



Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica

Avaliação da heteroestrutura, morfologia e aderência de filmes finos de TiO_2 depositados sobre aços inoxidáveis 304 e 316L via deposição por camadas atômicas (ALD) visando aplicações biomédica

Evaluation of the heterostructure, morphology and adhesion of TiO_2 films deposited on stainless actions 304 and 316L via atomic layer deposition (ALD)for biomedical applications

São José dos Campos - SP
2023

Vagner Eduardo Caetano Marques

Avaliação da heteroestrutura, morfologia e aderência de filmes finos de TiO₂ depositados sobre aços inoxidáveis 304 e 316L via deposição por camadas atômicas (ALD) visando aplicações biomédicas

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Biomédica.

Orientadora: Prof. Dra. Lúcia Vieira

São José dos Campos, SP
2023

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Marques, Vagner Eduardo Caetano

Avaliação da heteroestrutura, morfologia e aderência de filmes finos de TiO₂ depositados sobre aços inoxidáveis 304 e 316L via deposição por camadas atômicas (ALD) visando aplicações biomédica / Vagner Eduardo Caetano Marques; orientadora, Profa. Dra. Lúcia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2023.

1 CD-ROM, 70 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. Deposição por camada atômica. 3. Filmes Finos. 4. Dióxido de titânio. I. Vieira, Profa. Dra. Lúcia, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. III. Título.

Eu, VAGNER EDUARDO CAETANO MARQUES, 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, 23 de Março de 2023.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 09, 03, 2023

VAGNER EDUARDO CAETANO MARQUES

“AVALIAÇÃO DA HETEROESTRUTURA, MORFOLOGIA E ADERÊNCIA DE FILMES DE TIO² DEPOSITADOS SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS 304 E 316 L VIA DEPOSIÇÃO POR CAMADAS ATÔMICAS (ALD) 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. ^a Dr. ^a Virginia Klausner de Oliveira	<i>Virginia Klausner de Oliveira</i>
Prof. ^a Dr. ^a Lucia Vieira	<i>Lucia Vieira</i>
Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques	<i>Francisco das Chagas Marques</i>
Prof. Dr. João Paulo Barros Machado	<i>João Paulo Barros Machado</i>

Prof.^a Dr.^a Lúcia Vieira

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 09 de março de 2023.

Agradecimentos

Agradeço a minha família, pelo apoio em especial à minha mãe Prof. Brasília Marques, minha fonte de inspiração e profunda admiração.

A minha querida esposa Bruna Marques, meu eterno amor.

A minha orientadora professora doutora Lucia Vieira pela por ter sido incansável no suporte fornecido aos experimentos laboratoriais, nas discussões dos resultados obtidos, e por ampliar os conhecimentos em termos de pesquisa

A professora Dra. Anelise Cristina Osorio Cesar Doria e a Dra. Cristina Pacheco pela ajuda e cooperação com a realização dos ensaios biológicos.

Ao meu amigo Lucas Manfroi pelo apoio e parceria no benchmark às instalações da Beneq, na Finlândia e o apoio para tornar operacional do reator de ALD.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório NanoTecPlasma que auxiliaram e contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial a Lucas Manfroi e Angela Vieira.

À Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE), ao Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA) e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por disponibilizarem infraestrutura física e conhecimento para a realização deste trabalho.

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

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

Agradeço a todos que contribuíram me tornar uma pessoa melhor. Agradeço a Deus, no qual manifesto uma profunda e permanente fé.

Resumo

O aço inoxidável é comumente encontrado dentro do ambiente hospitalar em dispositivos médicos, como pinças, bisturis e implantes (tipo 316L); em superfícies de movelaria e equipamentos e em tubulações de transporte de água e efluentes (tipo 304). O aço inoxidável é bastante empregado por ser considerado um material que apresenta elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão, baixo custo e é facilmente esterilizável. Entretanto, é cada vez mais comum a existência de bactérias e fungos cada vez mais resistentes nesse ambiente, tornando o ambiente hospitalar mais propenso a transmissão de infecções provocadas por essas cepas de bactérias. Atualmente, o filme fino de dióxido de titânio (TiO_2) tem sido estudado como um revestimento protetor para mitigar *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e outras cepas de bactérias em muitas superfícies de dispositivos hospitalares. O TiO_2 apresenta ação antibacteriana devido às suas propriedades fotocatalíticas que produzem radicais oxidantes que destroem a parede celular de vírus e bactérias. Neste trabalho filmes finos de dióxido de titânio foram depositados em substratos de aço inoxidável 304 e 316L via deposição por camada atômica (ALD) a fim de desenvolver superfícies que contribuam no combate ao desenvolvimento de vírus e bactérias. Comparamos a microestrutura, morfologia, estrutura química e adesão e ação biológica dos filmes depositados sobre os diferentes substratos de aço inoxidável. O filme fino cobre ambos os substratos uniformemente com nanopartículas de TiO_2 identificados por microscopia eletrônica de varredura, no aço 316L alguns aglomerados de nanopartículas estão presentes no filme. Para determinar a presença de grupos funcionais pertencentes aos componentes químicos do filme de TiO_2 foram utilizadas as análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman e de difração de raios-x para identificar as fases cristalinas presentes no filme, que indicaram a presença de TiO_2 nas fases anatase e rutilo. A aderência do filme ao substrato foi determinada e analisada pela técnica de Esclerometria, evidenciando boa aderência do filme ao substrato tanto sobre o aço 304 quanto sobre o aço 316L, e o filme sobre o aço 304 é mais duro que o filme sobre o aço 316L. Para determinar a atividade biológica foram utilizados testes de viabilidade bacteriana, que demonstraram a eficiência do filme como bactericida no aço 304, enquanto no aço 316L não foi identificada tal ação bactericida em contato com *Staphylococcus aureus*. Com base nos resultados obtidos o filme de TiO_2 se mostrou muito promissor em ser utilizado para revestir superfícies de aço inoxidável presente nos ambientes hospitalares e em dispositivos médicos como forma de reduzir a contaminação por vírus e bactérias.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, deposição por camada atômica, ALD, aço 304, aço 316L.

Abstract

Stainless steel is commonly found in the hospital environment in medical devices such as tweezers, scalpels and implants (type 316L); on furniture and equipment surfaces and on water and effluent transport pipes (type 304). Stainless steel is widely used because it is considered a material that has high mechanical resistance, high resistance to corrosion, low cost and is easily sterilizable. However, the existence of increasingly resistant bacteria and fungi in this environment is increasingly common, making the hospital environment more prone to the transmission of infections caused by these strains of bacteria. Currently, titanium dioxide (TiO_2) thin film has been studied as a protective coating to mitigate *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and other strains of bacteria on many surfaces of hospital devices. TiO_2 has antibacterial action due to its photocatalytic properties that produce oxidizing radicals that destroy the cell wall of viruses and bacteria. In this work thin films of titanium dioxide were deposited on 304 and 316L stainless steel substrates via atomic layer deposition (ALD) in order to develop surfaces that contribute to combating the development of viruses and bacteria. We compared the microstructure, morphology, chemical structure and adhesion and biological action of films deposited on different stainless steel substrates. The thin film covers both substrates uniformly with TiO_2 nanoparticles identified by scanning electron microscopy, in 316L steel some clusters of nanoparticles are present in the film. To determine the presence of functional groups belonging to the chemical components of the TiO_2 film, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyzes was used. Raman spectroscopy and x-ray diffraction techniques were used to identify the crystalline phases present in the film, which indicated the presence of TiO_2 in the anatase and rutile phases. The adhesion of the film to the substrate was determined and analyzed using the sclerometry technique, showing good adhesion of the film to the substrate both on the 304 steel and on the 316L steel, and the film on the 304 steel is harder than the film on the 316L steel. To determine the biological activity, bacterial viability tests was used, which demonstrated the efficiency of the film as a bactericide on 304 steel, while on 316L steel no such bactericidal action was identified. Based on the results obtained, the TiO_2 film proved to be very promising to be used to coat stainless steel surfaces present in hospital environments and in medical devices as a way to reduce contamination by viruses and bacteria.

Keywords: Titanium dioxide, atomic layer deposition, ALD, steel 304, steel 316L.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Quantidade publicações no Brasil, com base no número de publicações na base Scopus relacionados à deposição de TiO ₂ através da técnica de ALD.	18
Figura 2	Gráfico do número de publicações na base Scopus relacionados à deposição de TiO ₂ pela técnica ALD, (a) os autores brasileiros com maior número de publicações, (b) as instituições com maior número de publicações.	19
Figura 3	Ilustração das paredes celulares de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas	21
Figura 4	Variedades de aplicações do TiO ₂ nas diversas áreas, desde corantes, cosméticos e cerâmicas, células fotovoltaicas, baterias, “ <i>drug delivery</i> ”, superfícies auto-limpantes e em terapias antimicrobianas.	23
Figura 5	Célula unitária primitiva das três fases alotrópicas do TiO ₂ (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookita. (modelos bola-hastes e modelo de poliedros)	24
Figura 6	Mecanismo simplificado de geração de espécies reativas de oxigênio após absorção da luz na superfície do TiO ₂ .	27
Figura 7	Ilustração esquemática das etapas de crescimento de filmes finos.	29
Figura 8	Ilustração esquemática de um ciclo de deposição de TiO ₂ pela técnica de deposição por camada atômica.	31
Figura 9	Amostras de aço 316L antes (a) e depois (b) das etapas de lixamento e polimento.	37
Figura 10	Seqüência das etapas de limpeza das amostras de aço 304 e 316L antes da deposição do filme de TiO ₂ .	38

Figura 11	Detalhe do equipamento de ultrassom QUIMIS® utilizado (a) e disposição das amostras durante a etapa de limpeza (b).	38
Figura 12	Esquema do ciclo de deposição do filme fino de TiO ₂ .	39
Figura 13	Gráfico com a pressão (mbar) em cada etapa do ciclo de deposição.	40
Figura 14	Representação esquemática do teste de esclerometria com carga progressiva. Onde Lc1: Carga crítica para a primeira trinca e Lc2: Carga crítica para trincas severas.	44
Figura 15	Esquema dos tipos de falhas de aderência do filme no substrato.	45
Figura 16	Esquema das etapas e rota de caracterização dos filmes de TiO ₂ depositados sobre as amostras de aço 304 e 316L.	46
Figura 17	Amostras de aço 304 antes (a) e depois (b) da deposição do filme de TiO ₂ . Imagem de microscopia óptica do filme depositado sobre (c) aço 304 e (d) aço 316L	49
Figura 18	Espectro FTIR-ATR do aço 304 e 316L revestido com o filme de TiO ₂ em comparação com a alumínio revestido com filme de TiO ₂ apresentado por Manfroi [44]	50
Figura 19	Espectros Raman dos filmes de TiO ₂ depositados sobre aço 304 e 316L em comparação com os espectros das fases anatase e rutilo.	51
Figura 20	Mapa de Raman do Aço 304+TiO ₂ . (a) Espectro Raman Aço 304+TiO ₂ com os picos correspondentes as fases anatase e rutilo deconvoluídos na região de 300 a 700 cm ⁻¹ . Mapa 3D das regiões correspondentes ao pico da (b) anatase de 135 a 175 cm ⁻¹ e do (c) rutilo de 595 a 635 cm ⁻¹	53
Figura 21	Mapa de Raman do Aço 316L+TiO ₂ . (a) Espectro Raman Aço 316L+TiO ₂ com os picos correspondentes as fases anatase e rutilo deconvoluídos na região de 300 a 700 cm ⁻¹ . Mapa 3D das regiões	54

correspondentes ao pico da (b) anatase de 135 a 175 cm^{-1} e do (c) rutilo de 595 a 635 cm^{-1} .

- Figura 22** Gráfico de difração de raios X, após refinamento pelo método Rietveld, dos filmes de TiO_2 depositados sobre (a) aço 304 e (b) aço 316L. 55
- Figura 23** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO_2 depositados sobre aço 304, com magnificação de (a) 1.000 x e (b) 20.000 x. 56
- Figura 24** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do filme de TiO_2 depositados sobre aço 316L, com magnificação de (a) 1.000 x e (b) 20.000 x. 57
- Figura 25** Imagens de microscopia de força atômica geradas sobre a superfície dos aços 304 (a) sem filme e (b) com filme de TiO_2 . E sobre o aço 316L (c) sem filme e (d) com filme de TiO_2 . 58
- Figura 26** Imagens de MEV com ampliação de 200 kx dos filmes de TiO_2 depositados sobre (a) aço 304 e (b) aço 316L. 59
- Figura 27** Gráfico dos valores de carga crítica (L_c1) e coeficiente de atrito (COF) obtidos no teste de esclerometria nas amostras de aço 304+ TiO_2 e 316L+ TiO_2 . No topo há duas fotomicrografias correspondentes a imagens de MEV do aço 304+ TiO_2 do (a) início e do (b) final da trilha. Em (c) a trilha total do aço 304+ TiO_2 com 10 mm de comprimento. A plotagem tem à esquerda a força normal, na linha preta, de 0 a (-5) N 61
- Figura 28** Comparação da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com (a) *Escherichia coli* e (b) *Staphylococcus aureus* da ação dos aços 304 e 316L revestidos com o filme de TiO_2 . 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades cristalinas do TiO ₂ nas fases rutilo, anatase e brookita	25
Tabela 2	Comparativo da deposição de filmes finos via ALD em diversos substratos por diversos autores.	32
Tabela 3	Comparação das propriedades dos aços austeníticos, ferríticos e martensíticos	33
Tabela 4	Nomes e composição dos grupos utilizados no teste de viabilidade bacteriana	47

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> (Deposição Por Camada Atômica)
IRAS	Infecção Relacionada à Assistência em Saúde
ROS	Oxygen-reactive species
TiO ₂	Dióxido de titânio
nm	Nanometro
H ₂ O	Óxido de dihidrogênio (Água)
°C	Graus Celcius
hv	Radiação de alta energia
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buracos na camada de valência
H ⁺	Íon / cátion de hidrogênio
HO [*]	Radical hidroxila
O ₂	Molécula de oxigênio
O ₂ ^{-*}	Radical superóxido
HO ₂ [*]	Radical hidroperoxila
H ₂ O ₂	Molécula de peróxido de hidrogênio
HO ⁻	Íon hidroxila
CO ₂	Molécula de dióxido de carbono
Lc1	Carga crítica que indica a formação de trinca sem exposição do substrato
Lc2	Carga crítica que indica a exposição do substrato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO AO TEMA	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	O ambiente hospitalar	20
2.2	Dióxido de titânio (TiO₂).....	22
2.2.1	Efeito fotocatalítico do TiO₂	25
2.3	Filmes finos.....	28
2.3.1	Deposição por camada atômica	29
2.4	Aços inoxidáveis	32
2.4.1	Aço 304.....	34
2.4.2	Aço 316L.....	35
3	OBJETIVOS.....	36
3.1	Objetivo geral.....	36
3.2	Objetivos específicos	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Preparação dos substratos	37
4.2	Limpeza dos substratos	37
4.3	Processo de deposição do filme de TiO₂.....	39
4.4	Técnicas de caracterização.....	40
4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com efeito de campo (MEV-FEG)	40
4.4.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	41
4.4.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	41
4.4.4	Espectroscopia Raman	42
4.4.5	Difratometria de raios-X (DRX).....	42
4.4.6	Teste de Esclerometria	43
4.5	Caracterização das amostras	44
4.5.1	Avaliação das fases cristalinas	45
4.5.2	Avaliação da aderência dos filmes.....	46
4.4.3	Avaliação biológica - Teste de viabilidade bacteriana	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Avaliação da fase cristalina do filme.....	50

5.1.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	50
5.1.2	Espectroscopia Raman	51
5.1.3	Difração de raios-X.....	52
5.2	Avaliação morfológica do filme	55
5.2.1	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	56
5.3	Avaliação da aderência dos filmes.....	59
5.3.1	Esclerometria	59
5.4	Avaliação biológica	62
5.4.1	Viabilidade bacteriana	62
6	CONCLUSÕES.....	64
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO AO TEMA

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) 7% dos pacientes hospitalizados nos países desenvolvidos e 15% dos pacientes hospitalizados nos países em desenvolvimento, irão adquirir ao menos uma infecção associada ao ambiente hospitalar [1]. A unidade de terapia intensiva (UTI) é considerada ambiente crítico no cuidado à saúde, neste ambiente os pacientes têm de 5 a 10 vezes mais probabilidade de contrair algum tipo de infecção, de forma que a mesma detém cerca de 30% do total das infecções dentro de um hospital [1][2]. Em países de baixa renda a probabilidade de o paciente adquirir alguma infecção relacionada à assistência à saúde (IRAS) em uma unidade de terapia intensiva é 20 vezes maior em relação a países de primeiro mundo [1][3].

Os principais agentes de contaminação desses pacientes hospitalizados são vírus e bactérias. As bactérias Gram-positivas estão entre os patógenos humanos mais relevantes associados às infecções adquiridas [3]. Os dados recentemente publicados pela OMS mostram que nos países da União Européia os três patógenos resistentes a antibióticos mais comumente adquiridos nas unidades de saúde (em 70% dos casos) são: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* [1].

É importante ressaltar que a principal via de transmissão de infecção hospitalar ocorre pelas mãos dos profissionais de saúde envolvidos nos cuidados dos pacientes [3][2]. Vários estudos documentaram que os profissionais de saúde podem contaminar suas mãos ou luvas ao tocar superfícies, equipamentos e dispositivos contaminados, e que as mãos ou luvas são contaminadas com vários organismos que provavelmente resultarão na transmissão aos pacientes [4][5]. Bactérias do tipo *Staphylococcus aureus*, por exemplo, são capazes de sobreviver por dias a semanas em superfícies, equipamentos e materiais presentes nas instalações de saúde [4]. Há cada vez mais evidências de que a limpeza ou desinfecção do ambiente pode reduzir a transmissão de patógenos associados à assistência à saúde [5]–[7].

Entretanto, nem sempre é realizada a desinfecção correta das superfícies e equipamentos pelos profissionais envolvidos. Essas falhas de desinfecção ocorrem por diversos fatores: falta de atenção ou capacitação adequada do profissional responsável, falta de recursos financeiros nas instituições, falta de profissionais nas instituições de saúde, entre outros [7]. Além disso, outro fator importante a ser considerado é o uso indiscriminado de antibióticos que leva ao desenvolvimento de patógenos resistentes a essas medicações, favorecendo ainda mais a proliferação de bactérias no ambiente hospitalar [5][7].

Uma alternativa de combate a proliferação dessas bactérias é inibir o crescimento das colônias de bactérias nas superfícies, equipamentos e instrumentos cirúrgicos; de forma que os materiais, ou revestimentos empregados nas superfícies, atuem como agentes bactericidas inibindo o desenvolvimento bacteriano. Dessa forma se reduz a dependência de ser realizada a desinfecção manual por um profissional.

O aço inoxidável é um material amplamente encontrado em equipamentos, instrumentos cirúrgicos, implantes e em superfícies no ambiente hospitalar. Por essa razão tem-se por objetivo neste trabalho realizar a deposição de um filme fino de dióxido de titânio (TiO_2) [8] sobre a superfície do aço inoxidável utilizando a técnica de deposição por camada atômica, sendo essa técnica vantajosa por proporcionar maior controle da estrutura e espessura do filme depositado. O TiO_2 possui propriedades fotocatalíticas e produz espécies reativas de oxigênio, que reagem com a estrutura dos microrganismos patogênicos (vírus e bactérias) destruindo sua parede celular [9]. Dessa forma pode ser usado como recobrimento superficial a fim de controlar o crescimento bacteriano nas superfícies e equipamentos presentes no ambiente hospitalar, com o intuito de auxiliar na redução do problema citado.

1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Para evitar o desenvolvimento de microrganismos patogênicos nas superfícies dos aços presentes no ambiente hospitalar e inibir a emissão de íons é proposto nesse trabalho a deposição de filme de dióxido de titânio (TiO_2) sobre o aço inoxidável 316L via deposição por camada atômica. Devido às suas propriedades fotocatalíticas o dióxido de titânio atua como agente antibacteriano, pois os radicais oxidantes liberados pelo revestimento ao entrar em contato com a membrana celular provocam sua destruição, atuando assim na inativação das bactérias e agem como agente de fotodesinfecção no ambiente hospitalar [3].

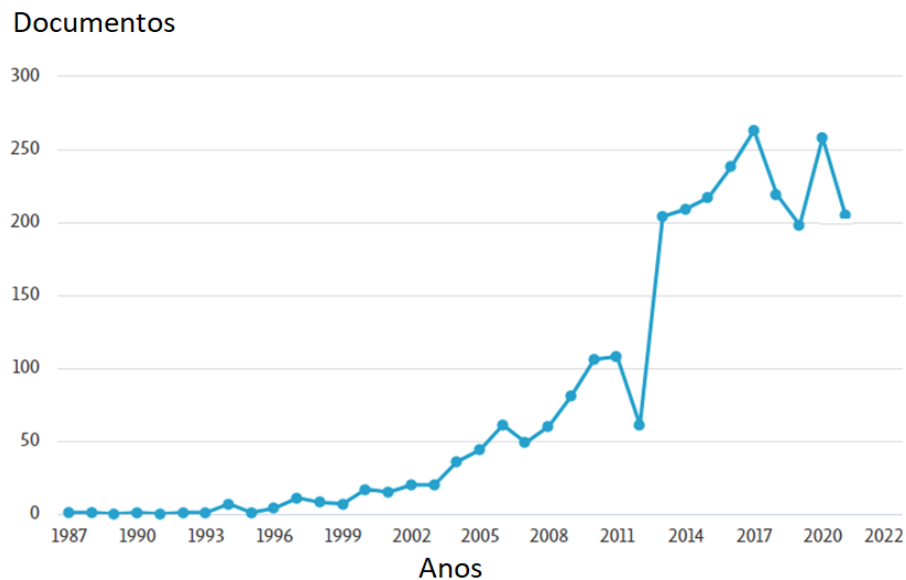
A deposição do TiO_2 sobre o aço 304 também é estudada, afim de que o TiO_2 atue também no tratamento de água potável e no tratamento efluentes [10]. O acesso à água pura é vital para a saúde humana, o desenvolvimento infantil e o progresso social e econômico. Em 2015, o saneamento foi reconhecido como um direito distinto pela Assembléia Geral das Nações Unidas, mas cerca de 2 bilhões de pessoas ainda carecem de um nível básico de serviço de saneamento hoje em dia, e 1 em cada 3 pessoas no mundo não tem acesso a água potável [11]. O tratamento da água insalubre é essencial para garantir o acesso à água potável a milhões de pessoas. Muitas técnicas usadas para tratar água contaminada são descritas por Seul-yi e

Park [12], mas até o momento, a técnica mais vantajosa relatada é a decomposição de materiais orgânicos devido às propriedades fotocatalíticas, especialmente do dióxido de titânio [10][13]. A purificação fotocatalítica de água por TiO_2 é muito mais econômica e ecológica no processo de purificação de água em comparação com o cloro [12], além de micróbios, vírus e bactérias não podem desenvolver resistência às superfícies fotocatalíticas de TiO_2 [14].

A deposição do TiO_2 via deposição por camada atômica (ALD) sobre os aços 304 e 316L garante filmes de excelentes qualidade cristalina e proporciona o controle da espessura do filme depositado. A técnica garante excelente recobrimento dos substratos com menos imperfeições e mais uniformidade do filme depositado quando comparada a outras técnicas de deposição comumente utilizadas.

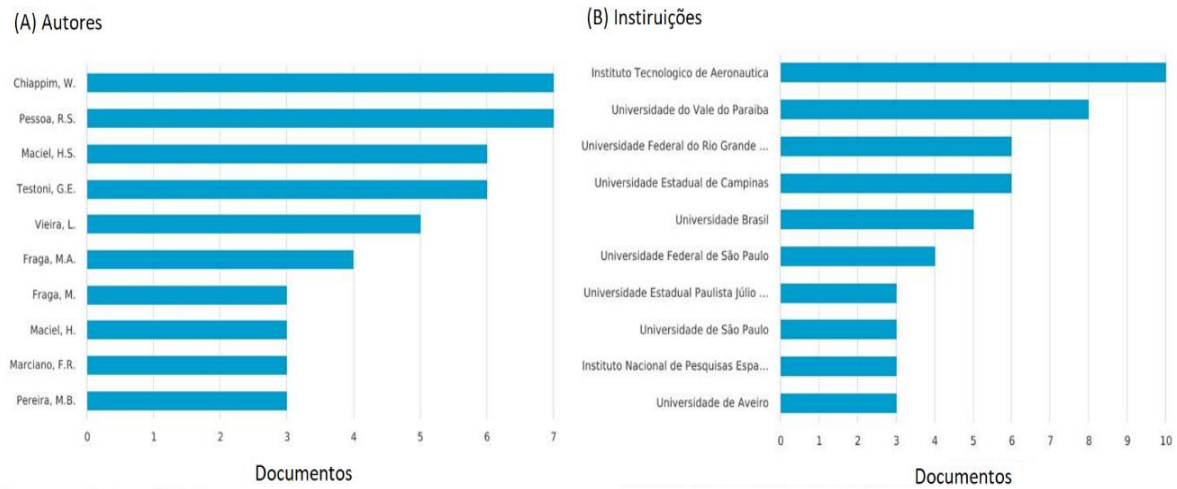
O número de publicações sobre o assunto no Brasil vem aumentando ao longo dos anos, como mostrado na Figura 1. Na Figura 2, demonstramos os principais autores brasileiros e as instituições com maior número de publicações relacionadas. É possível observar que houve um aumento nas publicações a partir de 2010 e que o grupo NanoTecplasma tem contribuído para a evolução da pesquisa na área.

Figura 1 - Quantidade publicações no Brasil, com base no número de publicações na base Scopus relacionados à deposição de TiO_2 através da técnica de ALD.



Fonte: O autor, via Scopus.

Figura 2 - Gráfico do número de publicações na base Scopus relacionados à deposição de TiO_2 pela técnica ALD, (a) os autores brasileiros com maior número de publicações, (b) as instituições com maior número de publicações.



Fonte: O autor, via Scopus.

A principal inovação trazida por este trabalho é a deposição de filmes de TiO_2 uniformes e bem aderidos aos substratos utilizando a técnica de ALD sem a necessidade de nenhum tratamento posterior à deposição do filme. O processo de deposição utilizado garante excelente heteroestrutura do filme, com excelentes propriedades mecânicas e ação antibacteriana.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A inibição do crescimento das colônias de bactérias é de grande importância para o controle da propagação de doenças infecciosas no meio hospitalar. Superfícies recobertas com filme de TiO₂ apresentam importantes propriedades fotocatalíticas capazes de inibir o crescimento dessas bactérias; alguns dos principais estudos na área são apresentados a seguir.

2.1 O AMBIENTE HOSPITALAR

O ambiente hospitalar está muito exposto à presença de vírus e bactérias em suas instalações, essa superexposição a esses agentes patógenos torna o ambiente propício à disseminação de infecções em seus pacientes [5][6][15]. A presença excessiva de microorganismos no ambiente associada à imunidade reduzida dos pacientes aumenta as chances de contaminação dos pacientes no ambiente hospitalar, as IRAS (infecções relacionadas à assistência em saúde) acometem em média 1 em cada 10 pacientes ao redor do mundo [4][16]. Além disso, as bactérias hospitalares normalmente são mais resistentes e por isso causam infecções mais graves, gerando a necessidade de utilização de antibióticos cada vez mais fortes, tornando a cura dos pacientes mais demorada e cara, ou, por vezes, inatingível [2][15].

As mãos são importantes agentes de disseminação de microrganismos, mesmo depois de lavadas podem promover a contaminação dos pacientes e do ambiente, fomentando a contaminação cruzada no ambiente hospitalar [15][17]. Segundo dados da OMS (Organização Mundial da Saúde), 61% dos profissionais da saúde, em média, não realizam as práticas recomendadas de higiene das mãos [16], agravando ainda mais os casos de IRAS. Dispositivos cirúrgicos e implantes desinfetados de forma inadequada, também são importantes fontes de contaminação [17][18], bem como as superfícies e equipamentos presentes no ambiente hospitalar [6]. Inibir o crescimento bacteriano nas superfícies dos materiais, equipamentos e instrumentos cirúrgicos é uma alternativa de combate ao desenvolvimento de bactérias.

Bactérias do tipo *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* são comumente encontradas no ambiente hospitalar [1]. Por serem abundantes nesses ambientes essas bactérias podem provocar surtos de infecção hospitalar, além de desenvolver grande resistência a antibióticos [2][3]. Atualmente um dos maiores problemas é a elevada resistência destes patógenos aos antimicrobianos [7][19]. O combate às cepas de bactérias resistentes aos antibióticos é

consideravelmente difícil, por isso devem-se adotar medidas que levem à redução do desenvolvimento dessas cepas [20].

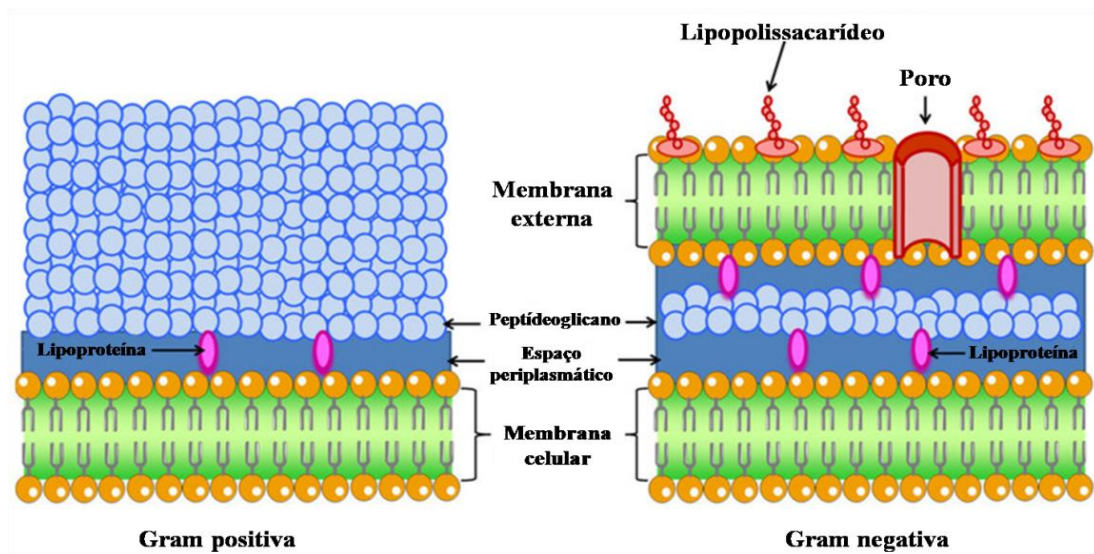
2.1.1 Bactérias Gram-positivas e Gram-negativas

As bactérias são microrganismos unicelulares que não possuem membrana nuclear envolvendo seu material genético. Eles são o grupo mais abundante e diversificado de organismos vivos do planeta. Embora algumas espécies de bactérias causem doenças, a maioria delas é inofensiva ao corpo humano [21].

Existem, porém, algumas particularidades entre as bactérias por esse motivo é utilizado o método de ‘coloração de Gram’ que diferencia as espécies bacterianas de acordo com sua parede celular. Através da coloração Gram as bactérias são classificadas em dois grupos: bactérias Gram-positivas ou Gram-negativas [21][22].

Os organismos Gram-positivos possuem uma parede celular grossa envolvendo a membrana citoplasmática que é composta por peptidoglicanos e ácido teicóico. Os organismos Gram-negativos possuem uma parede celular mais fina que é envolvida por outra membrana externa, portanto os gram-negativos possuem 2 membranas, a externa difere da interna e contém moléculas de lipopolissacarídeos, como ilustrado na Figura 3 [21].

Figura 3 - Ilustração das paredes celulares de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.



Fonte: Adaptado de C. Jiménez-Jiménez (2022) [21]

Exemplos de bactérias Gram-positivas: *Staphylococcus*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Clostridium*, *Propionibacterium*, *Actinomyces*, *Enterococcus*, *Corynebacterium*, *Listeria*, *Lactobacillus*, *Gardnerella*, *Mycoplasma*, *Streptomyces* e *Streptococcus*.

Exemplos de bactérias Gram-negativas: *Escherichia*, *Helicobacter*, *Haemophilus*, *Neisseria*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Chlamydia*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio* e *Treponema*.

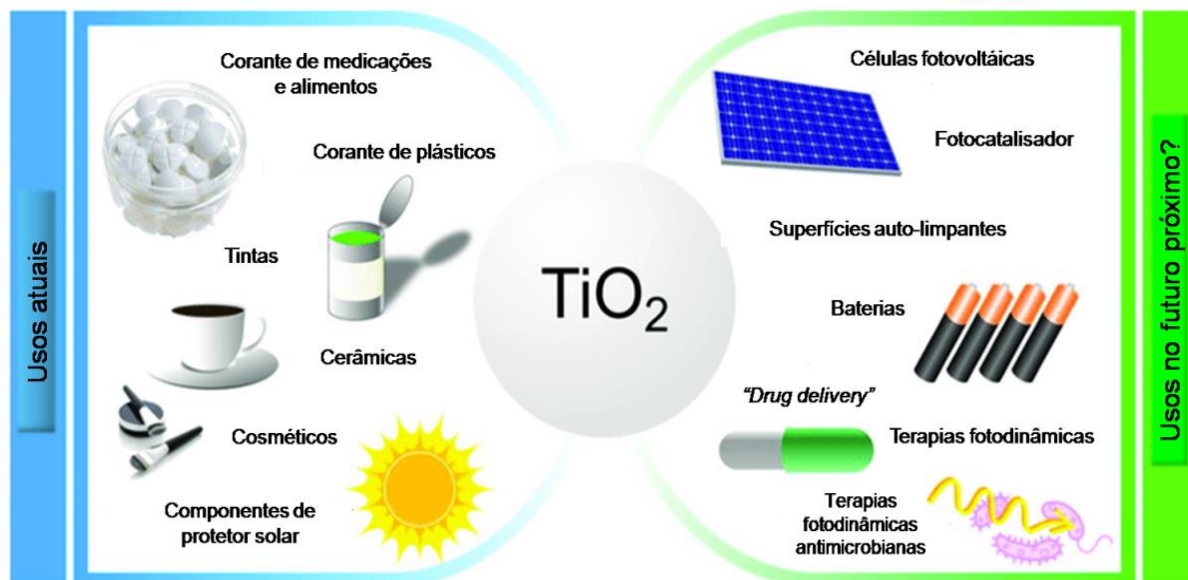
Os antibióticos são fármacos que revolucionaram o tratamento de doenças infecciosas causadas por bactérias, e foram capazes de reduzir as taxas de morbidade e mortalidade associadas a infecções bacterianas mundialmente [7], entretanto, as paredes mais complexas das bactérias Gram-negativas as tornam mais resistentes e dificultam que os antibióticos e outros medicamentos adentrem em seu interior. Além disso, as bactérias Gram-negativas geralmente são mais ameaçadoras do que as Gram-positivas por terem uma maior virulência e serem, ou se tornarem, mais facilmente resistentes aos antibióticos [22][19].

A resistência aos antibióticos adquirida pelas bactérias tem levado à necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de desinfecção, a utilização de métodos não medicamentosos vem sendo amplamente estudada, com o intuito de evitar o aumento da resistência aos antibióticos desses patógenos [5][7][23]. Muito interesse vem sendo demonstrado na utilização de superfícies recobertas com filmes fotocatalíticos, dentre eles o filme de TiO_2 (dióxido de titânio) tem apresentado resultados significativos no combate às cepas de bactérias, por produzir espécies reativas ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$) fortemente oxidantes capazes de destruir a matéria orgânica (vírus e bactérias) adsorvidas nas superfícies [14].

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, é um óxido nanocristalino, semicondutor, com elevada estabilidade química e térmica, não é tóxico e é inerte [24]. É um material significativo tecnológica e cientificamente (Figura 4), é usado em uma ampla variedade de aplicações como embalagens, na indústria de cosméticos, como componentes de protetor solar, na fabricação tintas e corantes como pigmento branco, em células solares, como fotocatalisador, em biomateriais, em *drug delivery*, em baterias, sensores, entre outras aplicações [25][26]. O TiO_2 possui ação antibacteriana, o que vem aumentando seu interesse na área biomédica [23][27], além de ser utilizado também para purificação de água em sistemas de tratamento de esgotos [12][10].

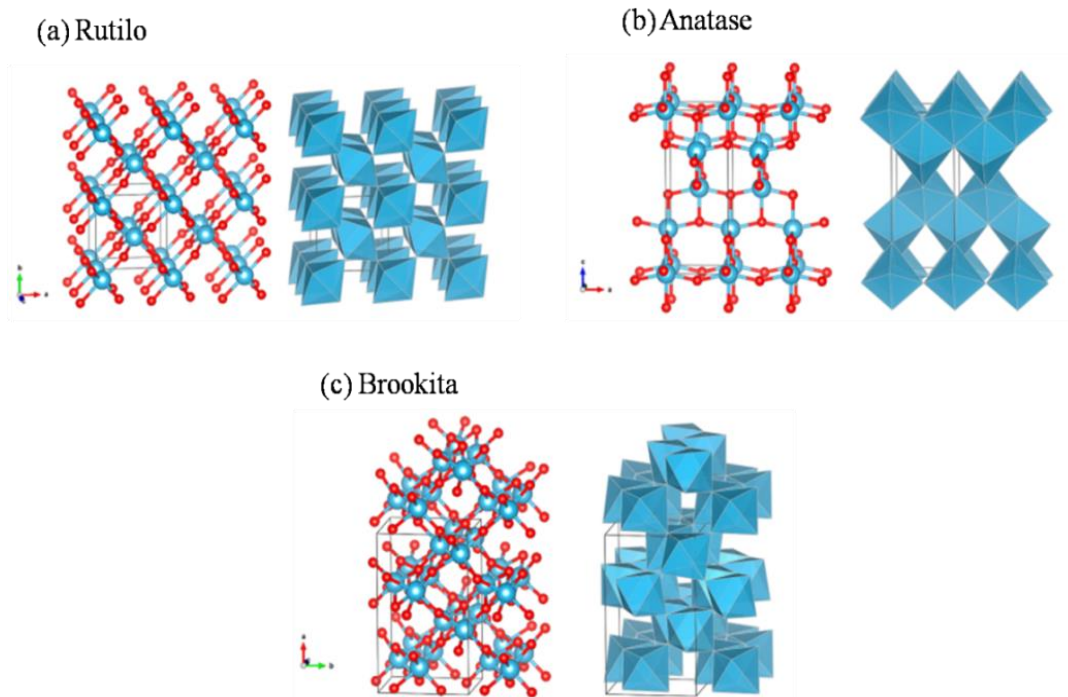
Figura 4 – Variedades de aplicações do TiO_2 nas diversas áreas, desde corantes, cosméticos e cerâmicas, células fotovoltaicas, baterias, “*drug delivery*”, superfícies auto-limpantes e em terapias antimicrobianas.



Fonte: Adaptado de Ziental *et al.* (2020) [26]

O dióxido de titânio é um óxido metálico que ocorre naturalmente na natureza. Existem pelo menos 11 fases cristalinas do TiO_2 relatadas na literatura [28], porém, naturalmente o TiO_2 pode ser encontrado sob três formas cristalográficas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), suas células unitárias são apresentadas na imagem da Figura 5. Dentre essas três fases, a fase rutilo é a mais estável, enquanto as outras duas fases são metaestáveis. Em temperaturas elevadas, as fases metaestáveis podem se transformar irreversivelmente na fase rutilo [24].

Figura 5 - Célula unitária primitiva das três fases alotrópicas do TiO_2 (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookita. (modelos bola-hastes e modelo de poliedros)



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2014) [28]

As características das ligações Ti–O desempenham papéis muito importantes nas propriedades das diferentes fases do TiO_2 (como propriedades estruturais e eletrônicas) [24]. A Tabela 1 mostra algumas das propriedades das estruturas cristalinas rutilo, anatase e brookita do TiO_2 .

De acordo com Zhang *et al.* (2000) [29] as estruturas das fases anatase e brookita transformam-se na fase rutilo após atingir um certo tamanho de partícula, pois a fase rutilo torna-se mais estável para tamanhos de partículas maiores que 14 nm. Uma vez que a fase rutilo se forma, ela cresce muito mais rápido que a anatase. [30].

Tabela 1 - Propriedades cristalinas do TiO₂ nas fases rutilo, anatase e brookita.

Propriedades	Rutilo	Anatase	Brookita
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Átomos por célula unitária	6	4	
Parâmetros de rede (Å)	a = 4,5936 c = 2,9587	a = 3,784 c = 9,515	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,154
Densidade (g.cm ⁻³)	4,13	3,79	3,99
Volume/molécula (Å ³)	31,2160	34,061	32,172
Comprimento da ligação Ti-O (Å)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87–2,04
Ângulo da ligação O-Ti-O (Å)	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0°–105°

Fonte: Adaptado de S. Gupta *et al.* [30].

2.2.1 Efeito fotocatalítico do TiO₂

Embora as bactérias estejam equipadas com sistemas fisiológicos para se defender contra algumas espécies reativas de oxigênio (*reactive oxygen species* – ROS), como o peróxido de hidrogênio e o ânion superóxido, os radicais hidroxila são mais agressivos e destroem a membrana celular bacteriana [14]. Por essa razão, o uso de superfícies com propriedades fotocatalíticas vem sendo estudado como alternativa às práticas convencionais de desinfecção e esterilização de superfícies hospitalares.

O TiO₂ é um semicondutor de banda larga, com *band gap* de 3,2; 3,02 e 2,96 eV das fases anatase, rutilo e brookita, respectivamente. Quando o TiO₂ é exposto à luz UV, os elétrons na banda de valência são excitados para a banda de condução deixando para trás lacunas (h^+)[30], como ilustrado na Figura 6. A geração do par elétron (e^-) - lacuna (h^+) pode ser representada pela equação (1):



Nas substâncias comuns, elétrons e lacunas positivas se recombinam rapidamente, no entanto, na fase anatase do TiO_2 elas se recombinam mais lentamente. Os elétrons excitados na banda de condução estão agora no estado puramente 3d, e por causa da paridade dissimilar a probabilidade de transição do e^- à banda de valência diminui, levando a uma redução na probabilidade de recombinação e^-/h^+ [30]. A percentagem de recombinação tem um grande efeito sobre a eficiência fotocatalítica. [31]

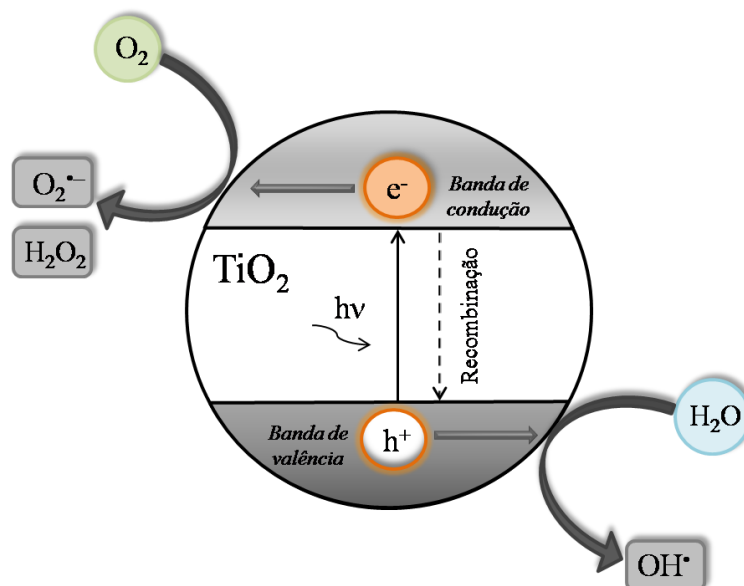
O mecanismo fotocatalítico do TiO_2 é complexo e composto por várias etapas [8][24][31][32]. Uma característica do TiO_2 é que as lacunas geradas possuem alto poder oxidativo, até maior que o poder redutor dos elétrons gerados na banda de condução [31]. De maneira simplificada, as lacunas h^+ na banda de valência oxidam a água adsorvida na superfície do TiO_2 e produz radicais hidroxila (OH^\bullet) (equação 2).



Enquanto os e^- na banda de condução reduzem o oxigênio (O_2) adsorvido na superfície do TiO_2 , levando a formação do superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (equação 3) e posteriormente a formação de superóxido de hidrogênio (H_2O_2) (equação 6) [33].



Figura 6 – Mecanismo simplificado de geração de espécies reativas de oxigênio após absorção da luz na superfície do TiO₂.



Fonte: O autor.

As espécies reativas de oxigênio geradas ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ e H_2O_2) são altamente instáveis em sistemas biológicos e reagem com os componentes das células destruindo sua membrana celular provocando a morte da célula [26] atuando como agentes de desinfecção. O mecanismo de inativação de bactérias por fotocatalise é conhecido por fotodesinfecção [34]. De maneira geral, a reação de oxidação de materiais orgânicos (R) (vírus e bactérias) gera gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) [8][31], e pode ser representada pela equação 7:



O uso de equipamentos eletrônicos gera a emissão de radiação luminosa de alta energia em diversos comprimentos de ondas como a luz azul (400-500 nm) e ultravioleta (100-400 nm) devido às suas telas e lâmpadas. Há cada vez mais luz artificial nos ambientes hospitalares, com isso é possível aproveitar parte dessa energia luminosa gerada pelos equipamentos para realizar a fotodesinfecção do ambiente utilizando superfícies recobertas com filmes de TiO₂ [34].

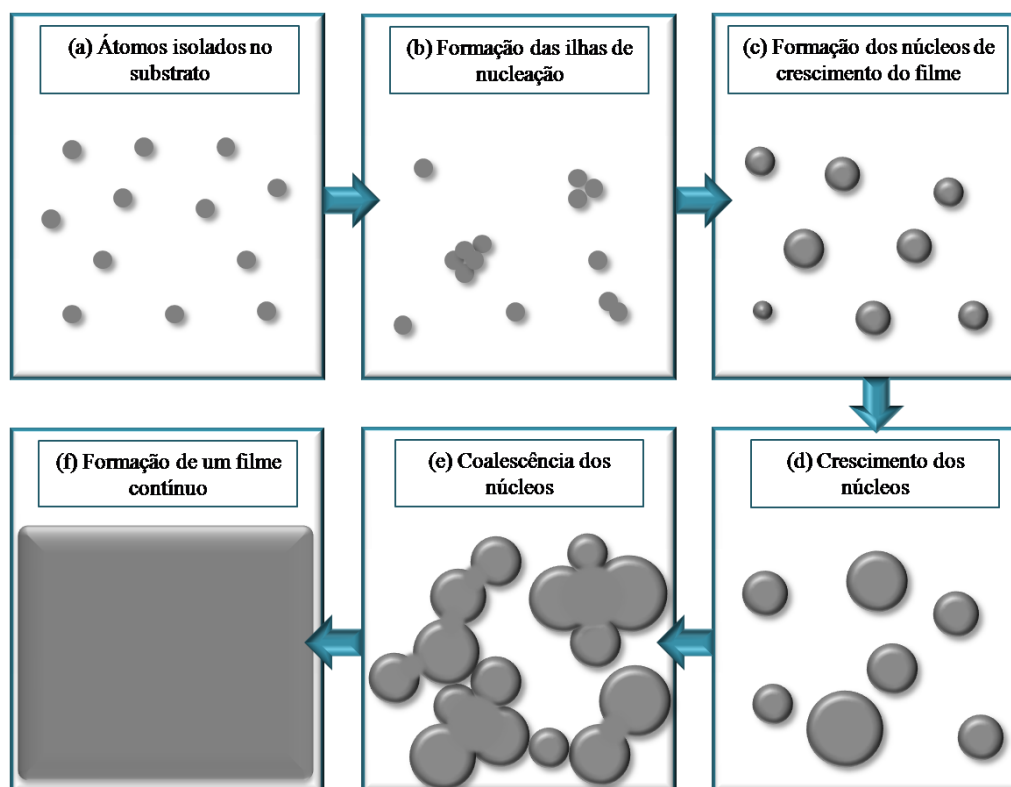
2.3 FILMES FINOS

Filmes finos são definidos como uma fina camada de material depositada sobre outro material cuja espessura é geralmente muito menor que as outras dimensões [35]. Os filmes depositados podem ser amorfos ou policristalinos [36]. A deposição de filmes finos pode ser estruturada com apenas uma ou com várias camadas de filme; em alguns casos é necessária a utilização de uma intercamada entre o filme e o substrato para melhorar a aderência do filme depositado, e/ou adicionar uma intercamada com coeficiente de dilatação intermediário entre o filme e o substrato a fim de evitar a delaminação do filme depositado [36]. A fixação do filme ao substrato, ou do filme da intercamada ao substrato, pode ser química, quando há troca de elétrons entre o substrato e o material depositado, ou física, quando não há ligação química, sendo uma forma de fixação mais fraca [37][38].

As propriedades dos filmes finos são fortemente dependentes da sua microestrutura, que por sua vez, depende do método e dos parâmetros de deposição [37]. A deposição de filmes finos ocorre via duas principais rotas de deposição: química ou física. Das rotas de deposição física algumas das técnicas utilizadas são implantação iônica, epitaxia de feixe molecular, evaporação por feixe de elétrons, *direct current sputtering (DC sputtering)*, entre outras. Enquanto as rotas químicas utilizadas são via sol-gel, *spray pyrolysis*, *plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*, deposição por camada atômica (*atomic layer deposition - ALD*), entre outras [36][37].

O processo simplificado de deposição dos filmes finos está representado na Figura 7, na qual o processo se inicia com a presença dos átomos do material depositado no substrato (Fig. 7(a)) que se unem em pequenos aglomerados levando a formação das ilhas de nucleação (Fig. 7(b)), à medida que esses aglomerados crescem são chamados de núcleos (Fig. 7(c)), à medida que mais material se deposita os núcleos tendem a expandir e crescer (Fig. 7(d)), até que as bases dos núcleos se encontram e coalescem formando estruturas maiores (Fig. 7(e)). As estruturas do filme se tornam cada vez maiores e mais núcleos se formam até que todo o substrato fique preenchido com o filme contínuo, como representado na Figura 7(f) [35].

Figura 7 – Ilustração esquemática das etapas de crescimento de filmes finos.



Fonte: O autor.

2.3.1 Deposição por camada atômica

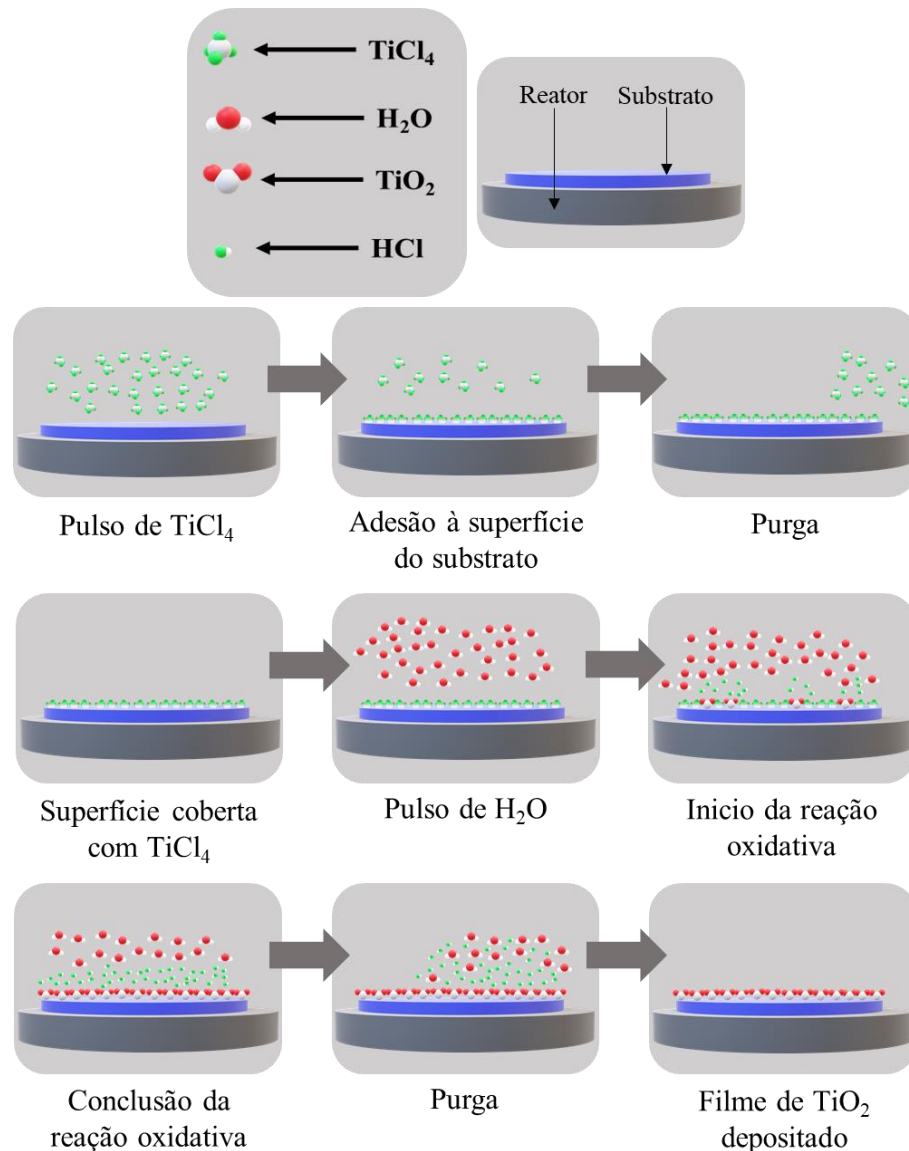
Um método de deposição de filmes finos que garante o controle a nível atômico da camada de filme fino depositado é a deposição por camada atômica (*atomic layer deposition-ALD*) [39]. É uma técnica capaz de depositar uma variedade de filmes finos a partir da deposição química da fase vapor (*chemical vapor deposition-CVD*) em substratos com geometrias complexas com excelente qualidade de recobrimento [25]. A técnica surgiu como uma importante ferramenta de deposição especialmente para o processamento de semicondutores, pois a miniaturização na indústria de semicondutores levou à exigência do controle de nível atômico dos filmes finos depositados [40]. Nenhuma outra técnica de deposição de filmes finos proporciona o controle nanométrico da espessura e uniformidade do filme que a técnica de ALD garante [40].

Um processo de ALD consiste em pulsos alternados sequenciais de precursores químicos gasosos que reagem com o substrato. Durante o processo de deposição o precursor é pulsado em uma câmara sob vácuo (<1 Torr) por um determinado período de tempo, permitindo

que o precursor reaja totalmente com a superfície do substrato através de um processo autolimitado que não deixa mais do que uma monocamada na superfície. Subsequentemente, a câmara é purgada com um gás de arraste inerte (tipicamente N_2 ou Ar) para remover qualquer precursor não reagido ou subprodutos da reação. Então ocorre novo pulso do precursor e purga, criando mais uma camada do material desejado. Este processo é cíclico, e é repetido até que a espessura apropriada do filme seja alcançada [39][41][42]. Normalmente, os processos ALD são conduzidos a temperaturas menores que $350^\circ C$.

A deposição dos filmes utilizando a técnica de ALD possibilita a obtenção de filmes finos com um controle preciso de espessura e composição, favorecendo a formação de uma camada de óxidos metálicos protetora sobre diversos tipos de superfícies. A utilização de filmes finos de TiO_2 depositados com a técnica de ALD vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa que exploram sua aplicação em componentes eletrônicos ou em painéis fotovoltaicos[43], como barreira de proteção corrosiva de metais [44] e no tratamento de água [13]. A Figura 8 apresenta uma ilustração esquemática do ciclo de deposição de um filme fino de TiO_2 através da técnica de ALD.

Figura 8 – Ilustração esquemática de um ciclo de deposição de TiO_2 pela técnica de deposição por camada atômica.



Fonte: Manfroi (2021) [45].

Na Tabela 2 são apresentados alguns estudos comparativos da deposição de filmes finos via ALD. São utilizados parâmetros de deposição diferentes, substratos diferentes e filmes diferentes. Contudo todos os estudos demonstram excelente qualidade cristalina dos filmes e recobrimento total do substrato, validando a utilização da técnica de deposição de filmes finos via ALD utilizada neste trabalho.

Tabela 2 – Comparativo da deposição de filmes finos via ALD em diversos substratos por diversos autores.

Autor [Referência]	Substrato	Material depositado	Temperatura	Número de ciclos	Espessura do filme
M. Basiaga <i>et al.</i> (2020)[46]	Aço inoxidável 316 LVM	ZnO	100 – 300 °C	500 e 1500	-
E. Marin <i>et al.</i> (2012)[47]	Aço inoxidável AISI 316 L	mono/multi camadas de TiO ₂ e Al ₂ O ₃	120 °C	Até atingir 100 nm de espessura do filme	100 nm
M. Szindler <i>et al.</i> (2021)[48]	Aço cirúrgico	ZnO	200 °C	500, 1000 e 1500	-
M. Basiaga <i>et al.</i> (2016)[49]	Aço inoxidável 316 LVM	TiO ₂	200 °C	500 1250 e 2500	~26 nm ~ 50 nm ~ 120 nm
A. Kania <i>et al.</i> (2021)[50]	Liga MgCa ₂ Zn ₁ Gd ₃	TiO ₂	250 °C	1500 e 2000	52.5 e 70 nm
H. Kang <i>et al.</i> (2011)[51]	Si(100) e Aço inoxidável 304	TiO ₂	200 °C, 300°C, and 400 °C	500	110 nm
L. Manfroi <i>et al.</i> (2022)[52]	Tubo de PVC	TiO ₂	100 °C	1000	-

Fonte: O autor, via Scopus.

2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro com baixo teor de carbono (de 0.05 a 1.5%) contendo entre 10.5% a 30% em massa de cromo em sua composição [53]. São divididos em quatro classes de acordo com as fases predominantes na sua microestrutura, sendo elas: austeníticos, martensíticos, ferríticos e dúplex (com estrutura bifásica ferríticos-austeníticos) [54][55]. A composição química determina o comportamento do material com relação às propriedades mecânicas, usinabilidade, a temperabilidade, a dureza à quente, a capacidade de corte, a resistência à corrosão, resistência ao desgaste, resistência à oxidação e características

elétricas e magnéticas [53]. Algumas das propriedades dos aços austeníticos, martensíticos, ferríticos são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação das propriedades dos aços austeníticos, ferríticos e martensíticos.

Propriedade	Austenítico	Ferrítico	Martensítico
Densidade (g/cm ³)	7.8 - 8.0	7.8	7.8
E (GPa)	193 - 200	200	200
Coef. de expansão térmica (10 ⁻⁶ m/°C)	17.0 - 19.2	11.2 - 12.1	11.6 – 12.1
Cond. térmica (100°C) (W/m.K)	18.7 – 22.8	24.4 – 26.3	28.7
Calor específico (0°C a 100°C) (J/Kg.K)	69 - 108	59 - 67	55 - 72
Estrutura cristalina	CFC	CCC	CCC

Fonte: adaptado de Ramón Paredes (2017)[56]

Os aços inoxidáveis austeníticos são definidos por sua estrutura cristalina cúbica de face centrada. Suas células unitárias cúbicas têm um átomo em cada canto e um átomo em cada face do cubo. Diferente dos aços ferríticos e martensíticos, que possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado [56][57].

Aços austeníticos são comumente utilizados em ambientes corrosivos, pois as altas quantidades de níquel e cromo na sua composição proporcionam elevada resistência à corrosão, garantindo a eles excelentes propriedades mecânicas como resistência e ductilidade relativamente altas, baixa tendência à falha frágil mesmo em temperaturas criogênicas e custo relativamente baixo [54]. A austenita é uma fase estável também a altas temperaturas, que é estabilizada pela adição de níquel, manganês e nitrogênio [58], além disso, muitos aços inoxidáveis austeníticos são soldáveis e moldáveis [54].

A família dos aços austeníticos de série 300 estão ligadas a adição de Cr, Ni e Mo a sua composição, dois dos graus de aço inoxidável austenítico amplamente utilizados são os graus 304 e 316L [54][56], esses são alvo de estudo nesse trabalho.

2.4.1 Aço 304

O aço inoxidável 304 pertence à classe de aços inoxidáveis austeníticos. Ele possui 18% em massa de cromo (Cr) e uma porcentagem mássica de níquel (Ni) que pode variar de 8% a 10,5% [59]. Apresenta ótimas propriedades mecânicas e excelente resistência a corrosão devido às altas quantidades de Cr e Ni em sua composição [58]. Por apresentar excelentes propriedades mecânicas as aplicações comuns de aço inoxidável 304 incluem: eletrodomésticos (como geladeira e lava louças), equipamentos de processamento de alimentos, estruturas metálicas, silos e tubulação de água [54][56], entre outras aplicações.

Em indústrias alimentícias, o aço inox é utilizado por ser um material resistente à corrosão e de fácil limpeza, evitando o alojamento de microrganismos em sua superfície. O objetivo de controlar o desenvolvimento de microrganismos no material é a prevenção de transmissão de doenças e infecções, pela contaminação ou crescimento de microrganismos nocivos e a prevenção da deterioração de materiais e/ou equipamentos por microrganismos [58].

A utilização de aço inox em tubulações de água vem sendo apontado como a solução para ao saneamento no mundo. A distribuição de água via tubulações de água com aço inoxidável oferecem uma solução duradoura, que podem permanecer 100 anos intactas. Em Tóquio, no Japão, o aço inoxidável permitiu que os níveis de perda de água nas tubulações da cidade caíssem de 15,4% para 2,1%, após a substituição de 100% dos tubos de materiais convencionais por tubos de inox [60]. Quando se trata de captação, tratamento, armazenamento e distribuição o aço 304 se destaca e apresenta grande aplicabilidade no tratamento de efluentes.

2.4.2 Aço 316L

Similar ao aço 304, o aço inoxidável 316L possui grandes quantidades de cromo e níquel em sua composição. Entretanto, aço 316L também contém silício, manganês e carbono, além de uma quantidade significativa de molibdênio; tipicamente de 2 a 3 % em massa, enquanto o aço 304 apresenta apenas vestígios. O elevado teor de molibdênio no aço 316L resulta em maior resistência à corrosão comparada ao aço 304 [55]. A combinação de resistência, tenacidade, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e custo-benefício que essas ligas apresentam não é alcançada por nenhum outro material [53]. Algumas aplicações comuns do aço inoxidável 316L incluem: equipamento de processamento e armazenamento químico e equipamentos de refinaria em ambientes marinhos, especialmente aqueles com cloretos presentes [61].

O aço inoxidável 316L é freqüentemente considerado uma das escolhas mais adequadas ao selecionar um aço inoxidável para uso em dispositivos médicos é muito utilizado em bisturis, pinças e facas, e como apresenta elevada biocompatibilidade é utilizado também em implantes dentro do corpo humano como stents coronários e cardiovasculares, próteses ortopédicas, fixadores cranianos e implantes dentários [62]. Porém, no ambiente oral, por exemplo, eles estão sujeitos a fluídos agressivos e às variações de pH da boca, podendo levar à liberação de íons nos tecidos e fluídos corporais [61][63].

3 OBJETIVOS

São apresentados a seguir os objetivos gerais e os objetivos específicos para a execução do trabalho proposto nesta tese.

3.1 OBJETIVO GERAL

Depositar filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) sobre a superfície dos aços inoxidáveis 304 e 316L através da técnica de deposição por camada atômica (ALD). Analisar a aderência, a estrutura química, a morfologia e atividade biológica do filme depositado em cada substrato.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Revestir os substratos de aço 304 com filmes finos de TiO_2 via ALD;
- b) Revestir os substratos de aço 316L com filmes finos de TiO_2 via ALD;
- c) Caracterizar os filmes obtidos quanto as suas propriedades químicas e estruturais;
- d) Avaliar comparativamente a atividade biológica em função do substrato e do revestimento produzido.

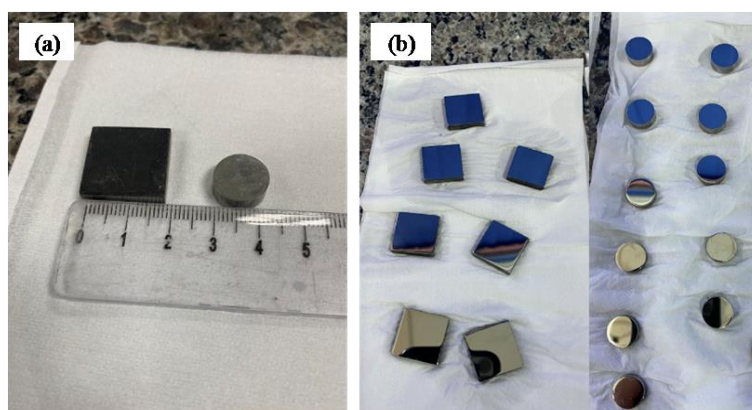
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável 304 e 316L. As amostras de aço 304 possuem 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, enquanto as amostras de aço 316L possuem 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Nos testes de esclerometria (*scratching*) também foram utilizadas amostras de aço 316L quadradas de 2 cm x 2 cm com 3 mm de espessura. Todas as amostras passaram pelas etapas de: i) preparação dos substratos, ii) limpeza dos substratos, iii) processo de deposição e iv) caracterização, descritas a seguir.

4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Para regularização da superfície e remoção das rebarbas após o processo de corte as amostras de aço 304 e aço 316L passaram pelo processo de lixamento. Foram utilizadas lixas com granulações de 150, 280, 600, 1200, 1500 e 2000 grãos por cm², respectivamente. Depois de lixadas as amostras passaram pela etapa de polimento onde foi utilizada uma solução de sílica coloidal de 1µm em uma politriz. Na Figura 9 são apresentadas imagens das amostras de aço 316L antes (Fig. 9(a)) e depois (Fig. 9(b)) de serem lixadas e polidas.

Figura 9– Amostras de aço 316L antes (a) e depois (b) das etapas de lixamento e polimento.



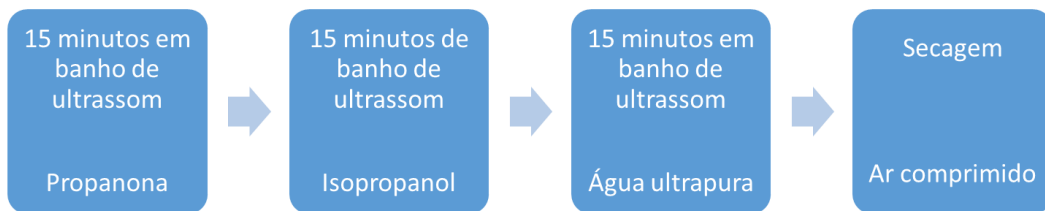
Fonte: O autor.

4.2 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

A limpeza das amostras de aço 304 e 316L foi realizada em três etapas. Inicialmente

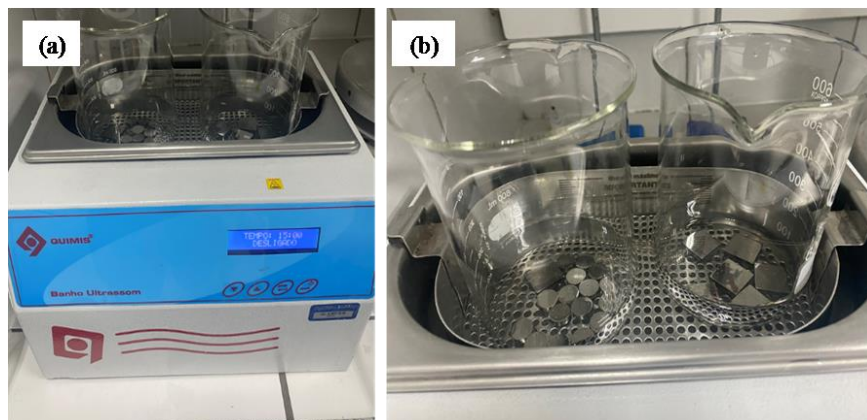
as amostras ficaram em banho com propanona, seguida de banho com isopropanol e posteriormente banho em água ultrapura. Cada etapa foi realizada separadamente durante o período de 15 minutos em banho de ultrassom (QUIMIS®). Após as etapas de lavagem todas as amostras foram secas com ar comprimido isento de óleo. A Figura 10 mostra a seqüência das etapas de limpeza realizadas nas amostras, e na Figura 11 é possível ver os detalhes do equipamento de ultrassom utilizado bem como a disposição das mostras durante a limpeza.

Figura 10 - Seqüência das etapas de limpeza das amostras de aço 304 e 316L antes da deposição do filme de TiO₂.



Fonte: O autor.

Figura 11-Detalhe do equipamento de ultrassom QUIMIS® utilizado (a) e disposição das amostras durante a etapa de limpeza (b).



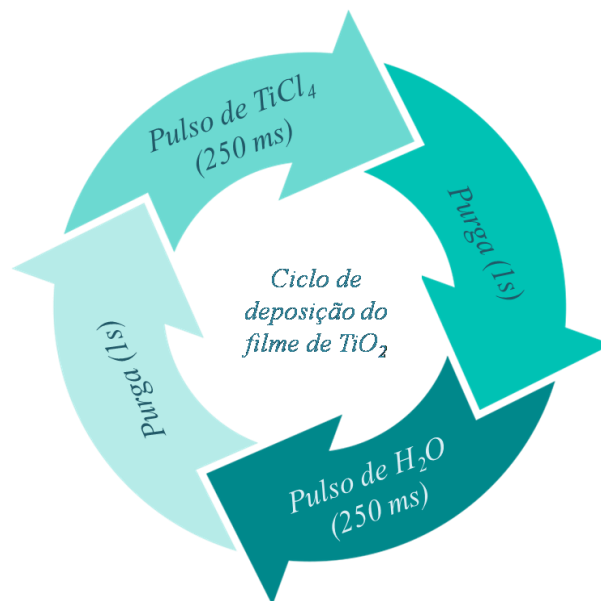
Fonte: O autor.

4.3 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DO FILME DE TiO₂

As deposições dos filmes de TiO₂ foram realizadas utilizando o reator ALD, modelo TFS-200 da Beneq Oy (Helsinque – Finlândia), com sistema automatizado e em modo térmico de operação. O equipamento está instalado no laboratório NanoTecPlasma, na UNIVAP.

Para as deposições de TiO₂, foram utilizados como precursor de titânio, o tetracloreto de titânio (TiCl₄) da Sigma Aldrich com pureza de 99,95%; como precursor de oxigênio e agente oxidante, foi utilizado água ultrapura (H₂O). Os precursores foram mantidos na temperatura constante de 24°C e não foi utilizado gás de arraste, a deposição foi composta por um conjunto de ciclos, em cada ciclo foi realizado um pulso de TiCl₄ de 250 ms; uma purga de 1s; um pulso de H₂O de 250 ms; e novamente uma purga de 1s, como demonstrado na Figura 12, para controle de atmosfera de fundo e gás de purga foi utilizado o gás nitrogênio (N₂), com pureza de 99,998%, com fluxo constante de 250 sccm.

Figura 12- Esquema do ciclo de deposição do filme fino de TiO₂.

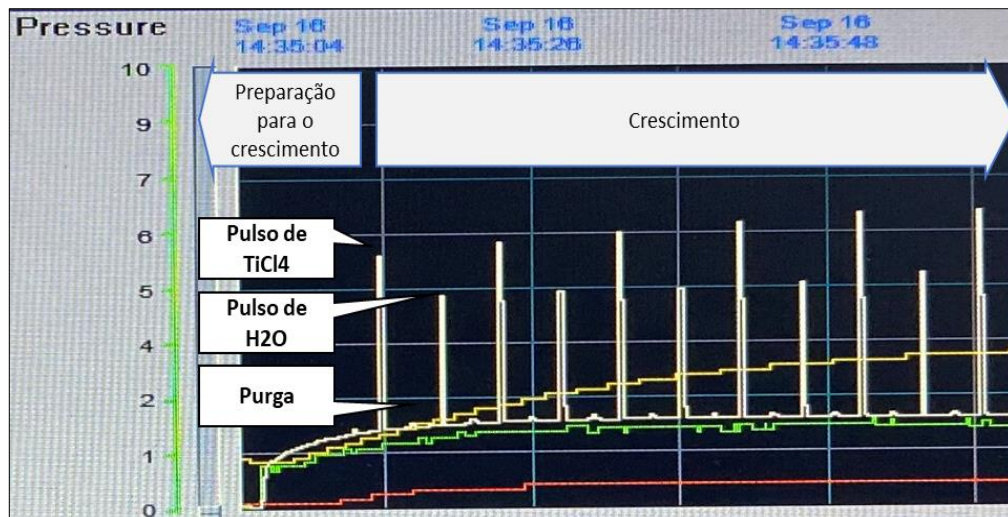


Fonte: O autor.

Na Figura 13 é apresentado um gráfico com a variação de pressão medida no interior do reator ALD no momento de cada etapa do ciclo de deposição, onde é possível observar os momentos de pulso de TiCl₄ e de H₂O, além dos momentos de purga, demonstrando a repetibilidade dos pulsos e o controle da pressão de trabalho. Pode ser visto que na purga a pressão cai para valores abaixo de 2 mbar e que as pressões de pulso do TiCl₄ e da H₂O possuem

intensidades diferentes devido à pressão de vapor de cada gás, entre 5.5 e 6.5 o outro entre 4.5 e 5.5, respectivamente. A quantidade de ciclos empregada no processo de deposição foi de 3 mil ciclos, e a temperatura de deposição foi mantida em 300 °C.

Figura 13–Gráfico com a pressão (mbar) em cada etapa do ciclo de deposição.



Fonte: O autor.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes de TiO₂ depositados foram caracterizados química, física e biologicamente. As técnicas usadas para caracterizar as amostras foram: microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios-x, avaliação da aderência do filme por esclerometria (*scratching*) e avaliação biológica do filme de TiO₂ depositado sobre as amostras de aço 304 e 316L em presença de cepas de bactérias tipo *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com efeito de campo (MEV-FEG)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com fonte de emissão de campo (do inglês *Field Emission Gun* – FEG) permite a obtenção de informações morfológicas e estruturais do material analisado com alta resolução. A microscopia eletrônica de varredura pode fornecer uma variedade de técnicas de imagem com resoluções na faixa de 1 μm a 1 nm,

dependendo do microscópio e do sinal usado para formar a imagem. Um feixe de elétrons de alta energia incide sobre a superfície da amostra, esta interage com o feixe fazendo com que parte desse feixe seja refletida e identificada por um detector que converte o sinal em uma imagem de elétrons retro espalhados. Durante a interação a amostra também emite elétrons que podem ser detectadas gerando uma imagem de elétrons secundários. A fonte de emissão de campo amplia a profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros, possibilitando maior magnificação da superfície analisada com alta resolução, sendo muito útil para estudos de filmes finos [64].

4.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM) tem como princípio básico a interação de uma ponta de prova e a superfície da amostra analisada, é utilizada para obter informações precisas da superfície das amostras. A ponta de prova é presa a uma mola do tipo cantilever. Em resposta à força entre a ponta e a superfície da amostra, o cantilever é defletido. As imagens são obtidas digitalizando a amostra em relação à ponta de prova e digitalizando a deflexão do cantilever ou o movimento z do piezo em função da posição lateral x, y. Através das medições geradas é possível realizar o estudo da rugosidade superficial da amostra, obtendo sua Rugosidade Média Padrão (RMS - *Roughness Medium Standard*) [65].

4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores peculiares de absorção de cada elemento. É utilizada para identificar um composto químico bem como a composição de uma amostra. A radiação infravermelha atinge a amostra e parte da radiação é absorvida e outra parte é transmitida. O feixe de energia interage com as ligações químicas entre os elementos, e de acordo com os elementos presentes e o tipo da ligação química haverá vibrações características dessas ligações, que são usadas para identificar os elementos da amostra [66].

4.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método valioso para a caracterização de materiais devido ao alto conteúdo de informação contido nos espectros Raman. É uma técnica de alta resolução não destrutiva que identifica a estrutura química do material analisado. Na técnica um feixe de fótons é emitido por um laser que incide sobre a amostra, a radiação incide na amostra e é então espalhada e direcionada a um espectrômetro. A diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, está relacionada com as vibrações dos átomos, desta forma, cada tipo de ligação possuirá um espectro específico em região característica, o que permite identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem o material [67][45].

4.4.5 Difractometria de raios-X (DRX)

Difração de raios x é um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios-X) com os elétrons dos átomos de um determinado material. Difractometria de raios x é uma técnica não destrutiva que consiste em incidir uma radiação em uma determinada amostra e detectar o feixe de fótons, com isso é possível realizar a identificação do material através da caracterização da sua estrutura cristalina, uma vez que cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico. O resultado da análise é expresso graficamente em um difratograma da intensidade dos picos difratados versus o ângulo 2θ . Os picos são produzidos quando para um determinado valor de θ um determinado plano atômico do material analisado, possui a distância interplanar d que satisfaça a lei de Bragg $n\lambda=2d \text{ sen}\theta$ (onde λ é o comprimento de onda e θ é ângulo de incidência do feixe de raios-X). A altura dos picos produzidos é proporcional à intensidade dos efeitos da difração no material analisado.

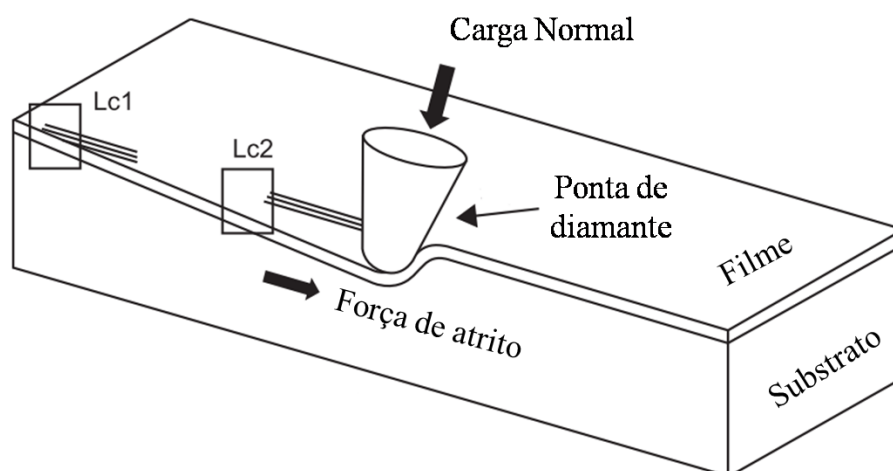
Embora seja relativamente fácil determinar quais elementos o material analisado contém a partir das posições e intensidades aproximadas dos picos de difração, é muito mais difícil fornecer os conteúdos de minerais individuais quantitativamente, porque para isto é necessário modelar as intensidades dos picos no padrão de difração de raios X com precisão. Esta é uma tarefa difícil na qual entram muitos parâmetros. Para tais análises é necessária a utilização de algumas ferramentas computacionais, como a análise baseada no método de Rietveld [68][69]. Este método simula e ajusta o padrão de difração calculado com o padrão experimental, minimizando a diferença entre os difratogramas, usando os mínimos quadrados como ajuste

[70]; posteriormente é utilizado um software, como o HighScore, para analisar e quantificar os elementos presentes no material analisado.

4.4.6 Teste de Esclerometria

A aderência do filme está diretamente relacionada com a pureza, forma, atrito e tensões internas tanto do filme quanto do substrato. Para o ensaio de aderência de filmes é utilizado o teste de esclerometria (*scratching*). Esse teste analisa o perfil de um risco utilizando um indentador com ponta de diamante, pode ser feito tanto com carga constante (em que a velocidade e a força normal aplicada são mantidas constantes durante todo o risco), quanto com carga progressiva (em que a velocidade permanece constante, mas a força normal é gradualmente acrescida). Os resultados obtidos são influenciados por vários fatores, como espessura do revestimento, propriedades mecânicas do substrato, resistência da ligação interfacial e condições de teste, como velocidade, carga e raio da ponta do indentador [71]. Na Figura 14 é apresentado o esquema utilizado para o teste de esclerometria em que a ponta de diamante se desloca para a direita com uma velocidade constante e para baixo com uma força normal crescente, evidenciando o momento em que o substrato aparece inicialmente após a primeira carga crítica ser alcançada (Lc1) e após trincas severas aparecerem evidenciando e expondo o substrato (Lc2).

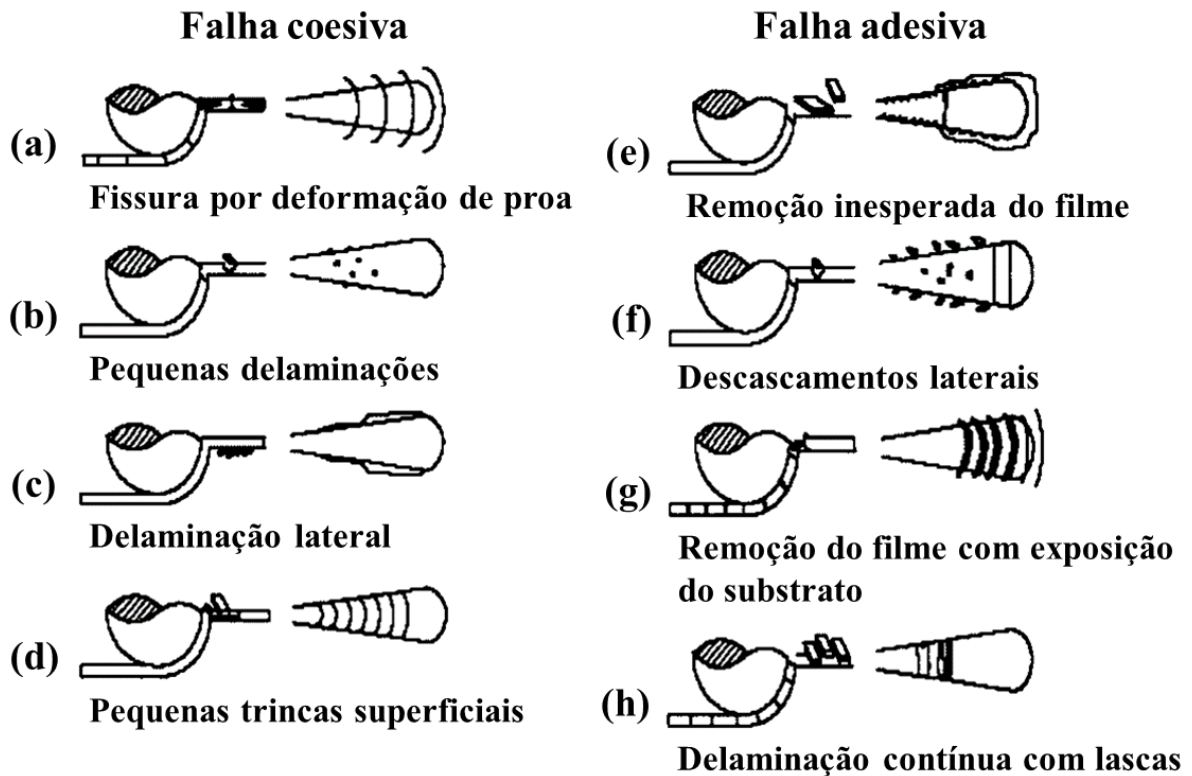
Figura 14 - Representação esquemática do teste de esclerometria com carga progressiva. Onde Lc1: Carga crítica para a primeira trinca e Lc2: Carga crítica para trincas severas.



Fonte: Adaptado de Kalidindi e Subasri (2015) [71].

Após o ensaio a trilha deixada pela ponta de diamante é analisada e os modos de falha são avaliados em função dos mecanismos responsáveis pela adesão entre o revestimento e o substrato, bem como os valores de carga no momento de início de cada modo de falha. Na Figura 15 um esquema dos tipos de falhas de aderência que podem ocorrer são apresentados, nas Fig.15(a-d) as falhas coesivas que apresentam a formação de fissuras semicirculares na superfície expondo pouco substrato, demonstrando um sinal de alta aderência, e nas Fig.15(e-h) indicam um filme pouco aderido e quebradiço, pois as falhas adesivas apresentam a formação de lascas e delaminações do filme [72].

Figura 15- Esquema dos tipos de falhas de aderência do filme no substrato.



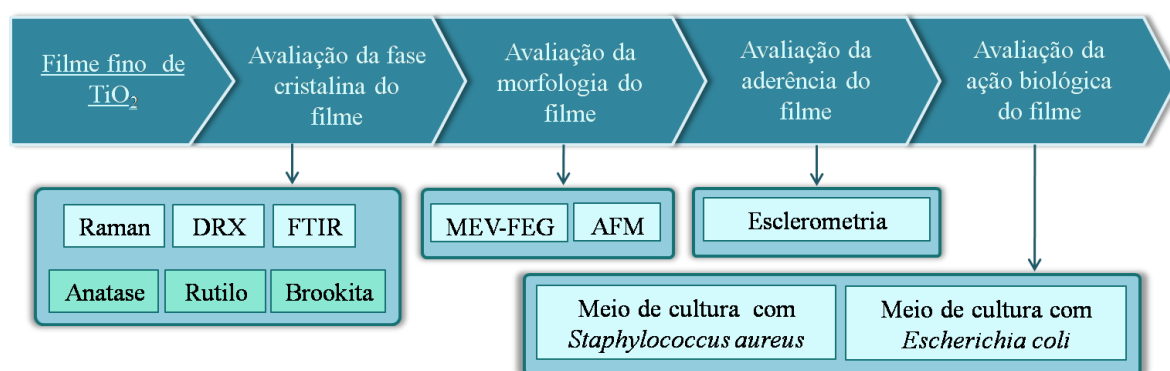
Fonte: Adaptado de Radi (2008) [72]

4.5 Caracterização das amostras

A caracterização foi dividida em quatro etapas: a avaliação da fase cristalina dos filmes, avaliação da morfologia dos filmes, avaliação da aderência dos filmes e a avaliação da ação biológica. O esquema apresentado na Figura 16 mostra a rota de caracterização escolhida para

esse trabalho. Após a deposição do filme fino é preciso identificar a fase cristalina do filme depositado, e para verificar se há a presença da fase anatase e rutilo no filme o mesmo foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e difração de raios-x. A avaliação morfológica do filme foi realizada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura com *Field emission gun* (MEV-FEG). A aderência do filme foi avaliada por ensaios de esclerometria e a avaliação da ação biológica do filme foi realizada utilizando diferentes meios de cultura com as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Figura 16- Esquema das etapas e rota de caracterização dos filmes de TiO₂ depositados sobre as amostras de aço 304 e 316L.



Fonte: O autor.

4.5.1 Avaliação das fases cristalinas

Para a avaliação da estrutura química foram utilizadas a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X e espectroscopia Raman.

Para a análise química foi utilizada técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na região MIR (*Medium Infra Red*) com um módulo universal de ATR. O equipamento utilizado foi o Spectrum 400 da Perkin Elmer que está localizado na Central Analítica Multiusuário no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

Para identificar a fase cristalina do filme de TiO₂, foi realizada a difratometria de raios-X e a espectroscopia Raman e que analisou o filme de TiO₂ depositado sobre os aços 304 e 316L. Na Espectroscopia Raman foi utilizado um laser iônico de Ar (comprimento de onda $\lambda = 514$ nm). O equipamento utilizado foi um sistema Horiba LabRAM HR que está localizado no

Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em São José dos Campos - SP.

A difração de raios-X (DRX) foi realizada em difratômetro de raios-X PANalytical Empyrean localizado no LPP-ITA, com fonte de raios-X de cobre e monocromador de difração Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Foi utilizado o modo θ - 2θ , de 10° a 90° com passo de $0,013^\circ$, o tempo para cada passo foi de 30 segundos. Para analisar os dados de difração de raios X e estabelecer a relação das quantidades das fases cristalinas (rutilo e anatase) presentes no filme de TiO $_2$ foi utilizado o método de refinamento de Rietveld. Para executar esses refinamentos, foram utilizados os arquivos CIF (*Crystallographic Information Framework*) da anatase [73], do rutilo [74] e da austenita [75], sem alterar suas posições atômicas.

4.5.2 Avaliação da aderência dos filmes

Para a avaliação de aderência dos filmes depositados sobre os aços 304 e 316L optou-se pelo teste de esclerometria (*scratching*) que permite identificar o ponto em que o filme é rompido e a força necessária para que isso ocorra. Para tal análise foi utilizado um tribômetro onde as amostras foram presas em um suporte e ao sensor de emissão acústica. O risco foi realizado utilizando uma ponta de diamante (*Rockwell C*) com carga crescente de 0 à 5 N, o equipamento está localizado no Laboratório de Nano Tecnologia e Processos a Plasma (NanoTecPlasma) no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) em São José dos Campos - SP.

4.4.3 Avaliação biológica - Teste de viabilidade bacteriana

No teste de viabilidade bacteriana dividimos os grupos de acordo com a Tabela 4, onde são apresentados os nomes dos grupos e suas composições.

Tabela 4 – Nomes e composição dos grupos utilizados no teste de viabilidade bacteriana.

Nome do Grupo	Composição
Controle A	Meio de cultura + <i>Staphylococcus aureus</i>
Controle B	Meio de cultura + <i>Escherichia coli</i>
304 A	Meio de cultura + <i>Staphylococcus aureus</i>
304 B	Meio de cultura + <i>Escherichia coli</i>
304 + TiO ₂ A	Meio de cultura + <i>Staphylococcus aureus</i>
304 + TiO ₂ B	Meio de cultura + <i>Escherichia coli</i>
316L A	Meio de cultura + <i>Staphylococcus aureus</i>
316L B	Meio de cultura + <i>Escherichia coli</i>
316L + TiO ₂ A	Meio de cultura + <i>Staphylococcus aureus</i>
316L + TiO ₂ B	Meio de cultura + <i>Escherichia coli</i>

Fonte: O autor

A ativação da cultura bacteriana ocorreu com a incubação da cepa padrão *Staphylococcus aureus* (ATCC n°25923) em meio BHI (*Brain Heart Infusion*) da Sigma Aldrich, por 24 horas em estufa a 37°C, para as amostras de aço 304 e aço 316L. A ativação da cultura bacteriana ocorreu com a incubação da cepa padrão *Escherichia coli* (ATCC n°14458) em meio LB (*Luria Bertani*), por 24 horas em estufa a 37°C. Após a incubação foi realizada a leitura de uma alíquota (200 µl) em espectrofotômetro (*Elisa Spectra Count™ Packard*, USA) utilizando filtro de 570 nm. Para correlacionar os valores obtidos pelas leituras de absorvância óptica com a concentração de células em UFC (unidades formadoras de colônias) por ml foi utilizado a Equação (8) segundo Arcos *et al* [48] em que Y é a concentração de células em 10⁸ UFC ml⁻¹ de solução e X é o valor de absorvância óptica das culturas bacterianas.

$$Y = -0,173 + 21,186.X \quad (8)$$

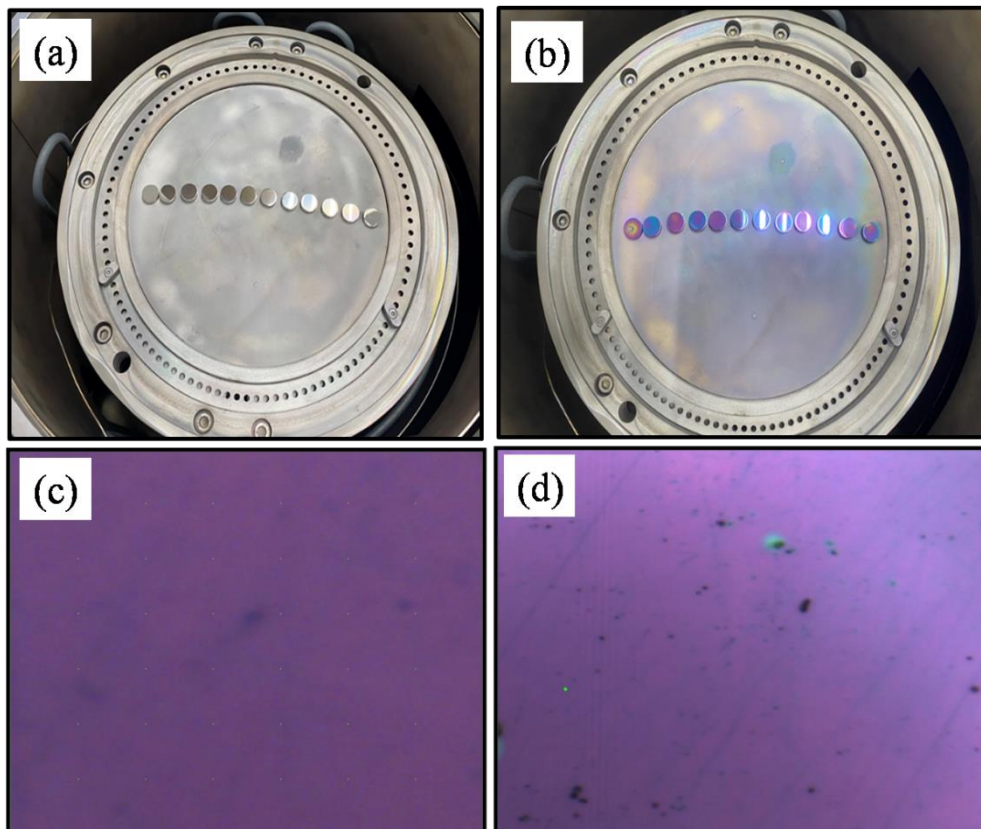
Os grupos foram distribuídos em uma placa de 96 poços, sendo colocadas individualmente as amostras dos grupos com e sem filme de TiO₂, em seguida foi adicionado em cada poço 300 µl de meio (LB ou BHI) e 5 µl da cultura bacteriana (*E. coli* ou *S. aureus*) (10⁶ bactérias/ml), a placa então foi incubada por 24 horas em estufa a 37°C.

Após o período de incubação o sobrenadante foi transferido para uma nova placa e realizado a leitura da absorbância a 570 nm pelo espectrofotômetro, para o cálculo da concentração bacteriana no meio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As imagens da Figura 17 mostram amostras de aço 304 antes (Fig. 17(a)) e depois (Fig. 17(b)) da deposição do filme de TiO_2 realizada por ALD. É possível observar que a superfície das amostras sofreu alteração da sua coloração indicando que ocorreu a deposição do filme de TiO_2 sobre as amostras. O filme depositado sobre o aço 304 recobre a superfície sem apresentar rachaduras como mostra a imagem na Figura 17(c). O filme depositado sobre o aço 316L também recobre a superfície da amostra uniformemente como mostra a Figura 17(d).

Figura 17—Amostras de aço 304 antes (a) e depois (b) da deposição do filme de TiO_2 . Imagem de microscopia óptica do filme depositado sobre (c) aço 304 e (d) aço 316L.



Fonte: O autor.

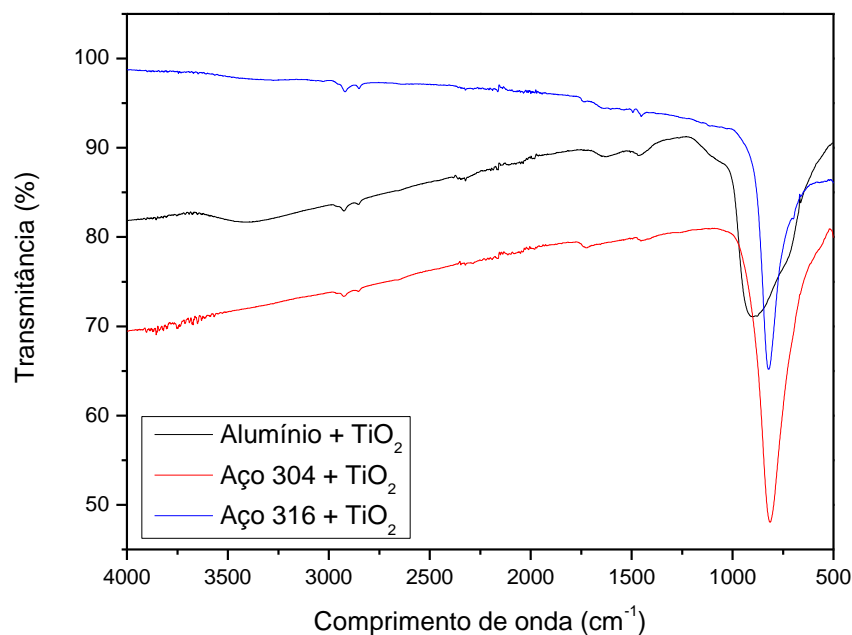
5.1 AVALIAÇÃO DA FASE CRISTALINA DO FILME

A fim de avaliar a fase cristalina do filme foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman e difração de raios X, os resultados obtidos são demonstrados a seguir.

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Em seguida são demonstrados os resultados obtidos por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier pelo modo ATR, das amostras de aço 304 e aço 316L após a deposição do filme de TiO_2 . A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR, do aço 304 e do aço 316L revestidos com filme de TiO_2 em comparação com os dados de filme de TiO_2 depositado sobre alumínio (obtidos por Manfroi (2021)) [45]. A banda de maior destaque encontrada em todos os espectros (de 500 cm^{-1} a 800 cm^{-1}) refere-se à fase anatase. Com isso foi possível identificar a fase cristalina anatase em ambos os filmes de TiO_2 depositados sobre os substratos de aço 304 e 316L.

Figura 18 - Espectro FTIR-ATR do aço 304 e 316L revestido com o filme de TiO_2 em comparação com a alumínio revestido com filme de TiO_2 apresentado por Manfroi [44].

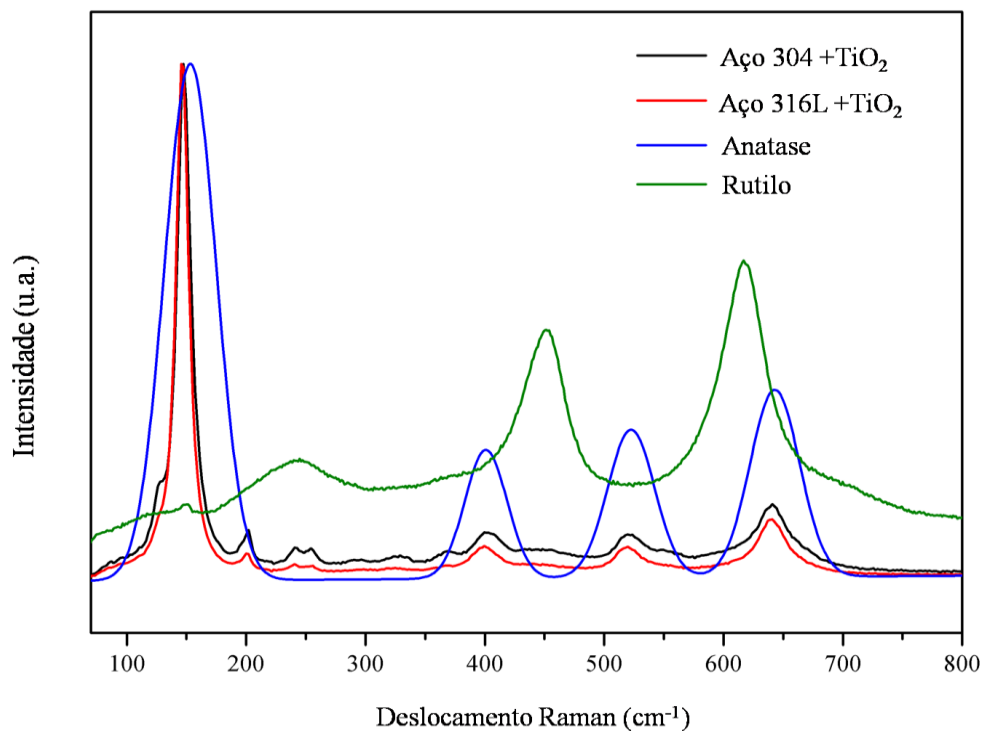


Fonte: O autor

5.1.2 Espectroscopia Raman

A Figura 19 mostra os espectros Raman do filme de TiO_2 em aço 304 com seus picos representativos identificados próximos a 148; 200, 240 e 252; 399; 451; 519 e 640 cm^{-1} . O deslocamento Raman do filme de TiO_2 no aço 316L apresenta os picos principais próximos a 146; 200, 238 e 254; 400; 449; 518 e 639 cm^{-1} . A fase anatase possui seus picos principais identificados em 152, 400, 522 e 642 cm^{-1} , enquanto o rutilo tem seus picos identificados em 239, 451 e 616 cm^{-1} , também identificados por Rossela *et al.* [76] e Hardcastle [77]. A comparação entre os espectros Raman indica a presença das fases anatase e rutilo nos filmes depositados em ambos os substratos, uma vez que ocorre a correspondência dos picos nos espectros dos filmes depositados com as fases anatase e rutilo.

Figura 19 - Espectros Raman dos filmes de TiO_2 depositados sobre aço 304 e 316L em comparação com os espectros das fases anatase e rutilo.



Fonte: O autor

A deconvolução do espectro Raman na região de 300 a 700 cm^{-1} mostra que tanto no filme de TiO_2 depositado sobre o aço 304 quanto sobre o aço 316L as fases anatase e rutilo estão presente no filme, uma vez que a deconvolução do espectro Raman evidencia que o

espectro do filme coletado corresponde aos picos das fases anatase e rutilo individualmente, tais resultados são apresentados nas Figuras 20(a) para o filme de TiO₂ sobre o aço 304 e na Figura 21(a) para o filme de TiO₂ depositado sobre o aço 316L.

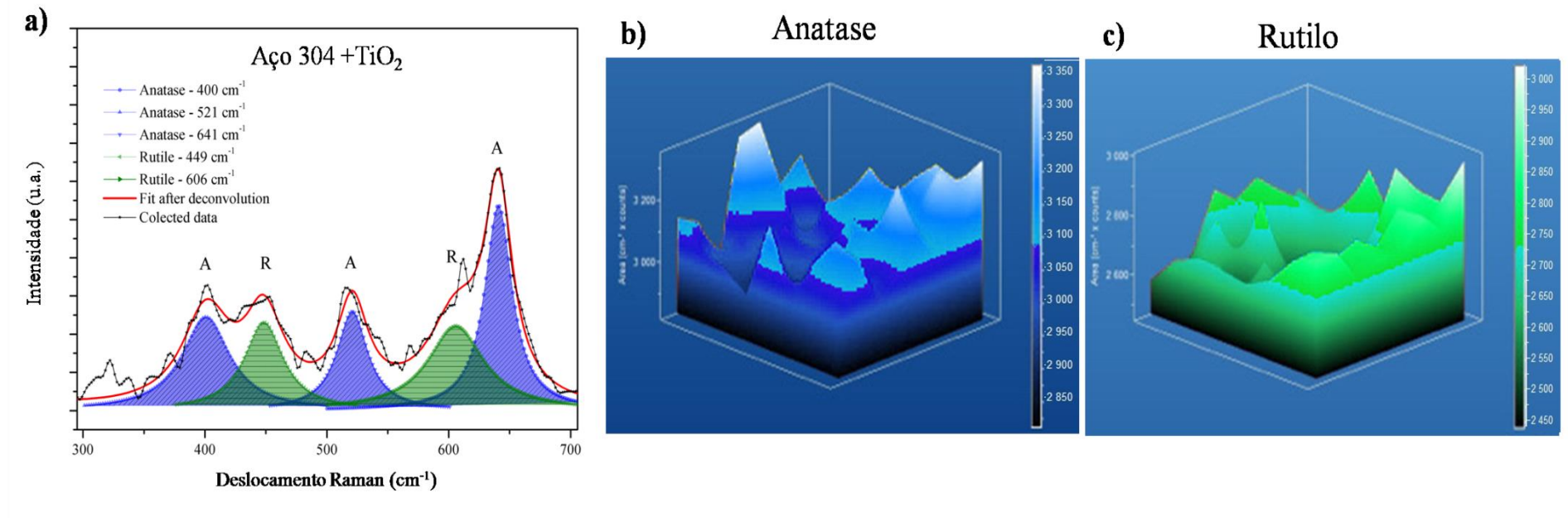
A análise dos dados de mapeamento Raman do filme de TiO₂ sobre o aço 304, apresentados na Figura 20, nos permite verificar que a fase anatase está uniformemente distribuída na amostra, uma vez que o pico analisado e destacado na região de 135 a 175 cm⁻¹ (Fig. 20(b)) mostra que a fase aparece uniformemente distribuída em toda a área analisada. O mesmo pode ser dito da fase rutilo, pois na região de 595 a 635 cm⁻¹ (Fig. 20(c)) é identificada a presença da fase rutilo na estrutura do filme ao longo de toda a área da amostra analisada.

Bem como os dados de mapeamento Raman do filme de TiO₂ sobre o aço 316L, apresentados na Figura 21, nos permitem verificar que a fase anatase está uniformemente distribuída na amostra, os picos analisados destacados na região de 135 a 175 cm⁻¹ (Fig. 21(b)) mostra que a fase anatase está uniformemente distribuída em toda a área analisada. O mesmo pode ser dito da fase rutilo, pois na região de 595 a 635 cm⁻¹ (Fig. 21(c)) é identificada a presença da fase rutilo na estrutura do filme ao longo de toda a área da amostra analisada.

5.1.3 Difração de raios-X

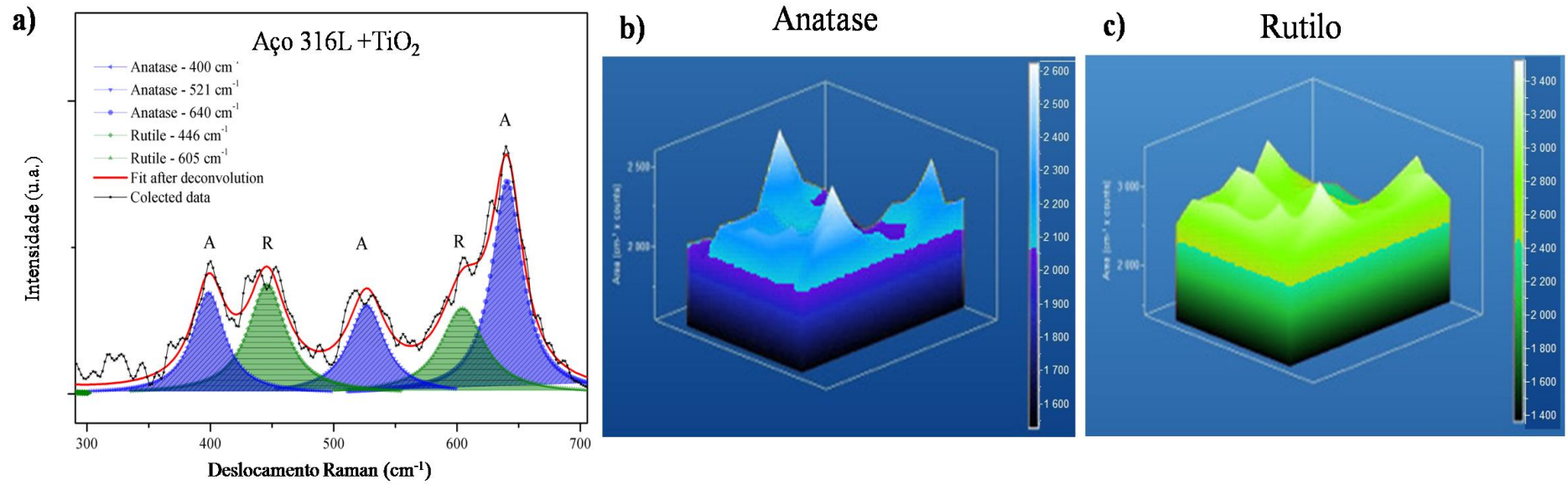
De acordo com os resultados de DRX após o refinamento Rietveld pode-se observar na Figura 22, em acordo com a caracterização por espectroscopia Raman, que os filmes de TiO₂ são formados pelas fases anatase e rutilo. Os resultados de DRX no aço 304 (Fig. 22(a)) mostram que a fase anatase corresponde a 71.15% do filme, a fase rutilo corresponde a 28.85%. No aço 316L (Fig. 22(b)) a fase anatase corresponde a 44.45% do filme, enquanto a fase rutilo corresponde a 55.55%.

Figura 20 – Mapa de Raman do Aço 304+TiO₂. (a) Espectro Raman Aço 304+TiO₂ com os picos correspondentes as fases anatase e rutilo deconvoluídos na região de 300 a 700 cm⁻¹. Mapa 3D das regiões correspondentes ao pico da (b) anatase de 135 a 175 cm⁻¹ e do (c) rutilo de 595 a 635 cm⁻¹.



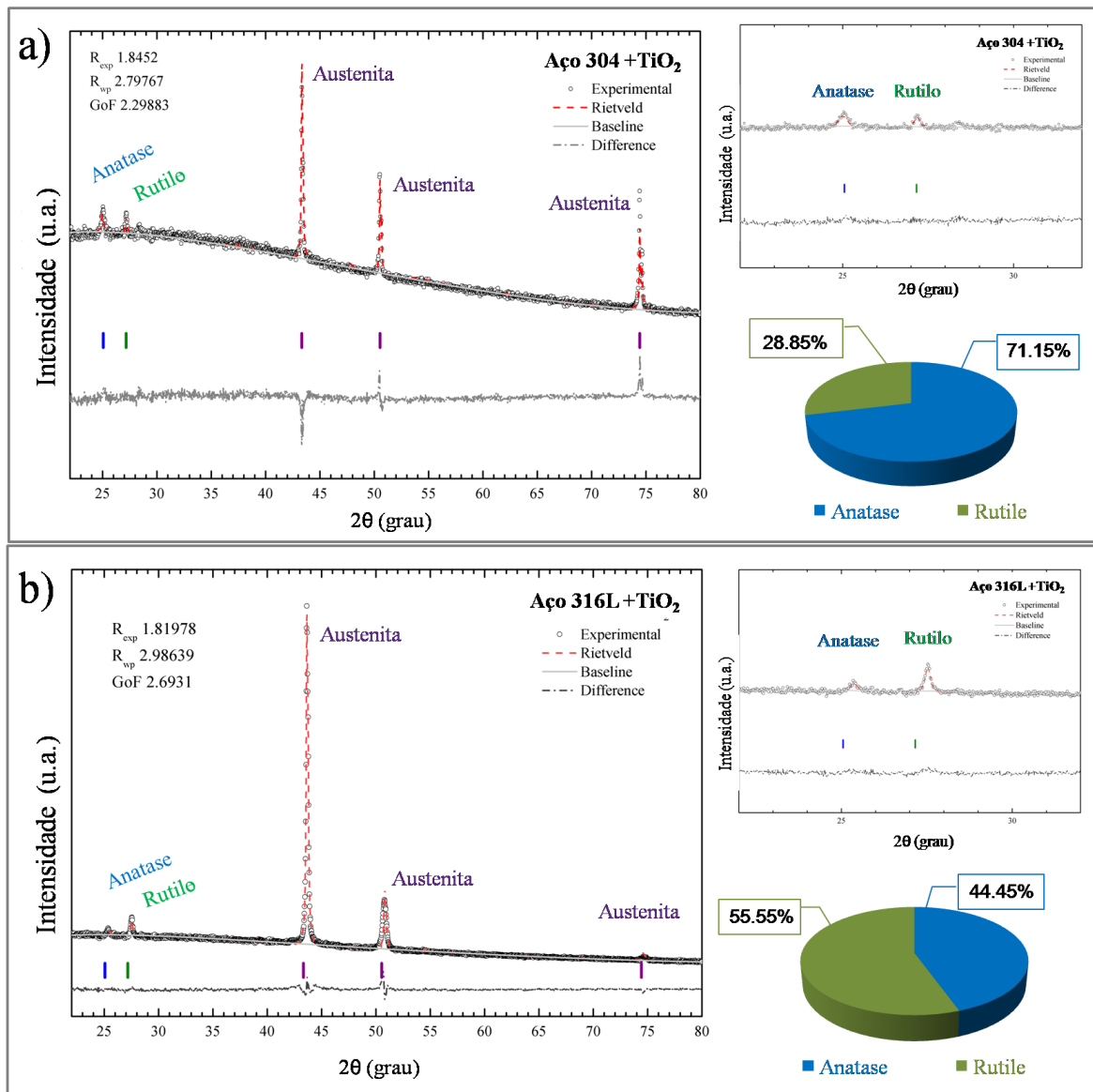
Fonte: O autor.

Figura 21 – Mapa de Raman do Aço 316L+TiO₂. (a) Espectro Raman Aço 316L+TiO₂ com os picos correspondentes as fases anatase e rutilo deconvoluídos na região de 300 a 700 cm⁻¹. Mapa 3D das regiões correspondentes ao pico da (b) anatase de 135 a 175 cm⁻¹ e do (c) rutilo de 595 a 635 cm⁻¹.



Fonte: O autor.

Figura 22 – Gráfico de difração de raios X, após refinamento pelo método Rietveld, dos filmes de TiO_2 depositados sobre (a) aço 304 e (b) aço 316L.



Fonte: O autor.

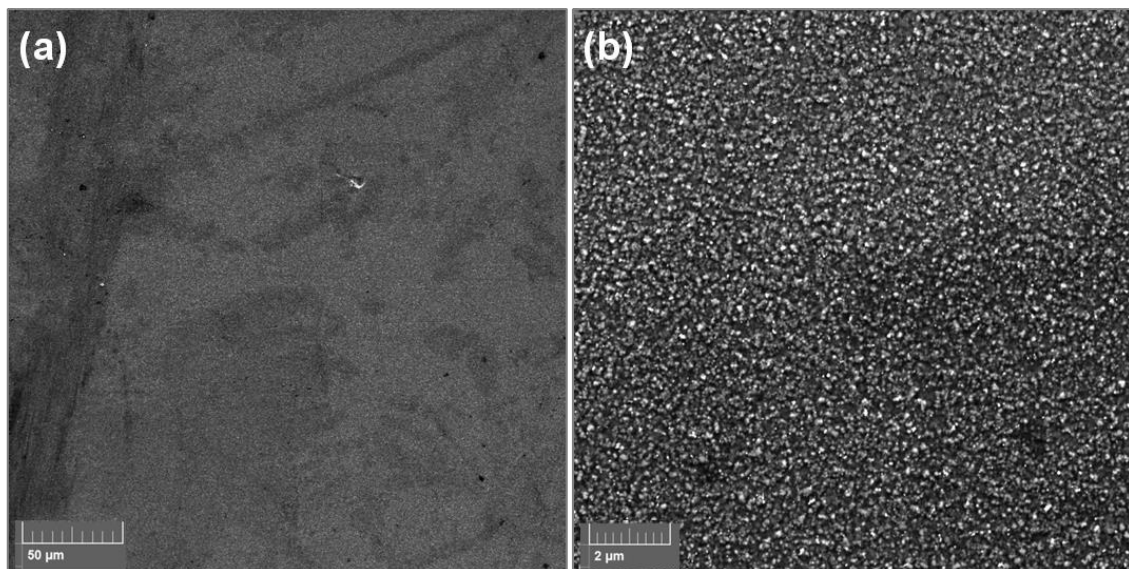
5.2 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DO FILME

A morfologia do filme foi avaliada utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo e microscopia de força atômica.

5.2.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 23 são apresentadas imagens de MEV do filme de TiO_2 depositado sobre o aço 304. É possível observar que a superfície da amostra é totalmente recoberta com um filme contínuo, sem a presença de rachaduras, aglomerados ou imperfeições (Fig. 23(a)). A imagem da Figura 23(b) mostra que o filme é formado por partículas nanométricas de TiO_2 uniformemente distribuídas sobre a superfície do substrato.

Figura 23 – Imagens obtidas por MEV do filme de TiO_2 depositados sobre aço 304, com magnificação de (a) 1.000 x e (b) 20.000 x.



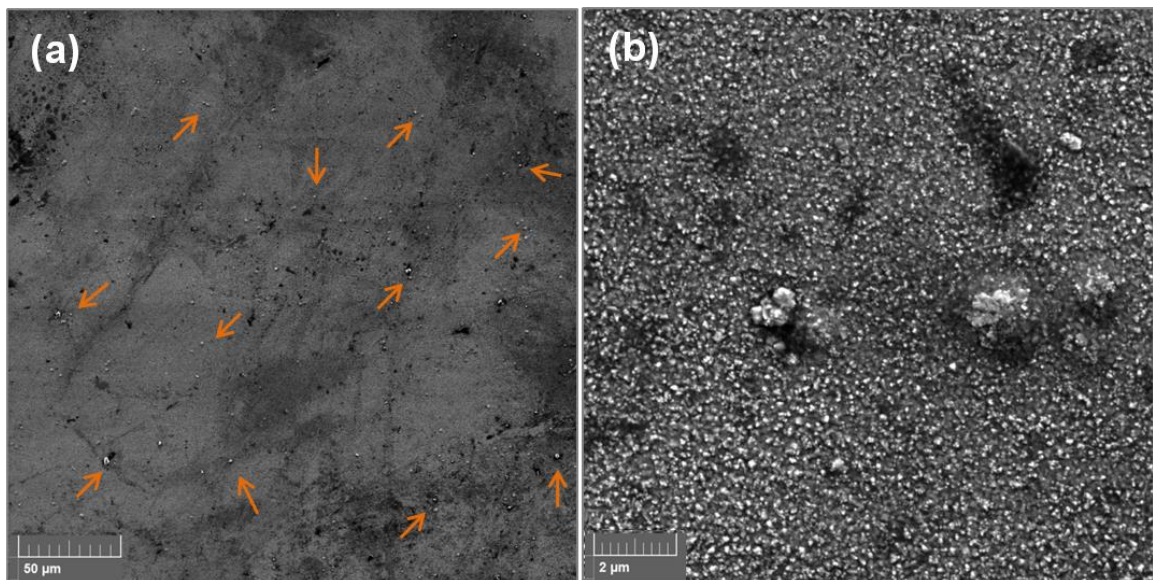
Fonte: O autor.

O filme de TiO_2 depositado sobre o aço 316L (Fig. 24) apresenta características um pouco distintas quando comparado ao filme depositado sobre o aço 304, uma vez que é possível observar a presença de pequenos aglomerados no filme, como indicado pelas setas na Figura 24(a). Apesar da presença dos aglomerados o filme recobre a superfície do substrato de maneira uniforme e não apresenta rachaduras. Na Figura 24(b) é possível observar que o filme é formado por partículas nanométricas que se unem formando um filme contínuo.

5.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens geradas por AFM da superfície do aço 304 (Fig. 25(a)) mostram que a rugosidade média padrão (RMS) da superfície é 1.5 nm, após a deposição do filme (Fig. 25(b)) a rugosidade alcançada é de 5.6 nm. O aço 316L sem a presença de filme apresenta rugosidade média de 1.41 nm (Fig. 25(c)) e após a deposição do filme a rugosidade alcançada é de 19.35 nm (Fig. 25(d)). O filme de TiO₂ depositado sobre o aço 316L apresenta rugosidade média muito maior que o filme depositado sobre o aço 304.

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV do filme de TiO₂ depositados sobre aço 316L, com magnificação de (a) 1.000 x e (b) 20.000 x.

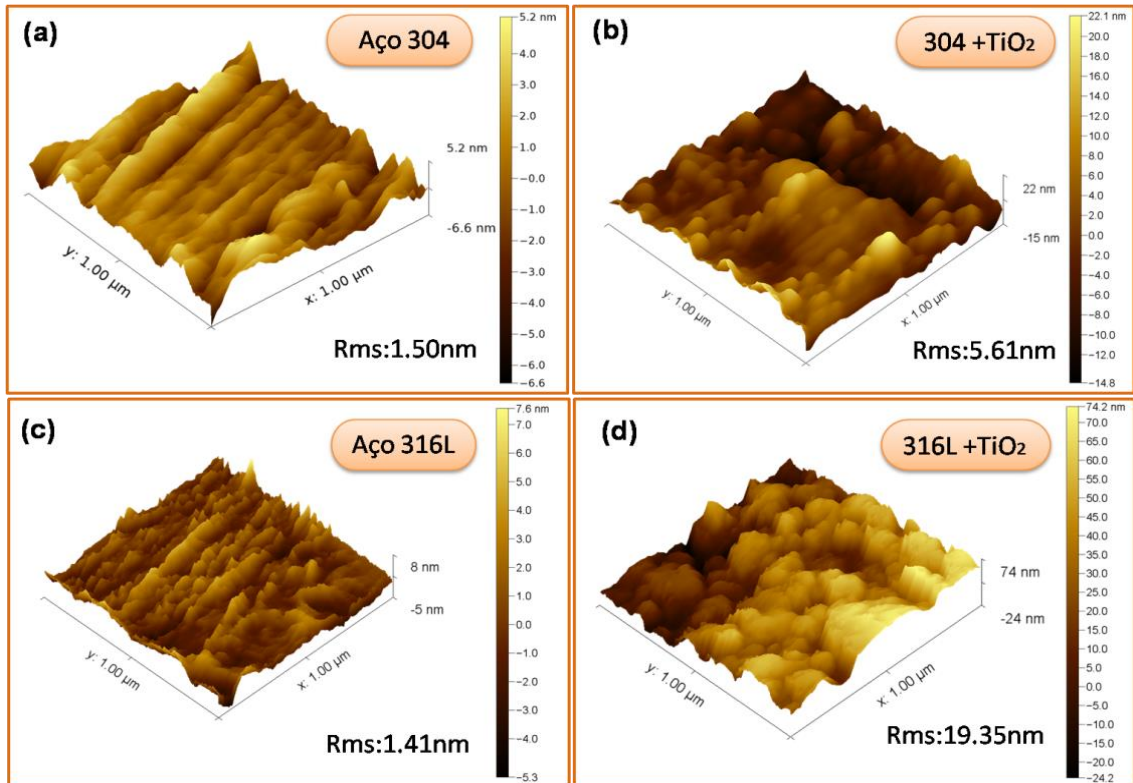


Fonte: O autor.

A Figura 26 mostra duas imagens obtidas por MEV após a fratura deliberada dos filmes sobre os substratos de aço 304 e 316L. A Figura 26(a) mostra a espessura de 179,1 nm obtida do filme de TiO₂ depositado sobre o aço 304, e de 176,6 nm sobre o aço 316L (Fig. 26 (b)). Estas espessuras correspondem a 3 mil ciclos do processo de deposição via ALD a 300 °C conforme descrito na metodologia. Leem J. *et al.* [78] estudaram anteriormente a correlação de ciclos e espessura do filme de TiO₂. Eles analisaram a correlação da espessura do TiO₂ usando uma sequência típica de TiCl₄ pulso-purga-H₂O pulso-purga em torno de 300 °C e relataram redução da espessura do filme quando inseriram HCl em uma sequência típica de TiCl₄ pulso-purga-H₂O pulso-purga. Eles atingiram uma espessura de cerca de 135 nm a 300 °C, em comparação com nossos resultados, usando apenas uma sequência típica de TiCl₄ pulso-purga-

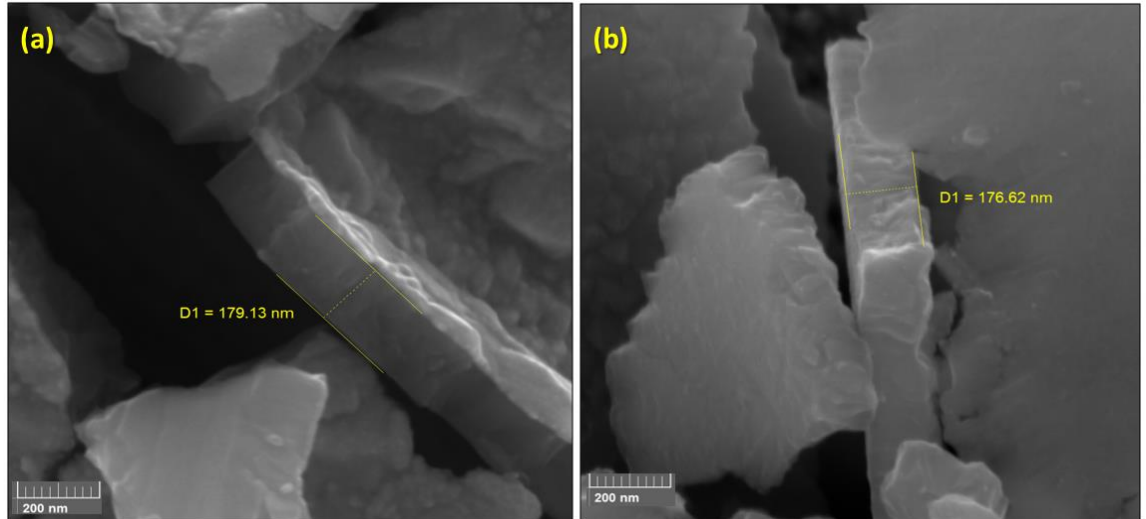
H₂O pulso-purga em torno de 300 °C, obtivemos 24% maior para TiO₂ no aço 304 e 23 % maior no aço 316L.

Figura 25 – Imagens de microscopia de força atômica geradas sobre a superfície dos aços 304 (a) sem filme e (b) com filme de TiO₂. E sobre o aço 316L (c) sem filme e (d) com filme de TiO₂.



Fonte: O autor.

Figura 26 - Imagens de MEV com ampliação de 200 kx dos filmes de TiO₂ depositados sobre (a) aço 304 e (b) aço 316L.



Fonte: O autor.

5.3 AVALIAÇÃO DA ADERÊNCIA DOS FILMES

A aderência do filme ao substrato foi avaliada via técnica de esclerometria.

5.3.1 Esclerometria

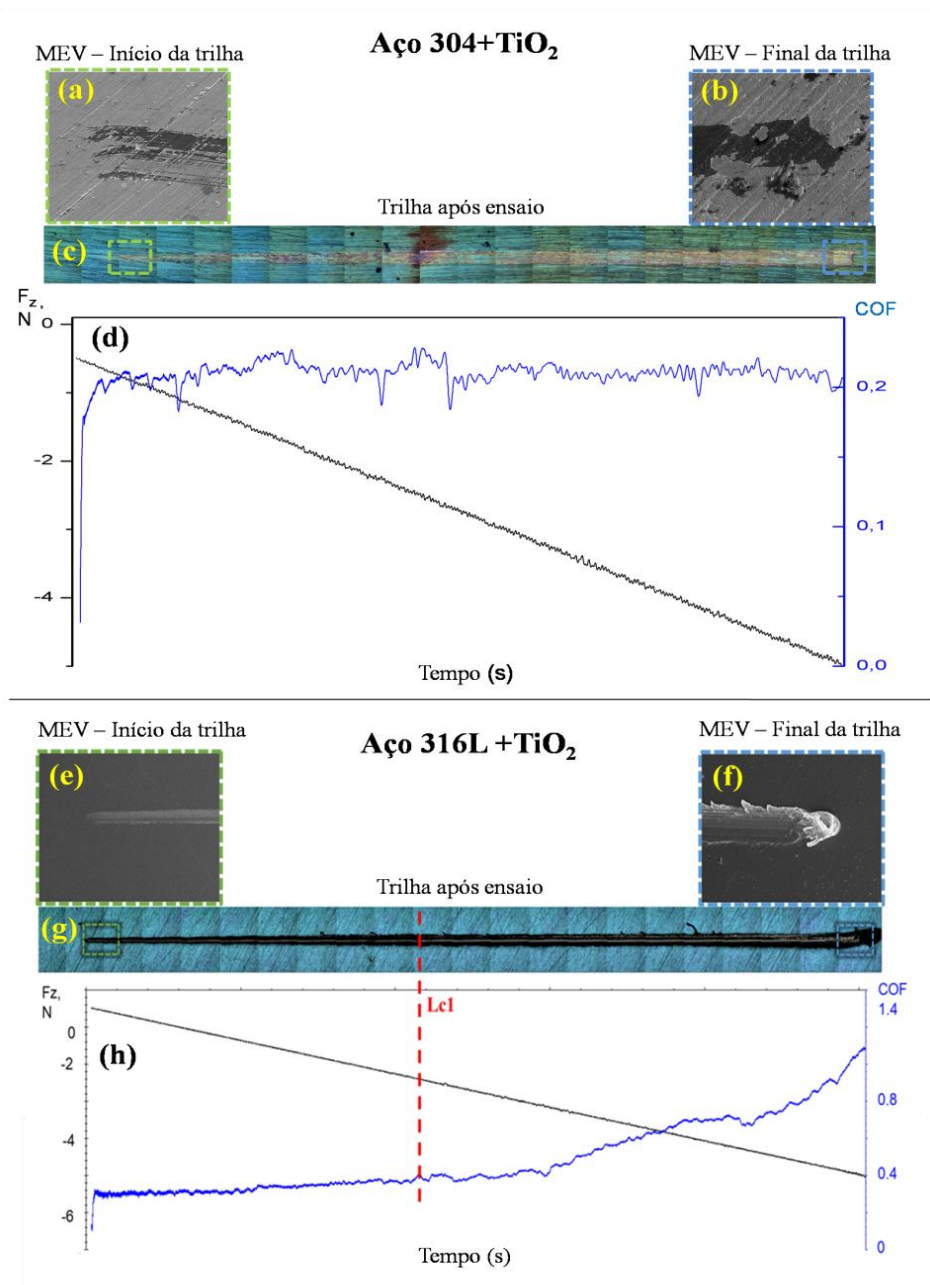
A Figura 27 contém fotomicrografias obtidas via MEV do início (Fig. 27(a)) e fim da trilha (Fig. 27(b)) formada após o ensaio de esclerometria na amostra de aço 304+TiO₂. O final da trilha indica uma falha adesiva com espalação grosseira conforme ASTM C1624-05 [79], entretanto uma análise mais detalhada da imagem de MEV permite identificar a existência de partículas de TiO₂ recobrindo o substrato na região de delaminação, mostrando que o substrato não fica exposto ao final do ensaio de riscamento.

O coeficiente de atrito do filme de TiO₂ depositado sobre o aço 304 pode ser observado na Figura 27(d), o valor está relacionado ao atrito entre a ponta diamantada e o filme de TiO₂ sob carga progressiva até 5 N. A curva do comportamento do atrito indica que o filme está bem aderido ao substrato uma vez que o coeficiente de atrito não apresenta grande variação ao longo da trilha de ensaio, e apresentou uma média em torno de $0,2 \pm 0,05$, mesmo valor encontrado em

trabalhos anteriores em nosso grupo em torno de $0,19, \pm 0,05$ como pode ser visto em Radi *et al.* (2018) [80].

Nas Figuras 27(e) e (f) imagens de MEV do início e final da trilha no filme de TiO_2 sobre o aço 316L, respectivamente, são mostradas. O fim da trilha indica uma falha coesiva por deformação da proa no filme de TiO_2 segundo Radi *et al.* 2018 [80], a imagem da trilha foi comparada com o gráfico do coeficiente de atrito e força normal, em função do tempo, obtido a partir da interação da ponta de diamante com o filme de TiO_2 no substrato de aço 316L durante o teste de esclerometria. O coeficiente de atrito, na Figura 27(h), começou próximo de 0,30 e terminou próximo de 1,10. O valor de aderência do revestimento foi derivado do valor F_z , onde a falha do filme ocorreu sem exposição do substrato ($Lc1$), foi encontrado em 2,4 N.

Figura 27- Gráfico dos valores de carga crítica ($Lc1$) e coeficiente de atrito (COF) obtidos no teste de esclerometria nas amostras de aço 304+TiO₂ e 316L+TiO₂. Imagens de MEV do aço 304+TiO₂ do (a) início e do (b) final da trilha. Em (c) a trilha total do aço 304+TiO₂ com 10 mm de comprimento. A plotagem tem à esquerda a força normal, na linha preta, de 0 a (-5) N. Os valores negativos foram devidos à direção da força e o tempo total foi de 100 segundos. O coeficiente de atrito (COF) foi plotado em uma linha azul. (d) Corresponde ao gráfico 304+ TiO₂. Imagens MEV do aço 316L+TiO₂ do (e) início e (f) do final da trilha. Em (g) trilha total do aço 316L+ TiO₂ com 10 mm de comprimento. (f) Corresponde ao gráfico do COF do aço 316L+TiO₂.



Fonte: O autor

5.4 AVALIAÇÃO BIOLÓGICA

A avaliação da ação biológica dos filmes de TiO₂ depositados sobre os aços 304 e 316L foi realizada através de testes de viabilidade bacteriana.

5.4.1 Viabilidade bacteriana

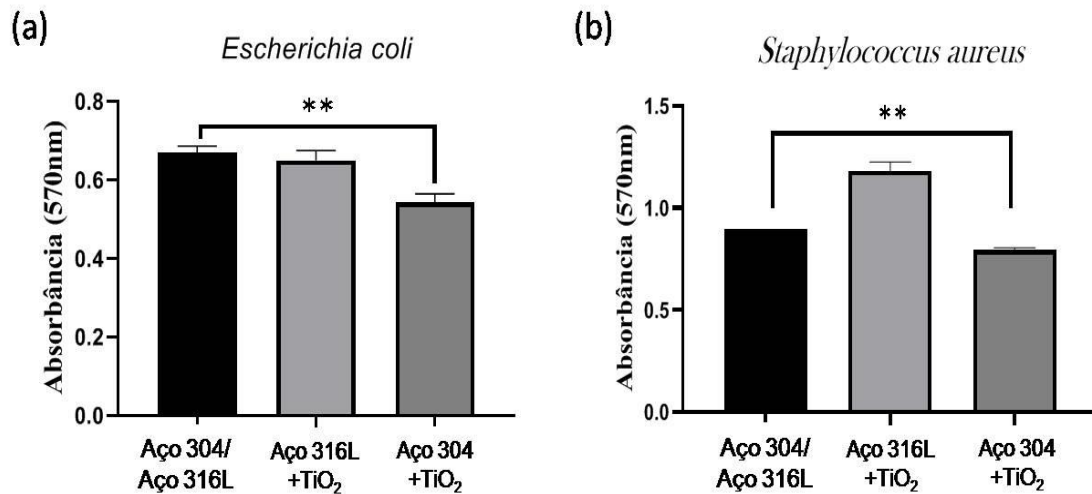
A seguir são apresentadas as análises estatísticas com valores médios e desvios-padrão dos testes de viabilidade bacteriana realizada com *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, em triplicata nos substratos de aço 304 e 316L com e sem filme de TiO₂. A marcação “***” acima dos gráficos indica uma diferença significativa ($p < 0,01$).

Os gráficos da Figura 28 apresentam um comparativo da ação dos aços 304 e 316L com o filme fino de TiO₂ em comparação com os substratos de aço 304 e 316L sem o revestimento.

É possível observar que o aço 304+TiO₂ apresenta melhor ação bactericida quando comparado com o aço 316L+TiO₂ em presença da bactéria *Escherichia coli* (Fig. 28(a)), uma vez que o grupo das amostras de aço 304+TiO₂ apresentou redução de 18% das UFC de bactérias quando comparado com o grupo com as amostras de aço 304, enquanto o grupo das amostras de aço 316L+TiO₂ apresentou redução de 6% quando comparado com o grupo com as amostras de aço 316L.

Quando expostos ao meio com a bactéria *Staphylococcus aureus* (Fig. 28(b)) o aço 304+TiO₂ também apresenta diminuição da cultura bacteriana, porém é uma redução menos acentuada, de apenas 5% das UFC de bactérias nos substratos quando comparado com as amostras de aço 304. Já o grupo das amostras de aço 316L+ TiO₂ promove aumento da cultura bacteriana, ocorreu elevação de 32% nos substratos de aço 316L+TiO₂ quando comparado com as amostras de aço 316L.

Figura 28- Comparação da análise estatística do teste de viabilidade bacteriana com (a) *Escherichia coli* e (b) *Staphylococcus aureus* da ação dos aços 304 e 316L revestidos com o filme de TiO₂.



Fonte: O autor.

Os resultados de DRX apresentados na página 55 indicam diferenças na composição dos filmes depositados sobre os aços 304 e 316L, sendo o filme de TiO₂ depositado sobre o aço 304 com 7.4% da fase anatase e 3% de rutilo, no substrato de aço 316L a fase anatase identificada corresponde apenas a 0.8% e a fase rutilo corresponde a 1%. A fase anatase é um fotocatalisador mais eficiente que o rutilo [81] devido ao arranjo triangular da posição dos íons de oxigênio na superfície cristalina da anatase que favorece a absorção de compostos orgânicos, além disso, a posição dos íons de titânio na célula unitária cria uma condição de reação favorável com os orgânicos absorvidos na superfície [33]. Entretanto, a alta eficiência fotocatalisadora do filme de TiO₂ também depende da presença da fase rutilo no filme, pois o rutilo confere mesoporosidade ao filme e uma distribuição de tamanho de poros mais ampla, o que é propício à atividade catalítica do TiO₂ [33][31]. As fases anatase e rutilo são necessárias para haver maior a eficiência das atividades fotocatalíticas do filme de TiO₂. As diferenças nas composições dos filmes depositados sobre os aços 304 e 316L indicadas pelos resultados de DRX podem ser um indicativo da resposta de cada filme aos ensaios biológicos. A pequena presença de anatase no filme sobre o aço 316L indica que o filme depositado não é um bom candidato para ação bactericida da bactéria *Staphylococcus aureus*.

6 CONCLUSÕES

As imagens de MEV mostram que dos filmes de TiO_2 depositados por camada atômica sobre a superfície dos aços 304 e 316L recobrem uniformemente os sustratos sem apresentar trincas, porém o filme sobre o aço 316L apresenta a formação de pequenos aglomerados. O filme sobre o aço 304 apresenta menor rugosidade quando comparado ao filme depositado sobre o aço 316L, como mostram os resultados obtidos por AFM.

A partir dos resultados obtidos por FTIR, espectroscopia Raman e difração de raios-x foi possível confirmar a presença do TiO_2 nas fases anatase e rutilo, sendo anatase mais proeminente no aço 304 e a fase rutilo aparece em maior quantidade no aço 316L.

Analisando os resultados obtidos por esclerometria foi possível verificar que os filme de TiO_2 está bem aderido aos sustratos de aço 316L e 304, sendo que o filme depositado sobre o aço 304 se mostrou mais duro.

Dos resultados do aço 304+ TiO_2 para viabilidade bacteriana com *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, ambos ensaios mostram redução do crescimento bacteriano.

Os resultados do aço 316L+ TiO_2 para viabilidade bacteriana com *Staphylococcus aureus* mostram aumento do crescimento bacteriano.

Analisando os resultados obtidos para o aço 316L+ TiO_2 para viabilidade bacteriana com *Escherichia coli*, mostra redução do crescimento bacteriano.

Analisando todos os resultados obtidos até o momento nesse estudo, a utilização do revestimento de TiO_2 em aço 316L ainda se mostrou inconclusivo, já para o aço 304 como método para auxiliar para o revestimentos de equipamentos de tratamento água se mostrou viável.

REFERÊNCIAS

- [1] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Global report on infection prevention and control Global report on infection prevention and control*. Geneva: WHO, 2022. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/354489>.
- [2] SOUSA, Daniele Martins *et al.* Infecção por staphylococcus aureus resistente em unidades de terapia intensiva: revisão integrativa. *Revista de Enfermagem UFPE*, v. 10, n. 4, 2016. <https://periodicos.ufpe.br/revistas/revistaenfermagem/article/view/11119>.
- [3] ANDRADE, Carolina Rodrigues *et al.* Identificação de Bactérias Causadoras de Infecção Hospitalar Utilizando Fenotipagem Clássica Identification of Hospital Infectious Bacteria Using Classical Phenotyping. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 6, p. 54446-54463, 2021.
- [4] BOYCE, John M. Environmental contamination makes an important contribution to hospital infection. *Journal of hospital infection*, v. 65, p. 50-54, 2007.
- [5] HAYDEN, Mary K. *et al.* Reduction in acquisition of vancomycin-resistant enterococcus after enforcement of routine environmental cleaning measures. *Clinical Infectious Diseases*, v. 42, n. 11, p. 1552-1560, 2006.
- [6] DOS SANTOS, Angela Bastos *et al.* Perfil bacteriano das superfícies e equipamentos do Bloco Cirúrgico de um Hospital Universitário. *VITTALLE-Revista de Ciências da Saúde*, v. 32, n. 1, p. 101-107, 2020. <https://periodicos.furg.br/vittalle/article/view/11048>
- [7] SILVA, Hyan Ribeiro *et al.* Reflexo do desequilíbrio ambiental na saúde: bactérias multirresistentes em ambiente hospitalar. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, p. e220985604-e220985604, 2020.
- [8] KUSUMAATMAJA, A. *et al.* Study on Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticle in various pH condition. *Journal of Physics. Conference Series (Online)*, v. 1011, n. 012069, p. 1-7, 2018.
- [9] FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes; DANIEL, Luiz Antonio. TiO₂ heterogeneous photocatalysis in secondary wastewater treatment. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.
- [10] GRAO, Matthieu *et al.* Crystalline TiO₂ supported on stainless steel mesh deposited in a one step process via pulsed DC magnetron sputtering for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 3, p. 5761-5773, 2020.
- [11] WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND. *State of the world's sanitation: an urgent call to transform sanitation for better health, environments, economies and societies*. Geneva: World Health Organization, 2020. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/336688>
- [12] LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 19, n. 6, p. 1761-1769, 2013.

- [13] URBONAVICIUS, Marius *et al.* Application of floating TiO₂ photocatalyst for methylene blue decomposition and Salmonella typhimurium inactivation. *Catalysts*, v. 11, n. 7, p. 794, 2021.
- [14] RAMSDEN, Jeremy J. Can bacteria develop resistance to photocatalytically generated reactive oxygen species. *Journal of Biological Physics and Chemistry*, v. 17, n. 2, p. 47-51, 2017.
- [15] HAYDEN, Mary K. *et al.* Risk of hand or glove contamination after contact with patients colonized with vancomycin-resistant enterococcus or the colonized patients' environment. *Infection Control & Hospital Epidemiology*, v. 29, n. 2, p. 149-154, 2008.
- [16] WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Health care without avoidable infections. The critical role of infection prevention and control*. Geneva: WHO, 2016. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/246235/WHO-HIS-SDS-2016.10-eng.pdf>
- [17] KAYABAS, Uner *et al.* An outbreak of Pseudomonas aeruginosa because of inadequate disinfection procedures in a urology unit: a pulsed-field gel electrophoresis-based epidemiologic study. *American journal of infection control*, v. 36, n. 1, p. 33-38, 2008.
- [18] Martins, V. *et al.* Stents de aço inoxidável 316L de diferentes geometrias avaliados por elementos finitos. *Ciência e Tecnol. dos Mater.*, v. 24, n. 1-2, p. 25-34, 2012.
- [19] FRIERI, Marianne; KUMAR, Krishan; BOUTIN, Anthony. Antibiotic resistance. *Journal of infection and public health*, v. 10, n. 4, p. 369-378, 2017.
- [20] SANTOS, André Luis dos *et al.* Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, v. 43, p. 413-423, 2007.
- [21] JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, Carla; MORENO, Víctor M.; VALLET-REGÍ, María. Bacteria-Assisted transport of nanomaterials to improve drug delivery in cancer therapy. *Nanomaterials*, v. 12, n. 2, p. 288, 2022.
- [22] BARBOSA, J. *Bactérias Gram positivas e Gram negativas: o que isso quer dizer?*. 2020. Disponível em: <https://foodsafetybrazil.org/bacterias-gram-positivas-e-negativas-o-que-isso-quer-dizer>
- [23] PINTO, Ana Paula *et al.* Photodynamic Antimicrobial Chemotherapy (PACT), using Toluidine blue O inhibits the viability of bio film produced by Candida albicans at different stages of development. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, v.21, p.182-189, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2017.12.001>
- [24] GUO, Qing *et al.* Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019.
- [25] WADULLAH, Haitham M.; AJEEL, Sami Abualnoun; ABBASS, Muna Khethier. Synthesis and Characterization of Nanocoatings Thin films by Atomic Layer Deposition for Medical Applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, v. 518, n. 3, 2019. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/518/3/032057/meta>

- [26] ZIENTAL, D. *et al.* Titanium Dioxide Nanoparticles : Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials*, v. 10, p. 31, 2020.
- [27] EVANS, P.; SHEEL, D. W. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 22-23, p. 9319-9324, 2007.
- [28] ZHANG, Hengzhong; BANFIELD, Jillian F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, p. 9613-9644, 2014.
- [29] ZHANG, Qinghong; GAO, Lian; GUO, Jingkun. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, n. 3, p. 207-215, 2000.
- [30] GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese science bulletin*, v. 56, p. 1639-1657, 2011.
- [31] FELTRIN, J. *Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO₂*. 2012. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2012.
<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/100746>.
- [32] KIARII, Ephraim M. *et al.* The generation of charge carriers in semi conductors—A theoretical study. *Chemical Physics Letters*, v. 678, p. 167-176, 2017.
- [33] THIRUVENKATACHARI, Ramesh; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; MOON, Il Shik. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 64-72, 2008.
- [34] LIU, Na *et al.* Sustainable photocatalytic disinfection of four representative pathogenic bacteria isolated from real water environment by immobilized TiO₂-based composite and its mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 426, p. 131217, 2021.
- [35] ABEGUNDE, Olayinka Oluwatosin *et al.* Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, v. 6, n. 2, p. 174-199, 2019.
- [36] JILANI, Asim; ABDEL-WAHAB, Mohamed Shaaban; HAMMAD, Ahmed Hosny. Advance deposition techniques for thin film and coating. *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, v. 2, n. 3, p. 137-149, 2017.
- [37] MENDONÇA, Bianca Jardim. *Produção e caracterização de filmes finos de TiO₂*. 2018. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, University of São Paulo, São Paulo, 2018. doi:10.11606/D.43.2018.tde-03052018-111901.
- [38] TATSCH, P. J. *Deposição de Filmes Finos*. 2000. Disponível em:
<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>.
- [39] AARIK, J. *et al.* Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO₂ thin films. *Applied surface science*, v. 181, n. 3-4, p. 339-348, 2001.
- [40] GEORGE, Steven M. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, v. 110, n. 1, p. 111-131, 2010.
- [41] AARIK, Jaan *et al.* Atomic layer deposition of TiO₂ thin films from TiI₄ and H₂O.

- Applied Surface Science*, v. 193, n. 1-4, p. 277-286, 2002.
- [42] AARIK, Jaan et al. Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. *Journal of crystal growth*, v. 148, n. 3, p. 268-275, 1995.
- [43] SZINDLER, Marek et al. The Al₂O₃/TiO₂ double antireflection coating deposited by ALD method. *Opto-Electronics Review*, p. e141952-e141952, 2022.
- [44] SHAN, C. X.; HOU, Xianghui; CHOY, Kwang-Leong. Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 11, p. 2399-2402, 2008.
- [45] MANFROI, Lucas Augusto. *Produção e caracterização de filmes finos de TiO₂, via técnica de deposição por camada atômica, visando a aplicações biomédicas*. 2021. 93 f. Tese (Doutorado em Engenharia Biomédica) - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos-SP, 2021
- [46] BASIAGA, Marcin et al. Impact of surface treatment on the functional properties stainless steel for biomedical applications. *Materials*, v. 13, n. 21, p. 4767, 2020.
- [47] MARIN, E. et al. Chemical and mechanical characterization of TiO₂/Al₂O₃ atomic layer depositions on AISI 316 L stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, v. 211, p. 84-88, 2012.
- [48] SZINDLER, Magdalena et al. Application of ALD thin films on the surface of the surgical scalpel blade. *Coatings*, v. 11, n. 9, p. 1096, 2021.
- [49] BASIAGA, M. et al. Mechanical properties of atomic layer deposition (ALD) TiO₂ layers on stainless steel substrates: Mechanische Eigenschaften von Atomlagenabscheidung (ALD) TiO₂ Schichten auf Substraten aus rostfreiem Stahl. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, v. 47, n. 5-6, p. 512-520, 2016.
- [50] KANIA, Aneta; SZINDLER, Magdalena M.; SZINDLER, Marek. Structure and corrosion behavior of TiO₂ thin films deposited by ALD on a biomedical magnesium alloy. *Coatings*, v. 11, n. 1, p. 70, 2021.
- [51] KANG, Hyemin et al. Photocatalytic effect of thermal atomic layer deposition of TiO₂ on stainless steel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, n. 1-2, p. 6-11, 2011.
- [52] MANFROI, Lucas Augusto et al. Anatase Film on Orotracheal Tubes to Mitigate Staphylococcus aureus. *Science of Advanced Materials*, v. 14, n. 9, p. 1487-1493, 2022.
- [53] CORTIZ, T.; BRANDOLIN, R. Influência dos elementos químicos nos aços. *Serrametal aços especiais*, 17 maio. 2022. Disponível em: <https://serrametal.com.br/influencia-dos-elementos-quimicos-nos-acos/>. Acesso em: 06 dez. 2022.
- [54] DE BELLEFON, G. Meric; VAN DUYSSEN, J. C. Tailoring plasticity of austenitic stainless steels for nuclear applications: Review of mechanisms controlling plasticity of austenitic steels below 400 C. *Journal of Nuclear Materials*, v. 475, p. 168-191, 2016.
- [55] SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *Rem: Revista*

- Escola de Minas*, v. 60, p. 175-181, 2007.
- [56] CORTÉS PAREDES, Ramón S. *Soldabilidade dos aços inoxidáveis: Introdução e Conceitos Básicos dos Aços Inoxidáveis*, Curitiba: LABATS; DEMEC; UFPR, 2017. Disponível em: [http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Arquivos da disciplina/Introdução e Conceitos Básicos dos \(1\).pdf](http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Arquivos da disciplina/Introdução e Conceitos Básicos dos (1).pdf). Acesso em: 06 dez. 2022.
- [57] CORTIZ, T.; BRANDOLIN, R. Aço Austenítico. *Serrametal aços especiais*, 6 jun. 2022. Disponível em: <https://serrametal.com.br/aco-austenitico/>. Acesso em: 06 dez. 2022..
- [58] GONÇALVES, Giselle Aline dos Santos. Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 em soluções detergentes e sanitizantes da indústria de refrigerantes. 2011. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-9FVFA3>
- [59] VAZ, Gabriel Assai; ZILNYK, Kahl Dick. Caracterização quantitativa da microestrutura do aço inoxidável aisi 304. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFSP ITAPETININGA, 6., 2018. Itapetininga. *Anais Eletrônico [...]*. Itapetininga: IFSP, 2018. Disponível em: https://eventos.itp.ifsp.edu.br/index.php/VI_IC/VI_IC/paper/view/1337.
- [60] ABM. Uso de aço inoxidável em tubulações de água reduz perdas com vazamentos, *ABM - Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração*, 2018. Disponível em: <https://www.abmbrasil.com.br/noticia/uso-de-aco-inoxidavel-em-tubulacoes-de-agua-reduz-perdas-com-vazamentos>. Acesso em: 06 dez. 2022.
- [61] ALI, Sadaqat *et al.* Investigation of alloy composition and sintering parameters on the corrosion resistance and microhardness of 316L stainless steel alloy. In: GAPIŃSKI, Bartosz; SZOSTAK, Marek; IVANOV, Vitalii. (Ed.) *Advances in Manufacturing II: Volume 4-Mechanical Engineering*. Springer International Publishing, 2019. p. 532-541..
- [62] ALI, Sadaqat *et al.* Microstructure and mechanical properties of modified 316L stainless steel alloy for biomedical applications using powder metallurgy. *Materials*, v. 15, n. 8, p. 2822, 2022.
- [63] GUIMARÃES, Andréia Cecilia May. *Estudo in vitro de braquetes ortodônticos: avaliação biomecânica e liberação de íons*. 2008. 79 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/94402>>.
- [64] VERNON-PARRY, Karen D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, v. 13, n. 4, p. 40-44, 2000.
- [65] MEYER, Ernst. Atomic force microscopy. *Progress in surface science*, v. 41, n. 1, p. 3-49, 1992.
- [66] MOHAMED, Mohamed Azuwa *et al.* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In: HILAL, Nidal. (Ed.). *et al. Membrane Characterization*. Amsterdam: Elsevier, 2017, p. 3–29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- [67] MULVANEY, Shawn P.; KEATING, Christine D. Raman spectroscopy. *Analytical*

- Chemistry*, v. 72, n. 12, p. 145-158, 2000.
- [68] STANJEK, H.; HÄUSLER, W. J. H. I. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine interactions*, v. 154, p. 107-119, 2004..
- [69] RIETVELD, Hugo M. The rietveld method. *Physica Scripta*, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.
- [70] MELO, Felipe Noronha *et al.* Refinamento pelo metodo de Rietveld do oxido comercial TiO₂ Degussa P25 ®. In: JICE- JORNADA DE INICIACAO CIENTIFICA E EXTENSAO, 12., 2021, Tocantins. *Anais Eletrônico* [...] Tocantins: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins, 2021.
<https://propi.ifto.edu.br/index.php/jice/12jice/paper/view/10241>
- [71] KALIDINDI, Ramachandra SR; SUBASRI, Raghavan. Sol-gel nanocomposite hard coatings. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). *Anti-Abrasive Nanocoatings*. Amsterda: Woodhead Publishing, 2015. p. 105-136. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-211-3.00005-4>..
- [72] RADI, P. A. *Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos*. 2008. 148f. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado Física e Química de Materiais Aeroespaciais).-Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos.
- [73] HORN, M. S. C. F.; SCHWEBDTFEGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, v. 136, n. 1-6, p. 273-281, 1972.
- [74] BAUR, Werner H. Über die verfeinerung der kristallstrukturbestimmung einiger vertreter des rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂. *Acta Crystallographica*, v. 9, n. 6, p. 515-520, 1956.
- [75] STRAUMANIS, Martin E.; KIM, Don C. Lattice constants, thermal expansion coefficients, densities and perfection of structure of pure iron and of iron loaded with hydrogen. *International Journal of Materials Research*, v. 60, n. 4, p. 272-277, 1969.
- [76] ROSSELLA, Francesco *et al.* TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study. *Journal of Raman Spectroscopy*, g, v. 41, n. 5, p. 558-565, 2010.
- [77] HARDCASTLE, F. D. Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts. *Journal of the Arkansas academy of science*, v. 65, n. 1, p. 43-48, 2011.
- [78] LEEM, Jina *et al.* Role of HCl in atomic layer deposition of TiO₂ thin films from titanium tetrachloride and water. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 35, n. 4, p. 1195-1201, 2014.
- [79] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *C1624-22: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*. West Conshohocken, PA: ASTM, 2015. DOI: 10.1520/C1624-22
- [80] RADI, Polyana Alves *et al.* Tribocorrosion behavior of TiO₂/Al₂O₃ nanolaminate, Al₂O₃, and TiO₂ thin films produced by atomic layer deposition. *Surface and*

Coatings Technology, v. 349, p. 1077-1082, 2018.

- [81] ZHENG, Jianyun et al. TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering at room temperature: Phase control and photocatalytic properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 240, p. 293-300, 2014.