebe-se que os revestimentos apresentaram uma boa adesão nos substratos poliméricos. Para todos os revestimentos a remoção de material foi inferior a 5%, caracterizando-se 5B, conforme a norma ASTM-D3359 (Quadro 6).

Na Figura 26 observa-se claramente uma película fina recobrindo todos os substratos de PU. No entanto, algumas microestruturas contrastantes foram observadas. Cazalini *et al.* (2017) observaram aglomerados, semelhantes a grãos de tamanho nanométrico em telas de polipropileno revestidas com filmes finos DLC contendo Ag (depositados via Magnetron).

Figura 26 - Imagens do substrato de poliuretano com filme de (a) PU puro sem Tape Test; (b) PU  $\mu$ C após Tape Test e (c) PU  $\mu$ C-Ag após Tape Test.



Fonte: autor, 2021.

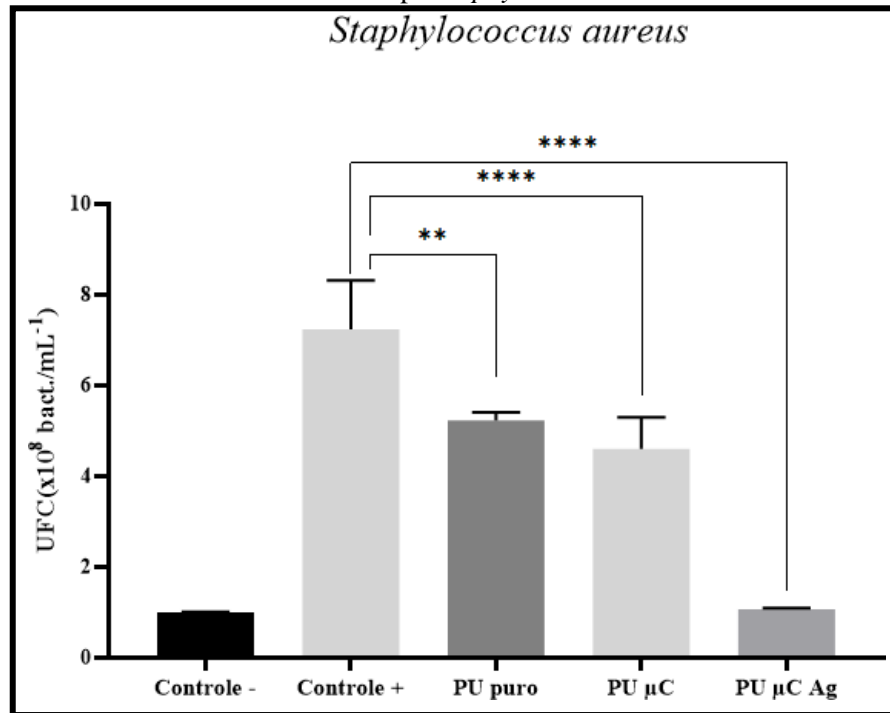
A Figura 27 apresenta o gráfico com os valores das leituras de concentração de células em unidades formadoras de colônias (UFC) por ml de solução para a bactéria *S. aureus* entre os grupos filmes de PU  $\mu$ C e PU  $\mu$ C-Ag, onde a amostra PU  $\mu$ C-Ag apresentou uma redução das UFC em relação ao controle e ao grupo PU Puro e PU  $\mu$ C.

Como bem apontado por Cazalini et al, (2017) a tela de polipropileno revestida com DLC e Ag exibiu a maior atividade antimicrobiana contra *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *S. aureus* e *Enterococcus faecalis*, com halo de inibição em torno de 8,0 mm de diâmetro quando comparada aos demais grupos de DLC com cobalto, índio, tungstênio, estanho, alumínio, cromo, zinco, manganês, tântalo e titânio.

No entanto, Gaballah et al. (2019), observou excelente inibição bacteriana contra *S. Aureus* por parte de novos conjugados de PVC-quitosana abrangendo nanopartículas de Ag.

Além disso, era esperado o fato de a prata apresentar efeito bactericida. Este fator pode estar relacionado a sua quantidade no filme de PU  $\mu$ C-Ag (at% 90,63) que foi suficiente para promover a ação biocida desejada. Bociaga et al, (2016) também se obteve êxito na ação bactericida com a dopagem de prata (at% 2 a 16) em filmes de DLC.

Figura 27 - Análise da média e desvio padrão da formação de Unidades Formadoras de Colônias (UFC) da cepa *Staphylococcus aureus*.



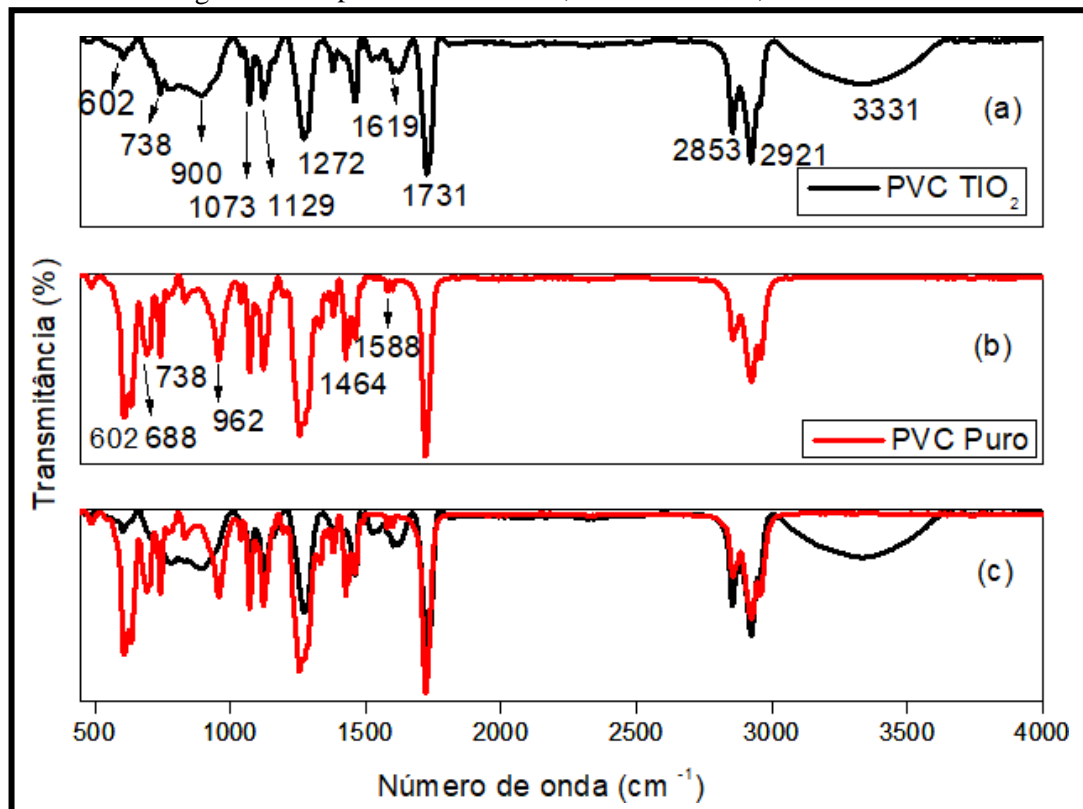
Fonte: autor, 2021.

Pode ser visto, que o filme de PU μC e PU μC-Ag. apresentou uma significância de (\*\*\*\*  $p < 0,0001$ ) em relação ao Controle +. Observou-se uma não proliferação de *S. aureus* no grupo PU puro em comparação ao grupo Controle +, com uma significância de (\*\*  $p < 0,0001$ ). Os dados estatísticos foram analisados pelo GraphPad Prism® 8.0.1.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA ALD

A Figura 28 contém uma comparação entre os espectros PVC PURO e PVC/TiO<sub>2</sub> a partir de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> obtidos com o uso da técnica de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). Os três grupos funcionais principais são das regiões de pico: 3400–3300, 3000–2900 e 1770–1725 cm<sup>-1</sup> para os grupos hidroxila de superfície (>OH) em TiO<sub>2</sub>, ligações C–H em PVC e os grupos carbonila (>C=O), respectivamente (CHO; CHOI, 2001; WAN; ZHANG, 2004; MISHRA *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2009). Vale a pena lembrar que por outro lado, o PVC tem hidrogênio, carbono e cloro.

Figura 28 - Espectros de FTIR: A) PVC PURO, B) PVC/TiO<sub>2</sub>.



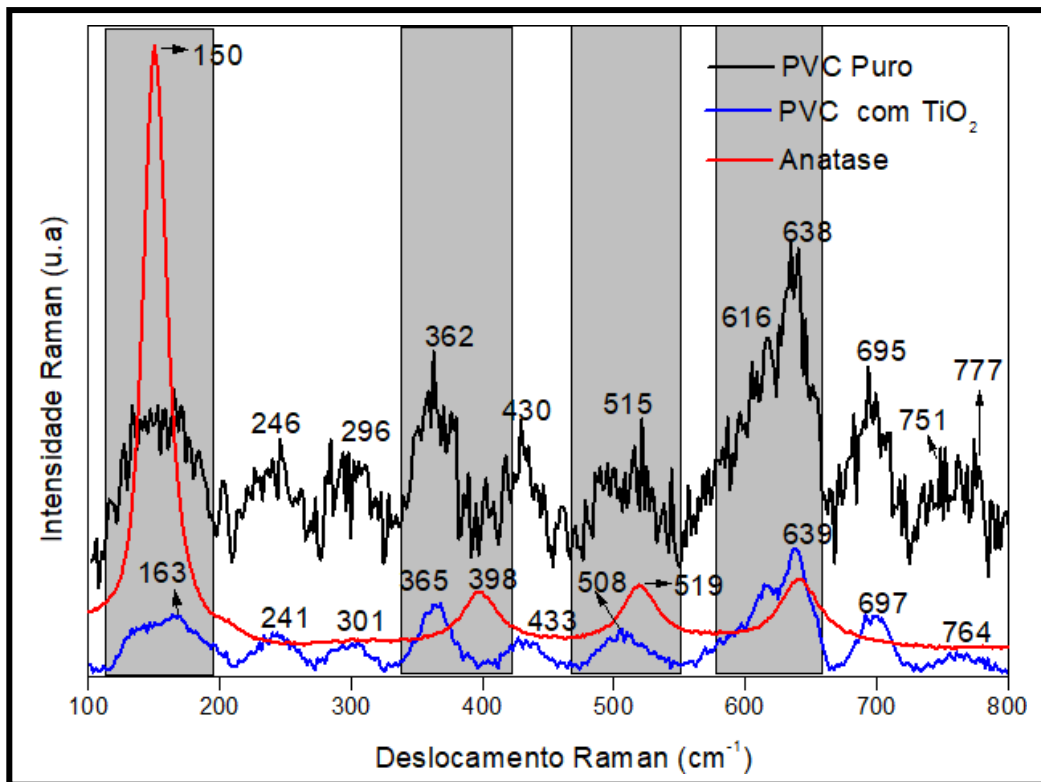
Fonte: o autor, 2021.

A Figura 29 contém a comparação dos espectros Raman das amostras de (a) PVC PURO (espectro cor preta), (b) PVC/TiO<sub>2</sub> (espectro cor azul) e (c) anatase (espectro cor vermelha). Pode ser observado uma sobreposição de bandas que mascaram as fases anatase e rutilo não sendo possível distinguir entre as duas. Pessoa e colaboradores (2017) obtiveram filme fino de TiO<sub>2</sub> na fase anatase via ALD com temperaturas 80 a 100°C e em substratos de PU (PESSOA *et al.*, 2017). Por meio do espectro Raman foram identificadas as bandas de alongamento  $\nu$  (C–Cl) de

PVC entre 590-750  $\text{cm}^{-1}$  (MURA et al., 2000; REYES-LABARTA et al., 2003). Sugerindo assim a fase anatase nesta sobreposição, pois o filme foi obtido a 100°C.

O trabalho de Phuintiang et al. (2021) evidenciou picos Raman fortes em 630, 700, 790 e 860  $\text{cm}^{-1}$  representando o substrato de PVC e um pico forte em 153  $\text{cm}^{-1}$ , referindo-se à fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Teoricamente, o pico principal de anatase está localizado em 143  $\text{cm}^{-1}$ , mas o pico neste trabalho foi deslocado para 150  $\text{cm}^{-1}$  para espectro de Anatase puro e um picodeslocado para 163  $\text{cm}^{-1}$  para espectro de PVC/ $\text{TiO}_2$ , conforme Figura 29.

Figura 29 - Espectros de Raman: PVC PURO, PVC/ $\text{TiO}_2$ , Anatase.



Fonte: autor, 2021.

O Quadro 11 contém um comparativo entre grupos funcionais dos achados da literatura (LUDWIG et al, 2018; MURA et al, 2000; REYES-LABARTA et al., 2003; PHUINTHIANG et al., 2021) e os achados dos espectros Raman obtidos via ALD dos grupos de PVC PURO, PVC/ $\text{TiO}_2$ , Anatase.

Quadro 11 - Comparativo entre os picos espectrais Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos grupos PVC PURO, PVC/ $\text{TiO}_2$  e Anatase comparado com a literatura.

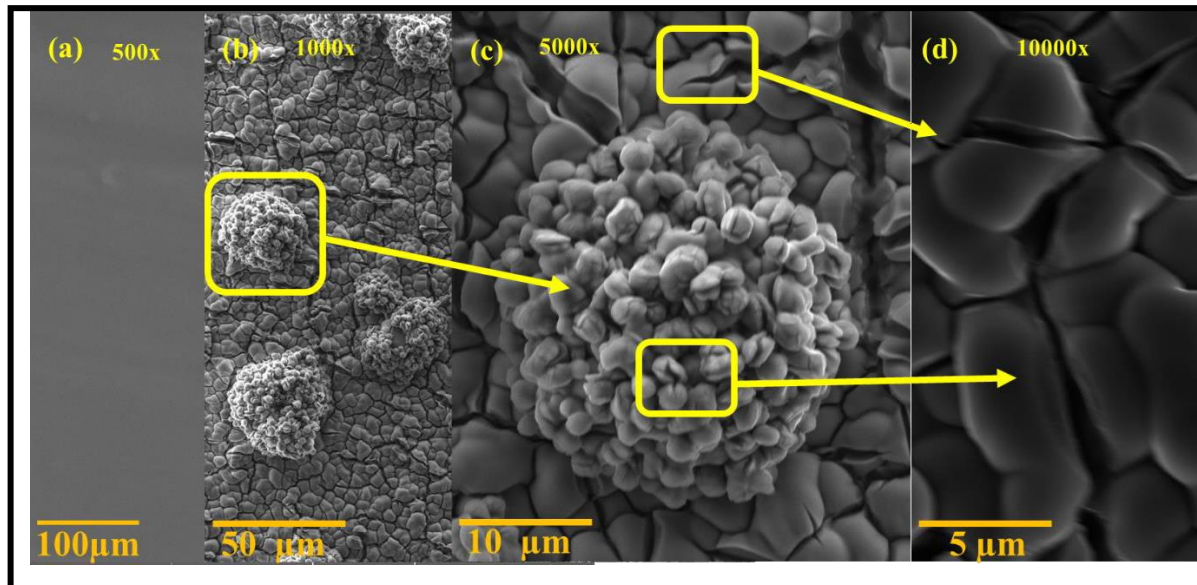
Técnica de deposição	Grupo Funcional	*Literatura	(L) Picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	*Autor
(PVC)	Alongamento C-Cl	Ludwig; et al, 2011	616 / 695 $\text{cm}^{-1}$	616 / 697 $\text{cm}^{-1}$
(PVC)	$\nu$ (C - Cl)	Mura; et al, 2000; Reyes-Labarta; et al., 2003	590-750 $\text{cm}^{-1}$	751 / 777 $\text{cm}^{-1}$
(PVC)	$\nu$ (C - Cl)	Phuinthiang et al., 2021	630 / 700 / 790 / 860 $\text{cm}^{-1}$	639 $\text{cm}^{-1}$
(ALD)	Anatase	Phuinthiang et al., 2021	153 $\text{cm}^{-1}$	163 / 398 / 519 / 639 $\text{cm}^{-1}$

Fonte: autor, 2021.

A Figura 30 contém quatro imagens micrografias obtidas via FEG. (a) PVC Puro sem filme depositado ( $100 \mu\text{m}$ ); (b) PVC com filme de  $\text{TiO}_2$  ( $50 \mu\text{m}$ ); (c) PVC com filme de  $\text{TiO}_2$  ( $10 \mu\text{m}$ ); (d) PVC com filme de  $\text{TiO}_2$  ( $5 \mu\text{m}$ ). As superfícies de PVC Puro exibem um alto grau de homogeneidade, conforme visto por El-Hiti et al. (2019).

A literatura abrange informações prévias sobre a morfologia de filmes de  $\text{TiO}_2$  e no artigo de Phuinthiang et al. (2021) relatam que o filme fino de  $\text{TiO}_2$  sob PVC foi perfeitamente formado sem quaisquer rachaduras ou furos, e o tamanho de grão muito pequeno do filme fino de  $\text{TiO}_2$  foi observado em alta ampliação ( $\times 10.000$ ). Já o PVC puro, tem uma morfologia de superfície uniforme revelando uma superfície bastante lisa (Figura 30 (a)), conforme observado por Feng et al (2015).

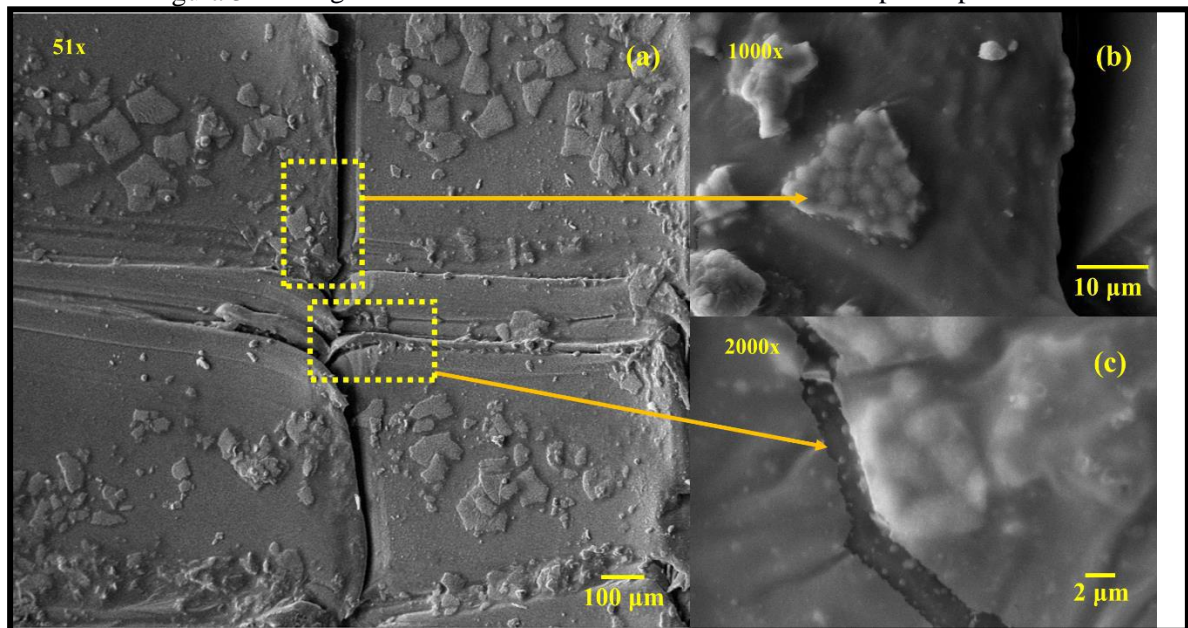
Figura 30 - Comparação da morfologia do PVC com e sem filme de TiO<sub>2</sub>. As magnificações das imagens propiciam detalhamento: (500x PVC puro), e PVC com TiO<sub>2</sub> sendo: (1000x, 5000x e 10000x) respectivamente.



Fonte: autor, 2021.

A Figura 31 contém três imagens micrografias obtida via FEG da superfície da amostra de PVC com TiO<sub>2</sub> após ensaio Tape Test. O Quadro 6 contém os resultados da porcentagem de remoção analisados conforme norma ASTM, a amostra apresentou porcentagem de remoção entre 5 a 15% por área, ou seja, podendo ser enquadrada no grupo 3B do Quadro 6. Portanto, entre os parâmetros utilizados até o momento, o revestimento de filme de TiO<sub>2</sub> na amostra do tubo endotraqueal de PVC, mostra se com boa aderência.

Figura 31 - Imagens do substrato de PVC com filme de TiO<sub>2</sub> após Tape Test.



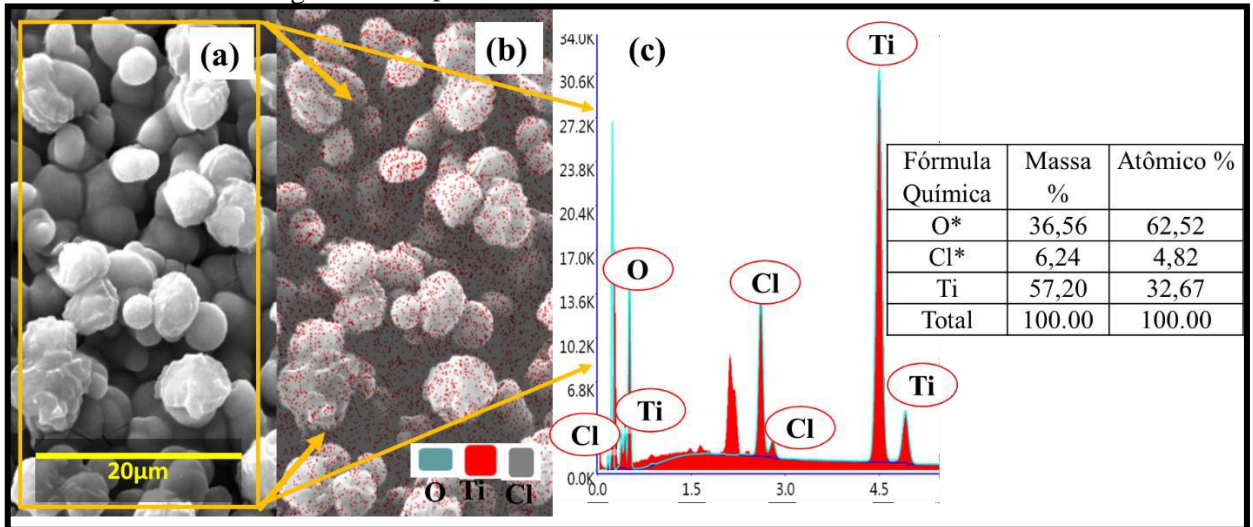
Fonte: autor, 2021.

A análise ao espectro EDX do PVC Puro permitiu observar a presença de carbono e cloro em maiores concentrações em massa (wt%) e atômica (at%). Além disto, observou-se a presença dos elementos de oxigênio (O), Cloro (Cl) e titânio (Ti) (vide Figura 32 abaixo). No entanto, a grande quantidade de cloro (Cl) é provavelmente derivada do substrato de PVC, porque o feixe de elétrons do EDX pode penetrar a uma profundidade de 1–2 μm.

Conforme encontrado por Gonçalves (2009), Araújo (2013) e Bandeira (2017), os quais descrevem que a composição química do PVC é basicamente hidrogênio, carbono e cloro, as vezes contém alguns pigmentos e estabilizadores (GONÇALVES, 2009; ARAÚJO, 2013; BANDEIRA, 2017).

No que diz respeito à morfologia e espectro de EDX da amostra de tubo endotraqueal referente ao PVC com filmes de TiO<sub>2</sub> (Figura 32B) pode se confirmar que foram obtidos filmes de TiO<sub>2</sub> sobre o substrato, pois observou se que os mesmos picos são encontrados na literatura para deposição de TiO<sub>2</sub> por meio de ALD (HAIDER *et al.*, 2016). Na Figura 32 pode ser observado que os pontos vermelhos representam a aglomeração dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

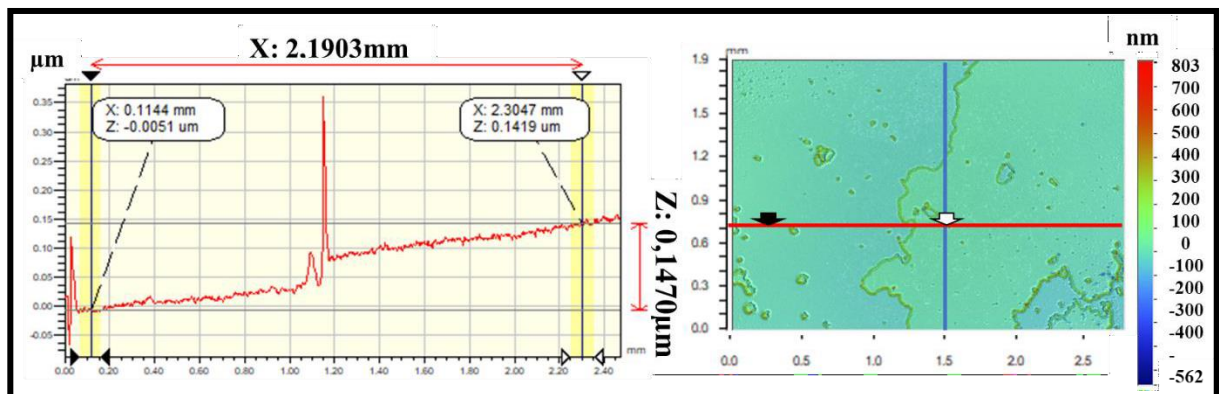
Conforme encontrado por Phuinthiang *et al.* (2021) os dados de EDX do filme fino de TiO<sub>2</sub> em um substrato de PVC em temperatura ambiente por meio da combinação de sol-gel e assistência de fóton, revelaram oxigênio, carbono e titânio, como os principais componentes.

Figura 32 - Espectros de EDX: A) PVC com filmes de TiO<sub>2</sub>.

Fonte: o autor, 2021.

A Figura 33 (a) contém imagem topográfica da superfície da amostra e o valor de rugosidade média do substrato de PVC com TiO<sub>2</sub>, o qual foi obtido via perfilometria óptica. Pode ser visto nesta imagem que a Figura 33 (a) PVC TiO<sub>2</sub> contém a medida da rugosidade apresentando Ra 16,47nm de rugosidade. Foi possível observar que a Figura 33 (a) demonstra a medida do degrau juntamente com o valor medido na lateral direita do substrato de PVC TiO<sub>2</sub> foi 0,1470µm (147nm) de espessura. Entretanto, a espessura média da amostra PVC TiO<sub>2</sub> foi de 0,0831µm (83,1nm/σ=0,041).

Figura 33 - (a) Imagem da topografia em 3D de PVC com TIO<sub>2</sub>, (b) Imagem da topografia da rugosidade do filme de TIO<sub>2</sub> depositado na superfície de PVC, (c) espessura do filme de TIO<sub>2</sub>.



Fonte: autor, 2021.

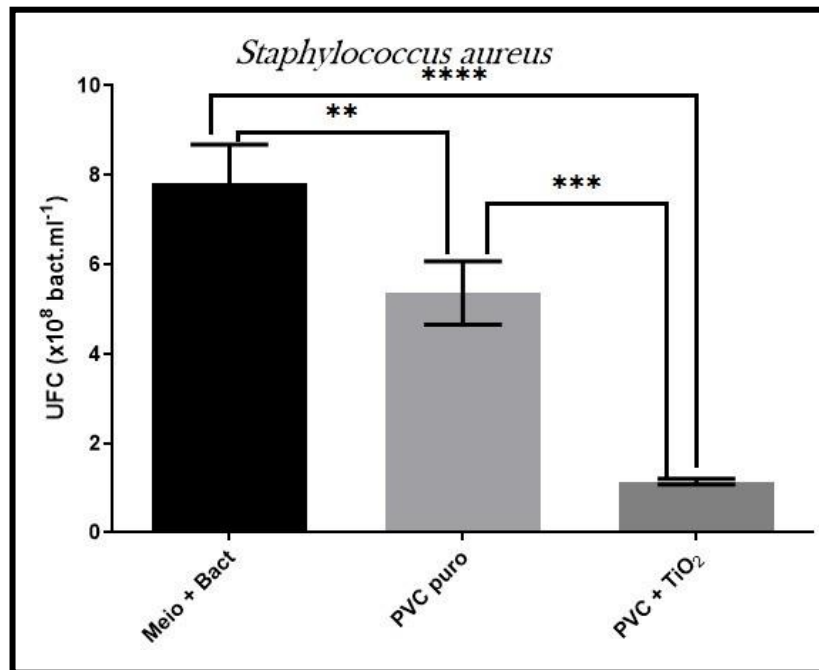
A Figura 34 apresenta o gráfico com os valores das leituras de concentração de células em unidades formadoras de colônias (UFC) por ml de solução para a bactéria *S. aureus* mostra que o PVC Puro apresentou uma redução das UFC em relação ao controle (meio com bactéria) e

observa-se um crescimento de UFC entre os grupos PVC TiO<sub>2</sub>.

A Figura 34 contém um gráfico da análise estatística via ANOVA e teste tukey, neste gráfico foi possível comparar a significância dos grupos Meio contendo somente bactéria (*S. aureus*); PVC Puro e PVC TiO<sub>2</sub>.

Pode ser visto, que o filme de PVC TiO<sub>2</sub> apresentou uma significância de (\*\*\*\* $p < 0,0001$ ) em relação ao Controle + (Meio com *S. aureus*), onde a amostra PVC TiO<sub>2</sub> também apresentou uma significância de (\*\*\*) $p < 0,0001$ ) em relação ao grupo PVC Puro. Enquanto o grupo PVC Puro evidenciou uma significância de (\*\*\*) $p < 0,0001$ ) em relação ao grupo Meio com *S. aureus*. Este fato poderá ter relação a limpeza utilizada previamente com detergente multi enzimático em banho de ultrassom. Os dados estatísticos foram analisados pelo GraphPad Prism® 8.0.1.

Phuinthiang et al. (2021) concluíram por meio do ensaio de viabilidade bacteriana (*Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*) que o PVC revestido com TiO<sub>2</sub> possui excelente capacidade antibacteriana após 120 e 180 minutos de irradiação UV-A (365 nm).

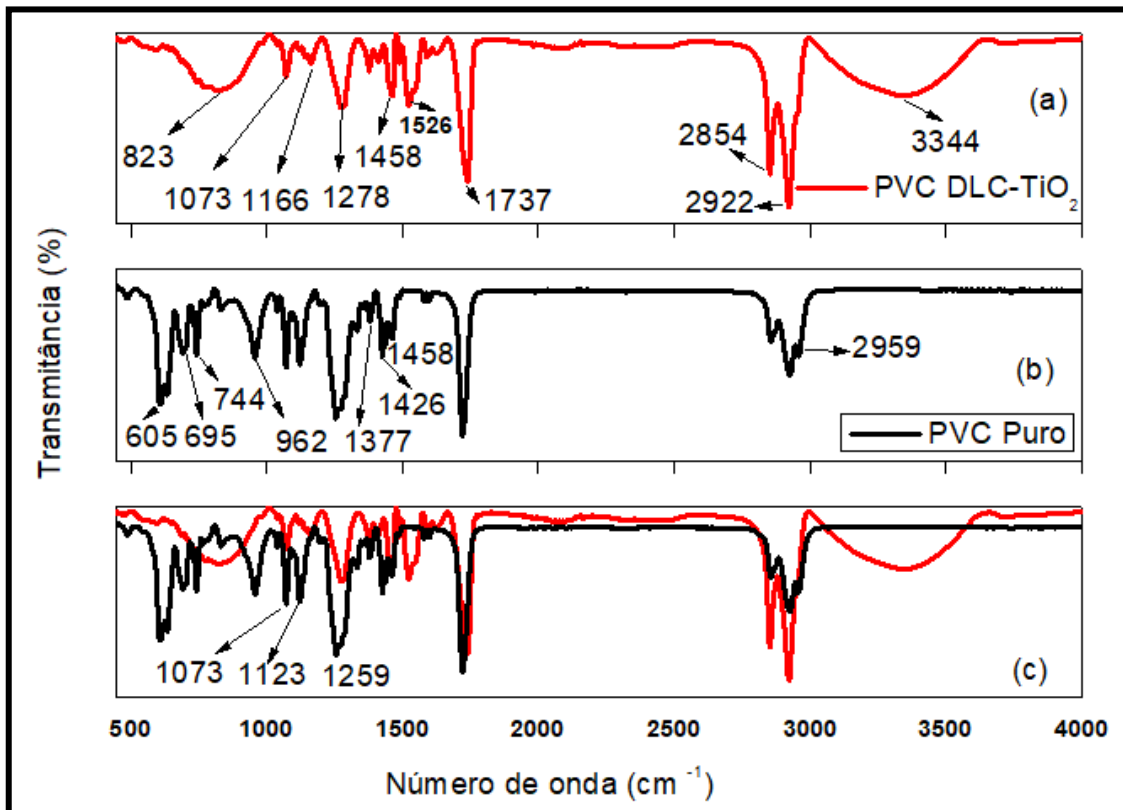
Figura 34 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme *S. aureus*

Fonte: o autor, 2021.

A Figura 35 contém quatro gráficos obtidos pela técnica Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). O gráfico da Figura 35 (b) contém um espectro de PVC Puro (substrato de PVC sem adição de deposição de filme); O espectro do filme de DLC depositado sobre o PVC via PECVD juntamente com filme fino de TiO<sub>2</sub> obtido utilizando a técnica ALD. Todos os espectros foram obtidos no intervalo de 450 a 4000 cm<sup>-1</sup>. A Figura 35 (c) contém a sobreposição dos dois espectros.

Por meio do espectro FTIR -ATR foram identificadas as bandas de alongamento C=O em 1735 cm<sup>-1</sup> (é atribuído a grafeno/TiO<sub>2</sub>), vibrações de alongamento O-H entre 3000 e 3628cm<sup>-1</sup> (é atribuído ao grupo hidroxila na superfície de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) e abaixo de 1000cm<sup>-1</sup> observa as vibrações de Ti-O-Ti (ZHANG et al., 2013; FENG et al., 2015).

Figura 35 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PVC: (A) PVC sem filme depositado; (B) PVC DLC/TiO<sub>2</sub>; (C) Sobreposição dos espectros PVC e PVC DLC/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autor, 2021.

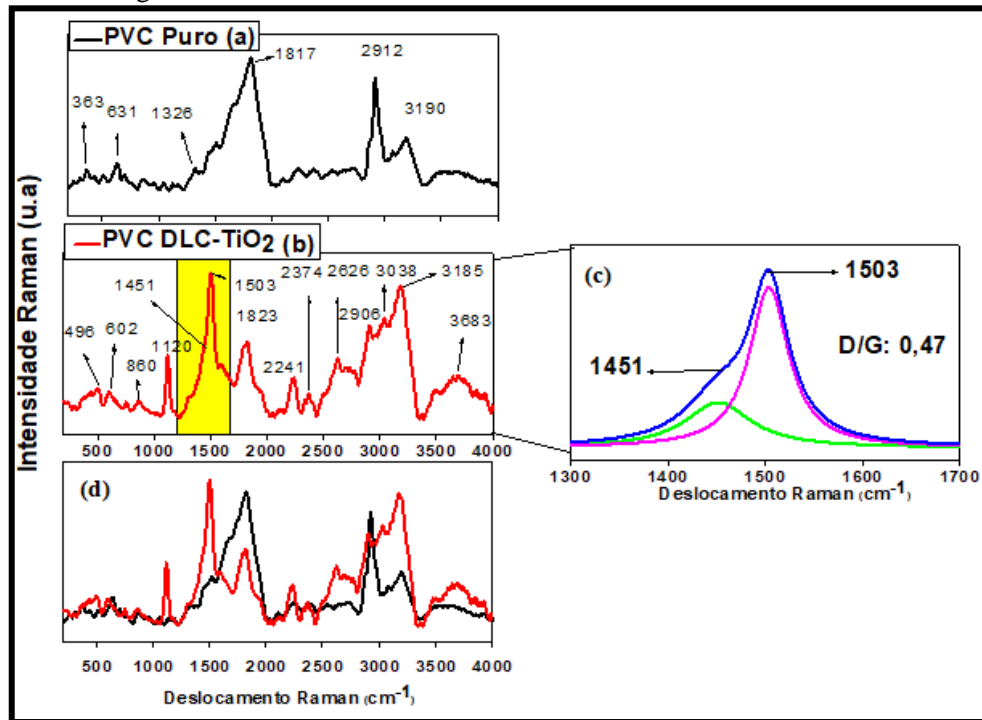
A Figura 36 contém um gráfico obtido pela técnica Espectroscopia Raman. Pode ser visto neste gráfico um espectro de PVC Puro a partir de 250 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 36 contém a relação da banda D 1451 e G 1503  $\text{cm}^{-1}$  pertencente no espectro PVC DLC TiO<sub>2</sub> obtida via Raman. As bandas D e G correspondem aos modos de alongamento de carbono  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$  respectivamente e, portanto, sua razão de intensidade (ID/IG) é 0,47, conforme mostrado na Figura 36.

Com base no gráfico da razão de intensidade (ID/IG) elaborado por Casiraghi, Ferrari e Robertson (2005) o filme existente no grupo PVC DLC TiO<sub>2</sub> trata-se da junção entre a presença de anéis de grafite microcristalino e cadeias abertas com uma transição entre carbono amorfo, ou seja, carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).

Após as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> serem carregadas sobre os substratos de PVC com filme fino de DLC (depositado previamente via PECVD), todos os picos de TiO<sub>2</sub> e a-C:H apareceram nos espectros Raman de PVC DLC-TiO<sub>2</sub>, o que revela o sucesso na fabricação do híbrido a-C:H/TiO<sub>2</sub>. A incorporação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em filmes DLC aumenta a rugosidade da superfície, diminuem o ângulo de contato com a água (aumento do caráter hidrofílico) e aumentam a energia total da superfície livre devido ao componente polar mais alto.

O espectro Raman de um único cristal de anatase foi investigado por Ohsaka (1980), que concluiu que os seis modos espectrais aparecem em  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$ ,  $519\text{ cm}^{-1}$  e  $639\text{ cm}^{-1}$ .

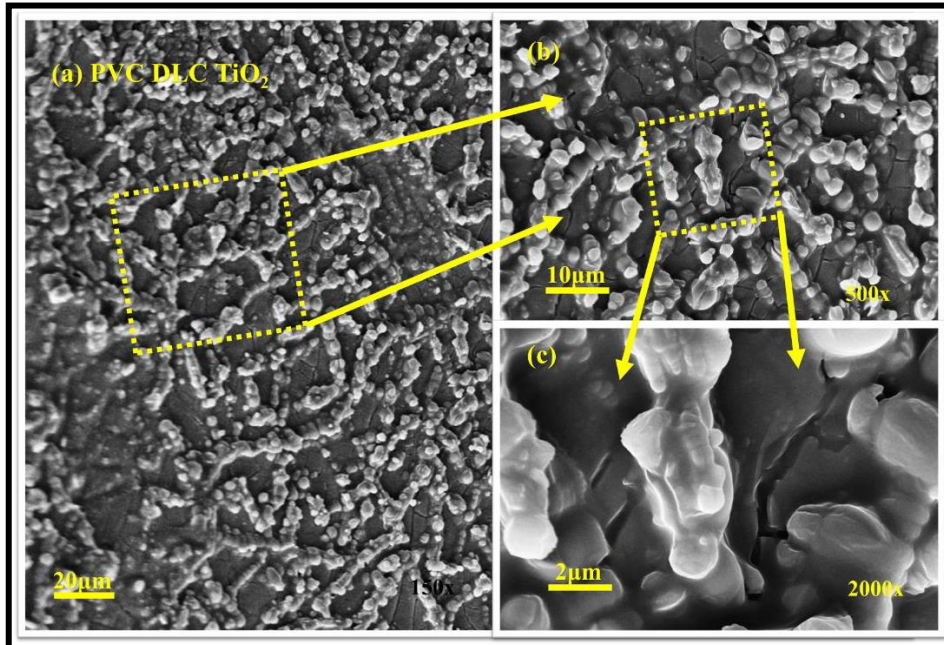
Figura 36 - Espectro de PVC Puro, PVC DLC/TiO<sub>2</sub> obtida via Raman.



Fonte: autor, 2021.

A Figura 37 contém três imagens de PVC DLC-TiO<sub>2</sub>, todas após realização de tape test. Comparado a Quadro 5 com a amostra B (filme de DLC-TiO<sub>2</sub>) teve de 5 a 15% de remoção por área, esta remoção pode ser vista pela exposição da morfologia do substrato. Observa-se que os filmes finos de DLC-TiO<sub>2</sub> aglomeram-se sobre a matriz do PVC devido ao reempilhamento deles, conforme observado no trabalho de Feng et al. (2015) referente a deposição de nanofolhas de grafeno sobre PVC.

Figura 37 - Imagens do substrato de PVC com filme de DLC TiO<sub>2</sub> após Tape Test.

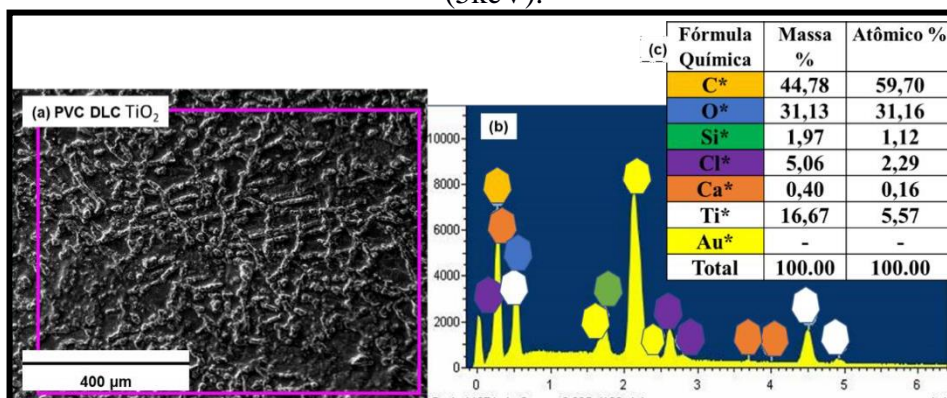


Fonte: autor, 2021

A Figura 38 tem a análise química estrutural da superfície do filme DLC TiO<sub>2</sub>. Gráfico contendo as espécies químicas EDX. Nesta Figura 38 contém a quantificação do filme DLC TiO<sub>2</sub> depositado via ALD foi 44,78% (59,70%) para a massa de carbono, 31,13% (31,16%) para oxigênio, 1,97% (1,12%) para Silício (Si) 5,06% (2,29%) para Cloro (CL), 0,40% (0,16%) para Cálcio e 16,67% (5,57%) para Titânio assim como um peso atômico respectivamente.

De acordo com a literatura, em baixas concentrações (menos de 7–13%), os átomos de titânio são dispersos na matriz de DLC (CAZALINI et al, 2017). Nesse estudo o filme fino de DLC com TiO<sub>2</sub>, possui baixa concentração de titânio (5,57%), conforme mostra a Figura 38 (c).

Figura 38 - Análise de EDX dos filmes de DLC TiO<sub>2</sub> obtidos via ALD no substrato de PU (5keV).



Fonte: autor, 2021.

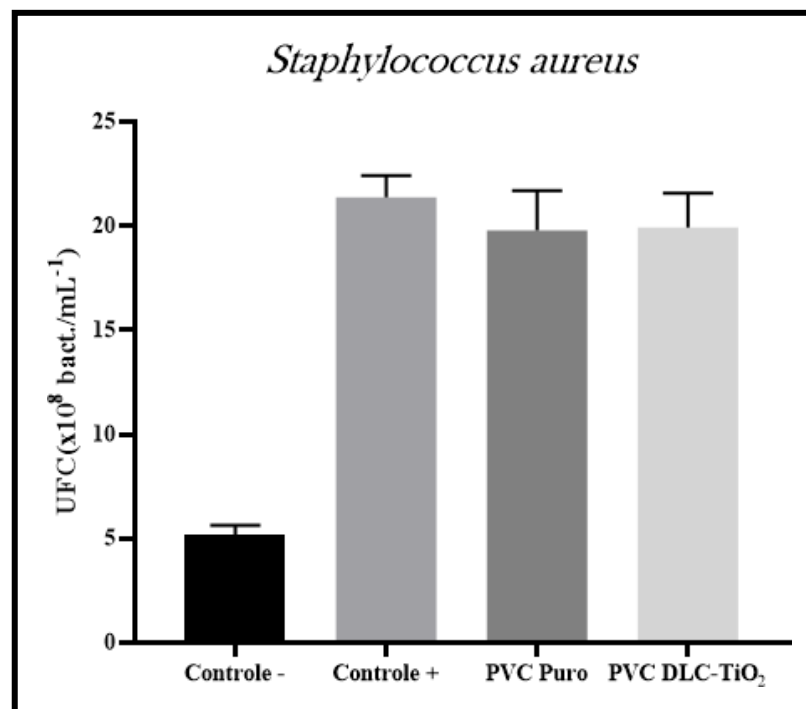
A Figura 39 contém um gráfico com os valores do percentual de redução das Unidades

Formadoras de colônias em cada um dos grupos estudados. Figura 39 traz redução discreta nos grupos de PVC com filme de DLC com  $\text{TiO}_2$  em comparação aos demais.

Na verdade, Cazalini et al (2017) também observaram uma atividade antimicrobiana fraca ao crescimento de *E. coli* na superfície de telas comerciais de polipropileno revestidas titânio-DLC, assim como o filme fino de titânio-DLC não apresentou halos de inibição contra nenhuma cepa (*Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis*).

Por outro lado, Marciano et al (2011b) publicaram um interessante trabalho sobre o aumento do número de filópodes e lamelipódios, indicando uma maior adesão entre as células de fibroblastos de camundongo L929 e os filmes de DLC e  $\text{TiO}_2$ , ou seja, a incorporação de  $\text{TiO}_2$  em filmes DLC é eficaz para aumentar a viabilidade celular.

Figura 39 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme *S. aureus*.



Fonte: autor, 2021.

A Figura 40 contém espectros obtidos pela técnica FTIR. A Figura 40 (a) contém um espectro de PU Puro (substrato de PU sem adição de deposição de filme); A Figura (b) apresenta um espectro do filme de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre o PU via ALD. A Figura 40 (c) contém a sobreposição dos dois espectros. Todos os espectros foram obtidos no intervalo de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

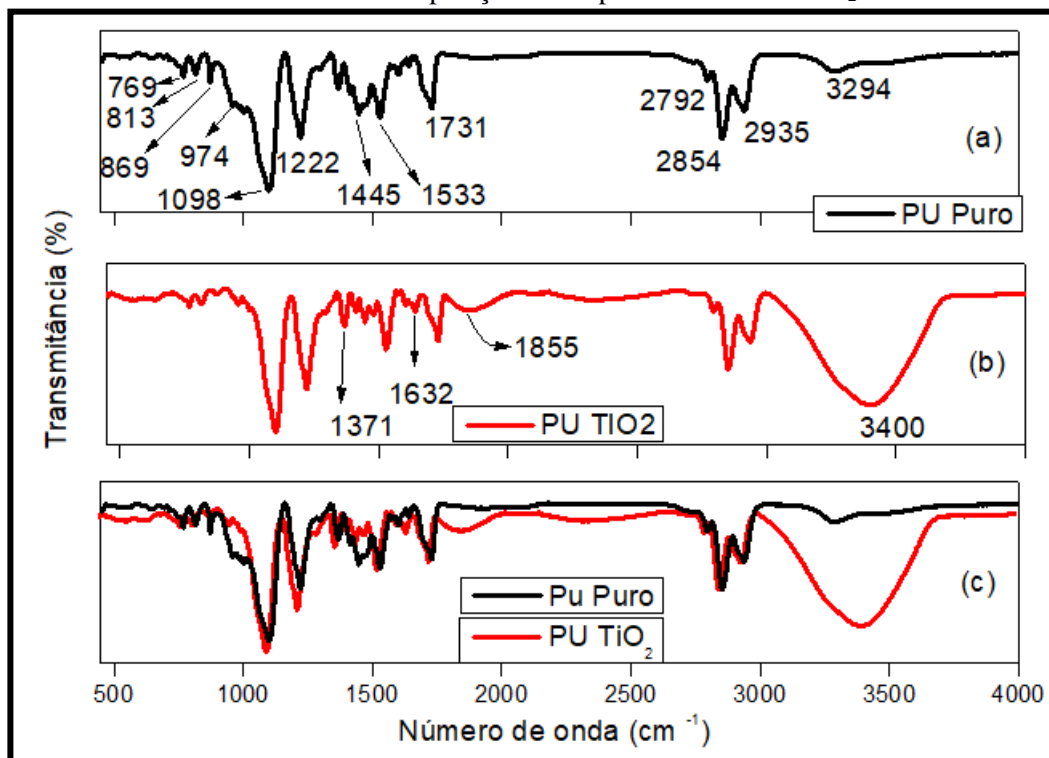
A Figura 40 (a) apresenta o espectro do PU puro onde é possível visualizar o pico espectral 3294  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao grupo N-H da ligação uretânica, enquanto se observa o

grupo  $\text{CH}_2$  com diferentes modos vibracionais nos comprimentos de onda de  $2935$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  (JIANG et al., 2006; SILVA, 2012; HEILMAN, 2015).

A banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$  é característica do grupo  $\text{C}=\text{O}$  da ligação uretânica. Na região de  $1221\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda característica do grupo  $\text{CO-O}$  do grupamento uretânico. A banda  $1098\text{ cm}^{-1}$  corresponde à presença dos grupos  $\text{C-O-C}$  (grupo éter) (CHEN et al., 2007a; CHEN et al., 2007b; SILVA, 2012).

A Figura 40 (b) mostra o espectro do  $\text{PU TiO}_2$  no qual é possível visualizar a presença de uma banda em  $3400$  e outra em  $1632\text{ cm}^{-1}$  que correspondem a grupos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$ . O possível deslocamento da banda  $700$  para  $769\text{ cm}^{-1}$  é característica do  $\text{TiO}_2$  na forma anatase (CHEN et al., 2007a; CHEN et al., 2007b; SILVA, 2012).

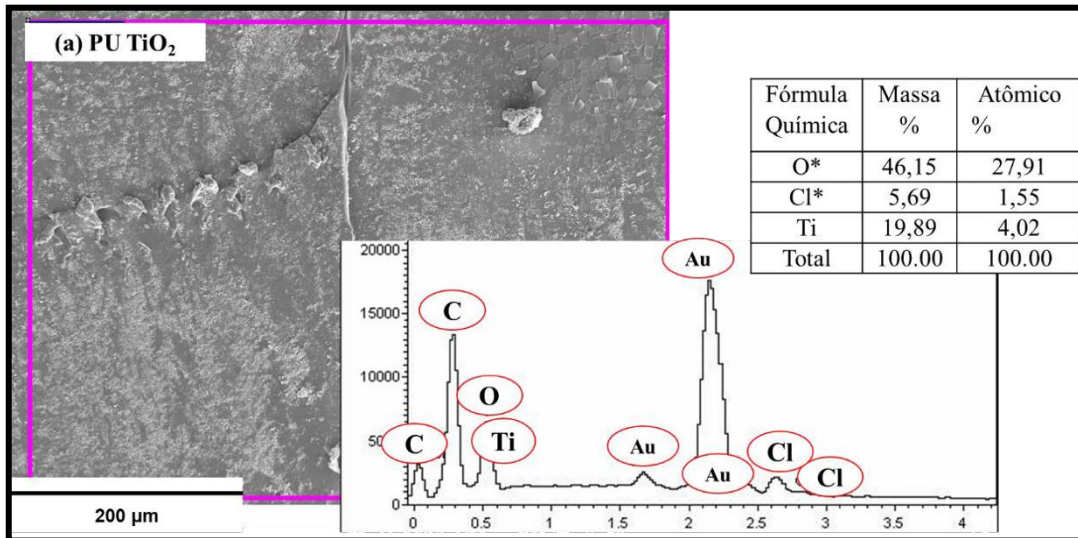
Figura 40 - Espectro FTIR -ATR dos substratos de PU: (A) PU sem filme depositado; (B)  $\text{PU TiO}_2$ ; (C) Sobreposição dos espectros PU e  $\text{PU TiO}_2$



Fonte: autor, 2021.

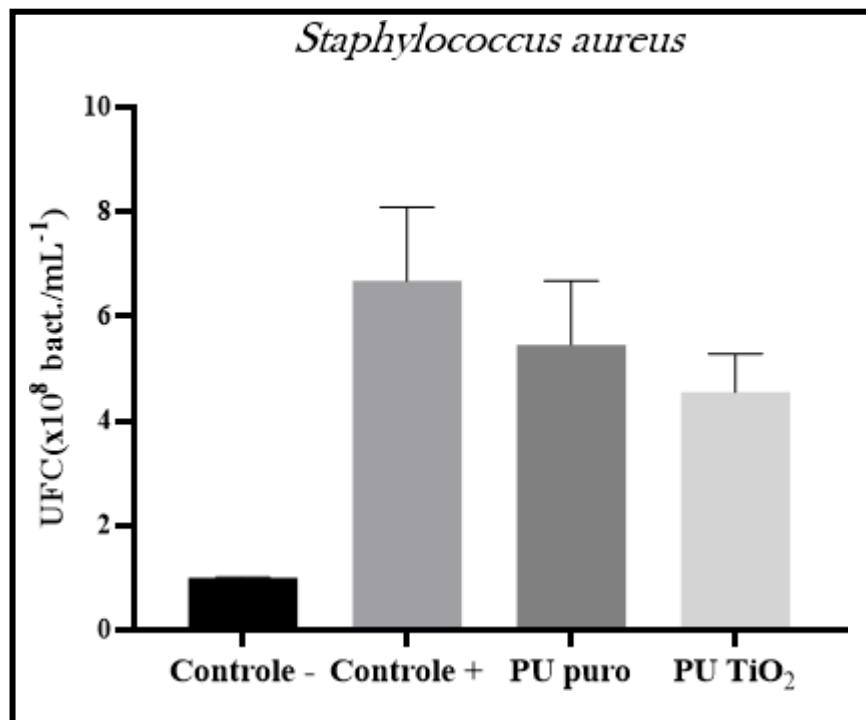
A Figura 41 tem a análise química estrutural da superfície do filme  $\text{TiO}_2$ . Gráfico contendo as espécies químicas EDX. Nesta Figura 40 contém a quantificação do filme  $\text{TiO}_2$  depositado via ALD foi  $19,89\%$  ( $4,02\%$ ) para a massa de titânio,  $46,15\%$  ( $27,91\%$ ) para oxigênio e  $5,69\%$  ( $1,55\%$ ) para Cloro (CL) assim como um peso atômico respectivamente.

Figura 41 - Análise de EDX dos filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos via ALD no substrato de PU (10keV).



Fonte: autor, 2021.

A Figura 42 traz um nível de redução da UFC do grupo PU TiO<sub>2</sub> referente a UFC de *S. aureus* em comparação aos grupos meio de cultura com bactéria e PU Puro. É notório observar que o recobrimento com filme TiO<sub>2</sub> melhorou a propriedade antimicrobiana do PU, mesmo sem exposição a UV, ou seja, inibiu a formação do biofilme de *S. aureus* (BRZESKA et al., 2012). Dessa forma, os filmes de PU TiO<sub>2</sub> produzidos via ALD neste trabalho, contribuem como alternativas antifúngicas para aplicações biomédicas, assim como para o desenvolvimento de superfícies melhoradas de PU.

Figura 42 - Teste de viabilidade UFC do Biofilme *S. aureus*.

Fonte: autor, 2021.

## 7 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos iniciais desejáveis, os testes e caracterizações realizadas demonstraram que as amostras produzidas obtiveram:

- A razão entre as áreas ID/IG foi de 0,81 para o grupo  $\mu\text{C-Ag}$  com isso apresentando indícios que o filme depositado é um a-C:H que contém presença de anéis de grafite microcristalino e cadeias abertas com uma transição entre carbono amorfo.
- Melhor aderência foi constatada no filme de carbono microcristalino conforme a norma D3359 ASTM com deslocamento menor que 5%;
- Espessura média do filme de carbono microcristalino sobre PU foi de  $1,1\mu\text{m}$  e para  $\mu\text{C-Ag}$  foi de  $1,3\mu\text{m}$ , conforme perfilometria.
- A amostra de PU  $\mu\text{C}$  e  $\mu\text{C-Ag}$ . apresentou uma significância de (\*\*\*\*  $p < 0,0001$ ) em relação ao Controle +
- Filme de DLC com e sem Prata sobre PVC apresentou uma significância de (\*\*  $p < 0,01$ ) em relação ao Controle +. O filme existente no grupo PVC DLC  $\text{TiO}_2$  trata se carbono amorfo hidrogenado (a-C:H).
- O espectro do PU  $\text{TiO}_2$  evidenciou a presença de uma banda em 3400 e outra em  $1632\text{ cm}^{-1}$  que correspondem a grupos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$ . O possível deslocamento da banda 700 para  $769\text{ cm}^{-1}$  é característica do  $\text{TiO}_2$  na forma anatase.
- Filme de  $\text{TiO}_2$  sobre PVC apresentou uma significância de (\*\*\*\* $p < 0,0001$ ) em relação ao Controle + (Meio com *S.aureus*);
- Filme de  $\text{TiO}_2$  sobre PVC apresentou uma significância de (\*\*\* $p < 0,001$ ) em relação ao grupo PVC Puro.

Desta forma pode se concluir que os filmes de e  $\mu\text{C-Ag}$  no PU testados se mostraram uma opção viável para a proteção contra proliferação de pneumonia associado a ventilação mecânica ocasionada por *S.aureus*, embora seja necessário a execução de mais experimentos para otimizar os parâmetros de deposição, a fim de aumentar o processo de crescimento do filme e sua espessura. Sua confiabilidade e vida útil na UTI também devem ser avaliadas adequadamente para longos períodos.

## REFERÊNCIAS

- AARIK, J. et al. Atomic layer deposition of titanium dioxide from  $TiCl_4$  and  $H_2O$ : investigation of growth mechanism. **Applied Surface Science**, v. 172, p.148-58, 2001.
- AARIK, J. et al. Morphology and structure of  $TiO_2$  thin films grown by atomic layer deposition. **Journal of crystal growth**, v. 148, n. 3, p. 268-275, 1995.
- AARIK, L. et al. Chemical resistance of  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  single-layer and multilayer coatings atomic layer deposited from hydrogen-free precursors on silicon and stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 285-292, 2019.
- ABBASI, F; MIRZADEH, H; KATBAB, A.A. Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review. **Polymer International**, v. 50, n. 12, p. 1279-1287, 2001.
- ADAIR, C.G. et al. Implications of endotracheal tube biofilm for ventilator-associated pneumonia. **Intensive Care Med**, v.25, p.1072-6, 1999.
- AGUIAR, P. H. L; VIDOTTI, S. E; CRUZ, S. A. The effects of accelerated aging and contact with food simulants on the adhesion of amorphous hydrogenated carbon films deposited on clarified polypropylene. **The Journal of Adhesion**, v. 89, n. 8, p. 611-628, 2013.
- AGRAFIOTIS, M.; SIEMPOS, I.I; FALAGAS, M.E. Frequency, prevention, outcome and treatment of ventilator-associated tracheobronchitis: systematic review and meta-analysis. **Respir Med**. v.104, n.3, p.325-36, 2010a.
- AGRAFIOTIS, M; SIEMPOS, I.I; FALAGAS, M.E. Frequency, prevention, outcome and treatment of ventilator-associated tracheobronchitis: Systematic review and meta-analysis. **Respir Med**, v.104, n.3, p.325-36, 2010b.
- AHMAD, A. et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 28, n. 4, p. 313-318, 2003.
- AMERICAN THORACIC SOCIETY (ATS). Infectious Diseases Society of America. Guidelines for the management of adults with hospital-acquired, ventilator-associated, and healthcare-associated pneumonia. **Am J Respir Crit Care Med** v.171, p.388-416, 2005.
- AMIN, M. S. et al. Amorphous carbonated apatite formation on diamond-like carbon containing titanium oxide. **Diamond & Related Materials**, v. 9, n. 18, p. 1139-1144, 2009.
- APPOLINARIO, M. B. **Propriedades químicas e ópticas de filmes de carbono amorfo halogenados produzidos por deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (DIIP)**. 2013. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2013.
- ARAÚJO, D. G. **Desenvolvimento de compósito de policloreto de vinila (PVC) reforçado com fibra de vidro**. 116f. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/887/4807.pdf?sequence=1>. Acesso em 5

ago 2019.

ARCOS, M.L.; OSSA, F.; DÍAZ, T.E. Criopreservación de aislados nativos de la bacteria ruminal *Fibrobacter succinogenes*. **Revista Corpoica**, v. 5, p. 60-63, 2004.

ASAKAWA, R. et al. Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 676-685, 2011.

ASANITHI, P.; CHAIYAKUN, S.; LIMSUWAN, P. Growth of silver nanoparticles by DC magnetron sputtering. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.

ASTM COMMITTEE D-1 ON PAINT AND RELATED COATINGS, MATERIALS, AND APPLICATIONS. **Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test**. ASTM International, 2010.

BAN, M; HASEGAWA, N. Deposition of diamond-like carbon thin films containing photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. **Diamond and related materials**, v. 25, p. 92-97, 2012.

BANERJEE, D.; CHATTOPADHYAY, K. K. Enhanced field emission properties of PECVD synthesized chlorine doped diamond like carbon thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 253, p. 1-7, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897214003843>. Acesso em: 20 mar. 2019.

BANDEIRA, R.F. **Estudos da proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075-T6 por revestimentos a base de polianilina**. 89f. 2017. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

BARTHOMEUF, M. et al. Bactericidal efficiency of UVA-active titanium dioxide thin layers on bacteria from food industry environments. **Materials Technology**, v. 7857, n. August, p. 1-10, 2017.

BATISTA, O.M.A. *et al.* Sensibilidade de germes relacionados à pneumonia associada à ventilação mecânica. **R Pesq: Cuid Fundam Online**. v. 5, n. 6, p. 224-33, 2013. Disponível em: <http://www.seer.unirio.br/index.php/cuidadofundamental/article/view/3447>. Acesso em: 29 set 2017.

BELTRÁN, M.; GARCÍA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC During Gelation and Fusion. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 453-462, 1997.

BENÍTEZ, L; RICART, M. Patogénesis y factores ambientales de la neumonía asociada a ventilación mecánica. **Enferm Infecc Microbiol Clin**, v.23 Supl 3, p.10-7, 2005.

BIGHAM, M.T. *et al.* Ventilator-associated pneumonia in the pediatric intensive care unit: characterizing the problem and implementing a sustainable solution. **J Pediatr**. v.154, n.4, p.582-587, 2009.

BISCAYART, C. *et al.* The next big threat to global health? 2019 novel coronavirus (2019-

nCoV): What advice can we give to travellers? –Interim recommendations January 2020, from the **Latin-American society for Travel Medicine (SLAMVI)**. 2020.

BOCIAGA, D. *et al.* Surface characterization and biological evaluation of silver incorporated DLC coatings fabricated by hybrid RF PACVD/MS method. **Materials Science and Engineering C**, v. 63, p. 462–474, 2016.

BLOT, S.I.; RELLO, J; KOULENTI, D. The value of polyurethane-cuffed endotracheal tube to reduce microaspiration and intubation-related pneumonia: a systematic review of laboratory and clinical studies. **Crit Care**, v.20, n.1, p.203-16, Jun 2016.

BRADY, O. J. *et al.* The association between Zika virus infection and microcephaly in Brazil 2015–2017: An observational analysis of over 4 million births. **PLoS medicine**, v. 16, n. 3, 2019.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Ministério da Saúde declara fim da Emergência Nacional para Zika e microcefalia**. 2017. Disponível em:

<https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/28347-ministerio-da-saude-declara-fim-da-emergencia-nacional-para-zika-e-microcefalia>. Acesso em: 27 mar 2020.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Brasil apresenta balanço após 4 anos de epidemia do zika**. 2019. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/28347-ministerio-da-saude-declara-fim-da-emergencia-nacional-para-zika-e-microcefalia>. Acesso em: 27 mar 2020

BRASIL, Ministério da Saúde. **Boletim Epidemiológico**. Secretaria de Vigilância em Saúde. Ministério da Saúde. 2020a. COE Nº 01 Jan. 2020a. Disponível em:

<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2020/janeiro/28/Boletim-epidemiologico-SVS-28jan20.pdf>. Acesso em: 12 abr 2020.

BRASIL, **Portaria Nº356, 11 de Março de 2020**. Dispõe sobre a regulamentação e operacionalização do disposto na Lei nº 13.979, de 6 de fevereiro de 2020, que estabelece as medidas para enfrentamento da emergência de saúde pública de importância internacional decorrente do coronavírus (COVID-19). 2020b. Disponível em:

<http://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-n-356-de-11-de-marco-de-2020-247538346>. Acesso em: 27 mar 2020.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Saúde anuncia orientações para evitar a disseminação do coronavírus**. 2020c. Disponível em: <https://www.saude.gov.br/noticias/agencia-saude/46540-saude-anuncia-orientacoes-para-evitar-a-disseminacao-do-coronavirus>. Acesso em: 27 mar 2020.

BRZESKA, J. et al. The properties of polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate for medical application. **Joint Proceedings Gdynia Maritime University-Bremerhaven**, v. 74, p. 5-14, 2012.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. Characteristics, applications and properties of polymers. In: **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity**. Springer, Boston, MA, p. 57-100, 2015.

BRUNI, S. *et al.* IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by a Sol-gel method. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 5, p. 573-586, 1999. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0965977399003359>. Acesso em: 30 mar. 2019.

BONATTO, S. *et al.* O uso de checklist como estratégia para redução de Pneumonia Associada à Ventilação Mecânica em uma Unidade de Terapia Intensiva Adulto. **Journal of Epidemiology and Infection Control**, v. 10, n. 2, 2020.

BONETTI, L. F. *et al.* Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 1, p. 375-379, 2006.

CAMELO, B.F; CRUZ, L. C. S.; VIEIRA, L. **Estudo de filmes de carbono tipo diamante contendo óleo de cravo**. 2016. Graduação (trabalho de graduação) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2016.

CAMPOS, N. G; DA COSTA, R.F. Alterações pulmonares causadas pelo novo Coronavírus (COVID-19) e o uso da ventilação mecânica invasiva. **Journal of Health & Biological Sciences**, v. 8, n. 1, p. 1-3, 2020.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A.M dos; CLARO, N. S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CARATTO, V. *et al.* Atividade antibacteriana de tubos endotraqueais revestidos com dióxido de titânio padrão e dopados com nitrogênio: um estudo in vitro. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**, v. 29, n. 1, p. 55-62, 2017.

CASIRAGHI, C.F.A.R.J; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, 2005.

CAVALCANTE, V. S. P.; DUTRA, L. M. A. Protocolo para Intubação Orotraqueal (IOT) segura na pandemia da COVID-19, no cenário do Sistema Único de Saúde. **Health Residencies Journal**, v. 1, n. 2, p. 62–70, 2020.

CAZALINI, E. M.; *et al.* Antimicrobial and anti-biofilm properties of polypropylene meshes coated with metal-containing DLC thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 28, n. 6, p. 97, 2017.

CHARPENTIER, P. A. *et al.* Nano-TiO<sub>2</sub>/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings. **Nanotechnology**, v. 23, 2012. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23037881/>. Acesso em: 16 jun. 2021.

CHEN, K. C; HONG, F. C.N. Synthesis of functional diamond-like carbon nanocomposite films containing titanium dioxide nanoparticles. **Thin solid films**, v. 518, n. 24, p. 7320-7323, 2010.

CHEN, N. *et al.* Epidemiological and clinical characteristics of 99 cases of 2019 novel coronavirus pneumonia in Wuhan, China: a descriptive study. **The Lancet**, v. 395, n. 10223, p. 507-513, 2020.

CHEN, J. *et al.* Preparation and properties of optically active polyurethane/TiO<sub>2</sub> nanocomposites derived from optically pure 1,1'-binaphthyl. **European Polymer Journal**. v. 43, p. 4151–4159, 2007a.

CHEN, J. et al. Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 9154- 9158, 2007b.

CHEKAN, N. M. et al. Biological activity of silver-doped DLC films. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 5-8, p. 1006-1009, 2009.

CHIAPPIM, W. *et al.* Effect of process temperature and reaction cycle number on atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films using TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O precursors: correlation between material properties and process environment. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, n. 1, p. 56-69, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-015-0383-2>. Acesso em: 16 jun. 2021.

CHO, S; CHOI, W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC–TiO<sub>2</sub> polymer composites. **J Photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 143, n. 2-3, p. 221-228, 2001.

COSTERTON, J.; STEWART, P.; GREENBERG, E. Bacterial Biofilms: A Common Cause of Persistent Infections. **Science New Series**, v.284, n.5418, p.1318-1322, 1999.

CÔRTEZ, M. F. *et al.* Procalcitonina como biomarcador de pneumonia associada a ventilação mecânica em pacientes com covid-19: É uma ferramenta útil no controle de antibiótico?. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 25, p. 101081, 2021.

CRAVEN, D.E. Ventilator-associated tracheobronchitis (VAT): questions, answers, and a new paradigm? **Crit Care** v.12, n.3, p.157, 2008.

CRAVEN, D.E; et al. Ventilator-associated tracheobronchitis: the impact of targeted antibiotic therapy on patient outcomes. **Chest** v.135, n.2, p.521-8, Fev, 2009.

CRAVEN, D.E; HJALMARSON, K.I. Ventilator-associated tracheobronchitis and pneumonia: thinking outside the box. **Clin Infect Dis** v.1, n.51, Supl 1, p.S59-S66, Ago, 2010.

CRODA, J. *et al.* COVID-19 in Brazil: advantages of a socialized unified health system and preparation to contain cases. **Journal of the Brazilian Society of Tropical Medicine**. v.53, n.e20200167, 2020.

CRUZ, F.L.C. *et al.* Pneumonia associada a ventilação mecânica: medidas preventivas. **Rev Pesq Saúde**. v.12, n.1, p.56-9, 2011.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v.52, n. 324, p. 255–259, 2006.

DALLAS, J. *et al.* Ventilator-associated tracheobronchitis in a mixed surgical and medical ICU population. **Chest**. V.139, n.3, p.513-518, Mar, 2011.

DALLAS, J; KOLLEF, M. VAT vs VAP. Are we heading toward clarity or confusion? **Chest** v.135, n.2, p.252-5, fev, 2009.

DUFRENE, S. **Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados por plasma DC pulsado melhorado por confinamento eletrostático: teoria e prática**. 102f. 2013.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais).- Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

DULLENKOPF, A; GERBER, A; WEISS, M. Fluid leakage past tracheal tube cuffs: evaluation of the new Microcuff endotracheal tube. **Intensive care medicine**, v. 29, n.10, p. 1849-53, 2003. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00134-003-1933-6>. Acesso em: 11 dez. 2019.

EL-HITI, G. A. et al. The morphology and performance of poly (vinyl chloride) containing melamine Schiff bases against ultraviolet light. **Molecules**, v. 24, n. 4, p. 803, 2019.

ELIAS, C; M; V. *et al.* Evidências científicas sobre prevenção da pneumonia associada à ventilação mecânica: revisão integrativa. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, 2020.

ESHAGHI, A; SALEHI, M. Fabrication and characterization of optical, mechanical and chemical properties of diamond-like carbon thin film deposited on polymer substrate. **Optical and Quantum Electronics**, v. 50, n. 12, p. 1-17, 2018.

FENG, X. et al. TiO<sub>2</sub> loaded on graphene nanosheet as reinforcer and its effect on the thermal behaviors of poly (vinyl chloride) composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 524-531, 2015.

FERNANDES, P.A.R.A. **Eficácia da aplicação de um conjunto de medidas na prevenção de pneumonia e traqueobronquite associadas ao ventilador**. 198 f. 2012. (Dissertação) - Universidade Católica Portuguesa, Lisboa, 2012.

FERNANDES, S.S; DIACENCO, A.A. Origem do PVC e seu processo de transformação. **Revista Científica da FEPI - Edição Interdisciplinar**. v. 3, n. 1, p.1-8, 2015.

FERREIRA, E.G. *et al.* Prevalência de pneumonia associada à ventilação mecânica por meio de análise das secreções traqueobrônquicas. **Rev Rene**. v.18, n.1, p.114-20, jan./fev, 2017.

FISSMER, S. F.; MASSI, M; SANTOS, L.V. Estudos de deposição de nanopartículas de prata em filmes de DLC para aplicação espacial. **Revista Tecnologia**, v. 32, n. 2, p. 242-248, 2011.

FOSTER, H. A. et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847-1868, 2011.

FOGAÇA, J. R. V. "Polímero PVC"; **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/polimero-pvc.htm>. Acesso em: 25 jun. 2020.

GABALLAH, S. T. *et al.* Synthesis of novel chitosan-PVC conjugates encompassing Ag nanoparticles as antibacterial polymers for biomedical applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 121, p. 707-717, 2019.

GARAPON, C. *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by pulsed laser deposition for waveguiding applications. **Applied surface science**, v. 96, p. 836-841, 1996.

GARCIA, R. A review of the possible role of oral and dental colonization on the occurrence of health care-associated pneumonia: underappreciated risk and a call for interventions. **Am J Infect Control** v.33, n.9, p.527-41, 2005.

GASPAR, G. G; BOLLELA, V. R; MARTINEZ, R. Incidência de infecções relacionadas á saúde e perfil de sensibilidade de Staphylococcus Aureus, Klebsiella Pneumoniae e Acinetobacter Baumanni no período pré e durante a pandemia de Covid-19 em unidade de terapia intensiva adulto. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 25, p. 101062, 2021.

GONÇALVES, J. J. P. **Difusão de compostos orgânicos voláteis em materiais de construção**: influência da microestrutura. 2009. Dissertação (Mestre em Física dos Materiais Avançados) - Universidade do Minho, Braga, 2009.

GUO, H. C. et al. Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 1182-1191, 2017.

GREEN, J.J.; ELISSEEFF, J.H. Mimicking biological functionality with polymers for biomedical applications. **Nature**, v. 540, n. 7633, p. 386-394, 2016.

HAIDER, A. et al. Nanoscale selective area atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> using e-beam patterned polymers. **RSC Advances**, v. 6, n. 108, p. 106109-106119, 2016.

HANAOR, D. et al. Anodic aqueous electrophoretic deposition of titanium dioxide using carboxylic acids as dispersing agents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 6, p. 1041–1047, 2011.

HANAOR, D. A. H.; TRIANI, G.; SORRELL, C. C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 12, p. 3658-3664, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897211000193>. Acesso em: 24 mar. 2019.

HARRASSER, N. et al. Antibacterial efficacy of titanium-containing alloy with silver-nanoparticles enriched diamond-like carbon coatings. **AMB Express**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2015.

HARRASSER, N. et al. Antibacterial efficacy of ultrahigh molecular weight polyethylenewith silver containing diamond-like surface layers. **AMB Express**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2015.

HARRASSER, N. et al. Antibacterial potency of different deposition methods of silver and copper containing diamond-like carbon coated polyethylene. **Biomaterials research**, v. 20, n.1, p. 1-10, 2016.

HEILMAN, S. **Efeito da radiação ionizante nos revestimentos de cateteres de poliuretano com nanopartículas de prata**. 2015. 90 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

HELLER, J. Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres. **Thin Solid Films**, v. 17, n. 2, p. 163-176, 1973.

HUANG, C. et al. Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus inWuhan,

China. **The Lancet**, v. 395, n. 10223, p. 497-506, 2020.

HUSSAIN, S; PAL, A.K. Synthesis of composite films of mixed Ag–Cu nanocrystallites embedded in DLC matrix and associated surface plasmon properties. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 7, p. 3649-57, jan, 2007.

IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. US National Library of Medicine. National Institutes of Health. Journal List. **Research in Pharmaceutical Sciences**. v. 9, Nov-Dec, 2014.

JIANG, Z. et al. Study of FTIR spectra and thermal analysis of polyurethane. **Guang pu xueyu guang pu fen xi= Guang pu**, v. 26, n. 4, p. 624-628, 2006.

JOHNSON, R. W.; HULTQVIST, A; BENT, S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. **Materials today**, v. 17, n. 5, p. 236-246, 2014.

KADOSAKI, L.L; SOUZA, S.F; BORGES, J.C.M. Análise do uso e da resistência bacteriana aos antimicrobianos em nível hospitalar. **Rev Bras Farmac**. v.93, n.2, p.128-35, 2012.

KANYANTA, V; IVANKOVIC, A. Mechanical characterisation of polyurethane elastomer for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**,v. 3, n. 1, p. 51-62, 2010.

KARVOUNIARIS, M. et al. Ventilator-associated tracheobronchitis increases the length of intensive care unit stay. **Infect Control Hosp Epidemiol**. v.34, n.8, p.800-8, 2013.

KATSIKOIANNI, M. et al. Adhesion of slime producing Staphylococcus epidermidis strains to PVC and diamond-like carbon/silver/fluorinated coatings. **Journal of MaterialsScience: Materials in Medicine**, v. 17, n. 8, p. 679-689, 2006.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KIM, S-H. *et al.* Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials letters**, v. 57, n. 2, p. 343-348, 2002.

KIRAN, S. *et al.* Polyurethane thermoplastic elastomers with inherent radiopacity for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 100, n. 12,p. 3472-3479, 2012.

KYZIOŁ, K. *et al.* Physicochemical and biological activity analysis of low-density polyethylene substrate modified by multi-layer coatings based on DLC structures, obtained using RF CVD method. **Coatings**, v. 8, n. 4, p. 135, 2018.

KYZIOŁ, K. *et al.* Deposition, morphology and functional properties of layers based on DLC: Si and DLC: N on polyurethane. **Applied Physics A**, v. 126, n. 9, p. 1-13, 2020.

KLOMPAS, M; BERRA, L. Should Ventilator-Associated Events become a Quality Indicator for ICUs? **Respiratory Care**, v.62, n.6, p.723-36, 2016.

- KNEZ, M; NIELSCH, K; NIINISTÖ, L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition. **Advanced Materials**, v. 19, n. 21, p. 3425-3438, 2007.
- LAI, J. *et al.* Factors associated with mental health outcomes among health care workers exposed to Coronavirus disease 2019. **JAMA network open**, v. 3, n. 3, 2020.
- LAURINDO, C. A. H. *et al.* Mechanical and Tribological Properties of Ca/P-Doped Titanium Dioxide Layer Produced by Plasma Electrolytic Oxidation: Effects of Applied Voltage and Heat Treatment. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 4, p. 733–741, 2018.
- LEE, C.S. *et al.* Photocatalytic functional coatings of TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 3- 4, p. 628-633, 2009.
- LESKELÄ, M; RITALA, M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 45, p. 5548-5554, 2003.
- LI, Q. *et al.* Early transmission dynamics in Wuhan, China, of novel coronavirus-infected pneumonia. **New England Journal of Medicine**, 2020a.
- LI, Z. *et al.* Vicarious traumatization in the general public, members, and non-members of medical teams aiding in COVID-19 control. **Brain, behavior, and immunity**, 2020b.
- LIM, B. S.; RAHTU, A; GORDON, R. G. Atomic layer deposition of transitionmetals. **Nature materials**, v. 2, n. 11, p. 749-754, 2003.
- LIMA, M.R.S. *et al.* Intervenção em surto de Klebsiella pneumoniae produtora de betalactamase de espectro expandido (ESLB) em unidade de terapia intensiva neonatal em Teresina, Piauí. **Epidemiol Serv Saúde**, v. 23, n. 1, p.177-82, 2014.
- LOPES, F. S. *et al.* Biomineralized diamond-like carbon films with incorporated titanium dioxide nanoparticles improved bioactivity properties and reduced biofilm formation. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 81, p. 373-379, dez, 1 2017.
- LORENTE, L. *et al.* Influence of an endotracheal tube with polyurethane cuff and subglottic secretion drainage on pneumonia. **American journal of respiratory and critical care medicine**, v. 176, n.11, p. 1079-83, 2007.
- LUDWIG, V. *et al.* Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. **Vibrational Spectroscopy**, v. 98, p. 134-138, 2018.
- MACÁRIO, P. F. **Deposição de filmes de carbono tipo diamante em ligas de alumínio visando a redução de corrosão e contaminação microbiana em tanques de combustíveis para aviação.** 121f. 2019. Dissertação (mestrado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2019.

- MACHADO, M.C; WEBSTER, T.J. Decreased *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation on nanomodified endotracheal tubes: a dynamic lung model. **Int J Nanomedicine**. v.9, n.11, p.3825-31, ago, 2016.
- MAHMOODPOOR, A. et al. Comparison of Prophylactic Effects of Polyurethane Cylindrical or Tapered Cuff and Polyvinyl Chloride Cuff Endotracheal Tubes on Ventilator-Associated Pneumonia. **Acta Medica Iranica**, v.51, n.7, p. 461-466, 2013.
- MARCIANO, F. R. et al. Investigation into the antibacterial property and bacterial adhesion of diamond-like carbon films. **Vacuum**, v. 85, n. 6, p. 662-666, 2011a.
- MARCIANO, F.R. *et al.* The improvement of DLC film lifetime using silver nanoparticles for use on space devices. **Diamond and Related Materials**. v. 17, n.7, p.1674-79, jul/out 2008.
- MARCIANO, F. R. et al. Thermodynamic aspects of fibroblastic spreading on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, n. 4, p. 1085-1093, 2011b.
- MARCIANO, F. R; et al. Wettability and antibacterial activity of modified diamond-like carbon films. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 20, p. 8377-8382, 2009a.
- MARCIANO, F. R; et al. Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 5-8, p. 1010-1014, 2009b.
- MARQUES, I. DA S. V. et al. Tribocorrosion behavior of biofunctional titanium oxide films produced by micro-arc oxidation: Synergism and mechanisms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 60, p. 8–21, 2016.
- MARTIN, N. *et al.* Characterizations of titanium oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 287, n. 1-2, p. 154-163, 1996.
- MELDRUM, Al *et al.* Nanocomposite materials formed by ion implantation. **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1431-1444, 2001.
- MELO, E. M. *et al.* Cuidados de enfermagem ao utente sob ventilação mecânica internado em unidade de terapia intensiva. **Rev. Enf. Ref.**, Coimbra, v. 4, n.1, p. 55-63, mar., 2014.
- MENEZES, F.G. et al. Fatores de risco para mortalidade em traqueobronquite associada à ventilação mecânica: estudo caso-controle. **Einstein**. v.15, n.1, p.61-4, 2017.
- MENG, X. et al. Atomic layer deposition of silicon nitride thin films: a review of recent progress, challenges, and outlooks. **Materials**, v. 9, n. 12, p. 1007, 2016.
- MIGUEZ, C. Q. **Influência da Exposição às Radiações no Desempenho de um Compósito de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC):** Aplicação em Estabelecimentos de Saúde. 2013. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.
- MILLER, M.A. et al., O tubo endotraqueal em poliuretano com cuff (PUC-ETT) reduz a taxa de incidência de pneumonia associada à ventilação mecânica. Kimberly-Clark. Tubos endotraqueais KimVent, Microcuff. **Digestive Health**. 2008.

MISHRA, S.B. *et al.* Study of performance properties of lignin-based polyblends with polyvinyl chloride. **J Materials Processing Technology**, v. 183, p. 273-276, 2007.

MORRISON, M.L. *et al.* Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films. **Diamond Related Materials**, v.15, n. 1, p. 138-46, 2006.

MURA, C. *et al.* Raman microscopic studies of the distribution of the fungicide fluorfolpet in plasticised PVC films. **Polymer**, v. 41, n.24, p.8659-8671, 2000.

NIEDERMAN, M.S. Hospital-acquired pneumonia, health care-associated pneumonia, ventilator-associated pneumonia, and ventilator-associated tracheobronchitis: definitions and challenges in trial design. **Clin Infect Dis** v.1, n.51 Suppl 1, p.S12-S17, Ago, 2010.

NSEIR, S; ADER, F; MARQUETTE, C.H. Nosocomial tracheobronchitis. **Curr Opin Infect Dis** v.22, n.2, p.148-53, abr, 2009.

NSEIR, S. *et al.* Effect of ventilator-associated tracheobronchitis on outcome in patients without chronic respiratory failure: a case-control study. **Crit Care**. v.9, n.3, p.238-45, 2005.

NSEIR, S. *et al.* Impact of appropriate antimicrobial treatment on transition from ventilator-associated tracheobronchitis to ventilator-associated pneumonia. **Crit Care**. v.18, n.3, p.129, 2014.

NSEIR, S; MARTIN-LOECHES, I. Traqueobronquite associada ao ventilador: onde nos encontramos? **Rev Bras Ter Intensiva**., v. 26, n.3, p.212-214, 2014.

NUSHIKIDA, K.; NISHIO, E.; HANNAH, R. W. **Selected Application of Modern FTIR Techniques**. Kodansha Ltd. And Gordon and Breach Science Publisher S. A. British Library Cataloguing, 1995.

OLIVEIRA, L.C. *et al.* A presença de patógenos respiratórios no biofilme bucal de pacientes com pneumonia nosocomial. **Rev Bras Ter Int.**, v.19, n.4, p.428-33, 2007.

OLSON, M.E; HARMON, B.G; KOLLEF, M.H. Silver-coated endotracheal tubes associated with reduced bacterial burden in the lungs of mechanically ventilated dogs. **Chest**. v.121, n.3, p.863–870, 2002.

OHSAKA, Toshiaki. Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO<sub>2</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 48, n. 5, p. 1661-1668, 1980.

OVIROH, P. O. *et al.* New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 20, n. 1, p. 465-496, 2019.

PAULES, C. I.; MARSTON, H. D.; FAUCI, A. S. Coronavirus infections—more than just the common cold. **Jama**, v. 323, n. 8, p. 707-708, 2020.

PAVITHRA, D.; DOBLE, M. Biofilm formation, bacterial adhesion and host response on polymeric implants issues and prevention. **Biomedical Materials**, v. 3, n. 3, p. 034003, 2008.

PESSOA, R. S. *et al.* On the influence of conductor, semiconductor and insulating substrate on

the structure of atomic layer deposited titanium dioxide thin films. In: 2018 33rd **Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)**. IEEE, 2018. p. 1-6. Disponível em <<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=8511504&tag=1>>. Acesso em: 10 ago 2019.

PESSOA, R.S. et al. Nanostructured thin films based on TiO<sub>2</sub> and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800114003138>. Acesso em: 10 ago 2019.

PESSOA, R.S. et al. 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**, v.422, n.15, p.73-84, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217316331>. Acesso em: 10 ago 2019.

PETRÁNEK V; KOSÍKOVÁ J. Infrared spectroscopy for determination degradation of polymers. **Publishing House Education and Science**. 2006.

PHUINTHIANG, P. *et al.* Novel Strategy for the Development of Antibacterial TiO<sub>2</sub> Thin Film onto Polymer Substrate at Room Temperature. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1493, 2021.

POLETTO, A. P. et al. Efeito do ácido peracético sobre a adesão microbiana e as propriedades de tubos endotraqueais. **RFO**, Passo Fundo, v. 21, n. 2, p. 196-200, mai/ago.2016.

PONTES, L.G. *et al.* Fatores de risco para mortalidade em traqueobronquite associada à ventilação mecânica: estudo caso-controle. **Einstein**, v.15, n.1, p.61-4, 2017.

QUEIROZ, J. R. C. et al. Effect of diamond-like carbon thin film coated acrylic resin on *Candida albicans* biofilm formation. **Journal of Prosthodontics**, v. 22, n. 6, p. 451-455, 2013.

RAMIREZ, M. A. R. et al. An evaluation of the tribological characteristics of DLC films grown on Inconel Alloy 718 using the Active Screen Plasma technique in a Pulsed-DC PECVD system. **Surface coatings technology**, v. 284, p. 235-239, dez, 2015.

RAY, U. et al. A prospective study of ventilator-associated tracheobronchitis: Incidence and etiology in intensive care unit of a tertiary care hospital. **Lung India**, V.34, n.3, p.236-240, mai./jun, 2017.

RAFIEIAN, D. et al. Controlled formation of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by reactive magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, p. 097168, 2015.

RANDENIYA, L. K. et al. Thin-film nanocomposites of diamond-like carbon and titanium oxide; Osteoblast adhesion and surface properties. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 4, p. 329-335, 2010.

REYES-LABARTA, J. *et al.* Wetchemical surface modification of plasticized PVC. Characterization by FTIR-ATR and Raman microscopy. **Polymer**, v. 44, n. 8, p. 2263-2269, 2003.

- ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 129-281, 2002.
- RODOLFO JÚNIOR, A. MEI, L. H. I. Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, n. 3, p. 263-275, 2007.
- ROOHPOUR, N. et al. Development of bacterially resistant polyurethane for coating medical devices. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 1, p. 01-10, 2012.
- ROSA, E. S. *et al.* Tecnologia aplicada à saúde na prevenção da pneumonia associada à ventilação mecânica. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, p. 13-13, 2020.
- ROSSI, D. **Caracterização de Filmes aC: H: Cl e aC: H: Si: Cl produzidos por deposição a vapor químico assistido por plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. 2015 137f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.
- SÁ, P. K. O. *et al.* Pneumonia associada à ventilação mecânica em pacientes com covid-19: avaliação das culturas de aspirados traqueais. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 25, p. 101089, 2021.
- SAFDAR, N.; CRNICH, C.J.; MAKI, D.G. The pathogenesis of ventilator-associated pneumonia: Its relevance to developing effective strategies for prevention. **Respir Care** v.50, p.725-39, 2005.
- SALLUH, J.I. et al. Traqueobronquite associada à ventilação mecânica: uma. **Rev Bras Ter Intensiva**, v. 31, n.4, p.541-547 2019.
- SANTOS, T. B. *et al.* Flexible camphor diamond-like carbon coating on polyurethane to prevent *Candida albicans* biofilm growth. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, v. 68, p. 239-246, 2017.
- SANTOS, T.B. **Modificação de superfícies via tecnologia de plasma visando prevenção da formação de biofilme de leveduras do gênero *Cândida***. 2015. 50f. Dissertação (Mestre em Engenharia Biomédica) - Universidade do Vale do Paraíba, São Jose dos Campos, SP. 2015. Disponível em: <https://biblioteca.univap.br/dados/000015/00001596.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2020.
- SANTOS, T. B. **Deposição e caracterização de filmes finos em polímeros visando aplicações biomédicas e aeroespaciais**. 64f. 2019. Tese(doutorado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2019.
- SAMPSON, V.; KAMONA, N.; SAMPSON, A. Could there be a link between oral hygiene and the severity of SARS-CoV-2 infections ? **British Dental Journal**, v. 228, n. 12, p. 971– 975, 2020.
- SARKAR, S; PIRES, M.M. D-Amino Acids Do Not Inhibit Biofilm Formation in *Staphylococcus aureus*. **PLOS ONE**, v. 10, n. 2, 2015. Disponível em <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0117613>. Acesso em: 20 maio 2021.

- SILVA, L. M. *et al.* Surto de colonização/infecção por pseudomonas aeruginosa em UTI de pacientes com COVID-19: descrição de casos e medidas adotadas. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 25, p. 101369, 2021.
- SILVA, V. D. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- SINGH, R *et al.* Atomic layer deposited (ALD) TiO<sub>2</sub> on fibrous nano-silica (KCC-1) for photocatalysis: nanoparticle formation and size quantization effect. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2770-2784, 2016.
- SCHETTINO, G. P. P. *et al.* Ventilação não-invasiva com pressão positiva. In: CARVALHO, C. R. R. (Ed.). **Ventilação mecânica**. São Paulo: Atheneu, 2000, p.381-395.
- SILVERSTEIN., R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- SMITH, D. L. **Thin-film deposition: principles and practice**. New York: cGraw-hill, 1995.
- SNEH, O. *et al.* Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing. **Thin solid films**, v. 402, n. 1-2, p. 248-261, 2002.
- SOININEN, A. *et al.* Bacterial adhesion to diamond-like carbon as compared to stainless steel. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**, v. 90, n. 2, p.882-885, 2009.
- SOININEN, A; *et al.* In vitro adhesion of staphylococci to diamond-like carbon polymer hybrids under dynamic flow conditions. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 3, p. 629-636, 2011.
- SOUZA, M. A. *et al.* Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) / argilas organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 257-262, 2006.
- SOUZA, M. L. *et al.* Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Quim Nova** v.32, n.6, p.1452-6, 2009.
- SRINIVASAN, R. *et al.* A prospective study of ventilator-associated pneumonia in children. **Pediatrics**, v. 123, n.4, p.1108-1115, 2009.
- TALLO, F. S. *et al.* Ventilação mecânica invasiva na sala de emergência: uma revisão para o clínico. **Rev Bras Clin Med.**, v. 11, n. 1, p. 48-54, 2013.
- TARQUINIO, K. M. *et al.* Bactericidal effects of silver plus titanium dioxide-coated endotracheal tubes on Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus. **International journal of nanomedicine**, v. 5, p. 177, 2010.
- TAVARES, M. T. S. *et al.* TiO<sub>2</sub>/PDMS nanocomposites for use on self-cleaning surfaces.

- Surface and Coatings Technology**, v. 239, p. 16-19, 2014. Disponível em: <http://cdmf.org.br/wp-content/uploads/2017/03/TiO2-PDMS-nanocomposites-for-use-on-self-cleaning-surfaces.pdf>. Acesso em: 2 nov. 2019.
- TESTONI, G. E. *et al.* Influence of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partial monolayer number on the crystallization mechanism of TiO<sub>2</sub> in ALD TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates and its impact on the material properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 37, 2016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/37/375301/meta>. Acesso em: 13 jun. 2019.
- ULERY, B. D. *et al.* Biomedical applications of biodegradable polymers. **Journal of polymer science Part B: polymer physics**, v. 49, n. 12, p. 832-864, 2011.
- VANDECANDELAERE, I. *et al.* Assessment of Microbial Diversity in Biofilms Recovered from Endotracheal Tubes Using Culture Dependent and Independent Approaches. **Journal PLoS ONE**, v.7, n.6, p.1-9, 2012.
- VASCONCELOS, D. C. L. *et al.* Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 1375-1382, 2011.
- VENKATACHALAM, V; HENDLEY, J.O; WILLSON, D.F. The diagnostic dilemma of ventilator-associated pneumonia in critically ill children. **Pediatr Crit Care Med**. v.12, n.3, p.286–296, 2011.
- VIDAL, L. *et al.* Microorganismos causales de neumonía asociada a la ventilación mecánica, Guantánamo 2014-2018. **Rev. inf. Cient.**, v.98, n.6, p. 734-743, 2019. Disponível em: <http://revinfcientifica.sld.cu/index.php/ric/article/view/2559/4208>. Acesso em: 20 mai 2020
- VINCENT, J.L; BARROS, D.S; CIANFERONI, S. Diagnosis, management and prevention of ventilator-associated pneumonia: An update. **Drugs**, v.70, p.1927-44, 2010.
- VITERI, V. S. *et al.* Structure, tribocorrosion and biocide characterization of Ca, P and I containing TiO<sub>2</sub> coatings developed by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 1–10, 2016.
- XIAO, H. *et al.* Social Capital and Sleep Quality in Individuals Who Self-Isolated for 14 Days During the Coronavirus Disease 2019 (COVID-19) Outbreak in January 2020 in China. **Medical Science Monitor: International Medical Journal of Experimental and Clinical Research**, v. 26, p. e923921-1, 2020a.
- XIAO, H. *et al.* The effects of social support on sleep quality of medical staff treating patients with coronavirus disease 2019 (COVID-19) in January and February 2020 in China. **Medical science monitor: international medical journal of experimental and clinical research**, v. 26, p. e923549-1, 2020b.
- ZAVASTIN, D. *et al.* Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate–polyurethane blend membrane in separation techniques. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 370, n. 1-3, p. 120-128, Nov. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775710005030>. Acesso em: 24 mar. 2019.

- ZEITLER, V. A.; BROWN, C. A. The infrared spectra of some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si compounds. **Journal of Physical and Chemical**, v. 61, n. 9, p. 1174-1177, 1957. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150555a010>. Acesso em: 24 mar. 2019.
- ZHANG, H. J.; WEN, D. Z. Antibacterial properties of Sb-TiO<sub>2</sub> thin films by RF magnetron co-sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9- 11, p. 5720– 5723, 2007.
- ZHANG, D. et al. Two-phase hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>–graphene hybrids with improved photocatalytic activity. **Journal of alloys and compounds**, v. 572, p. 199-204, 2013.
- ZHAO, Q. et al. Reduction of bacterial adhesion on ion-implanted stainless steelsurfaces. **Medical engineering & physics**, v. 30, n. 3, p. 341-349, 2008.
- ZHOU, H. et al. Investigation into the antibacterial property of carbon films. **Diamond and related materials**, v. 17, n. 7-10, p. 1416-1419, 2008.
- WAN, C.; ZHANG, Y. Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of meltintecalated PVC-montmorillonite composites. **Polymer Testing**, v. 23, p. 299-306, 2004.
- WANG, J. et al. Analysis of risk factors of ventilator associated pneumonia in an intensive care unit. Nan fang yi ke da xue xue bao **J Southern Medical University**, v.36, n.5, p.719-23, 2016.
- WANG, C. *et al.* Immediate psychological responses and associated factors during the initial stage of the 2019 coronavirus disease (COVID-19) epidemic among the general population in china. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 5, p. 1729, 2020a.
- WANG, M. *et al.* Remdesivir and chloroquine effectively inhibit the recently emerged novel coronavirus (2019-nCoV) in vitro. **Cell research**, v. 30, n. 3, p. 269-271, 2020b.
- WACHESK, C. C. et al. Cell viability and adhesion on diamond-like carbon films containing titanium dioxide nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 176-181, 2013.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.
- WOLFRUM, E. J. et al. Photocatalytic Oxidation of Bacteria, Bacterial and Fungal Spores, and Model Biofilm Components to Carbon Dioxide on Titanium Dioxide-Coated Surfaces. **Environ Sci. Technol.** v.36, p. 3412-19, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es011423j?rand=ojfxcr1g>. Acesso em: 10 ago 2019
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO,. Statement on the second meeting of the International Health Regulations (2005) **Emergency Committee regarding the outbreak of novel coronavirus (2019-nCoV)**. 2020. Disponível em: [https://www.who.int/news-room/detail/30-01-2020-statement-on-the-second-meeting-of-the-international-health-regulations-\(2005\)-emergency-committee-regarding-the-outbreak-of-novel-coronavirus-\(2019-ncov\)](https://www.who.int/news-room/detail/30-01-2020-statement-on-the-second-meeting-of-the-international-health-regulations-(2005)-emergency-committee-regarding-the-outbreak-of-novel-coronavirus-(2019-ncov)). Acesso em: 10 abr. 2020.

## **ANEXO A - RELAÇÃO DE TRABALHOS "SPINOFF" DECORRENTES DE COLABORAÇÕES COM COLEGAS DO CURSO DE DOUTORADO DA UNIVAP**

### **PATENTES E REGISTROS**

1. SILVA, A. C. A. S. ; VIEIRA, A. A. ; VIEIRA, L. ; MANFROI, L. A. ; RAMIREZ, M. A. ; SILVA, M. G. P. ; SILVA, N. S. ; MACARIO, P. F. ; CELIA, R. ; SANTOS, T. B. Patente: Modelo de Utilidade. Número do registro: BR10201900314, título: "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FILME DE CARBONO COM ÓLEO FITOTERÁPICO, FILME DE CARBONO COM ÓLEO FITOTERÁPICO E SUA APLICAÇÃO" Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 15/02/2019
  
2. SILVA, A. C. A. S. ; VIEIRA, A. A. ; IGLESIAS, L. ; MANFROI, L. A. ; VIEIRA, L. ; RAMIREZ, M. A. ; SILVA, M. G. P. ; SILVA, N. S. ; MACARIO, P. F. ; CELIA, R. ; SANTOS, T. B. ; PARO, Y. M. ; SOARES, C. P. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201900553, título: "REVESTIMENTOS LARVICIDAS PARA MOSQUITOS, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E DE APLICAÇÃO" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 21/03/2019

### **ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS**

1. SILVA, M. G. P.; MARTIN, A. A ; SANTOS, L. ; TELLEZ, C. A. ; MENDES, T. O. ; FAVERO, P. P. ; SINGH, P. ; PEREIRA, L. . Combined in vivo confocal Raman spectroscopy and density functional theory to detect carboxymethyl(lysine) in the human stratum corneum. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, v. 100, p. 40-47, 2019.
  
2. SANTOS, L. MENDES, T. O. ; TIPPAVAJHALA, V. K. ; SILVA, M. G. P. ; FAVERO, P. P. ; TELLEZ, C. A. ; MARTIN, A. A . Evaluation of penetration process into young and elderly skin using confocal Raman spectroscopy. VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, v. 100, p. 123-130, 2019.
  
3. MACARIO, P. F ; VIEIRA, A. A. ; MANFROI, L. A. ; SILVA, M. G. P. ; LEITE, P. M. S. C. M. ; VIEIRA, L. . Corrosion behavior of Al2024-T3, Al5052-H32, and Al6061-T6 aluminum alloys coated with DLC films in aviation fuel medium, Jet A-1 and AVGAS 100LL. MATERIALS AND CORROSION-WERKSTOFFE UND KORROSION, p. maco.201911035-14, 2019.
  
4. SILVA, M. G. P.; MARTIN, A. A ; ALVA, T. D. M. ; TIPPAVAJHALA, V. K. ; MATSUO, D. C. ; FAVERO, P. P. ; PAULA, L. R. . In Vivo Determination of Moisturizers Efficacy on Human Skin Hydration by Confocal Raman Spectroscopy. AAPS PHARMSCITECH, v. 19, p. 3177-3186, 2018.

### **TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS**

1. SILVA, M. G. P.; VIEIRA, A. A. ; LOBO, L. Z. ; ZUZA, J. S. ; MANFROI, L. A. ; VIEIRA,

- L. . 'ESTUDO PRELIMINAR DOS PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO DE TiO<sub>2</sub> POR ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION)'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2019.
2. SILVA, M. G. P.; LOBO, L. Z.; ZUZA, J. S.; SANTOS, T. B.; VIEIRA, A. A.; VIEIRA, L. . 'ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE DLC (CARBONO TIPO DIAMANTE) EM JOIAS DE PRATA.'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2018.
3. SILVA, M. G. P.; LOBO, L. Z.; ZUZA, J. S.; MANFROI, L. A.; VIEIRA, A. A.; SANTOS, T. B.; VIEIRA, L. . 'ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA NA BASE DE DADOS SCOPUS SOBRE DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA E DIÓXIDO DE TITÂNIO?'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2019.
4. SILVA, M. G. P.; ZUZA, J. S.; LOBO, L. Z.; VIEIRA, A. A.; SANTOS, T. B.; LEITE, P. M. S. C. M.; VIEIRA, L. . 'AVALIAÇÃO DO USO DE UM PLASMA ELÉTRICO PORTÁTIL NA INATIVAÇÃO DE BIOFILME BACTERIANO'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2019.
5. SILVA, M. G. P.; ZUZA, J. S.; LOBO, L. Z.; SANTOS, T. B.; MANFROI, L. A.; VIEIRA, L. . 'ESTUDO DO USO DA TOCHA DE PLASMA EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA PARA TRATAMENTO DE CARNE BOVINA.'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2019.
6. SILVA, M. G. P.; ZUZA, J. S.; LOBO, L. Z.; SANTOS, T. B.; MANFROI, L. A.; VIEIRA, L. . 'ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DE CONDIMENTOS DE UM FAST FOOD DA CIDADE DE SÃO JOSÉ DOS CAMPOS, SP'. In: XXIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (XXIII INIC), 2019.
7. SILVA, M. G. P.; VIEIRA, A. A.; MANFROI, L. A.; SANTOS, T. B.; LEITE, P. M. S. C. M.; VIEIRA, L.; RAMIREZ, M. A. . AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DE FILMES FINOS DE DLC E DLC/PRATA EM TUBO ENDOTRAQUEAL DE PVC. In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.
8. SILVA, M. G. P.; MANFROI, L. A.; VIEIRA, A. A.; SANTOS, T. B.; PUPIN, B.; VIEIRA, L.; RAMIREZ, M. A. . AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA (ALD) DE FILMES FINOS DE TiO<sub>2</sub> APLICADOS EM TUBO ENDOTRAQUEAL DE PVC. In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.
9. SANTOS, T. B.; MANFROI, L. A.; VIEIRA, A. A.; SILVA, M. G. P.; RAMIREZ, M. A.; VIEIRA, L. . DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DLC:AG EM ELASTÔMEROS. In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.

10. VIEIRA, A. A. ; MANFROI, L. A. ; SILVA, M. G. P. ; SANTOS, T. B. ; GONCALVES, P. R. ; SANTOS, S. F. ; SOUZA, J. V. C. ; RAMIREZ, M. A. ; VIEIRA, L. . FILME DE DLC- Ag EM CERÂMICA PARA PROTEÇÃO CORROSIVA. In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.

12. LOBO, L. Z. ; SILVA, M. G. P. ; SANTOS, T. B. ; VIEIRA, A. A. ; MANFROI, L. A. ; VIEIRA, L. . REVISÃO DE LITERATURA SOBRE O USO DO TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR ASSISTIDO POR PLASMA (PECVD). In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XIII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.

13. ZUZA, J. S. ; MANFROI, L. A. ; VIEIRA, A. A. ; SILVA, M. Z. F. ; SILVA, M. G. P. ; LEITE, P. M. S. C. M. ; VIEIRA, L. . ANÁLISE DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓLEO DE LINHAÇA IRRADIADO POR PLASMA ATMOSFÉRICO. In: XXII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XVIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, XII INIC Jr da UNIVAP, VIII INID, 2018.