



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-15225-TDI/1317

## **ESTUDO DE CRESCIMENTOS DE FILMES DE DLC COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS E BIOMÉDICAS**

Fernanda Roberta Marciano

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi, aprovada em 25 de fevereiro de 2008.

O original deste documento está disponível em:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.12.07>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva e Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant'Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-15225-TDI/1317

## **ESTUDO DE CRESCIMENTOS DE FILMES DE DLC COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS E BIOMÉDICAS**

Fernanda Roberta Marciano

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi, aprovada em 25 de fevereiro de 2008.

O original deste documento está disponível em:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.12.07>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

M332e Marciano, Fernanda Roberta.

Estudo de crescimentos de filmes de DLC com nanopartículas de prata para aplicações espaciais e biomédicas/ Fernanda Roberta Marciano. – São José dos Campos: INPE, 2008.

110p. ; (INPE-15225-TDI/1317)

1. Filmes de carbono tipo diamante. 2. Nano partículas de prata. 3. Ação bactericida. 4. Corrosão por plasma de oxigênio. I. Título.

CDU 620.1


---

Copyright © 2008 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfilmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2008 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Mestre em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores


Dr. Evaldo José Corat



---

Presidente / INPE / SJCampos - SP


Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



---

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Cristina Pacheco Soares



---

Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

  
Aluno (a): Fernanda Roberta Marciano

São José dos Campos, 25 de Fevereiro de 2008



*“Para adquirir conhecimento, é preciso estudar; mas para adquirir sabedoria, é preciso observar”.*

MARILYN VOS SAVANT





*Ao amor da minha vida, Marcelo.*



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por terem possibilitado a realização deste trabalho e terem colaborado com o apoio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, pelo conhecimento passado, orientação e apoio na realização deste trabalho e, acima de tudo, por acreditar em mim.

Ao Prof. Dr. Evaldo José Corat, pela ajuda essencial neste trabalho e por todas as discussões no decorrer do projeto.

Ao Eng. Luís Francisco Bonetti, pela ajuda fundamental no laboratório, amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Marcos Massi e alunos Rodrigo Sávio Pessoa e Jossano Saldanha Marcuzzo do ITA pela colaboração nos experimentos.

Ao Prof. Dr. Newton Soares da Silva e suas alunas, minhas amigas, Aline Helena Araújo Machado, Fernanda Maria Prado Braga e Maíra Maftoum Costa da Univap pela colaboração nos experimentos lá realizados.

A todos os meus amigos da pós-graduação que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para o meu desenvolvimento, compartilhando dificuldades e vitórias durante o mestrado.

A todos os funcionários, estagiários e bolsistas que sempre foram solícitos nos momentos que precisei.

A todo o pessoal do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) pela colaboração indispensável, atenção, amizade e ótimos momentos compartilhados no decorrer deste trabalho.

A meus pais, Demerval e Marley pelo amor, carinho, compreensão e apoio de sempre.

A meu irmão Marcelo pelo amor incondicional.

## RESUMO

O carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon* - DLC) é uma forma metaestável do carbono amorfo que reúne propriedades físicas e químicas, tais como, elevada dureza mecânica, estabilidade química, transparência no visível, baixa fricção e elevada resistência ao desgaste. A prata há muito tempo é conhecida por sua ação bactericida e, por ser um metal macio, é também utilizada como lubrificante sólido. Este projeto trata do estudo e desenvolvimento de um processo para a deposição de filmes de DLC com a inserção de nano partículas de prata em sua estrutura. Esse processo visa à redução da taxa de corrosão do DLC pelo oxigênio atômico em ambiente espacial. E, na área biomédica, visa à criação de um revestimento biocompatível com propriedades bactericidas. Para isso, filmes de DLC foram depositados sobre aço inox e silício pela técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD). As nano partículas foram geradas através da eletrodeposição da prata em água. A partir dessa solução, filmes de DLC com e sem nano partículas de prata foram produzidos em três diferentes condições: utilizando o metano como gás precursor, o DLC foi depositado em camadas sendo intercalada a nebulização da solução aquosa de prata no filme (a) dentro e (b) fora do reator e, (c) a partir de uma mistura dos hidrocarbonetos metano e hexano (a água foi retirada da solução de prata e essa foi utilizada para preparar soluções de prata em hexano em diferentes concentrações). Testes de corrosão por plasma de oxigênio mostraram a eficiência da incorporação da prata ao DLC. Testes bactericidas mostraram a eficiência bactericida dos filmes incorporados em camadas e, também verificou-se que o DLC puro possui uma atividade bactericida de 30% contra *E. coli*.



## **DLC WITH SILVER NANOPARTICLES STUDY FOR SPACE AND BIOMEDICAL APPLICATIONS**

### **ABSTRACT**

Diamond-like carbon (DLC) is a metastable form of amorphous carbon with high mechanical hardness, chemical inertness, optical transparency, low friction coefficient and it's wear resistant. Since centuries, silver is known as bactericidal agent and, as a soft metal, it's also used as a solid lubricant. This project develops a deposition process to insert silver nanoparticles in DLC bulk. The goal is to reduce DLC etching against atomic oxygen and to create a biocompatible coating with bactericidal properties. DLC films were deposited over silicon and stainless steel substrates by PEVCD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) technique. Silver nanoparticles were obtained through a controlled electrochemical process. They were incorporated in DLC bulk in three different conditions: using methane as a feed gas, DLC was deposited with silver solution being sprayed over the films (a) into and (b) outer the deposition chamber and (c) from a mixture of methane and hexane (silver was transferred to hexane in different concentrations). Etching tests show the efficiency of silver incorporation against oxygen etching. Bactericidal tests show the efficiency of the films with silver against *E. coli* and 30% bactericidal efficiency of pure DLC against the same bacteria.





## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1 O DLC .....	27
1.1.1 Deposição do filme de DLC .....	30
1.2 O DLC como um revestimento tribológico em ambiente espacial.....	30
1.3 Incorporação de nanopartículas metálicas em filmes finos .....	32
1.4 A prata .....	33
1.4.1 Obtenção das nano partículas de prata .....	34
1.5 Filmes de DLC com prata.....	35
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>37</b>
<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>37</b>
2.1 Espectroscopia UV-Vis .....	37
2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	39
2.3 Perfilometria .....	42
2.4 Indentação.....	43
2.5 Tribologia .....	45
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>47</b>
<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
3.1 Preparação da solução contendo nano partículas de prata.....	47
3.2 Deposição do filme de DLC .....	48
3.2.1 Preparação e limpeza dos substratos .....	48
3.2.2 Deposição de DLC via técnica PECVD com metano .....	49
3.3 Inserção de nano partículas de prata nos filmes de DLC .....	51
3.3.1 Inserção de nano partículas de prata em camadas nos filmes de DLC.....	51
3.3.2 Inserção de nano partículas de prata nos filmes de DLC depositados com hexano .....	52
3.3.3 Inserção de nano partículas de prata por spray nos filmes de DLC .....	54
3.4 Microscopia dos filmes de DLC com prata em camadas .....	55
3.5 Determinação da taxa de deposição dos filmes de DLC .....	56
3.6 Análise da microestrutura dos filmes de DLC via espectroscopia Raman.....	56
3.7 Cálculo de tensões .....	56
3.8 Medidas de dureza dos filmes .....	57
3.9 Corrosão por plasma de oxigênio .....	57
3.10 Caracterização tribológica .....	59
3.11 Estudo das propriedades bactericidas .....	60
3.11.1 Ceba bacteriana .....	60
3.11.2 Meio de cultura.....	61

3.11.3 Cultivo da <i>E. coli</i> .....	61□
3.11.4 Testes bactericidas .....	62□
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>65□</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>65□</b>
4.1 Caracterização óptica da solução contendo nano partículas de prata .....	65□
4.1.1 Espectrofotometria da solução contendo nano partículas de prata .....	65□
4.1.2 Ajustes teóricos dos espectros de absorção UV-Vis .....	67□
4.2 Microscopia dos filmes de DLC com prata .....	69□
4.3 Taxa de deposição dos filmes de DLC .....	72□
4.4 Análise da microestrutura dos filmes de DLC com e sem prata via Espectroscopia Raman .....	73□
4.5 Cálculo de tensões .....	76□
4.6 Medidas de dureza dos filmes .....	76□
4.7 Corrosão por plasma de oxigênio .....	77□
4.7.1 Análise tribológica dos filmes corroídos .....	84□
4.8 Testes bactericidas .....	85□
4.8.1 Solução contendo nanopartículas de prata .....	85□
4.8.2 Filmes de DLC, obtido a partir do metano com camadas contendo nano partículas de prata. ....	87□
4.8.3 Filmes de DLC obtido a partir do hexano contendo nano partículas de prata em diferentes concentrações .....	89□
4.8.4 Filmes de DLC obtidos a partir do hexano contendo nano partículas de prata adicionadas por spray nos filmes de DLC .....	91□
<b>5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>95□</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>99□</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>109□</b>
<b>TRABALHOS APRESENTADOS</b> .....	<b>109</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação esquemática das três formas de ligação do carbono (Robertson, 2002).....	28
1.2	Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo hidrogenado (Robertson, 2002).....	29
2.1	Espectrofotômetro UV-Vis modelo U-3501 (Hitachi) do LAS/INPE.....	38
2.2	Espectro Raman de um filme de DLC obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano. ....	40
2.3	Sistema para espectroscopia Raman Renishaw 2000 do LAS/INPE. ....	42
2.4	Esquema do método padrão de indentação de filmes (Capote, 2003).....	44
2.5	Curva típica de carga-deslocamento (Capote, 2003).....	45
2.6	Equipamento tribômetro utilizado para as medidas de atrito. ....	46
3.1	Sistema para a eletrodeposição da prata. ....	48
3.2	Sistema de deposição de PECVD (a), e interior da câmara de deposição com o catodo refrigerado (b). ....	50
3.3	Nebulização da solução contendo nano partículas de prata sobre o filme de DLC. ....	51
3.4	Detalhe da nova tampa do sistema de deposição otimizado de PECVD (a), e a tampa acoplada no sistema de deposição já funcionando (b).....	53
3.5	Detalhe do capilar acoplado na nova tampa do sistema de deposição de PECVD (a), capilar a 5 mm de distância da amostra (b), e tampa com capilar acoplado no sistema de deposição já funcionando e conectado ao nebulizador ultrassônico (c).....	55
3.6	Sistema de corrosão: Reator tipo RIE (a), Bombas do sistema de vácuo (b).....	58
3.7	Espectrômetro quadrupolar de massa (analisador de gás residual). ....	59
3.8	Microscopia eletrônica de varredura de uma colônia de <i>E. coli</i> com aumento de 10.000x (Erbe, 2008). ....	60
3.9	Curva típica de crescimento da bactéria <i>E. coli</i> . Essa curva representa as quatro fases do crescimento populacional bacteriano em uma situação próxima da real quando a população de bactérias cresce em um ambiente fechado (modelo baseado no cultivo em meio de cultura rico e sob condições aeróbicas) (Moretti, 2008). ....	61
3.10	Amostras de 1 cm <sup>2</sup> dispostas em uma placa de 24 poços.....	62
3.11	Leitor de ELISA SpectraCount®. ....	63
4.1	Espectros de absorção UV-Vis da solução contendo nano partículas de prata. A linha contínua refere-se à solução imediatamente preparada (sol. fresca), a linha tracejada à solução que foi deixada decantar por 24h (decantada), e a linha pontilhada à solução sonificada por 25 minutos depois da decantação (após US). ....	66
4.2	A solução da direita é a logo após a sua preparação (solução mais escura) e a da esquerda é após a decantação por 24h (solução mais clara).....	67
4.3	Comparação entre as dependências na absorção teórica e experimental com relação ao comprimento de onda da solução contendo nano partículas de prata logo após a sua preparação. ....	68

4.4	Comparação entre as dependências na absorção teórica e experimental com relação ao comprimento de onda da solução contendo nano partículas de prata que foi deixada decantar por 24h.....	68
4.5	Imagem de MEV das nano partículas de prata incorporadas em camadas no filme de DLC.....	70
4.6	Imagem de MEV de um filme de DLC com prata depositados com hexano na concentração de 0,5 g/L.....	70
4.7	Imagem 2D de AFM do filme de DLC com nano partículas de prata.....	71
4.8	Ampliação em 3D da região delimitada em vermelho da Figura 4.7.....	71
4.9	Espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica DC pulsada PECVD utilizando o metano como gás precursor.....	73
4.10	Espectro Raman de filmes de DLC depositados via técnica PECVD (com e sem nano partículas de prata) utilizando o metano como gás precursor.....	74
4.11	Espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica PECVD utilizando o metano e o hexano como gases precursores.....	75
4.12	Tensões calculadas para os filmes de DLC de acordo com o número de camadas, com e sem nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.....	76
4.13	Taxa de corrosão dos filmes de DLC de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.....	78
4.14	Pressão parcial normalizada dos produtos voláteis ( $C^+$ , $CO^+$ e $CO_2^+$ ) da reação de corrosão do DLC pelo plasma de oxigênio, de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.....	79
4.15	Microscopia óptica de algumas amostras antes e depois do processo de corrosão: a) Filme de DLC puro antes da corrosão; b) Filme de DLC puro depois de corroído; c) Filme de DLC com 8 camadas contendo nano partículas de prata antes da corrosão; d) Filme de DLC com 8 camadas contendo nano partículas de prata depois de corroído. Todas as imagens foram tiradas no aumento de 1000x.....	79
4.16	Taxa de corrosão dos filmes de DLC de acordo com a concentração de prata em hexano. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma partícula de prata.....	80
4.17	Evolução temporal das espécies $CO^+$ e $CO_2^+$ durante o processo de corrosão do filme de DLC puro produzido com hexano sem nenhuma partícula de prata.....	81
4.18	Evolução temporal das espécies $CO^+$ e $CO_2^+$ durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 10,0 g/L de prata em hexano.....	81
4.19	Evolução temporal das espécies $CO^+$ e $CO_2^+$ durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 50,0 g/L de prata em hexano.....	82
4.20	Evolução temporal das espécies $CO^+$ e $CO_2^+$ durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 100,0 g/L de prata em hexano.....	82

4.21	Efeito da concentração de prata sobre o sinal das espécies $CO^+$ e $CO_2^+$ para os filmes de DLC produzidos a partir de soluções de hexano. ....	83
4.22	Coeficientes de atrito dos filmes de DLC de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata. ....	85
4.23	Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: solução de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	86
4.24	Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: solução de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	87
4.25	Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com 3 camadas contendo nanopartículas de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	88
4.26	Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com 3 camadas contendo nanopartículas de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	89
4.27	Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC contendo prata em diferentes concentrações (0,5; 5,0; 50,0 e 100,0 g/L), controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	90
4.28	Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC contendo prata em diferentes concentrações (0,5; 5,0; 50,0 e 100,0 g/L), controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	91
4.29	Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com solução de prata pulverizada em camadas dentro do reator, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	92
4.30	Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com solução de prata pulverizada em camadas dentro do reator, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água). ....	93



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2D	- Duas dimensões
3D	- Três dimensões
°C	- Grau Celsius
a-C:H	- Carbono Amorfo Hidrogenado
AFM	- Microscopia de Força Atômica
Ag	- Prata
ATCC	- <i>American Type Culture Collection</i> (Coleção americana de tipos de culturas)
BHI	- <i>Brain Infusion Heart</i> (Caldo infusão de cérebro de coração)
C	- Carbono
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	- Hexano
CH <sub>4</sub>	- Metano
cm	- Centímetro
CO	- Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de carbono
CTA	- Centro Técnico Aeroespacial
DC	- Descarga contínua
DIMARE	- Grupo de Diamante e Materiais Relacionados
DLC	- <i>Diamond Like Carbon</i> (Carbono tipo diamante)
DNA	- <i>Deoxyribonucleic acid</i> (Ácido desoxirribonucleico)
<i>E. coli</i>	- <i>Escherichia coli</i>
ELISA	- <i>Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay</i> (Teste imunoenzimático)
eV	- Elétron-Volt

FEG	- <i>Field Emission Electron Guns</i> (Fonte de Emissão Eletrostática)
FDA	- <i>Food and Drug Administration</i> (Administração de Drogas e Alimentos)
h	- Hora
G	- Giga
g	- Grama
GEPSI	- Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces
Hz	- Hertz
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IP&D	- Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento
ISO	- <i>International Organization of Standardization</i> (Organização Internacional para Padronização)
ITA	- Instituto Tecnológico de Aeronáutica
J	- Joule
K	- Quilo
L	- Litro
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LEO	- <i>Low Earth Orbit</i> (Atmosfera de baixa órbita)
LIT	- Laboratório de Integração e Testes
log	- Logarítmica
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
m	- Metro
min	- Minuto
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
N	- Newton



nm	- Nanômetro
O	- Oxigênio
PA	- Puro Analiticamente
Pa	- Pascal
PECVD	- <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma)
PUCRS	- Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
RF	- Rádio-Frequência
RH	- <i>Relative humidity</i> (Umidade relativa)
RIE	- <i>Reactive Ion Etching</i> (Corrosão por íons reativos)
rpm	- Rotações por minuto
s	- Segundo
SiH <sub>4</sub>	- Silano
ta-C	- Carbono amorfo tetraédrico não hidrogenado
ta-C:H	- Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado
Ti6Al4V	- Liga de titânio
sccm	- Centímetros cúbicos por metro
u.a.	- Unidade Arbitrária
UFC	- Unidades Formadoras de Colônias
UFSCar	- Universidade Federal de São Carlos
Univap	- Universidade do Vale do Paraíba
µm	- micrometro
US	- Ultrassom
UV-Vis	- Ultravioleta-Visível
V	- Volts

W - Watts

## LISTA DE SÍMBOLOS

° - Grau

$\Delta$  - Delta

$\lambda$  - Lâmbda

$\mu$  - Micro

$\pi$  - Número Pi

% - Por cento

$\sigma$  - Sigma



## 1 INTRODUÇÃO

Este projeto trata do estudo e desenvolvimento de um processo para a deposição de filmes finos de carbono tipo diamante (*Diamond Like Carbon* - DLC) com a inserção de nanopartículas de prata em sua estrutura. Esse processo visa à redução da taxa de corrosão do DLC pelo oxigênio atômico em ambiente espacial. E, na área biomédica, visa à criação de um revestimento biocompatível com propriedades bactericidas.

O estudo de filmes de DLC é atualmente de grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades como baixo coeficiente de atrito, boa dureza, inércia química, possibilidade de deposição em substratos metálicos com diferentes formas e sua vasta área de aplicação. Esses filmes são hoje utilizados como lubrificantes sólidos e como revestimentos protetores de superfícies expostas ao ambiente espacial. Uma vez que o filme de DLC é um material biocompatível, é também utilizado como revestimento de próteses ortopédicas e catéteres. Em ambiente espacial, o DLC sofre corrosão causada pelo oxigênio atômico. Com a inserção das nanopartículas de prata na estrutura do filme de DLC, a proposta é reduzir a taxa de corrosão do DLC pelo oxigênio atômico em ambiente espacial, e criar um revestimento biocompatível com propriedades bactericidas para aplicações biomédicas.

### 1.1 O DLC

O DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo  $sp^3$  (ROBERTSON, 2002; DEARNALEY E ARPS, 2005). O carbono forma uma grande variedade de estruturas, cristalinas e desordenadas, por existir em três diferentes hibridizações,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$  (ROBERTSON, 2002). A Figura 1.1 mostra uma representação esquemática das ligações hibridizadas do carbono. Na configuração  $sp^3$ , como no diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do carbono está em um orbital  $sp^3$  tetragonalmente direcionado, fazendo uma forte ligação  $\sigma$  com o átomo adjacente (ROBERTSON, 2002; CAPOTE, 2003). A configuração típica do grafite é a  $sp^2$ , que tem número de coordenação 3. Nela, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direcionados, formando

ligações  $\sigma$  com os átomos de carbono no plano. O quarto elétron encontra-se em um orbital  $p\pi$ , normal ao plano das ligações  $\sigma$ . Esse orbital forma ligações fracas  $\pi$  com um ou mais orbitais  $\pi$  vizinhos (Figura 1.1). Na configuração  $sp^1$ , dois elétrons de valência estão em orbitais  $\sigma$ , cada um formando ligações  $\sigma$  direcionadas ao longo do eixo  $x$  ( $\pm x$ ). Os outros dois elétrons são colocados em orbitais  $p\pi$ , direcionados nos eixos  $y$  e  $z$  (Figura 1.1) (ROBERTSON, 2002; CAPOTE, 2003).

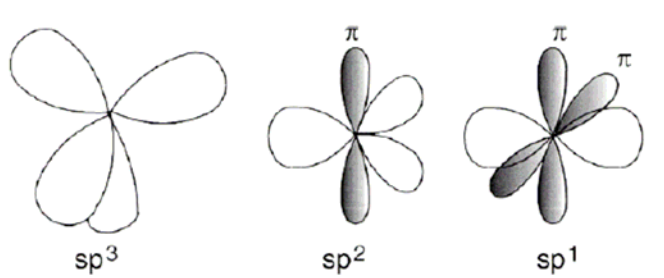


FIGURA 2.1: Representação esquemática das três formas de ligação do carbono.  
Fonte: Robertson (2002)

Os filmes de DLC contêm uma parte significativa de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$ , podendo ser classificados em três grupos (DECHANDT, 2005):

- Amorfos hidrogenados (a-C:H), contendo menos de 50% de ligações  $sp^3$  com uma pequena porcentagem de hidrogênio;
- Amorfos tetraédricos não hidrogenados (ta-C), contendo alta porcentagem de ligações  $sp^3$  (> 70 %) e um teor mínimo de hidrogênio.
- Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-C:H), contém menos do que 70 % de ligações  $sp^3$ .

A Figura 1.2 mostra o diagrama de fase ternária mostrando os possíveis tipos de carbono amorfo em função das concentrações de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e de hidrogênio.

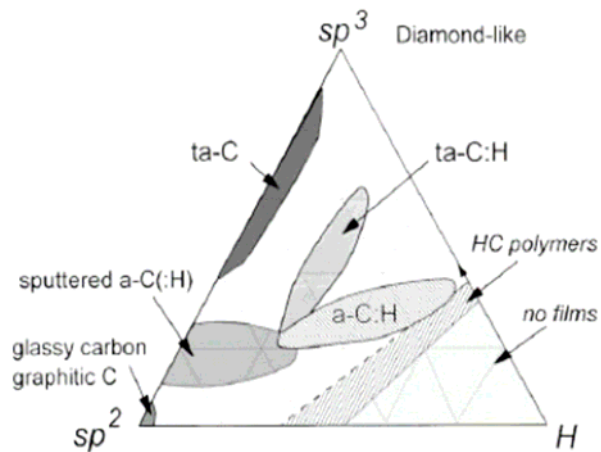


FIGURA 2.2: Diagrama de fase ternária das ligações em ligas de carbono amorfo hidrogenado.

Fonte: Robertson (2002)

O DLC reúne propriedades físicas e químicas muito atraentes, tais como: elevada dureza mecânica, estabilidade química, transparência no visível, baixa fricção e elevada resistência ao desgaste (ROBERTSON, 2002; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b). Por esse motivo, tem sido estudado extensivamente como um revestimento tribológico assim descrito em artigos de revisão (GRILL, 1997; DONNET, 1998; GANGOPADHYAY ET AL, 1998; GRILL, 1999; HOLMBERG ET AL, 2000) e está estabelecido também em diversas aplicações industriais (LETTINGTON ET AL, 1997; HOLMBERG ET AL, 2000; BAKER ET AL, 2007; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007c; MARCIANO ET AL 2008). Algumas das aplicações desses filmes estão nas áreas da eletrônica e óptica (SPITSYN, 1994; DECHANDT, 2005), janelas com transparência para raios-X e para luz (KLEIN ET AL, 1993; DECHANDT, 2005), nas janelas para lasers de raios infravermelhos (RALCHENKO ET AL, 1997; RALCHENKO ET AL, 1999; DECHANDT, 2005) e implantes e próteses médicas e odontológicas (IANNO ET AL, 1995; CUI ET AL, 2000).

### 1.1.1 Deposição do filme de DLC

Existem diversos métodos de deposição de filmes de DLC, como por exemplo, a deposição iônica, por laser pulsado, por plasma, *sputtering* e arco catódico (ROBERTSON, 2002; BONETTI ET AL, 2006a; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007a; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b). Utilizando o método de Deposição Química na Fase Vapor Assistida por Plasma (PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) podem ser obtidos materiais no centro do triângulo (a-C:H e ta-C:H) da Figura 1.2 (DECHANDT, 2005; BONETTI ET AL, 2006a; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007c). Nesse tipo de deposição, a estrutura dos filmes é composta pelos aglomerados de hibridização  $sp^2$  interconectados por carbonos com hibridização  $sp^3$ . Aceita-se geralmente que a adsorção química da superfície dos radicais  $CH_3$  é a forma principal para o crescimento deste tipo de filmes (DECHANDT, 2005; BONETTI ET AL, 2006a).

A deposição de filmes finos de DLC pela técnica DC pulsado PECVD trata-se de uma descarga em plasma de baixa pressão utilizando uma fonte chaveada pulsada para a geração do plasma e deposição dos filmes de DLC nos substratos (CAPOTE ET AL, 2006; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007a; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007c).

### 1.2 O DLC como um revestimento tribológico em ambiente espacial

Muitos sistemas críticos em satélites ou tecnologias de vácuo exigem relativo movimento entre superfícies de contato e, para a maioria das aplicações, requerem um coeficiente de atrito baixo e estável e baixas taxas de desgaste (DONNET ET AL, 1999). Em particular, esses sistemas precisam trabalhar não só em vácuo, mas também obter o mesmo desempenho em atmosfera ambiente, onde são realizados os testes e o armazenamento (DONNET ET AL, 1999; VOEVODIN ET AL, 2005). Dos vários tipos de lubrificantes sólidos, O DLC é o que mais se encaixa nessas características (DONNET ET AL, 1997; DONNET ET AL, 1999).



Contudo, os satélites e sistemas espaciais têm um grande número de partes mecânicas móveis, cuja segurança é limitada pela degradação dos lubrificantes e desgaste excessivo (VOEVODIN ET AL, 2005). Além disso, esses sistemas permanecem no espaço por períodos entre 10 a 30 anos, expostos ao oxigênio atômico, radiação solar, partículas energéticas e temperaturas cíclicas (VOEVODIN ET AL, 2005). Em atmosferas de baixa órbita (*Low Earth Orbit* - LEO), cujo elemento dominante é o oxigênio atômico, este reage com os átomos de carbono do DLC segundo a Equação 1.1, provocando a degradação do filme (ARNOLD ET AL, 1986; TAGAWA ET AL, 1990; SYNOWKI ET AL, 1993).



Uma nave espacial em LEO (com altitudes entre 200 e 700 Km) sofre o bombardeamento por átomos de oxigênio com energia cinética relativa de aproximadamente 5 eV, a qual é causada pela velocidade orbital da nave (8 Km/s) e pelo fluxo entre  $10^{17}$  e  $10^{19}$  átomos/m<sup>2</sup>s (ARNOLD ET AL, 1986; TAGAWA ET AL, 1990; SYNOWKI ET AL, 1993). Materiais presentes em naves espaciais têm demonstrado uma alta reatividade química causada pelo fluxo de oxigênio atômico (TAGAWA ET AL, 1990). Têm se tornado evidente a produção de calor e a corrosão química da superfície exposta na direção do vôo (superfície de choque) (GARRET ET AL, 1988). Dados experimentais indicam que os recobrimentos exteriores usados em estruturas espaciais precisam passar por testes de resistência contra o bombardeamento por oxigênio atômico (TAGAWA ET AL, 1990). O ambiente LEO pode ser simulado em laboratório utilizando um reator a plasma com uma atmosfera de ar ou de oxigênio puro (SYNOWKI ET AL, 1993).

### **1.3 Incorporação de nanopartículas metálicas em filmes finos**

A incorporação de partículas metálicas em filmes sólidos de uma forma controlada é muito importante para a pesquisa acadêmica e aplicações industriais (SCHIMID ET AL, 1992; WANG ET AL, 2006; LEVASHOV ET AL, 2007). Filmes sólidos com nanopartículas metálicas incorporadas podem combinar as propriedades das nanopartículas e as do próprio filme, produzindo novas propriedades que estão além das dos componentes individuais (MATSUMOTO ET AL, 1981; SCHIMID ET AL; 1992; TANAKA ET AL, 1996; OHNO ET AL, 1997; TAKAHARA ET AL, 2001). Partículas metálicas em tamanho nanométrico (1 a 100 nm) exibem propriedades físicas que são diferentes das da partícula e do restante do material. Isso faz com que elas exibam excelentes propriedades assim como o acréscimo da atividade catalítica devido a sua morfologia com faces altamente ativas (IIJIMA ET AL, 1986; AJAYAN ET AL, 1988; DORAISWAMY ET AL, 1996; HARUTA ET AL, 1997; YACAMAN ET AL, 2001; SOMORJAI ET AL, 2004; MORONES ET AL, 2005). O controle do tamanho e da forma das nano partículas metálicas é considerado um desafio (BELL ET AL, 2001; SILEIKAITE ET AL, 2006). As propriedades relacionadas ao seu tamanho permitem o desenvolvimento de novas aplicações ou adicionam flexibilidade aos sistemas existentes em várias áreas, assim como: catálise, óptica e microeletrônica (SILEIKAITE ET AL, 2006; LEVASHOV ET AL, 2007).

Metais dopados em filmes de DLC preparados por técnicas de deposição química/física de vapor têm sido a chave para se obter uma nova classe de materiais (CHAN ET AL, 1992; SCHIEFFMANN ET AL, 1999; LAU ET AL, 2001; GERHARD ET AL, 2003; HUSSAIN ET AL, 2006), embora tenha sido relatada uma dificuldade em se dispersar homoganeamente partículas metálicas em filmes de DLC, pois as partículas metálicas formam aglomerados na matriz do filme (HUSSAIN ET AL, 2006).

Filmes de DLC com nanopartículas em sua estrutura são produzidos com o objetivo de reduzir o stress do filme (HUSSAIN ET AL, 2006; MARCIANO ET AL, 2008), aumentar a resistência à corrosão (HUSSAIN ET AL, 2006; HUSSAIN ET AL, 2007; MARCIANO ET AL, 2008), alterar as propriedades elétricas (KLEINSORGE ET AL,

2000; MA ET AL, 2001; KWOK ET AL, 2007) e adquirir efeito bactericida (LAU ET AL, 2001; BETTS ET AL, 2005; HUSSAIN ET AL, 2006; HUSSAIN ET AL, 2007).

#### **1.4 A prata**

Nanopartículas de prata têm recebido considerável atenção devido às suas atrativas propriedades físico-químicas, como por exemplo, a sua ação bactericida (BELL ET AL, 2001). E, por ser um metal macio, é também utilizada como lubrificante sólido (OUYANG ET AL, 2005).

A prata, há séculos, é conhecida como um potente agente bactericida, e por isso, tem sido usado na engenharia biomédica com bons efeitos (HAUERT ET AL, 1997; MASSÈ ET AL, 2000; BOSETTI ET AL, 2002; LUNGU, 2005; NARAYAN ET AL, 2005; KWOK ET AL, 2007). Conhecida por exibir alta toxicidade a uma ampla gama de microrganismos (LIAU ET AL, 1997), a prata vem sendo intensamente utilizada em muitas aplicações bactericidas (GUPTA ET AL, 1998; TAKAHARA ET AL, 2001; NOMIYA ET AL, 2004). Nano partículas de prata agem de três formas contra as bactérias: (1) nano partículas principalmente na faixa entre 1 e 10 nm atacam a superfície da membrana celular e atrapalham drasticamente o seu próprio funcionamento, como a permeabilidade e a respiração; (2) elas são capazes de penetrar na bactéria e causam danos futuros pela possível interação com compostos contendo sulfato e fosfato, como o DNA; (3) nano partículas liberam íons de prata, os quais terão uma contribuição adicional ao efeito bactericida (AJAYAN ET AL, 1988; FENG ET AL, 2000).

As primeiras nano partículas de prata foram preparadas há mais de um século. Hoje em dia, essas nano partículas podem ser preparadas utilizando-se vários métodos: químicos, eletroquímicos (VOROBYOVA ET AL, 1999; SILEIKAITE ET AL, 2006), fotoquímicos (LI ET AL, 2005; SILEIKAITE ET AL, 2006), radiação  $\gamma$  (CHOI ET AL, 2005; SILEIKAITE ET AL, 2006), ablação a laser (TSUJI ET AL, 2003; SILEIKAITE ET AL, 2006), etc.

A prata é um conhecido lubrificante sólido utilizado para reduzir o atrito e o desgaste em contatos deslizantes encontrados em motores quentes e peças para aplicações industriais e aeroespaciais (ROY ET AL, 1993; LEE ET AL, 2003; OUYANG ET AL, 2005; BAKET ET AL, 2006). É também conhecida por ter baixa tensão de cisalhamento, resistência á corrosão, e altas condutividades térmica e elétrica (LEE ET AL, 2003; ROY ET AL, 1993). Além disso, filmes com prata produzem menos partículas desgastadas e liberam menos gases oriundos de produtos de reação que qualquer outro material utilizado como lubrificante sólido em vácuo (LEE ET AL, 2003).

#### **1.4.1 Obtenção das nano partículas de prata**

Como mencionado anteriormente, existem diversos métodos para a obtenção das nano partículas de prata. Entretanto, a prata precisa estar numa forma solúvel, descarregada ou metálica para fornecer os efeitos biológicos (DUNN ET AL, 2004; MORRISON ET AL, 2006). Tanto o nitrato e a sulfadiazina de prata como a prata nanocristalina são aprovados pelo FDA (Administração de Drogas e Alimentos - *Food and Drug Administration*, órgão governamental dos Estados Unidos) como antimicrobianos usados no tratamento de feridas crônicas. Mas, preparações de prata iônica convencionais como o nitrato e a sulfadiazina de prata são rapidamente inativadas em fluídos biológicos devido à formação do cloreto de prata ou outros compostos biologicamente inativos. Como resultado, grandes quantidades dessas preparações precisam ser continuamente reaplicadas para fornecer a atividade antimicrobiana (MORRISON ET AL, 2006). É sabido que a prata nanocristalina é inativada mais lentamente pelos fluídos biológicos que sua forma iônica, e pode fornecer uma ação antimicrobiana prolongada em aplicações médicas (DUNN ET AL, 2004; MORRISON ET AL, 2006). Dispositivos contendo prata nanocristalina podem fornecer propriedades antimicrobianas e antiinflamatórias em equipamentos médicos implantáveis (MORRISON ET AL, 2006). Por essa razão, é utilizada a eletrodeposição da prata para a formação de suas nanopartículas.

### **1.5 Filmes de DLC com prata**

Filmes de DLC com nano partículas de prata incorporados em sua estrutura têm sido recentemente produzidos utilizando diferentes métodos (HAUERT ET AL, 1997; LUNGU ET AL, 2004; LUNGU, 2005; NARAYAN, 2005; HUSSAIN ET AL, 2006; MORRISON ET AL, 2006; CHOI ET AL, 2007a; CHOI ET AL, 2007b; HUSSAIN ET AL, 2007; KWOK ET AL, 2007). Entretanto, essa incorporação de prata ainda não foi relatada em filmes produzidos via técnica PECVD. A melhora das propriedades físicas, químicas e tribológicas desses filmes tem sido relatada (HAUERT ET AL, 1997; LUNGU ET AL, 2004; LUNGU, 2005; NARAYAN, 2005; HUSSAIN ET AL, 2006; HUSSAIN ET AL, 2007; MARCIANO ET AL, 2008), sobretudo com relação à significativa diminuição da tensão interna desses filmes, bem como seu efeito bactericida (MORRISON ET AL, 2006; CHOI ET AL, 2007A; CHOI ET AL, 2007B; KWOK ET AL, 2007).



## CAPÍTULO 2

### TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das nano partículas em solução, bem como dos filmes de DLC com prata incorporada em sua estrutura.

#### 2.1 Espectroscopia UV-Vis

O tamanho e a forma de nanopartículas em solução podem ser facilmente caracterizados pelo espectro de absorção UV-Vis (Ultravioleta-Visível) (SANTANA ET AL, 2006). Tem sido provado que esse espectro é muito sensível à formação desse tipo de solução porque nano partículas de prata exibem um pico intenso devido à excitação da superfície do plasmon (o qual descreve a excitação coletiva de condução dos elétrons em um metal) (GAO ET AL, 2005; SILEIKAITE ET AL, 2006). O máximo de absorção no espectro UV-Vis dessas soluções está relacionado ao tamanho médio das partículas, enquanto que a largura da banda de absorção relaciona-se à dispersão das mesmas (LEOPOLD ET AL, 2003; SANTANA ET AL, 2006). Conforme as partículas aumentam de tamanho, o pico de absorção usualmente desloca-se para os comprimentos de onda no vermelho (XIA ET AL, 2005; SILEIKAITE ET AL, 2006).

Por meio de um espectrofotômetro da marca Hitachi, modelo U-3501 (Figura 2.1), espectros de absorção de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre 200 a 700 nm foram obtidos a partir das soluções contendo nano partículas de prata.

Predições teóricas do pico de ressonância da superfície do plasmon (tamanho da nano partícula) podem ser feitas utilizando-se o cálculo de Mie (SILEIKAITE, 2006), através do *software* “MiePlot v. 5.1.1” (PHILIP LAVEN, 2007). O algoritmo deste *software* é baseado no espalhamento Mie para o cálculo de esferas. A teoria de Mie descreve o espalhamento de luz pelas partículas. “Partículas” são definidas como um agregado de material que constituem uma região de índice de refração ( $n_p$ ) que difere do índice de

refração do meio que o cerca ( $n_{meio}$ ) (SILEIKAITE ET AL, 2006). A solução clássica de Mie é descrita em termos de dois parâmetros,  $n_r$  e  $x$ :

$$n_r = \frac{n_p}{n_{meio}} \quad (2.1)$$

onde  $n_r$  é uma combinação aproximada dos índices de refração da partícula e do meio.



FIGURA 2.1: Espectrofotômetro UV-Vis modelo U-3501 (Hitachi) do LAS/INPE.

A espessura do meio de índice de refração aproximado é expresso como um parâmetro de tamanho  $x$ :

$$x = \frac{2\pi r n_{meio}}{\lambda} \quad (2.2)$$

De acordo com o cálculo a partir da teoria de Mie, a eficiência do espalhamento ( $\sigma_s$ ) é expressa por:

$$\sigma_s = Q_s A \quad (2.3)$$

onde  $Q_s$  é o coeficiente de espalhamento e  $A = \pi r^2$  (área da seção transversal no maior diâmetro de uma partícula esférica).

Os coeficientes de espalhamento e extinção são respectivamente expressos por:



$$Q_s = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.4)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) R(a_n + b_n) \quad (2.5)$$

onde  $a_n$  e  $b_n$  são os coeficientes de Mie, os quais podem ser complexos. As expressões desses coeficientes foram discutidos em detalhes por Grainger et al (2004).

O *software* “MiePlot” calcula as eficiências de espalhamento ( $Q_{ext}$  – extinção,  $Q_{abs}$  – absorção,  $Q_s$  – espalhamento) como função do comprimento de onda (Sileikaite et al, 2006). Em geral, a luz absorvida domina o espectro na extinção (extinção = absorção + espalhamento) para partículas de raio relativamente pequeno (menor que 20 nm), e a luz espalhada torna-se o processo dominante para partículas grandes (XIA ET AL, 2005; SILEIKAITE ET AL, 2006).

## 2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a estrutura de materiais como o DLC e também com relação ao seu grau de desordem (TUINSTRAL ET AL, 1970). Esta técnica é amplamente usada devido à sua simplicidade, ser não-destrutiva e fornecer uma informação qualitativa sobre o material estudado (Robertson, 2002).

O diamante tem uma única banda característica centrada em  $1332 \text{ cm}^{-1}$  e o cristal de grafite tem uma linha única centrada em  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , denominada “G” (ROBERTSON, 2002). O grafite desordenado tem uma segunda banda ao redor de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  chamada de “D” que está relacionada à desordem do material. Nos espectros Raman de materiais de carbono amorfo observa-se duas bandas largas denominadas de G e D, centradas por volta de  $1560 \text{ cm}^{-1}$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Na Figura 2.2 é mostrado um espectro Raman de um filme de DLC obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano.

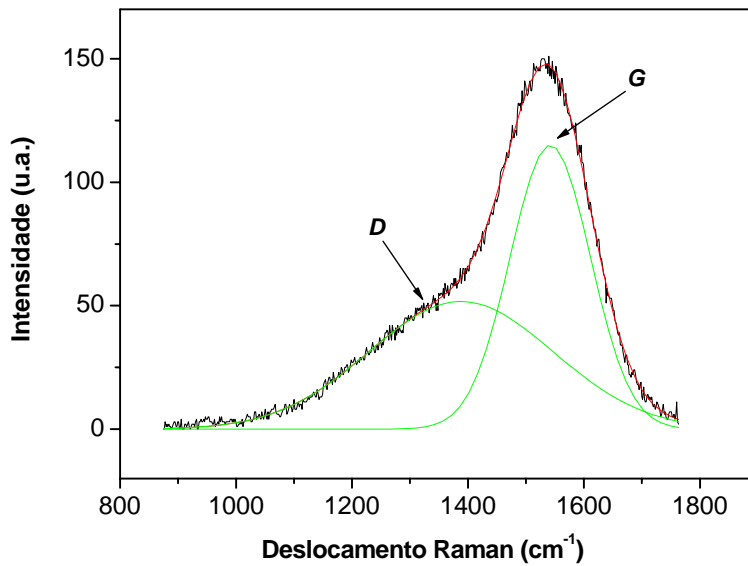


FIGURA 2.2: Espectro Raman de um filme de DLC obtido pela técnica de PECVD em um plasma de metano.

Estudando materiais grafiticos, Tuinstra e Koenig (1970) obtiveram os espectros Raman de amostras de monocristais de grafite, assim como de grafite microcristalino. Para as amostras de monocristais de grafite, eles acharam só uma linha em  $1575\text{ cm}^{-1}$ . Para as amostras de grafite microcristalino obtiveram duas linhas, centradas aproximadamente em  $1575$  e  $1355\text{ cm}^{-1}$ . Eles atribuíram a linha em  $1355\text{ cm}^{-1}$  ao tamanho finito do cristal. Observaram que a razão das intensidades das bandas *D* e *G*,  $I_D/I_G$ , variava inversamente com o tamanho de grão do cristal de grafite,  $L_a$ , determinado por difração de raios-X, do seguinte modo:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (2.6)$$

Esta relação não pode estender-se para  $L_a$  perto de zero. Um fator importante para os filmes de carbono, é que o  $L_a$  é sempre menor que 10 nm, de modo que a relação de Tuinstra- Koenig nunca é válida para estes materiais.

A espectroscopia Raman tem sido também aplicada no estudo mais profundo de filmes de DLC (DILLON ET AL, 1984; MARIOTTO ET AL, 1994; TAMOR ET AL, 1994;

SCHWAN ET AL, 1996; FERRARI ET AL, 2000). Dos diferentes estudos realizados, tem sido encontrada uma certa dependência da posição e da largura das bandas  $D$  e  $G$ , assim como da razão das suas intensidades,  $I_D/I_G$ , com as propriedades mecânicas, estruturais e óticas dos filmes de DLC. Schwan et al (1996) definiram quatro razões para o alargamento da banda  $G$  nos filmes de a-DLC: o tamanho do aglomerado grafítico, a distribuição dos aglomerados, a influência da tensão nos filmes e a natureza das ligações químicas. Nemanich et al (1988) e Shroder et al (1990) estudando filmes DLC, observaram que a concentração e o tamanho dos cristais podem influenciar na largura da banda  $G$ . A existência de vários aglomerados de diferentes tamanhos e diferentes naturezas nos filmes de DLC pode alargar a banda. Outros autores (SCHWAN ET AL, 1996; SAKATA ET AL, 1988) acharam uma dependência linear da largura da banda  $G$  com a tensão nos filmes, tanto para amostras de grafite (SAKATA ET AL, 1988), como para amostras de DLC (SCHWAN ET AL, 1996). Em principio, essas razões podem ser as mesmas para o alargamento da banda  $D$ .

A razão das intensidades das bandas  $D$  e  $G$ ,  $I_D/I_G$ , também pode ser associada com o tamanho dos aglomerados de átomos com hibridização  $sp^2$  nos filmes de carbono amorfo. Schwan et al (1996), estudando filmes de DLC, observaram um valor máximo de  $I_D/I_G$  em função do tamanho e da distribuição dos aglomerados. Baseados nos resultados experimentais, eles obtiveram um valor do tamanho do aglomerado ótimo para o máximo da razão  $I_D/I_G$  estimado em 1 nm. Eles concluíram que conhecendo-se a razão  $I_D/I_G$  e a largura da banda  $G$  é possível ter uma estimativa do tamanho do aglomerado em filmes de DLC.

Tamor e Vassell (1994) compararam os espectros Raman e as propriedades macroscópicas de cerca de 100 filmes de carbono amorfo hidrogenado depositados usando 5 técnicas de deposição. Observaram um decréscimo da posição da banda  $G$  e na razão  $I_D/I_G$  com o aumento da fração de átomos  $sp^3$ .

Ferrari e Robertson (2000) estudaram a interpretação dos espectros Raman de filmes de carbono amorfo. Os dados do espectro Raman visível em carbono desordenado, amorfo

e do tipo DLC foram classificados em um modelo de três estágios para mostrar os fatores que controlam a posição, a intensidade, e as larguras das bandas *G* e *D*.

A estrutura dos filmes de DLC foi estudada utilizando a espectroscopia de espalhamento Raman. As medidas dos espectros Raman foram feitas utilizando um sistema Renishaw 2000 (Figura 2.3) com um laser iônico de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) com geometria de retroespalhamento. A potência do laser sobre a amostra foi de aproximadamente 0,6 mW e a área do laser de aproximadamente  $10 \mu\text{m}^2$ . O deslocamento Raman foi calibrado usando o pico do diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas no ar e à temperatura ambiente.



FIGURA 2.3: Sistema para espectroscopia Raman Renishaw 2000 do LAS/INPE.

### 2.3 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica utilizada para determinar o perfil de uma superfície mediante o deslizamento de uma ponta de diamante sobre a mesma. A ponta pode acompanhar a topografia da superfície sobre a qual se está deslizando. Através dessa técnica, pode-se determinar a espessura e a mudança da curvatura dos substratos induzida pela tensão interna dos filmes. Essa tensão interna desenvolve-se durante o processo de formação dos filmes. As causas da formação de tensões nos filmes podem ser variadas, seja por causa da diferença da expansão térmica do filme e do substrato,

por causa de tensões intrínsecas devidas à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão interna pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato.

Para a determinação da tensão interna dos filmes foi usado o perfilômetro Tencor Alpha-Step 500 do LAS/INPE para medir a curvatura do substrato antes e após a deposição. A tensão interna foi calculada utilizando-se a equação de Stoney (1909):

$$\sigma(\text{GPa}) = \frac{4}{3} \cdot \left[ \frac{E_s \cdot t_s^2}{T \cdot L^2 (1 - \nu)} \right] \cdot (h - h_0) \quad (2.7)$$

onde  $E_s$  é o módulo de Young,  $\nu$  a razão de Poisson,  $t_s$  a espessura do substrato,  $T$  a espessura do filme,  $h$  e  $h_0$  os raios de curvatura final e inicial do filme/substrato,  $L$  o comprimento da varredura. Devido ao fato da espessura dos filmes ser muito menor que a do substrato, a maior fonte de erro no cálculo da tensão provem da medida da curvatura (PENG ET AL, 1998). O modelo de Stoney propõe um substrato inicialmente plano. Para minimizar esse efeito, foram escolhidos substratos com curvatura inicial menor que  $2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  (JACOBSON, 1999).

A alta tensão interna compressiva observada nos filmes de DLC é provavelmente causada por ligações tetraédricas deformadas. As tensões maiores são observadas nos filmes DLC ricos em ligações tetragonais. Estas tensões decrescem nos filmes com características do grafite, onde predominam ligações trigonais, e em filmes poliméricos, ricos em hidrogênio, o que ajuda a reduzir as distorções nas ligações trigonais e tetraédricas (LACERDA, 1997).

## 2.4 Indentação

A indentação é técnica utilizada para a medida de dureza de filmes finos. A dureza elevada está relacionada às altas energias de coesão, comprimentos curtos de ligações químicas e a um alto grau de ligações covalentes (LACERDA, 1997). A dureza de um material, além de estar determinada pela magnitude das forças de interação, também

está determinada pelos mecanismos de deformação. Portanto, o valor da dureza pode variar com a microestrutura e com outros constituintes estruturais como impurezas, defeitos e vazios (JACOBSON, 1999).

A nanoindentação mede a resistência do material às deformações mecânicas através da sua superfície. Este método foi descrito por Pharr e Oliver (1992). Uma ponta pequena de diamante é progressivamente introduzida no filme, e a curva de carga ( $P$ ) - deslocamento ( $h$ ) é medida. Nas Figuras 2.4 e 2.5 mostra-se um esquema do método padrão de indentação de filmes e uma curva típica de carga-deslocamento, respectivamente. Da Figura 2.5 observa-se que as grandezas mais importantes são: a carga máxima,  $P_{max}$ ; o deslocamento na carga máxima,  $h_{max}$ ; a curvatura da curva de carregamento,  $S=dP/dh$ ; e o deslocamento determinado por extrapolação linear da curva de descarregamento para carga zero,  $h_0$ .

A dureza ( $H$ ) é definida como a pressão sob a ponta, dada pela relação da carga máxima e a área projetada de deformação plástica ( $A$ ):

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.8)$$

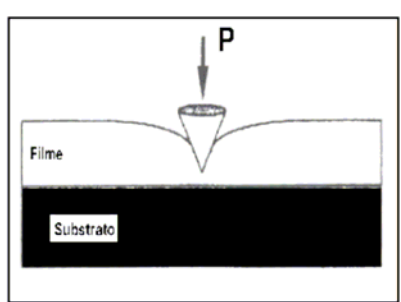


FIGURA 2.4: Esquema do método padrão de indentação de filmes.  
Fonte: Capote (2003).

Para obter uma boa exatidão na medida da dureza, a profundidade da nanoindentação deve ser limitada a uma fração da ordem de 15% da espessura total do filme. Isto é importante particularmente para filmes duros depositados sobre substratos de menor dureza, tais como os filmes do tipo DLC depositados sobre substratos de silício, ou substratos metálicos em geral.

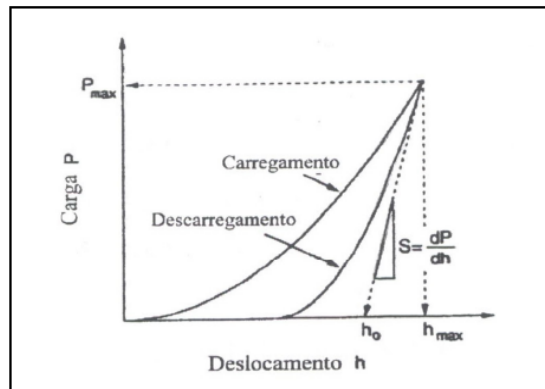


FIGURA 2.5: Curva típica de carga-deslocamento.  
Fonte: Capote (2003).

As medidas de dureza foram feitas pelo Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). O equipamento utilizado para as medições foi um Ficherscope HV 100 com penetrador Vickres.

## 2.5 Tribologia

A tribologia é o ramo da ciência e da tecnologia que estuda o atrito, o desgaste e a lubrificação. O equipamento utilizado nas caracterizações tribológicas dos filmes de DLC é um tribômetro modelo UMT do fabricante CETR, que realiza deslizamentos recíprocos, pino sobre disco. Este equipamento foi recentemente adquirido pelo grupo de pesquisas DIMARE do LAS/INPE através do projeto de Jovem Pesquisador da Dra. Lucia Vieira Santos.

O tribômetro pino sobre disco é um aparelho de laboratório versátil para medição de propriedades de fricção e desgaste de combinações de metais e lubrificantes sob condições específicas de carga, velocidade e temperatura. As condições de funcionamento podem simular, tanto quanto possível, as de uma máquina ou de um sistema real.

Este equipamento possui uma base onde as amostras são colocadas, podendo ela ser rotativa ou com movimentos lineares. Os ciclos motores correspondem a duas vezes o ciclo realizado na amostra. Isto se deve ao fato que em cada movimento realizado do

deslizamento do pino sobre o disco, duas leituras são feitas, uma na ida e outra na volta do pino.

Possui também uma cabeça onde é colocada uma ponta da forma desejada e possibilitando a aplicação de uma força normal de 0 a 200 N e sendo a mesma atritada contra a superfície da amostra.

O atrito é medido através da resistência encontrada pelo equipamento para deslocar o substrato com o filme quando aplicado uma determinada força na ponta, estando a mesma em contato com a amostra.

Na Figura 2.6 tem-se uma foto do tribômetro citado utilizado para a medida dos coeficientes de atrito dos filmes de DLC com e sem prata, antes e depois da corrosão.



FIGURA 2.6: Equipamento tribômetro utilizado para as medidas de atrito.



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E METODOLOGIA

Este estudo procurou inicialmente desenvolver uma metodologia para a obtenção de nano partículas de prata com os parâmetros mensuráveis tais como tamanho, densidade, ação bactericida, etc. e de forma repetitiva. Em seguida desenvolveu-se um método para introduzir as nano partículas no filme de DLC durante o processo de crescimento. Posteriormente, as caracterizações e os testes necessários foram selecionados para cada tipo de aplicação.

#### **3.1 Preparação da solução contendo nano partículas de prata**

Um dos métodos mais versáteis e baratos de se obter as nano partículas é através da síntese coloidal. O termo colóide refere-se às soluções contendo partículas dispersas cujos tamanhos podem variar entre 1 e 100 nm de diâmetro. As nano partículas foram obtidas através da eletrodeposição da prata (SPADARO ET AL, 1974). Para isso, foram utilizados 2 eletrodos de prata (99,99% de pureza) cuja dimensão era de 0,3 x 4,5 cm. Um bécker com 80 mL de água deionizada foi utilizado, onde os eletrodos de prata foram imersos, conforme mostrado na Figura 3.1. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de tensão contínua (DC) de 60 V por 40 minutos. Foi colocado um agitador eletromagnético dentro do bécker para que não houvesse aglomeração de prata ao redor dos eletrodos durante todo o processo de eletrodeposição. A solução obtida foi sonificada por 10 minutos.

Para que pudesse ser calculada a concentração de prata na solução, os eletrodos de prata foram pesados antes e depois da eletrodeposição.



FIGURA 3.1: Sistema para a eletrodeposição da prata.

Foram feitos espectros de absorção UV-Vis da solução assim que foi preparada. Visando a diminuição do tamanho médio das partículas, a solução foi deixada decantar durante 24h. Novos espectros foram feitos. Para assegurar que não houve nenhuma alteração química da solução, a mesma foi sonificada por 25 minutos e foi feito um novo espectro.

### **3.2 Deposição do filme de DLC**

Para a deposição dos filmes de DLC sobre diferentes substratos (aço inox e silício), houve a necessidade da preparação das amostras antes de cada deposição.

#### **3.2.1 Preparação e limpeza dos substratos**

A preparação e limpeza dos substratos é um processo de suma importância para o sucesso da deposição e aderência do filme de DLC à superfície dos mesmos.

Os substratos utilizados para a realização dos experimentos neste trabalho foram silício polido com orientação cristalina [100] e aço inox 304 e 316L. O aço 304 é muito utilizado em equipamentos que se utilizam sistemas de vácuo e o 316L é utilizado em próteses e aplicações biomédicas.

Esses substratos foram submetidos a alguns processos de limpeza, responsáveis pela total remoção de impurezas tais como poeira, óxidos, óleos, etc., que possam vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície.

Inicialmente, os substratos metálicos de aço inox foram limpos, em banho de acetona PA e sonificados por 5 minutos. Após este processo, as amostras foram polidas seguindo uma seqüência de lixas, indo da 220 a 2000 e finalizando com o polimento em feltro com pasta de diamante de 2  $\mu\text{m}$ . Após o polimento, as amostras foram novamente limpas em banho de acetona PA, sonificadas por 10 minutos, e secas utilizando um jato de nitrogênio super seco.

Nos substratos de silício cristalino, por serem polidos, não houve a necessidade de nenhum tipo de polimento, sendo somente limpos em banho de acetona PA e sonificados por um período de 10 minutos e depois secos em jato de nitrogênio super seco.

Deve-se ressaltar que as amostras sempre são limpas logo antes do processo de deposição evitando ficar expostas por um longo período ao ambiente de trabalho, podendo ser contaminadas com poeiras, umidade e óxidos.

### **3.2.2 Deposição de DLC via técnica PECVD com metano**

Para a deposição de DLC via técnica PECVD, foi utilizada uma câmara de forma cilíndrica e de aço inoxidável, com um volume de 25 L (Figura 3.2). Nessa câmara, os substratos são colocados sobre o catodo de aço inoxidável de 10 cm de diâmetro, refrigerado com água. Este catodo permite a deposição de filmes de DLC à temperatura praticamente ambiente. Uma bomba difusora e uma bomba mecânica auxiliar estão acopladas a câmara de deposição. Este sistema de alto vácuo permite atingir pressões de até  $10^{-6}$  Torr. O fluxo dos gases injetados é regulado por controladores eletrônicos de fluxo devidamente calibrados para cada gás. Na Figura 3.2 são mostradas fotografias do sistema de deposição (a) e do interior da câmara de deposição com o catodo refrigerado (b), respectivamente.

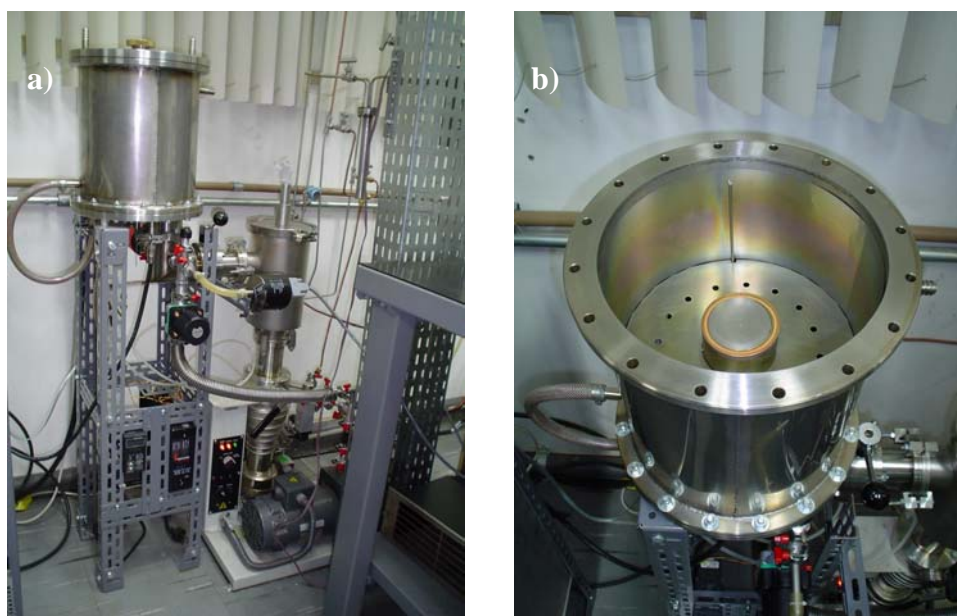


FIGURA 3.2: Sistema de deposição de PECVD (a), e interior da câmara de deposição com o catodo refrigerado (b).

Após o processo de limpeza, os substratos de silício cristalino com uma área de aproximadamente  $4,0 \text{ cm}^2$ , e os de aço com área de  $1,0 \text{ cm}^2$  foram colocados sobre o catodo refrigerado no interior da câmara. Fez-se um pré-vácuo até uma pressão de fundo de  $10^{-5}$  Torr com a finalidade de remover grande parte do oxigênio e de outros gases presentes no interior da câmara.

Fez-se uma descarga DC pulsada com frequência de 25 KHz, em atmosfera de argônio durante 10 minutos com uma tensão de autopolarização de  $-700 \text{ V}$  com o objetivo de remover a camada de óxido e/ou outras sujeiras superficiais a uma pressão de  $8,0 \times 10^{-2}$  Torr. Em seguida o alto vácuo foi restabelecido.

A deposição de um filme fino de silício amorfo fez-se necessária para melhorar a aderência do filme de DLC (BONETTI ET AL, 2006b) aos respectivos substratos. Essa deposição foi obtida a partir de uma descarga em ambiente de gás Silano ( $\text{SiH}_4$ ), durante 10 minutos com uma tensão de autopolarização de  $-700 \text{ V}$ . Em seguida o alto vácuo foi novamente restabelecido para garantir a limpeza total da câmara.

A deposição do DLC foi feita utilizando o gás Metano ( $\text{CH}_4$ ) como fonte de carbono. A descarga foi feita durante um tempo pré-estabelecido de 20 minutos com uma tensão de autopolarização otimizada de  $-400\text{ V}$  (BONETTI ET AL, 2006b).

### **3.3 Inserção de nano partículas de prata nos filmes de DLC**

A fim de estabelecer um processo viável do ponto de vista industrial e eficiente nos testes bactericidas e de corrosão, a inserção das nano partículas de prata nos filmes de DLC foi realizada de três formas: em camadas nebulizadas, com o hexano como carreador de partículas e por spray, conforme descrito a seguir.

#### **3.3.1 Inserção de nano partículas de prata em camadas nos filmes de DLC**

Após a deposição do filme de DLC (descrita no item 3.2.2), as amostras foram retiradas do reator e, a solução contendo as nano partículas de prata preparada conforme item 3.1 e decantada por 24h foi nebulizada (Nebulizador ultrassônico Nevoni) durante 4 minutos sobre o filme de DLC, conforme ilustra a Figura 3.3. O processo de nebulização foi realizado com as amostras de DLC sobre uma chapa quente ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) para que se minimizasse o processo de aglomeração das nano partículas de prata. A seguir, as amostras foram secas naturalmente à temperatura ambiente.



FIGURA 3.3: Nebulização da solução contendo nano partículas de prata sobre o filme de DLC.

Para que as nano partículas de prata ficassem no interior do filme, foi depositada mais uma fina camada de DLC por cima da prata. Para isso, o filme foi depositado conforme descrito no item 3.2.2, porém por um tempo inferior, cerca de 30 segundos, o suficiente para que as nano partículas fiquem aderidas à estrutura do filme.

Este procedimento foi repetido de 2 a 10 vezes em diferentes amostras. Assim, obteve-se 6 grupos de amostras, com 0, 2, 4, 6, 8 e 10 camadas de prata no filme de DLC. O grupo com zero camadas de prata corresponde às amostras de DLC puro, sem nenhuma camada de prata.

A título de controle, para cada grupo, foi feito um novo grupo de amostras sem prata. Ou seja, esses novos grupos continham DLC em camadas, só que as camadas não continham prata. Esses grupos-controle foram feitos para que houvesse um comparativo nas caracterizações.

### **3.3.2 Inserção de nano partículas de prata nos filmes de DLC depositados com hexano**

Para que o processo de inserção de nano partículas de prata nos filmes de DLC se tornasse um processo dinâmico, ou seja, mais rápido, até mesmo para estudos de viabilidade industrial, o processo por camadas precisou ser melhorado. Por esse motivo, fez-se uma nova tampa para o reator de PECVD (Figura 3.4a). Nessa tampa, foi adaptado um sistema de injeção, com abertura de forma pulsada, onde uma solução líquida ou em forma de vapor pôde ser injetada para dentro da câmara de deposição (Figura 3.4b) durante o processo de deposição de forma absolutamente controlada. Na Figura 3.4a é mostrado o tubo conectado ao sistema injetor, por onde a solução foi colocada. Uma fonte foi especialmente desenvolvida para o sistema injetor, permitindo o controle do tempo de abertura do sistema de injeção bem como a frequência dos pulsos de injeção.

Para que a prata fosse inserida nos filmes de DLC durante o processo de crescimento com metano, as nano partículas precisariam de um carreador. Esse deveria ser um hidrocarboneto líquido a temperatura ambiente, altamente volátil e que não tivesse

nenhum átomo de oxigênio em sua estrutura. Por esses motivos, o hexano ( $C_6H_{14}$ ) foi escolhido.

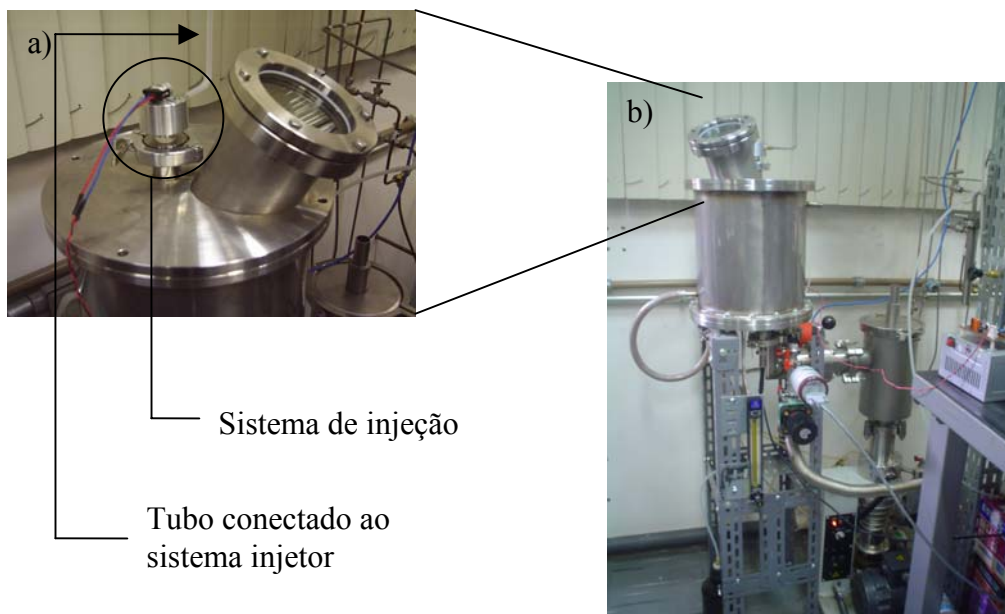


FIGURA 3.4: Detalhe da nova tampa do sistema de deposição otimizado de PECVD (a), e a tampa acoplada no sistema de deposição já funcionando (b).

Antes da prata ser colocada no hexano, foi testada a eficiência da deposição de filmes de DLC com jatos de hexano durante o processo de deposição com metano. Para isso, foram utilizados substratos metálicos para o depósito de DLC com metano por 10 minutos conforme metodologia descrita no item 3.2.2. O hexano foi colocado no tubo conectado ao sistema injetor (Figura 3.4a). Com o plasma de metano ligado, pulsos de hexano foram injetados com uma frequência de 1 por minuto durante um tempo de 20 minutos. O tempo de largura do pulso (*duty cycle*) foi de 300  $\mu s$ .

Para o crescimento de filmes de DLC com prata, a solução preparada em água conforme descrito no item 3.1 foi centrifugada com rotação de 3500 rpm (ZHAO ET AL, 2004) por 20 minutos. A água foi então retirada, restando no béquer somente o pó de prata. A partir desse pó, foram preparadas soluções de prata em diferentes concentrações (0,5; 5,0; 50,0 e 100,0 g/L) utilizando o hexano como solvente.

As diferentes soluções de prata foram colocadas no tubo conectado ao sistema injetor para que filmes de DLC contendo nano partículas de prata em diferentes concentrações fossem depositados sobre substrato metálico a partir de soluções a base de hexano seguindo o procedimento descrito nos parágrafos anteriores.

### **3.3.3 Inserção de nano partículas de prata por spray nos filmes de DLC**

Temendo a oxidação da prata no momento de retirada da água da solução (conforme descrito no item 3.3.2), e com isso a perda da atividade bactericida da mesma, foi adaptado um capilar na nova tampa do reator para que a solução de prata ainda em água fosse pulverizada nos filmes de DLC como no sistema de camadas (descrito no item 3.3.1), mas dentro do reator.

Para a realização desses experimentos, foi realizada uma adaptação na nova tampa do reator, conforme mostrado na Figura 3.5a. O sistema de injeção foi retirado e, no lugar, foi acoplado um tubo de aço inox de 2,2 mm de diâmetro interno que ficou a 5 mm de distância das amostras (Figura 3.5b). O capilar foi conectado ao nebulizador ultrassônico (Figura 3.5c) que continha a solução de prata descrita no item 3.1.

Após a deposição do filme de DLC (descrita no item 3.2.2), o plasma de metano foi desligado e, com a amostra dentro do reator em vácuo, a solução contendo as nano partículas de prata preparada conforme item 3.1 foi nebulizada durante 4 minutos sobre o filme de DLC. O vácuo foi então restabelecido e o plasma de metano religado por 30 segundos para que fosse depositada mais uma fina camada de DLC por cima da prata. Este procedimento foi repetido por 3 vezes em diferentes amostras. Assim, obteve-se amostras de filmes de DLC contendo nano partículas de prata em camadas pelo método que chamamos de spray, sendo esse, a otimização do processo descrito no item 3.3.1, pois a prata é inserida em camadas, mas sem que as amostras tenham que ser retiradas de dentro do reator.





FIGURA 3.5: Detalhe do capilar acoplado na nova tampa do sistema de deposição de PECVD (a), capilar a 5 mm de distância da amostra (b), e tampa com capilar acoplado no sistema de deposição já funcionando e conectado ao nebulizador ultrassônico (c).

### 3.4 Microscopia dos filmes de DLC com prata em camadas

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e o Microscópio de Força Atômica (AFM) foram utilizados para caracterizar física e morfologicamente as nano partículas de prata incorporadas nos filmes de DLC. Para avaliar a uniformidade e a dispersão das nano partículas nos filmes em diferentes áreas e magnitudes foram utilizados o MEV LEO440 (Zeiss, Alemanha) do Laboratório de Integração e Testes (LIT/INPE) e o Microscópio Eletrônico com Fonte de Emissão Eletrostática (*Field Emission Electron Guns* - MEV-FEG) (Zeiss - Supra 35, Alemanha) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O AFM Shimadzu modelo STM9600 foi utilizado para uma avaliação da topografia da superfície dos filmes, bem como para a comprovação do tamanho médio das nano partículas que já havia sido estimada pelo ajuste teórico dos espectros de absorção UV-Vis.

### **3.5 Determinação da taxa de deposição dos filmes de DLC**

A taxa de deposição foi determinada através de medidas de perfilometria, dividindo-se a espessura do filme pelo tempo de deposição. Uma região do substrato foi coberta com tinta, a qual foi removida com acetona depois da deposição. Com o perfilômetro pode-se então medir o degrau formado entre as regiões do substrato com e sem o filme de DLC depositado.

### **3.6 Análise da microestrutura dos filmes de DLC via espectroscopia Raman**

A análise da microestrutura dos filmes de DLC foi feita através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman, que é amplamente usada devido a sua simplicidade, ser não destrutiva e fornecer informações qualitativas sobre o material estudado (DILLON ET AL, 1984). Com essa técnica foi possível determinar a qualidade dos filmes, bem como verificar se houve alguma variação estrutural devido à incorporação das nano partículas de prata. Para isso, mediu-se a posição dos picos relativos às bandas *D* e *G* e calculou-se a razão das intensidades dessas bandas ( $I_D/I_G$ ) para cada filme.

### **3.7 Cálculo de tensões**

As tensões internas e externas dos filmes de DLC desenvolvem-se durante seu processo de deposição (CAPOTE, 2003). A formação de tensões externas é devido à diferença da expansão térmica do filme e do substrato, e as tensões internas devido à presença de impurezas, de um ordenamento estrutural incompleto ou por reordenamento estrutural. Qualquer mecanismo que impeça o rearranjo atômico permitirá o desenvolvimento de tensões internas elevadas. A tensão total (interna e externa) pode ser obtida mediante a medida de deflexão do substrato.

Usando-se perfilometria pode-se determinar a mudança da curvatura dos substratos induzida pela tensão dos filmes. Medindo-se a curvatura antes e depois da deposição, obtém-se a tensão do filme. A tensão foi calculada utilizando-se a equação de Stoney (STONE, 1909).

### 3.8 Medidas de dureza dos filmes

As medidas de dureza foram feitas utilizando um equipamento Fischerscope HV100 com penetrador Vickers no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfície e Interfaces (GEPSI) da Faculdade de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. O ciclo total (carga e descarga) foi definido com tempo máximo de 120 segundos, durante um tempo de permanência de força aplicada de 20 segundos por medida. A força máxima aplicada nos ciclos de carga foi de 45 mN. A profundidade máxima encontrada ficou entre 15 e 20% da espessura total do filme. Foram realizadas 10 medidas por amostra. Estes testes foram realizados de acordo com a norma ISO 14577 (2002).

### 3.9 Corrosão por plasma de oxigênio

O estudo do efeito do processo de corrosão sobre as características superficiais dos filmes de DLC com e sem prata na sua estrutura foi realizado em cooperação com o Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) do Centro Técnico Aeroespacial (CTA).

A corrosão dos filmes foi realizada em um reator do tipo RIE (Corrosão por íons reativos (Figura 3.6a) – *Reactive Ion Etching*), que é baseado no bombardeamento da superfície do substrato por íons reativos a partir do plasma. Esses íons são acelerados através da bainha catódica com energias correspondente a uma  $V_{DC}$ . Através desse processo, é possível corroer os filmes de DLC não só com partículas neutras (O, O<sub>2</sub>), mas também com íons como O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup> e O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Essas espécies refletem diretamente no processo de corrosão que é aumentado em uma atmosfera desta natureza.

O reator do tipo RIE opera com uma descarga de Radio Frequência em uma frequência de 13,56 MHz. As amostras foram colocadas sobre o catodo (15 mm de diâmetro) onde foi feita a descarga/corrosão. O sistema de vácuo é composto por um conjunto de bombas *roots* EH-500 Edwards e mecânica E2M80 Edwards (Figura 3.6b). A pressão de fundo que este sistema pode atingir é de aproximadamente  $5,0 \times 10^{-4}$  Torr. A pressão na câmara é monitorada por um medidor de pressão do tipo membrana capacitiva

(Baratron - medindo pressões entre 1 a  $10^{-4}$  Torr). A entrada de gases é feita pela parte superior da câmara através de controladores de fluxo em massa, onde existe um distribuidor que uniformiza o gás por toda a câmara.

Todos os dados foram coletados a uma pressão total de 20 mTorr, 12 sccm de fluxo, e 10W de potência. Nessas condições, a tensão de autopolarização foi de 84 V, a qual é equivalente a um ganho de energia pelos íons de oxigênio de 84 eV. Simuladores em LEO operam com energias em torno de 5 eV (ARNOLD ET AL, 1986; TAGAWA ET AL, 1990; SYNOWKI ET AL, 1993), promovendo uma corrosão mais vagarosa. Em nossos experimentos, buscou-se maximizar o processo de corrosão.

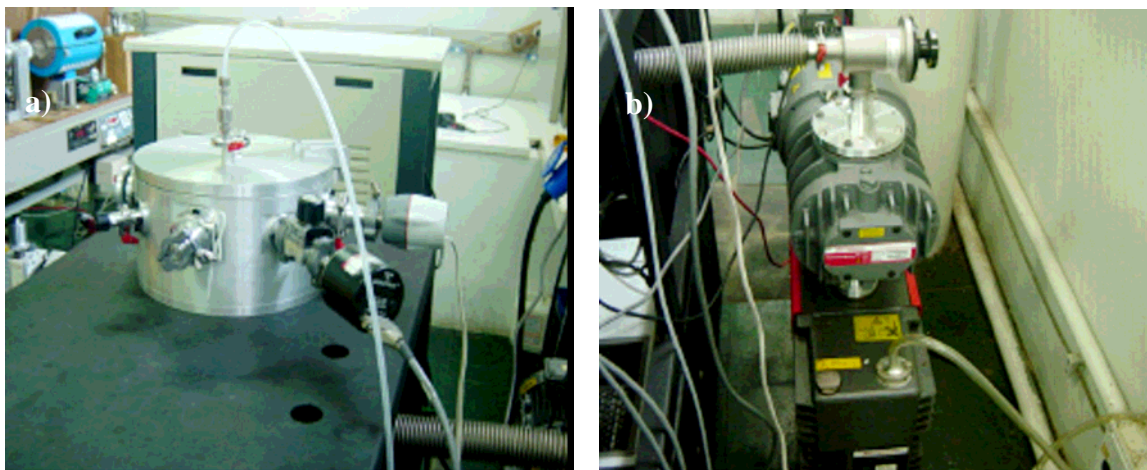


FIGURA 3.6. Sistema de corrosão: Reator tipo RIE (a), Bombas do sistema de vácuo (b).

As amostras foram mantidas à 20°C durante o processo de corrosão e sobre as mesmas, foi colocada uma máscara para a formação de um degrau entre a área corroída e não corroída. Esse degrau serviu para a determinação da espessura, através de perfilometria, do filme que foi corroído. A corrosão foi feita durante 4 minutos para cada amostra.

Para estudar o processo de corrosão, um espectrômetro de massa quadrupolar modelo Accuquad 200-D (Figura 3.7) acoplado diretamente ao sistema foi utilizado com o objetivo de monitorar os elementos constituintes dos gases gerados durante os processos de corrosão.

O sistema foi bombeado, utilizando uma bomba turbo molecular e a pressão interna no espectrômetro ficou constante em  $10^{-5}$  Pa. Os elementos constituintes dos gases foram extraídos através de uma abertura de 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro localizada a 15 cm do centro do plasma e submetido à subsequente ionização pelo impacto do elétron a uma energia de 84 eV. Os gases ionizados resultantes e seus fragmentos entram no espectrômetro de massa quadrupolar para serem detectados como função de suas taxas de massas ( $m/z$ ). O espectro coletado foi adquirido numa faixa entre 1 e 50 u.a. Através dessa técnica, as espécies de massas 12 ( $\text{C}^+$ ), 28 ( $\text{CO}^+$ ) e 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) foram monitoradas em função do número de camadas de prata no filme de DLC. A presença de picos relativos a íons de  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  está relacionada com a interação entre o plasma de oxigênio e o filme de DLC.

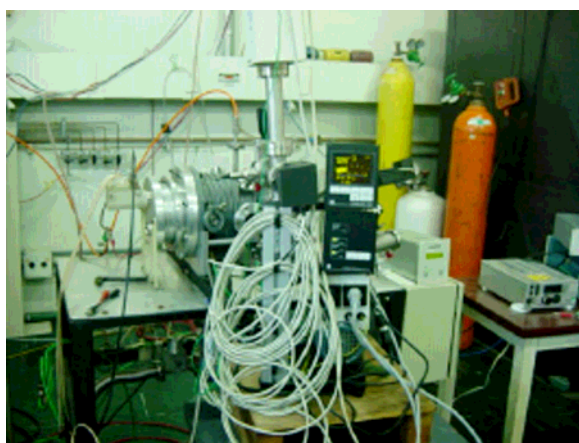


FIGURA 3.7: Espectrômetro quadrupolar de massa (analisador de gás residual).

### 3.10 Caracterização tribológica

A caracterização tribológica foi realizada utilizando um tribômetro CETR do tipo pino sobre disco. Os coeficientes de atrito foram determinados em condições ambiente (20 °C, 40% RH), utilizando bolas de liga de titânio (Ti6Al4V) na ponta do pino sobre o filme de DLC em substratos de silício. A força foi mantida constante em 2 N, com velocidade de deslizamento de 1 mm/s.

### 3.11 Estudo das propriedades bactericidas

O estudo das propriedades bactericidas dos filmes de DLC com e sem prata na sua estrutura foi realizado em cooperação com o Prof. Dr. Newton Soares da Silva do Laboratório de Biologia Celular e Tecidual do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (Univap). As etapas do procedimento metodológico estão descritas a seguir.

#### 3.11.1 Cepa bacteriana

Foi utilizada cepa bacteriana padrão da linhagem *Escherichia coli* ATCC 25922. A *E. coli* (Figura 3.8) é parte natural do trato-intestinal dos animais (incluindo o homem) e exerce um efeito benéfico sobre o organismo, suprimindo a multiplicação de bactérias prejudiciais e sintetizando uma considerável quantidade de vitaminas (SILVA ET AL, 2003). Dentre as cepas de *E. coli*, entretanto, há um grupo capaz de provocar doenças em indivíduos humanos, coletivamente chamadas de *E. coli* enteropatogênicas. Essas cepas ocupam hoje o segundo lugar entre os principais agentes causadores de doenças de origem alimentar nos Estados Unidos, onde responderam por 7,4% dos surtos e 28,6% das mortes provocadas por bactérias naquele país, no período de 1993 a 1997 (OLSEN ET AL, 2000; SILVA ET AL, 2003).

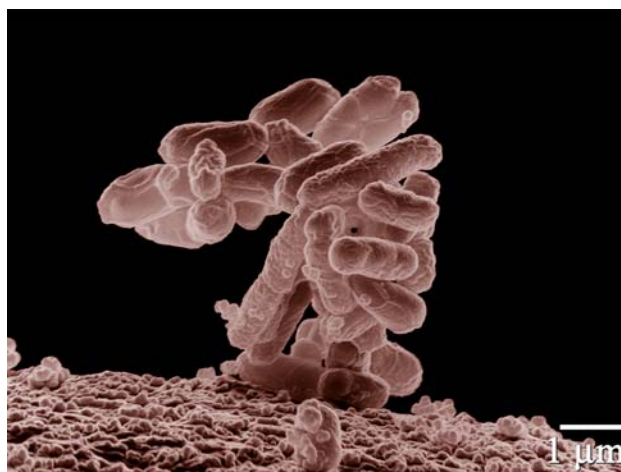


FIGURA 3.8: Microscopia eletrônica de varredura de uma colônia de *E. coli* com aumento de 10.000x  
Fonte: Erbe (2008).

### 3.11.2 Meio de cultura

Para o preparo de 100 mL de solução de meio de cultura para a cepa bacteriana *E. coli* foram diluídos 3,7 gramas de meio BHI (Brain and Heart Infusion, Gibco) em 100 mL de água destilada e deixado sob agitação até que formasse uma mistura homogênea. Posteriormente, a solução foi autoclavada para esterilização e estocada em uma garrafa de vidro a 4°C.

### 3.11.3 Cultivo da *E. coli*

Partindo-se inicialmente de uma cultura estoque, foram preparadas, através de repique, culturas estoques em tubos de vidro 18x18 mm (Pyrex®), contendo 100 µL de solução bacteriana e 5 mL de caldo BHI estéril (meio de cultura). A cultura foi então incubada em estufa (Fanem®) a 37°C por um período de 3 a 4 horas, correspondente à fase exponencial, também chamada de fase *log* do crescimento bacteriano (Figura 3.9).

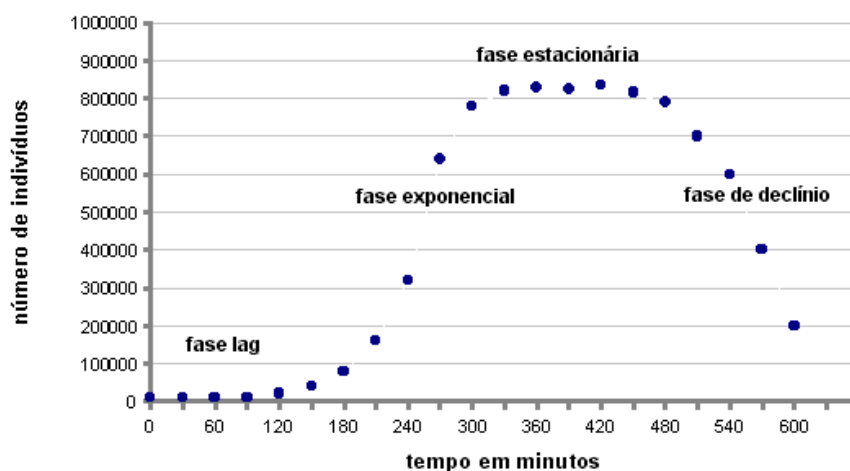


FIGURA 3.9: Curva típica de crescimento da bactéria *E. coli*. Essa curva representa as quatro fases do crescimento populacional bacteriano em uma situação próxima da real quando a população de bactérias cresce em um ambiente fechado (modelo baseado no cultivo em meio de cultura rico e sob condições aeróbicas)

Fonte: Moretti (2008).

### 3.11.4 Testes bactericidas

Amostras de 1 cm<sup>2</sup> de aço, DLC sobre aço, DLC com 3 camadas contendo nano partículas de prata sobre aço e também a solução de prata foram dispostas em placas de 24 poços (Figura 3.10). O aço puro foi utilizado como mais um controle para avaliar a influência do substrato sobre o efeito bactericida dos filmes. Adicionou-se 1 mL de caldo BHI e 10 µL de cultura bacteriana, na fase *log* de crescimento, em cada poço. Todas as amostras ficaram completamente imersas no meio de cultura. As placas foram incubadas por um período de 3 e 24h.

Gentamicina (10 mg/mL) e água destilada estéril foram utilizadas como controles positivo e negativo respectivamente.



FIGURA 3.10: Amostras de 1 cm<sup>2</sup> dispostas em uma placa de 24 poços.

Após o período de incubação, uma alíquota de 300 µL da solução de cada poço foi retirada e levada para leitura no leitor de ELISA SpectraCount® (Packard, Figura 3.11), configurado com um filtro de 570 nm. As leituras foram realizadas após o término de cada período de incubação.

Os valores das leituras de absorvância óptica se correlacionam com a concentração de células em unidades formadoras de colônias (UFC) por mL de solução. Essa correlação é mostrada na Equação 3.1, onde *Y* é a concentração de células em UFC por mL de



solução e  $X$  é a absorbância das culturas bacterianas. Seguindo essa equação, o resultado obtido para  $Y$  deve ser multiplicado por  $10^8$ .

$$Y = -0,173 + 21,186X \quad (3.1)$$



FIGURA 3.11: Leitor de ELISA SpectraCount®.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização física e morfológica das nano partículas de prata é parte essencial deste trabalho. Por esse motivo, primeiramente foi feita uma caracterização óptica da solução, e, a seguir, foi feita a caracterização por imagens (MEV e AFM) das nano partículas no filme de DLC. Depois de caracterizadas, as amostras passaram por testes de corrosão e testes bactericidas.

#### **4.1 Caracterização óptica da solução contendo nano partículas de prata**

A caracterização óptica da solução contendo nano partículas de prata foi feita utilizando-se o espectrofotômetro (modelo U-3501 Hitachi), e a seguir os espectros foram ajustados teoricamente.

A pesagem dos eletrodos antes e depois do preparo da solução revelou que a concentração da mesma era de 0,5 g/L.

##### **4.1.1 Espectrofotometria da solução contendo nano partículas de prata**

A Figura 4.1. mostra 3 espectros de absorção da mesma solução contendo nano partículas de prata em momentos diferentes: a) logo após a sua preparação, ou seja, solução fresca (linha contínua); b) após um processo de decantação durante 24h (linha tracejada); e solução decantada por 24h após sonificação durante 25 minutos (linha pontilhada). A Figura 4.2. mostra os tubos de ensaio da solução logo após a sua preparação (solução mais escura) e após a decantação por 24h (solução mais clara).

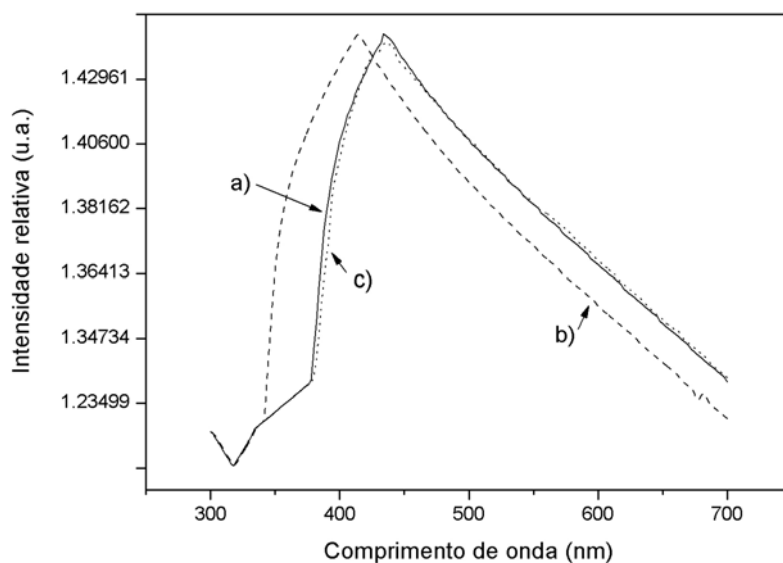


FIGURA 4.1: Espectros de absorção UV-Vis da solução contendo nano partículas de prata. A linha contínua refere-se à solução imediatamente preparada (sol. fresca), a linha tracejada à solução que foi deixada decantar por 24h (decantada), e a linha pontilhada à solução sonificada por 25 minutos depois da decantação (após US).

A Figura 4.1 mostra que a solução apresenta baixa absorção nos comprimentos de onda maiores. Mas em baixos comprimentos de onda, a absorção aumenta até um máximo de 434 nm para a solução fresca e 414 nm para a solução decantada, e, a partir daí, decresce instantaneamente no ultravioleta até o limite da medida em 300 nm. Observando-se os espectros antes e depois da decantação, nota-se que o pico de absorção desloca-se para a esquerda após a decantação. Isso indica que o tamanho médio das partículas diminuiu após a decantação, ou seja, as partículas maiores decantaram. Para comprovar esse fato, a mesma solução foi sonificada durante 25 minutos e, depois disso foi tirado outro espectro (linha preta na Figura 4.1). Comparando-se os espectros nos três momentos (Figura 4.1), nota-se a sobreposição entre os espectros da solução logo após o preparo e a agitada (após US). Isso indica que as partículas maiores que estavam decantadas, voltaram a ficar suspensas com a agitação, o que indica que o processo de decantação não causou nenhum tipo de alteração química na solução.



FIGURA 4.2: A solução da direita é a logo após a sua preparação (solução mais escura) e a da esquerda é após a decantação por 24h (solução mais clara).

#### **4.1.2 Ajustes teóricos dos espectros de absorção UV-Vis**

Foram feitos os ajustes teóricos, a partir da teoria de Mie, dos espectros experimentais. A Figura 4.3 mostra o melhor ajuste entre as curvas teóricas e experimentais da solução contendo nano partículas de prata imediatamente após a sua preparação. Essa curva teórica foi obtida, onde o melhor casamento se deu com tamanho de partícula de 75 nm de diâmetro e desvio padrão na simulação de 20%.

A Figura 4.4 mostra o melhor ajuste entre as curvas teóricas e experimentais da mesma solução contendo nano partículas de prata que foi deixada decantar por 24h. Essa curva teórica foi obtida com tamanho médio de partícula de 55 nm de diâmetro e desvio padrão na simulação de 20%.

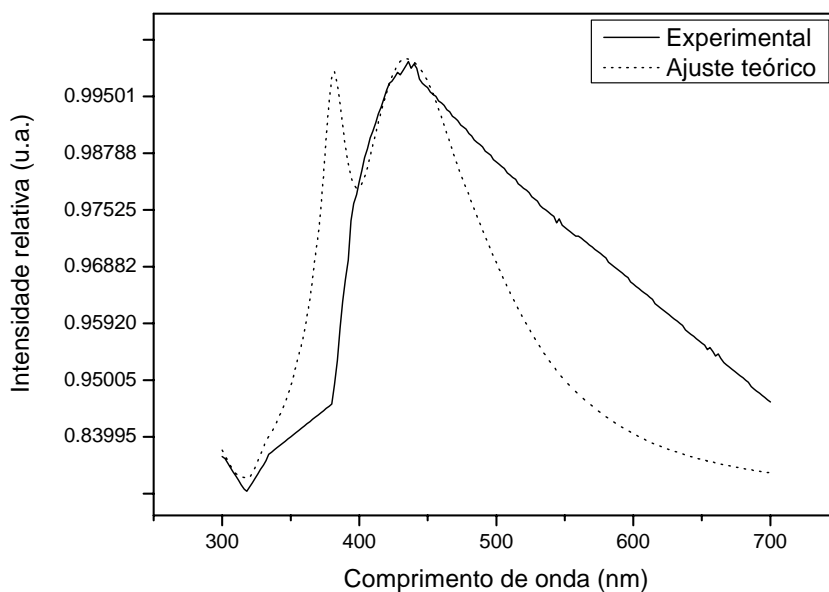


FIGURA 4.3: Comparação entre as dependências na absorção teórica e experimental com relação ao comprimento de onda da solução contendo nano partículas de prata logo após a sua preparação.

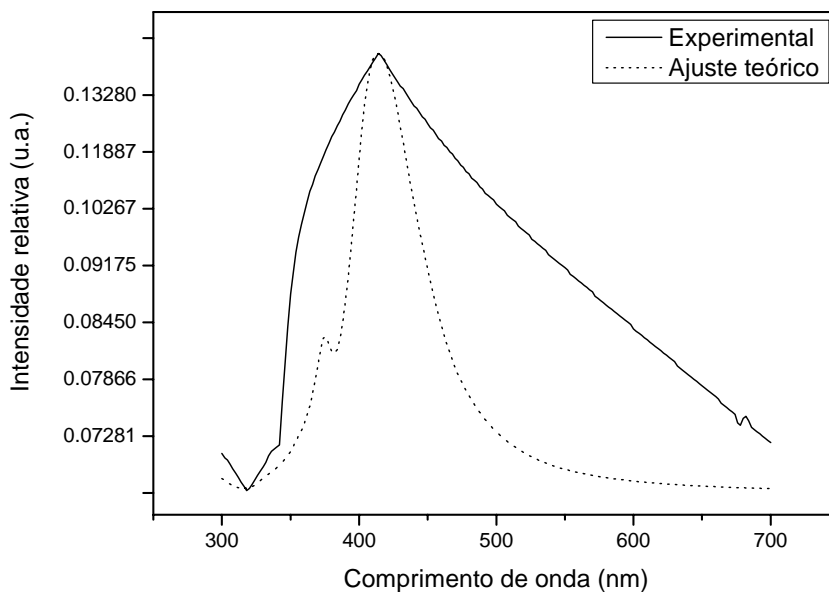


FIGURA 4.4: Comparação entre as dependências na absorção teórica e experimental com relação ao comprimento de onda da solução contendo nano partículas de prata que foi deixada decantar por 24h.

Embora os picos referentes aos ajustes teóricos nas Figuras 4.3 e 4.4 tenham ficado muito bem localizados, a largura das bandas das curvas experimentais foi muito maior que a das teóricas, mesmo com o desvio padrão na simulação de 20%. Esse fato é explicado devido à grande dispersão no tamanho das partículas existentes na solução de prata. E, quanto menores as partículas na solução, mais espalhamento de luz elas provocam. Ou seja, devido à existência de partículas muito menores que o valor médio ajustado, a largura da banda da curva experimental é muito maior que a da teórica.

Comparando-se os resultados teóricos e experimentais comprova-se que as partículas maiores da solução decantaram, conforme comprovado pela diminuição no tamanho médio das partículas após a decantação. Esse processo é puramente físico, não causando nenhum tipo de alteração química na solução, conforme mostrado na Figura 4.1.

#### **4.2 Microscopia dos filmes de DLC com prata**

A morfologia das nano partículas de prata incorporadas nos filmes de DLC é mostrada na Figura 4.5 e 4.6 por MEV. A Figura 4.5 mostra uma imagem de MEV utilizando um aumento de 70.000 vezes de uma amostra de filme de DLC com prata incorporada pelo método de camadas. E a Figura 4.6 mostra um filme de DLC com prata incorporada utilizando o hexano como carreador na concentração de 0,5 g/L, com aumento de 100.000 vezes. Apesar de estarem em magnitudes diferentes, ambas as imagens revelam a boa densidade das nano partículas nos filmes.

O AFM foi utilizado no modo de contato intermitente para que sua ponta de nitreto de silício não arrastasse as partículas que estão mais na superfície do filme. A Figura 4.7 mostra uma imagem em duas dimensões (2D) de AFM de uma área de  $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$  de um filme de DLC com nano partículas de prata. A região delimitada em vermelho na Figura 4.7 foi ampliada e a sua imagem em três dimensões (3D) é mostrada na Figura 4.8.

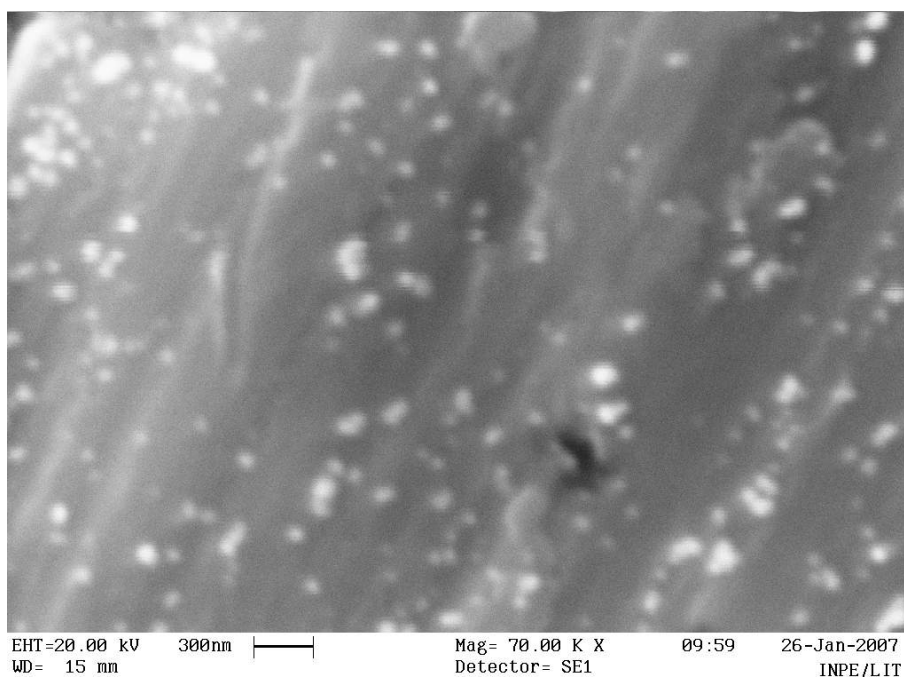


FIGURA 4.5: Imagem de MEV das nano partículas de prata incorporadas em camadas no filme de DLC.

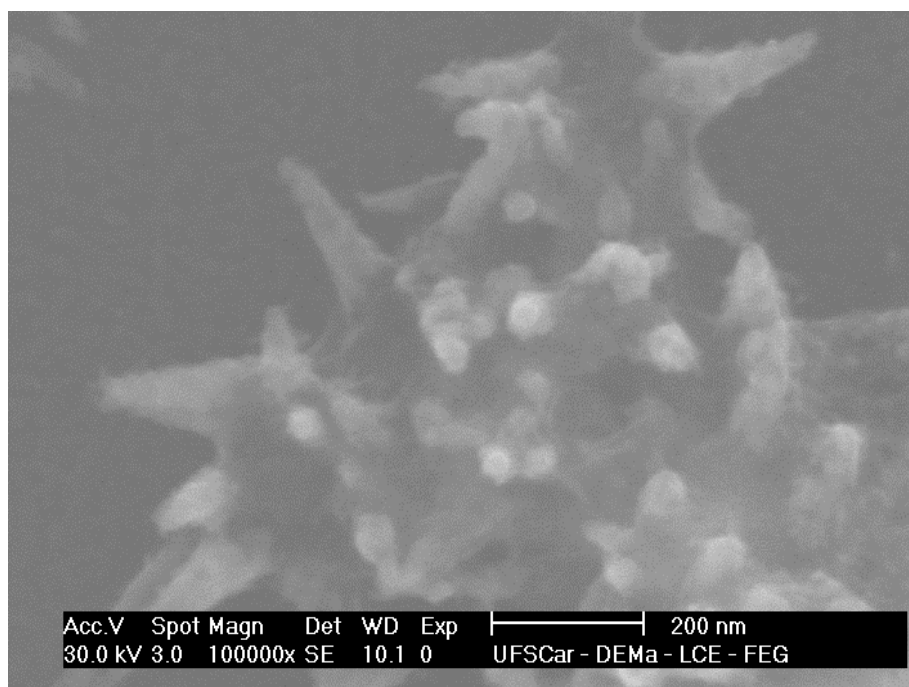


FIGURA 4.6: Imagem de MEV de um filme de DLC com prata depositados com hexano na concentração de 0,5 g/L.



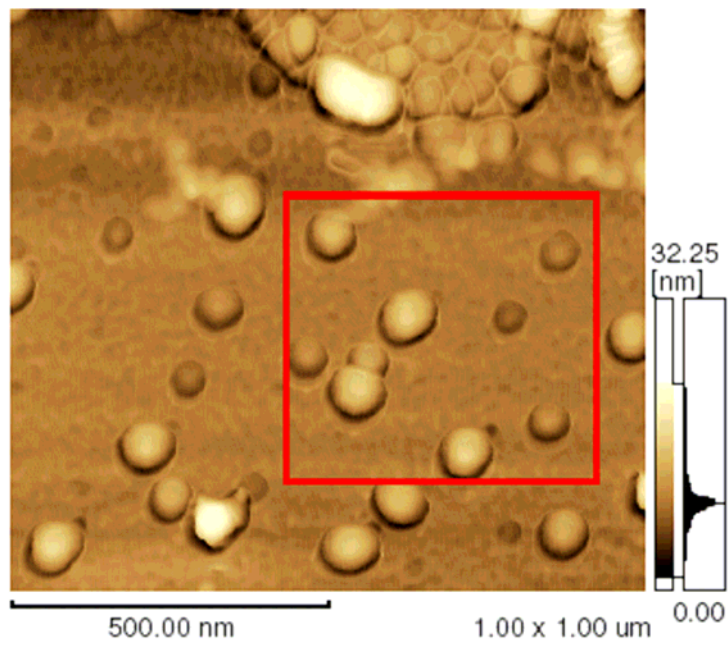


FIGURA 4.7: Imagem 2D de AFM do filme de DLC com nano partículas de prata.

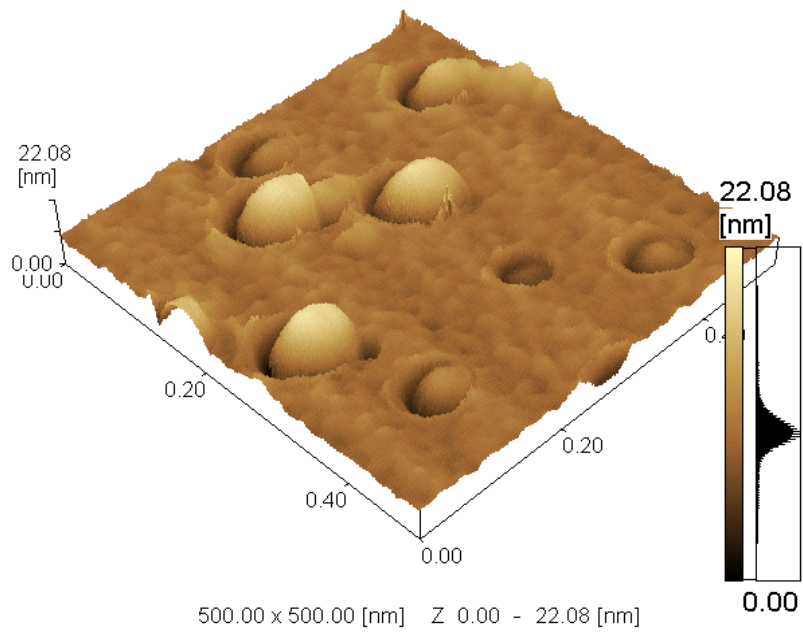


FIGURA 4.8: Ampliação em 3D da região delimitada em vermelho da Figura 4.7.

Observando-se as imagens obtidas por AFM, nota-se que as nano partículas de prata estão realmente incorporadas nos filmes de DLC. É possível notar que existem partículas estão totalmente e outras parcialmente imersas no filme. As nano partículas têm a tendência de formar agregados na superfície durante o processo de deposição (OHNO ET AL, 1997), conforme mostrado na parte superior direita da Figura 4.7. O tamanho médio das partículas de prata foi de 55 nm, conforme já havia sido calculado pelo ajuste teórico do espectro de absorção UV-Vis.

As imagens de MEV e AFM revelam que os filmes contêm nano partículas de prata em diferentes formas e tamanhos, além de estarem bem distribuídas em toda a superfície dos filmes de DLC.

### **4.3 Taxa de deposição dos filmes de DLC**

A taxa de deposição média obtida para os filmes de DLC via técnica de DC pulsada - PECVD utilizando o metano como gás precursor foi de 15 nm/min. Esse valor está de acordo com os valores obtidos por outros autores (BONETTI ET AL, 2006b; CAPOTE ET AL, 2006, TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b; TRAVA-AIROLDI, 2007c).

Já quando os filmes foram depositados com plasma de metano em conjunto com pulsos de hexano, a taxa de deposição média subiu para 110 nm/min. Esse aumento de mais de 7 vezes na taxa de deposição é provocado pelo aumento no número de carbonos da fonte de gás precursora, visto que cada molécula de metano tem um átomo de carbono e em contrapartida uma molécula de hexano tem 6 átomos de carbono em cadeia linear sem ligações duplas ou triplas, assim como o metano.

A incorporação de prata nos filmes de DLC não causou nenhuma alteração nos valores médios de taxa de deposição.

#### 4.4 Análise da microestrutura dos filmes de DLC com e sem prata via Espectroscopia Raman

Na Figura 4.9 é apresentado um espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica PECVD utilizando o metano como gás precursor. Na lateral superior esquerda desse gráfico, são mostrados os parâmetros para o ajuste do espectro para duas linhas gaussianas, que são os parâmetros necessários para o cálculo da razão  $I_D/I_G$ .

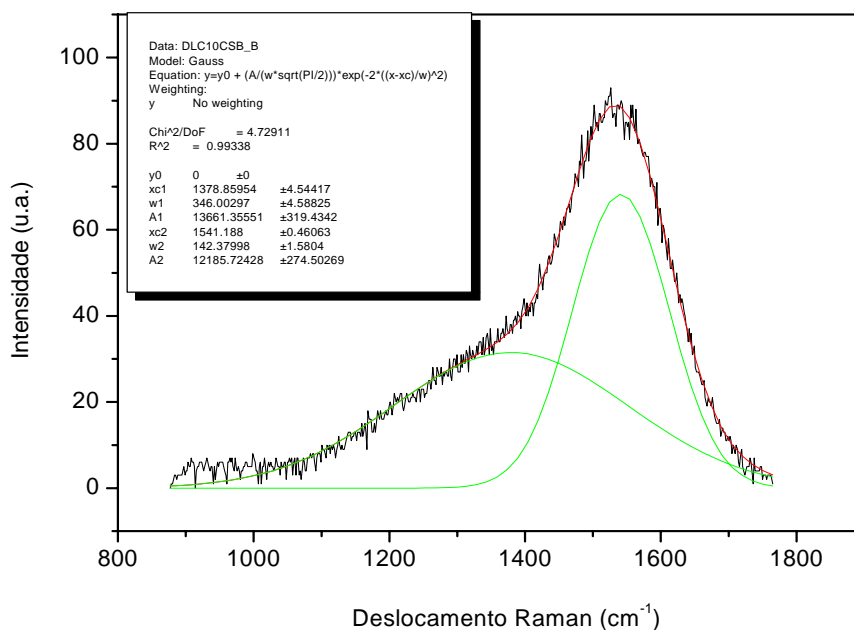


FIGURA 4.9: Espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica DC pulsada PECVD utilizando o metano como gás precursor.

Na literatura (NEMANICH ET AL, 1988; SHRODER ET AL, 1990), é sugerido que as mudanças na posição, na largura e na intensidade das bandas *D* e *G* podem estar ligadas a variações estruturais dos filmes, tais como a razão das hibridações de carbono  $sp^3/sp^2$  e ao tamanho dos cristais nos filmes. Por isso, além de se calcular as razões  $I_D/I_G$ , os gráficos também foram comparados para verificar se a incorporação de nano partículas de prata nos filmes não causou nenhuma alteração estrutural no DLC. A Figura 4.10 apresenta o espectro Raman de dois filmes, um de DLC puro e outro de DLC contendo 10 camadas com nano partículas de prata.

Observando-se a Figura 4.10, nota-se que os espectros dos dois filmes são muito similares, havendo uma sobreposição entre as bandas *D* e *G* de ambos. O mesmo ocorre com os filmes contendo 2, 4, 6 e 8 camadas de prata. A razão  $I_D/I_G$  de todos os filmes depositados via técnica PECVD utilizando o metano como gás precursor com e sem prata em sua estrutura variou entre 1,1 e 1,2. Não houve nenhuma variação significativa entre essas razões  $I_D/I_G$  de acordo com o número de camadas de prata. As razões desses filmes estão de acordo com a literatura (TAMOR E VASSEL, 1994; BONETTI ET AL, 2006b; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007c).

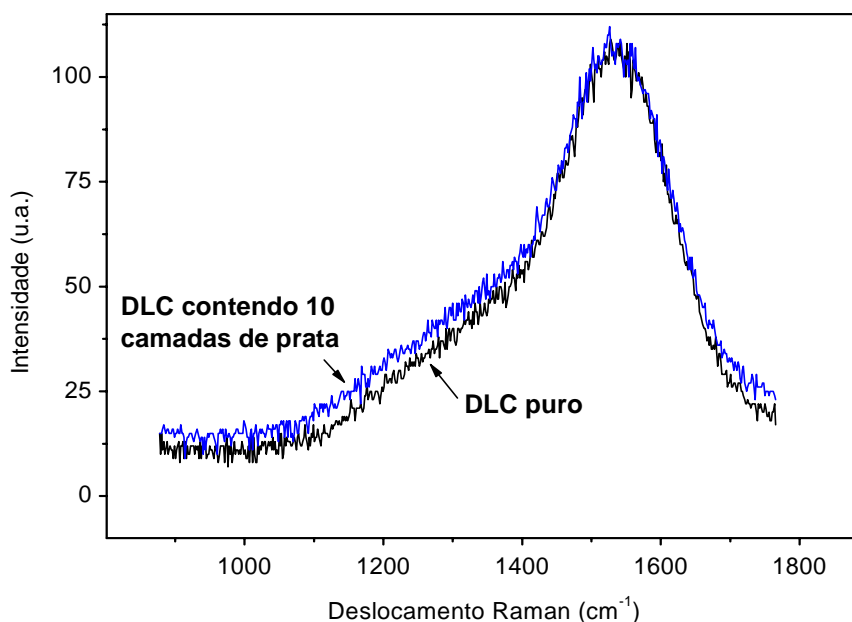


FIGURA 4.10: Espectro Raman de filmes de DLC depositados via técnica PECVD (com e sem nano partículas de prata) utilizando o metano como gás precursor.

Na Figura 4.11 é apresentado um espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica PECVD utilizando plasma de metano em conjunto com pulsos de hexano. Na lateral superior esquerda desse gráfico, são mostrados os parâmetros necessários para o cálculo da razão  $I_D/I_G$ . Essa razão  $I_D/I_G$  calculada para os filmes depositados via técnica PECVD utilizando o metano e o hexano como gases precursores também variou entre 1,1 e 1,2. A adição de prata no hexano não causou nenhuma alteração no espectro

Raman e nem na razão  $I_D/I_G$  de nenhum dos filmes, independentemente da concentração de prata na solução de hexano.

Para o crescimento dos filmes de DLC com hexano, esse teve que ser injetado com pulsos em intervalos de tempo determinados, pois, a cada pulso dado, a pressão no interior da câmara aumentava muito. Por esse motivo, diversos testes foram realizados até que se chegasse a uma largura de pulso de 300  $\mu\text{s}$  em intervalos de 1 min.

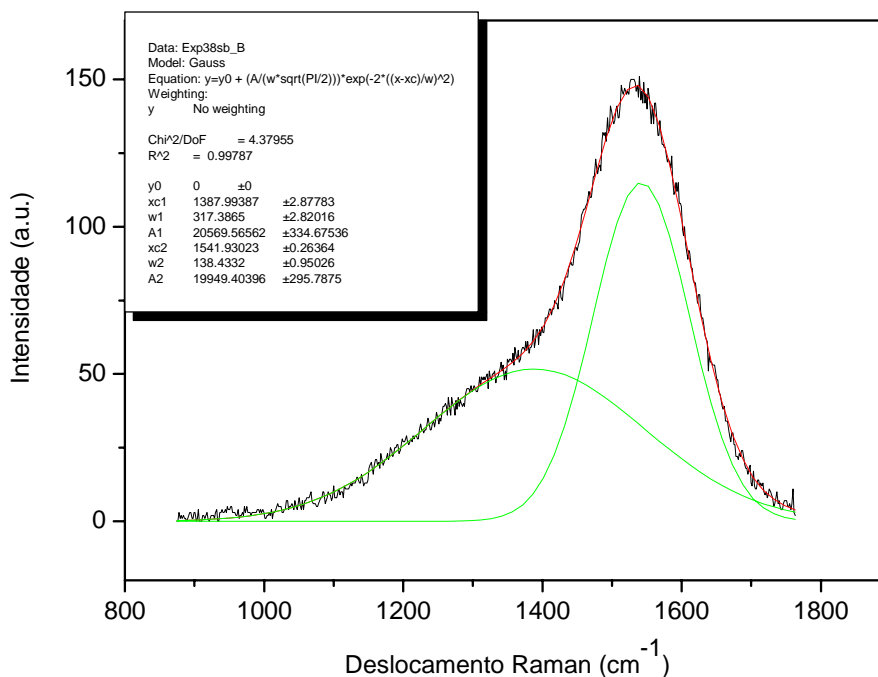


FIGURA 4.11: Espectro Raman de um filme de DLC depositado via técnica PECVD utilizando o metano e o hexano como gases precursores.

A partir dos espectros Raman dos filmes, foi possível mostrar a boa qualidade do DLC produzido, independentemente do gás precursor (se somente metano, ou se metano com pulsos periódicos de hexano), bem como a ausência de alterações estruturais no DLC devido à incorporação de nano partículas de prata nos mesmos, independentemente do número de camadas, ou da concentração de prata em solução.

#### 4.5 Cálculo de tensões

A Figura 4.12 mostra um gráfico das tensões dos filmes de DLC utilizando o metano como gás precursor, de acordo com o número de camadas, com e sem as nano partículas de prata. É notável a queda da tensão nos filmes de DLC de acordo com o aumento no número de camadas de prata. Os filmes com 10 camadas de prata têm, em média, uma redução na tensão de aproximadamente 46%. A prata, entre camadas, adiciona defeitos na estrutura do filme, aliviando a tensão gerada pela deposição.

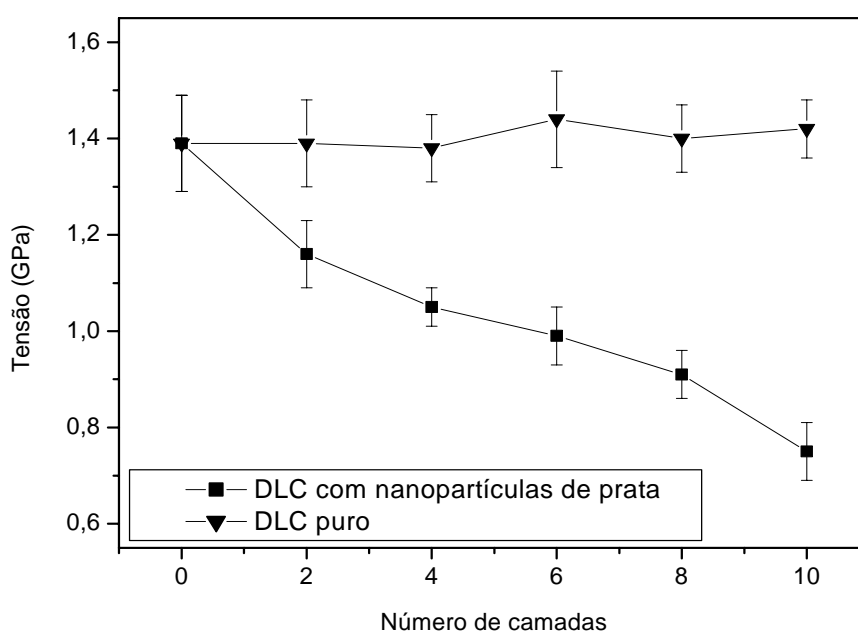


FIGURA 4.12: Tensões calculadas para os filmes de DLC de acordo com o número de camadas, com e sem nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.

#### 4.6 Medidas de dureza dos filmes

Os valores das medidas de dureza para os filmes produzidos utilizando somente o metano como gás precursor variaram entre 19,0 e 21,0 GPa para os filmes de DLC puro e entre 11,0 e 16,0 GPa para os filmes de DLC com prata incorporada em camadas. Dentre as amostras com prata, a diferença entre suas durezas foi significativamente diferente que no caso dos filmes sem prata incorporada.

Dentre os filmes produzidos utilizando o metano e o hexano como gases precursores, os valores de dureza variaram entre 18,0 e 20,0 GPa para os filmes de DLC puro e entre 10,0 e 14,0 GPa para os filmes de DLC com prata incorporada em camadas.

Devido à existência de vários defeitos na estrutura dos filmes por causa das camadas de prata, é coerente o decréscimo no valor médio da dureza nos filmes contendo nano partículas de prata em sua estrutura. Esse decréscimo no valor da dureza é contrabalanceado com o aumento de outras propriedades como uma menor tensão compressiva e maior aderência ao substrato.

#### **4.7 Corrosão por plasma de oxigênio**

A Figura 4.13 mostra o resultado do teste de corrosão por plasma de oxigênio, através da taxa de corrosão dos filmes de DLC de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. Observa-se que quanto mais prata tem o filme, menor é a sua taxa de corrosão. Nos filmes que possuíam 10 camadas contendo nano partículas de prata, a taxa de corrosão foi menos da metade da taxa dos filmes sem prata.

Com a inserção de nano partículas de prata nos filmes, o processo de corrosão é diminuído (Figura 4.13), pois a prata tem uma maior reatividade com o oxigênio que com o carbono. Esse resultado é também verificado pela análise do meio onde é feita a corrosão através do espectrômetro de massa (Figura 4.14). O processo de corrosão do DLC por plasma frio de oxigênio é feito com o uso do gás oxigênio. Assim, a reação do oxigênio com o carbono promove a geração de produtos voláteis como  $C^+$ ,  $CO^+$  e  $CO_2^+$  que são bombeados para fora da câmara pelo sistema de vácuo. A pressão parcial das espécies  $CO^+$  e  $CO_2^+$  decresce com o número de camadas de prata, indicando que a corrosão do filme decresce com o aumento das camadas de prata.

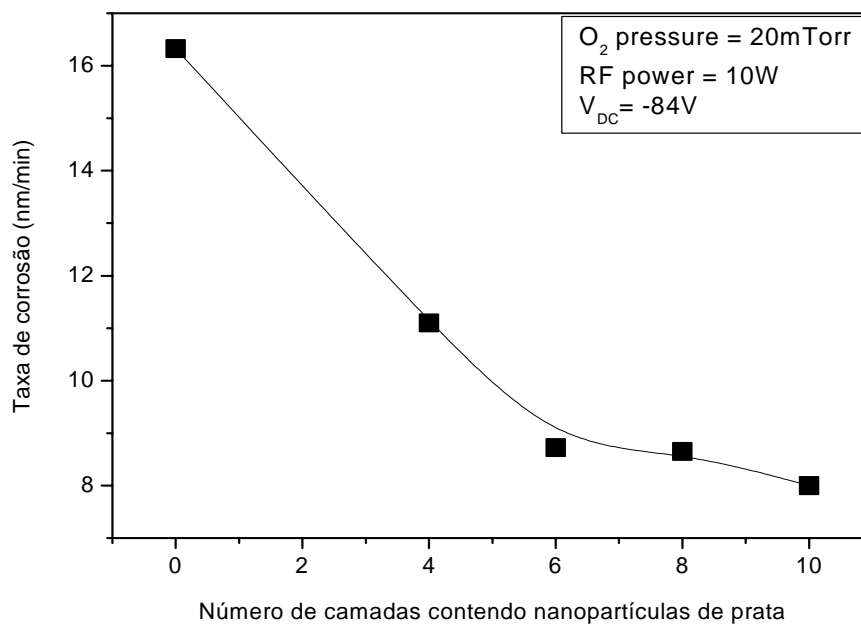


FIGURA 4.13: Taxa de corrosão dos filmes de DLC de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.

O decréscimo na corrosão dos filmes de DLC pelo plasma de oxigênio devido à adição de nano partículas de prata é explicado pelo aparecimento dos aglomerados de prata na superfície dos filmes, conforme mostrado na Figura 4.15. As imagens de microscopia óptica (microscópio metalográfico Olympus 850872) revelam os aglomerados de prata provenientes de algumas das camadas de prata que o filme continha. Quanto mais camadas o filme possuía, mais aglomerados ficaram evidentes. Nos filmes sem a adição de prata, nota-se somente a deteriorarização do filme. Enquanto que nos filmes de DLC com camadas contendo prata, conforme o filme vai sendo corroído, a prata proveniente das camadas fica mais evidente na superfície.



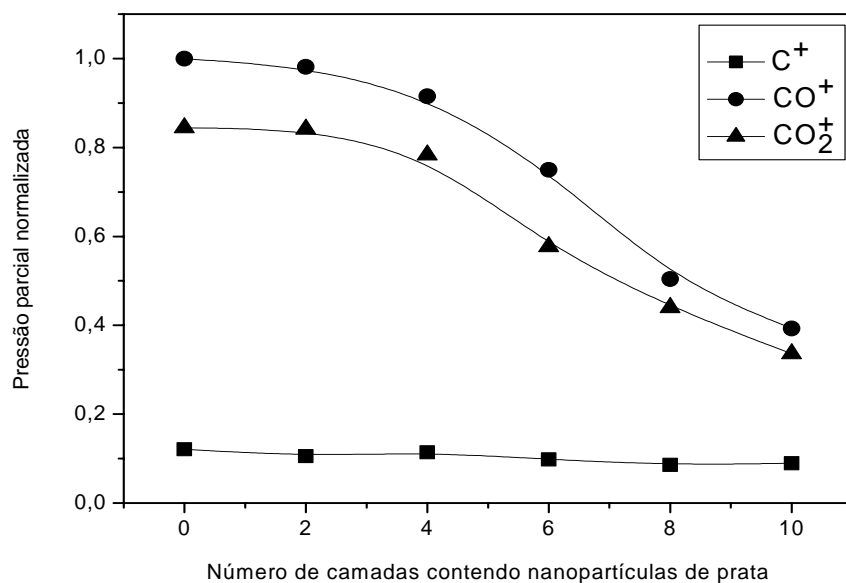


FIGURA 4.14: Pressão parcial normalizada dos produtos voláteis ( $C^+$ ,  $CO^+$  e  $CO_2^+$ ) da reação de corrosão do DLC pelo plasma de oxigênio, de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.

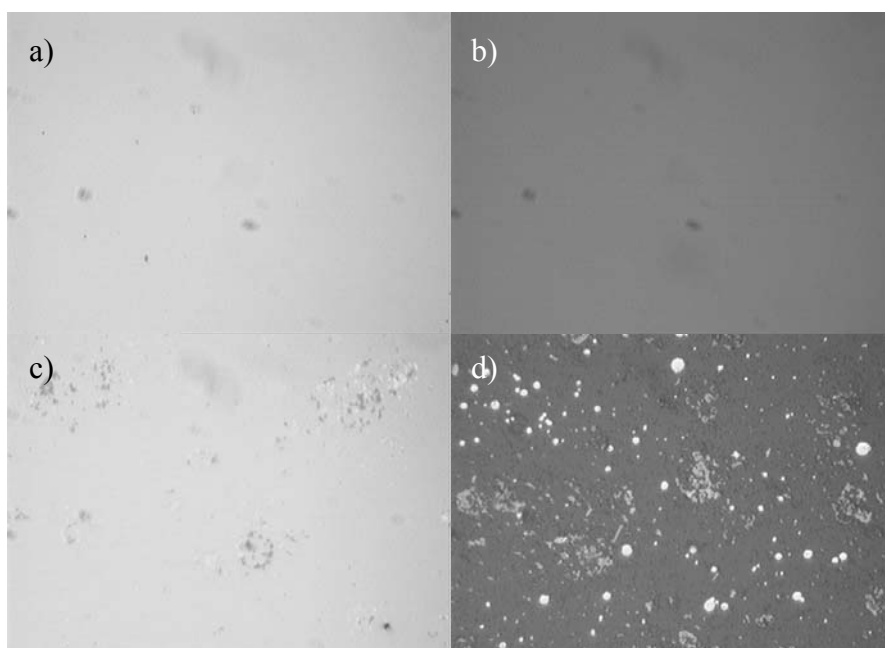


FIGURA 4.15: Microscopia óptica de algumas amostras antes e depois do processo de corrosão: a) Filme de DLC puro antes da corrosão; b) Filme de DLC puro depois de corroído; c) Filme de DLC com 8 camadas contendo nano partículas de prata antes da corrosão; d) Filme de DLC com 8 camadas contendo nano partículas de prata depois de corroído. Todas as imagens foram tiradas no aumento de 1000x.

Os testes de corrosão foram repetidos com as amostras preparadas a partir de soluções de hexano com diferentes concentrações de prata (conforme metodologia descrita no item 3.3.2). A Figura 4.16 mostra o resultado da taxa de corrosão dos filmes de DLC por plasma de oxigênio acordo com a concentração de prata em hexano. O ponto zero mostra o resultado para o filme de DLC puro, sem nenhuma partícula de prata. Neste gráfico também é observada a diminuição da taxa de corrosão em função do aumento na quantidade de prata.

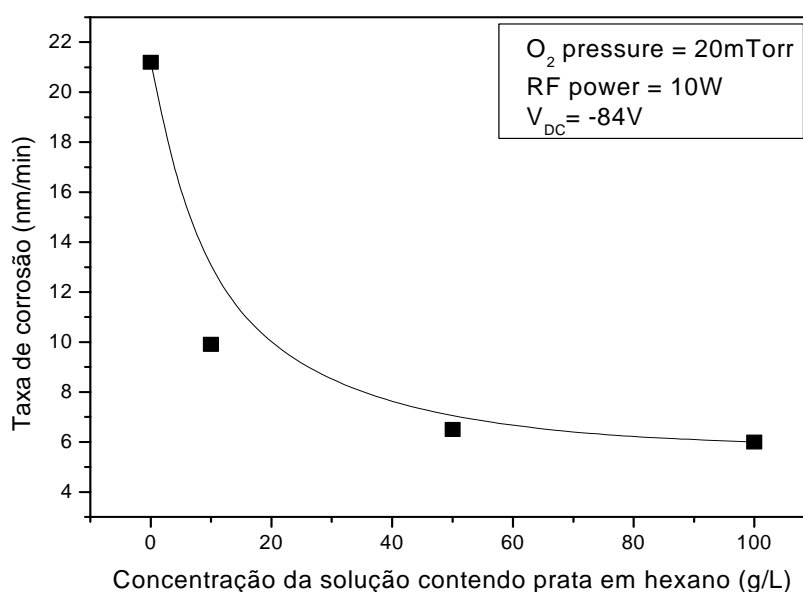


FIGURA 4.16: Taxa de corrosão dos filmes de DLC de acordo com a concentração de prata em hexano. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma partícula de prata.

Os gráficos das Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 fazem uma análise do processo de corrosão dos filmes de DLC de acordo com a concentração da solução de prata em hexano. Esses gráficos mostram a evolução temporal do processo de corrosão de filmes de DLC puro e de DLC contendo prata nas concentrações de 10,0; 50,0 e 100,0 g/L, respectivamente. Nesses 4 gráficos, o ponto 1 corresponde ao momento quando o oxigênio começava a ser inserido na câmara; no ponto 2, o plasma (10 W) era ligado, e, no ponto 3, o plasma e o oxigênio eram desligados.

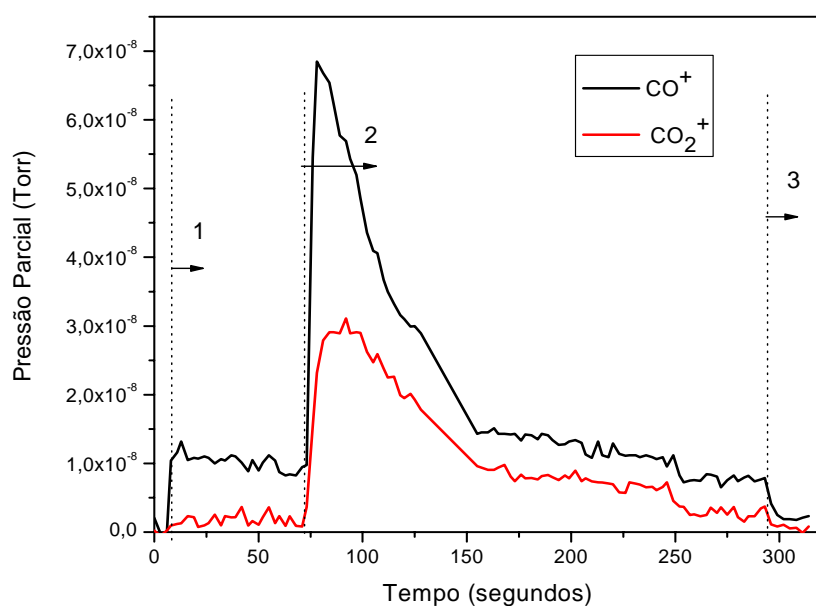


FIGURA 4.17: Evolução temporal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  durante o processo de corrosão do filme de DLC puro produzido com hexano sem nenhuma partícula de prata.

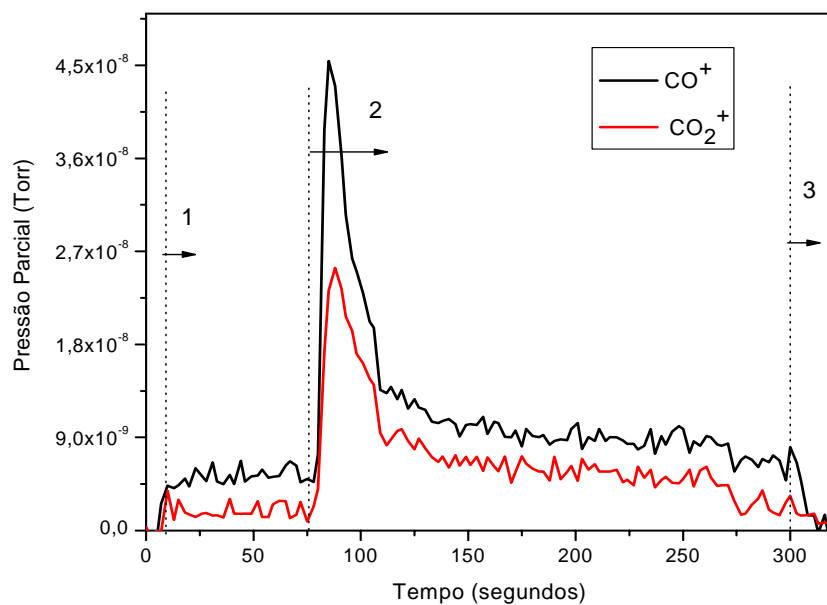


FIGURA 4.18: Evolução temporal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 10,0 g/L de prata em hexano.

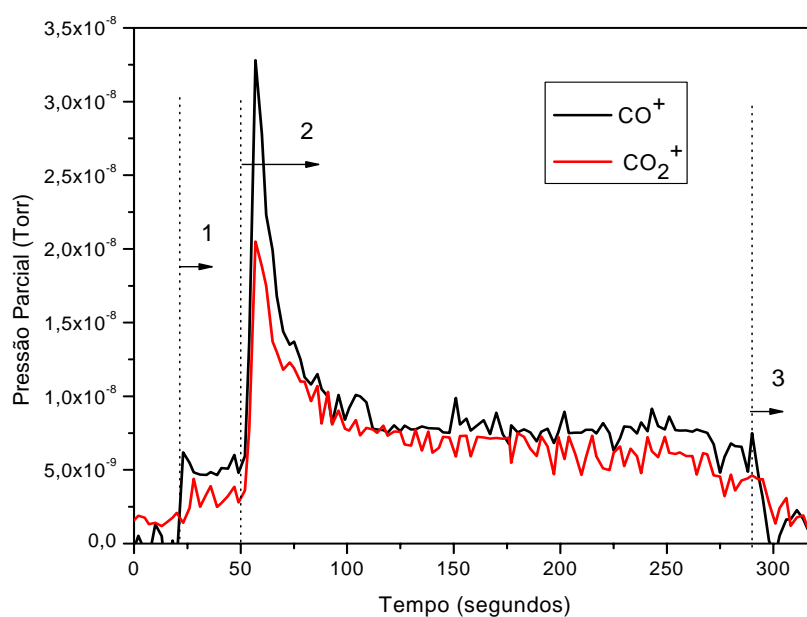


FIGURA 4.19: Evolução temporal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 50,0 g/L de prata em hexano.

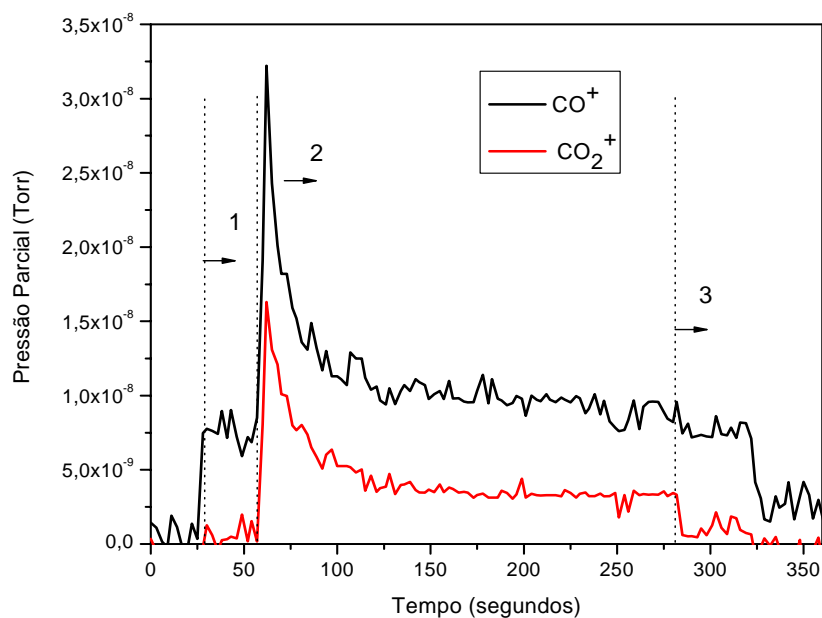


FIGURA 4.20: Evolução temporal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  durante o processo de corrosão do filme de DLC produzido a partir de uma solução contendo 100,0 g/L de prata em hexano.

O efeito da concentração de prata sobre o sinal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  nos filmes de DLC é mostrado na Figura 4.21. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma partícula de prata. Neste gráfico, é observada uma diminuição do sinal das espécies com o aumento da concentração de prata. Apenas para o  $\text{CO}^+$  na concentração de 100 g/L não ocorreu diminuição, mas esse resultado é compensado pela maior diminuição de  $\text{CO}^+$ .

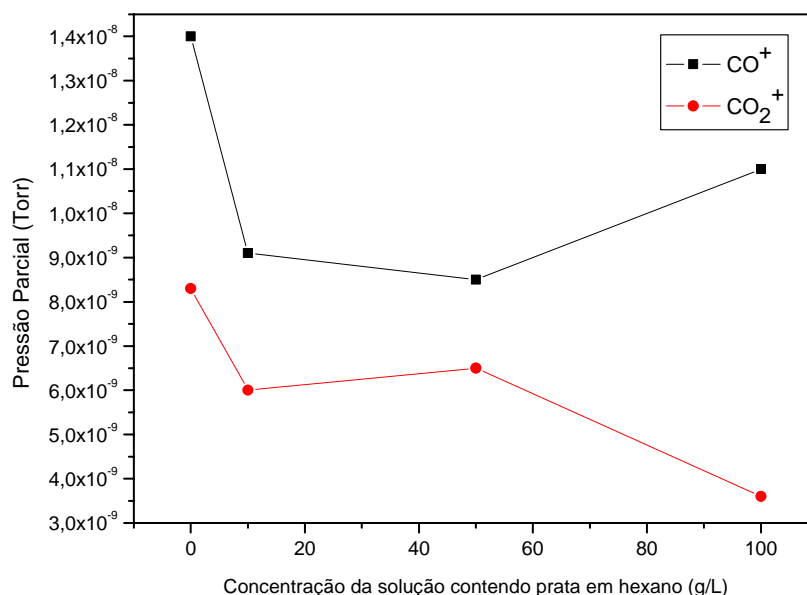


FIGURA 4.21: Efeito da concentração de prata sobre o sinal das espécies  $\text{CO}^+$  e  $\text{CO}_2^+$  para os filmes de DLC produzidos a partir de soluções de hexano.

Sendo assim, a incorporação de nano partículas de prata nos filmes de DLC mostra-se eficiente no combate à corrosão do DLC pelo oxigênio atômico. Os átomos de oxigênio do plasma têm uma afinidade muito maior com a prata que com o carbono. Ou seja, eles se ligam mais facilmente à prata, impedindo a ligação entre o carbono e o oxigênio que causaria o processo de corrosão. Dessa forma, os filmes de DLC com prata em ambiente espacial teriam uma redução significativa em sua corrosão, o que aumentaria o seu tempo de vida útil.

#### **4.7.1 Análise tribológica dos filmes corroídos**

Na Figura 4.22 são mostrados os valores dos coeficientes de atrito dos filmes de DLC produzidos utilizando o metano como gás precursor de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata. Os valores obtidos para o DLC puro são baixos ( $0,14 \pm 0,02$ ) e estão de acordo com a literatura (BONETTI ET AL, 2006b; CAPOTE ET AL, 2006; TRAVA-AIROLDI ET AL, 2007b). Com a adição de nano partículas de prata, os valores dos coeficientes de atrito têm um aumento ( $0,20 \pm 0,01$ ), conforme esperado. Entretanto, quando comparados entre si, os filmes com prata não apresentam diferenças significativas entre seus valores de acordo com o número de camadas. Apenas pode-se notar que os valores de coeficiente de atrito têm uma leve tendência a cair de acordo com o aumento do número de camadas de prata. Não foi possível medir os coeficientes de atrito depois do processo de corrosão, pois os filmes ficavam muito danificados já no primeiro ciclo de testes.

Novos testes precisam ser realizados a fim de investigar a introdução de nano partículas de prata menores nos filmes de DLC, para que haja uma menor alteração no coeficiente de atrito. Também é necessária uma investigação mais aprofundada quanto à influência da variação da concentração sobre as medidas tribológicas.

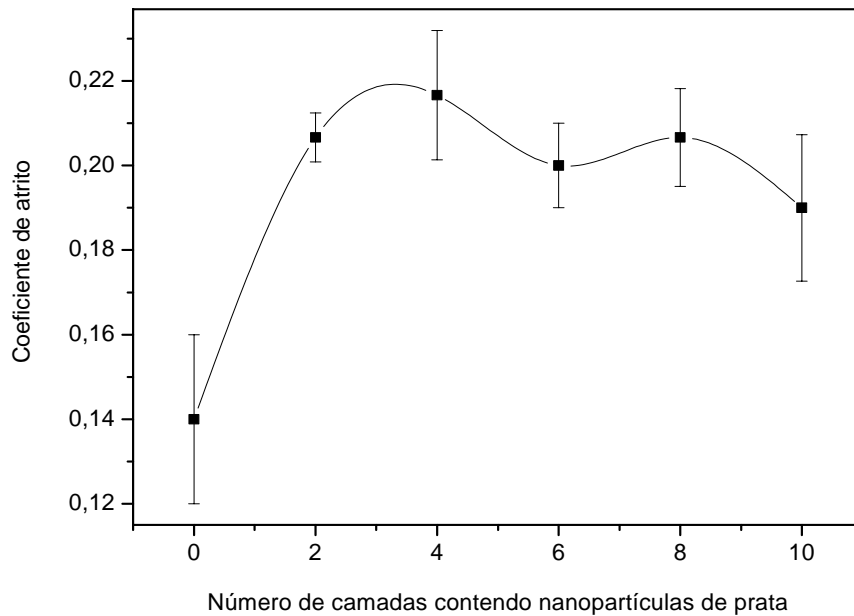


FIGURA 4.22: Coeficientes de atrito dos filmes de DLC de acordo com o número de camadas contendo nano partículas de prata. O ponto zero equivale ao filme de DLC puro sem nenhuma camada de prata.

#### 4.8 Testes bactericidas

O aumento da biomassa (número de células) total de uma cultura bacteriana em crescimento em meio líquido pode ser monitorado por medidas da densidade óptica da cultura. Por essa razão, alíquotas da cultura em crescimento foram retiradas em tempos determinados e mediu-se a absorvância da cultura em um comprimento de onda de 570 nm. Cada medida obtida correspondeu à densidade óptica da cultura em um dado momento do crescimento. A absorvância aumenta proporcionalmente ao aumento do número de células na população. Desta forma pôde-se construir um gráfico representativo da eficácia das amostras frente ao crescimento bacteriano.

##### 4.8.1 Solução contendo nanopartículas de prata

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os resultados dos testes bactericidas para a solução contendo nano partículas de prata, descrita no item 3.1. Essa solução matou cerca 50 % do total de bactérias em 3h e 95% em 24h. O controle positivo corresponde às bactérias tratadas com Gentamicina, um antibiótico de uso tópico. E o controle negativo

corresponde às bactérias “tratadas” com água. Foi também realizada uma leitura do meio de cultura para mostrar que o meio era livre de bactérias e não sofreu nenhum tipo de contaminação. A barra de erro corresponde ao desvio padrão da média das leituras de cinco amostras diferentes para cada grupo. A partir do resultado com 24h de incubação, foi possível confirmar que o efeito bactericida da solução de prata não é somente um processo momentâneo, mas também um efeito contínuo causado pela liberação de íons de prata pelas nano partículas em solução, em concordância com a literatura (FENG ET AL, 2000).

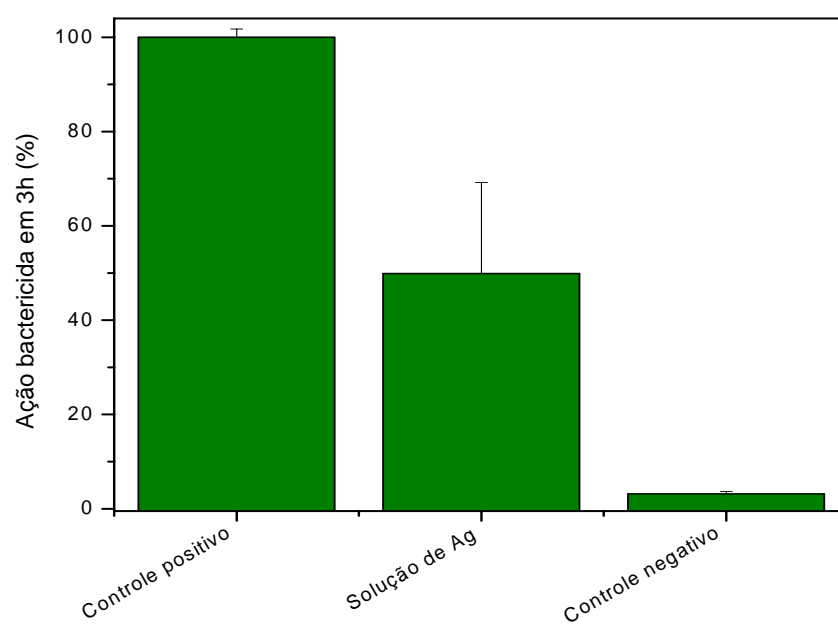


FIGURA 4.23: Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: solução de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).



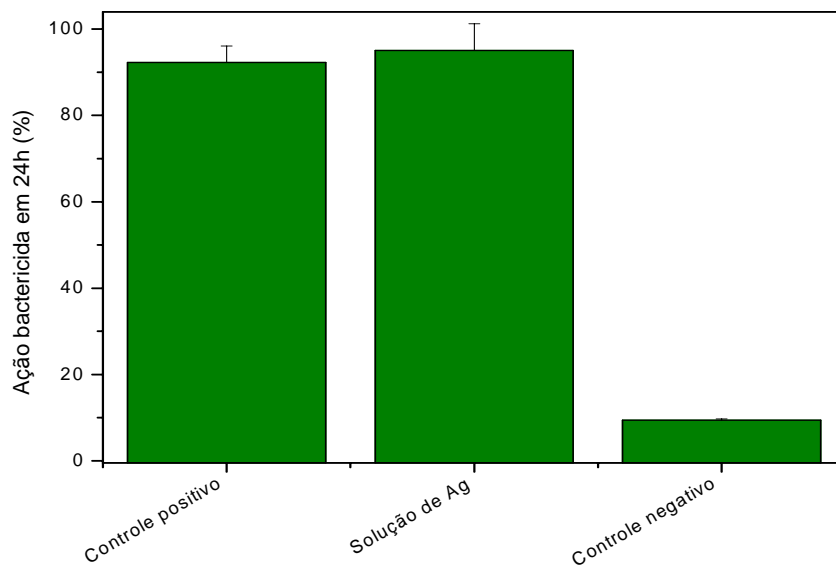


FIGURA 4.24: Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: solução de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

#### **4.8.2 Filmes de DLC, obtido a partir do metano com camadas contendo nano partículas de prata.**

Depois de verificada a ação bactericida da solução de prata, foram feitos testes com amostras de filmes de DLC com e sem prata pelo método de camadas, conforme metodologia descrita nos itens 3.2.3 e 3.2.2 respectivamente. O aço puro foi utilizado como controle para avaliar a influência do substrato sobre o efeito bactericida dos filmes. As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados obtidos a partir destas amostras para os testes bactericidas em 3 e 24h de incubação, respectivamente.

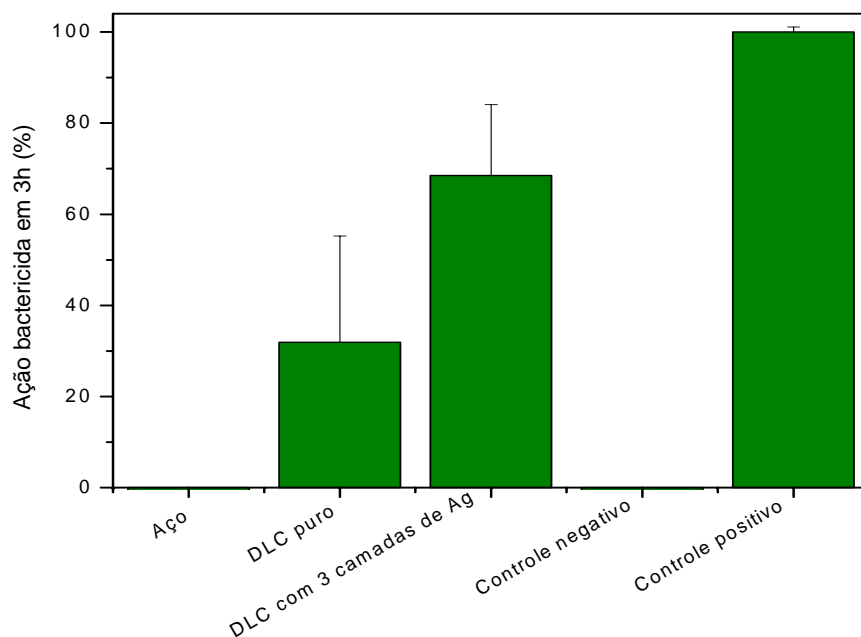


FIGURA 4.25: Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com 3 camadas contendo nanopartículas de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

Os filmes de DLC com 3 camadas contendo nano partículas de prata apresentaram uma eficiência bactericida de cerca de 68% com 3h de incubação. No entanto, essa eficiência caiu para cerca de 32% com 24h de incubação. Essas amostras apresentaram eficiência no efeito bactericida num curto período de tempo, mas essa eficiência não teve efeito prolongado. A liberação dos íons de prata que ocorreu em solução, não teve o mesmo efeito no filme de DLC. Além do mais, com um tempo de incubação de 24h, o resultado dos filmes com e sem prata não foi significativamente diferente.

A grande surpresa desse experimento foi a ação bactericida do filme de DLC puro. Com 3h e 24h de incubação, o DLC apresentou uma ação bactericida de 32% e 35%, respectivamente. O filme de DLC puro tem uma ação bactericida praticamente constante, mesmo levando em consideração a reprodução das bactérias. Esse efeito ocorre devido à comprovada ação bactericida de aglomerados de carbono, descrita recentemente pela literatura, entretanto ainda não muito bem quantificada (KANG ET AL, 2007).

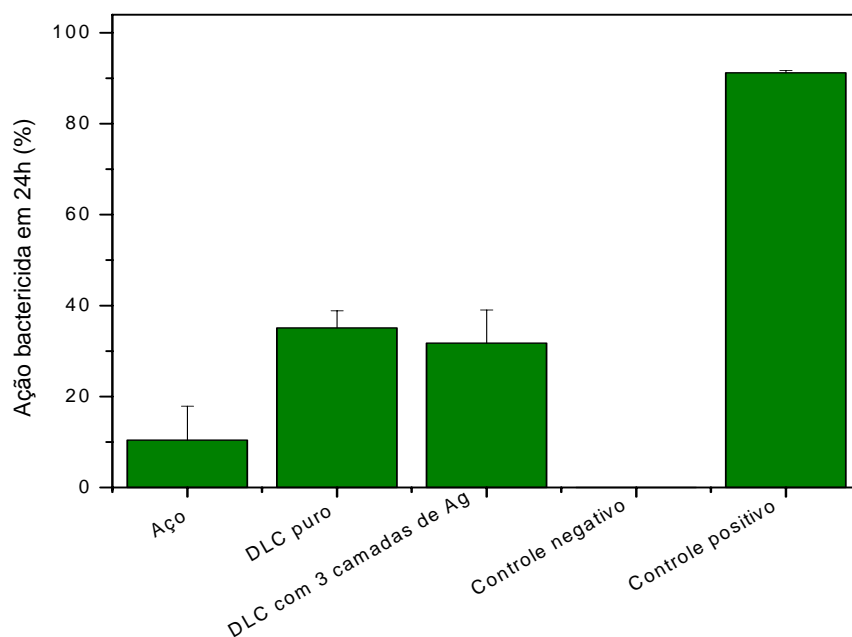


FIGURA 4.26: Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com 3 camadas contendo nanopartículas de prata, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

#### 4.8.3 Filmes de DLC obtido a partir do hexano contendo nano partículas de prata em diferentes concentrações

A fim de testar a eficiência bactericida dos filmes de DLC produzidos a partir de soluções de hexano em diferentes concentrações de prata, foram feitos testes com amostras de filmes de DLC com e sem prata, conforme metodologia descrita no item 3.3.2. As Figuras 4.27 e 4.28 mostram os resultados obtidos a partir destas amostras para os testes bactericidas em 3 e 24h de incubação respectivamente.

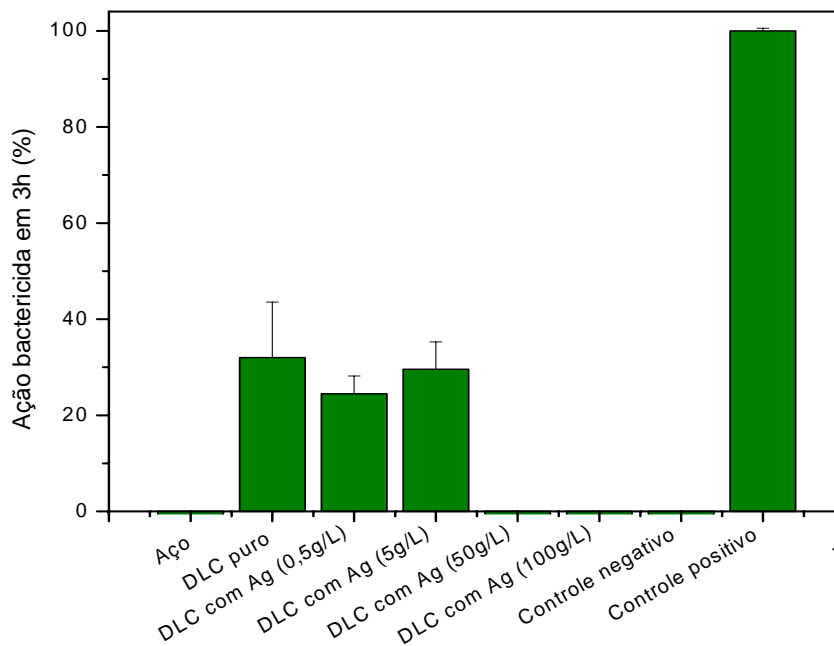


FIGURA 4.27: Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC contendo prata em diferentes concentrações (0,5; 5,0; 50,0 e 100,0 g/L), controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

Os resultados mostram que os filmes de DLC puros apresentaram uma ação bactericida de 32% e 35% em 3 e 24h respectivamente, como nos testes apresentados anteriormente. Esse resultado mostra que os filmes produzidos a partir do hexano tem a mesma eficiência bactericida que os filmes produzidos a partir do metano.

Nenhum filme com prata produzido a partir de soluções de hexano teve uma ação bactericida maior que a do próprio DLC puro em nenhum dos dois tempos de incubação (3 e 24h). Os filmes com concentrações maiores de prata (50,0 e 100,0 g/L) não tiveram nenhuma ação bactericida. Isso significa que o processo de transferência das partículas de prata da solução coloidal da água para o hexano via secagem das partículas causou oxidação da prata e, portanto, perdendo a ação bactericida. Esses mesmos filmes foram muito eficientes contra o processo de corrosão por plasma de oxigênio, pois o óxido de prata formou uma barreira que impediu a corrosão, mas nos testes bactericidas, essa barreira atrapalhou o efeito bactericida do próprio filme de DLC puro. Portanto, os filmes produzidos por esse método não devem ser utilizados para aplicações

biomédicas, mas sim para aplicações espaciais, pois além de serem de rápido preparo, são muito eficientes contra o processo de corrosão pelo oxigênio atômico.

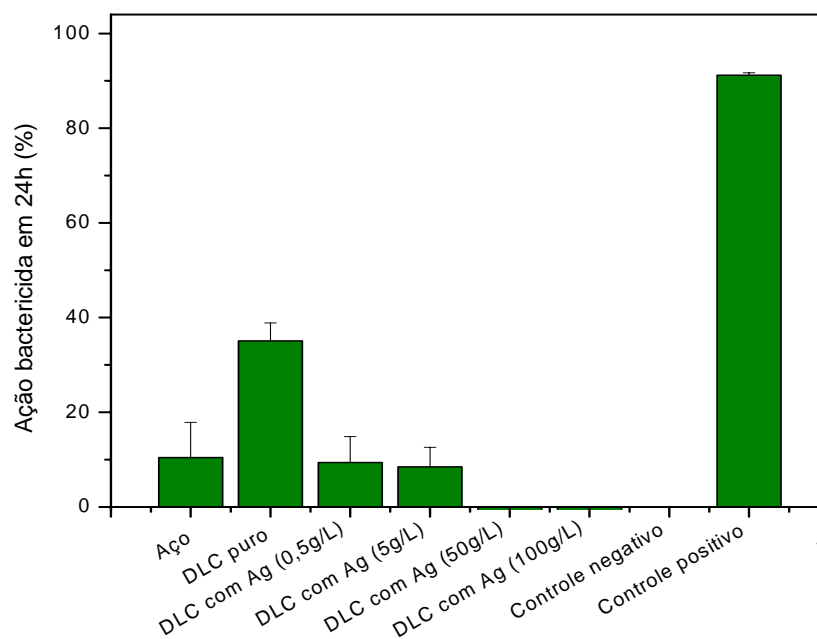


FIGURA 4.28: Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC contendo prata em diferentes concentrações (0,5; 5,0; 50,0 e 100,0 g/L), controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

#### 4.8.4 Filmes de DLC obtidos a partir do hexano contendo nano partículas de prata adicionadas por spray nos filmes de DLC

Diante dos resultados dos testes bactericidas descritos nos itens anteriores, decidiu-se mudar novamente a metodologia, fazendo com que a prata não fosse transferida de solução (para não acarretar na oxidação das partículas) e que a solução de prata fosse pulverizada sob a forma de um *spray* de vapor dentro do reator (para não precisar abrir e fechar o reator durante a inserção das camadas de prata).

Os resultados dos testes bactericidas dos filmes produzidos a partir desse novo método são mostrados nas Figuras 4.29 e 4.30 para tempos de incubação de 3 e 24h, respectivamente.

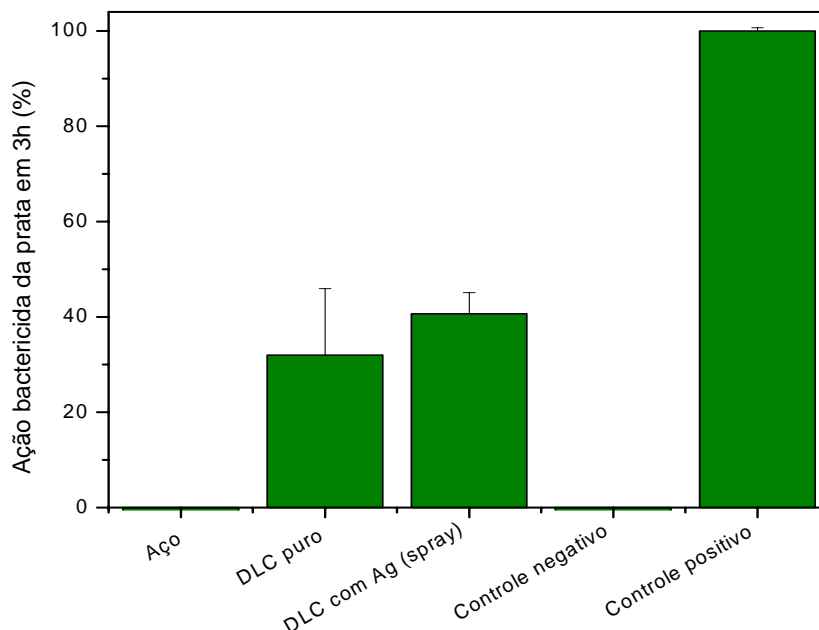


FIGURA 4.29: Ação bactericida em 3h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com solução de prata pulverizada em camadas dentro do reator, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

Os filmes de DLC com prata pulverizada em camadas apresentaram uma eficiência bactericida de 41% para um tempo de incubação de 3h. O que significa que a prata teve sim um efeito bactericida com 3h, mas com 24h de incubação, seu efeito ficou igual ao do DLC puro, cuja ação bactericida se manteve constante. Os resultados para esses filmes muito se assemelham aos resultados obtidos para o DLC contendo prata em camadas a partir do metano (metodologia e resultados descritos nos itens 3.2.3 e 4.8.2 respectivamente).

A solução de prata tem sim uma comprovada ação bactericida, mas quando suas partículas são colocadas num filme fino, como no DLC, sua ação bactericida fica atenuada. Esse efeito pode ter sido causado devido às partículas estarem parcialmente encobertas pelo DLC, diminuindo sua área superficial.

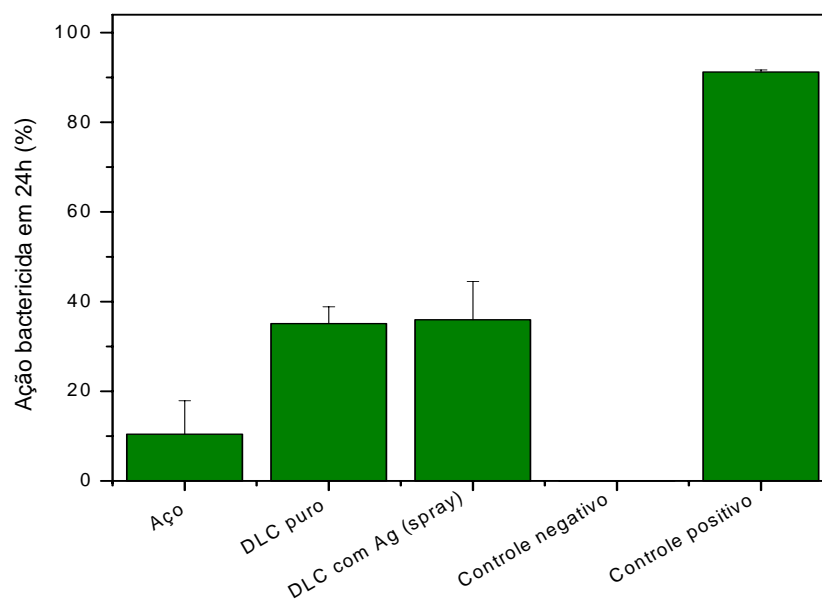


FIGURA 4.30: Ação bactericida em 24h de incubação dos grupos: aço, DLC puro, DLC com solução de prata pulverizada em camadas dentro do reator, controle positivo (Gentamicina) e controle negativo (água).

O filme de DLC puro apresenta ação bactericida comprovada, na casa dos 30%, com 3h e 24h de incubação. Esse filme tem uma ação bactericida praticamente constante, independentemente do gás precursor ou do tempo de incubação.





## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do desenvolvimento desse trabalho, foi possível demonstrar a utilização do DLC em duas aplicações bem distintas: a espacial e a biomédica.

Para isso, nano partículas de prata foram produzidas pela eletrodeposição da prata de forma que a solução obtida apresentou partículas com tamanho médio de 75 nm. Após um processo de decantação por 24 h, o tamanho médio das partículas em solução caiu para 55 nm. Essa solução teve comprovada ação bactericida contra *E. coli*, sendo que cerca de 50% das bactérias morreram em 3h e 95% delas em 24h.

A partir dessa solução, diferentes filmes contendo nano partículas de prata foram produzidos por três diferentes métodos.

Filmes de DLC com e sem nano partículas de prata (utilizando o metano como gás precursor) foram produzidos em camadas pela nebulização da solução aquosa de prata. Imagens de MEV e AFM mostraram que esses filmes apresentavam boa densidade e uniformidade tamanhos de partículas. Os filmes com prata apresentaram um coeficiente de atrito maior e uma dureza menor que os sem prata, mas essas alterações foram compensadas pela melhora de outras propriedades como aderência, desgaste e tensão. Quanto mais camadas de prata o filme possuía, menor era sua tensão total, o que conseqüentemente aumentava sua aderência. Através de espectros Raman, pode-se perceber que os filmes de DLC não sofreram nenhuma alteração do ponto de vista estrutural em função da adição de prata. Também pôde ser comprovada uma significativa redução na taxa de corrosão por plasma de oxigênio em função do aumento no número de camadas contendo nano partículas de prata. Quando os filmes com prata passaram por testes bactericidas, a prata se mostrou eficiente no combate às bactérias com um tempo de 3h de incubação, mas com um tempo de 24h, as nano partículas saturaram-se. A manutenção da atividade bactericida que a solução contendo prata

possuía, não ocorreu nos filmes de DLC com prata. A grande novidade desse experimento foi a eficiência bactericida do filme de DLC puro, de mais de 30% em todas as amostras. Eficiência essa que se manteve constante nos dois tempos de incubação (3 e 24h).

Objetivando a otimização do processo de inserção das nano partículas de prata no filme de DLC, foi desenvolvido um sistema de injeção na tampa do reator de PECVD. Através desse, filmes de DLC foram produzidos a partir de uma mistura de hidrocarbonetos (hexano e metano). A solução de prata em água foi centrifugada e a água retirada. O pó de prata restante foi utilizado para o preparo de soluções de prata em hexano de diferentes concentrações. Essas soluções foram injetadas no reator durante o processo de crescimento do DLC com metano. Os filmes de DLC produzidos com hexano apresentaram uma taxa de crescimento de cerca de 7 vezes a taxa dos filmes produzidos somente com metano. Espectros Raman revelaram a boa qualidade desses filmes, bem como a não alteração dos mesmos em termos estruturais, devido à adição de prata. Esses filmes apresentaram uma dureza um pouco menor que os filmes produzidos a partir do metano. Quando corroídos por plasma de oxigênio, os filmes se mostraram bastante eficientes. Nos filmes com maiores concentrações de prata, os degraus de corrosão foram muito pequenos. O sucesso dos filmes com prata contra o processo corrosivo não foi repetido nos testes bactericidas. Durante o processo de transferência das partículas da água para o hexano, a prata em contato com o ar sofreu um processo de oxidação, formando óxidos de prata. E esses óxidos não têm eficiência bactericida. Nenhum filme com prata produzido por esse método teve eficiência bactericida maior que o filme de DLC puro. Nos filmes com maiores concentrações de prata, essa inibiu a ação bactericida do DLC, que manteve seu efeito constante nos filmes produzidos a partir de uma mistura de hexano e metano.

A fim de evitar a oxidação da prata, foi realizada uma nova adaptação na tampa do reator, onde o sistema de injeção foi retirado e, no lugar, colocado um capilar por onde a solução de prata era nebulizada em intervalos de tempo pré-definidos. Enquanto ocorria a nebulização da prata, o plasma de metano estava desligado. Através desse processo, os resultados foram bem próximos dos filmes de DLC obtidos por camadas. Infelizmente,

ainda não foi resolvido o problema da manutenção da atividade bactericida da prata no filme de DLC. Novos experimentos precisam ser realizados a fim de se encontrar uma solução.

O que se pode concluir até o momento é que o DLC puro, independentemente do gás precursor (metano ou hexano), apresenta uma eficiência bactericida de pelo menos 30%, sendo que essa eficiência se mantém ao longo do tempo. O DLC produzido a partir do hexano apresenta altas taxas de crescimento e, quando produzidos a partir de uma solução de prata em hexano, além das altas taxas de crescimento e boa qualidade, reduz a taxa de corrosão pelo oxigênio.

Experimentos adicionais precisam ser realizados a fim de investigar os filmes produzidos por hidrocarbonetos diferentes do metano e sua influência na taxa de crescimento e qualidade dos filmes.

A partir desse trabalho, ficou demonstrado que os filmes de DLC contendo nano partículas de prata em sua estrutura apresentaram uma significativa redução na taxa de corrosão pelo oxigênio atômico, que é o principal elemento da atmosfera espacial. Com essa redução, aumenta-se o tempo de vida útil desses filmes em ambientes propícios à corrosão.

E como também ficou demonstrado, pode-se utilizar os filmes de DLC puros como revestimento de ferramentas e instrumentação cirúrgica, pois além de apresentarem baixo coeficiente de atrito, o que dificulta à adesão bacteriana e facilita a limpeza, apresentam um efeito bactericida de pelo menos 30%.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYAN, P.M.; MARKS, L.D. Quasimelting and phases of small particles. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 7, p. 585-587, Feb. 1988.
- ARNOLD, G.S.; PEPLINSKI, D.R. Reaction of high-velocity atomic oxygen with carbon. **AIAA Journal**, v. 24, n. 4, p. 673-680, Apr. 1986.
- BAKER, C.C.; CHROMIK, R.R.; WAHL, K.J.; HU, J.J.; VOEVODIN, A.A. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6737-3743, June 2007.
- BELL, W.C., MYRICK, M.L. Preparation and Characterization of Nanoscale Silver Colloids by Two Novel Synthetic Routes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 242, n. 2, p. 300-305, Oct. 2001.
- BETTS, A.J.; DOWLING, D.P.; MCCONNELL, M.L.; POPE, C. The influence of platinum on the performance of silver-platinum anti-bacterial coatings. **Materials & Design**, v. 26, p. 217-222, May 2005.
- BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; SANTOS, L.V. Adherent a-C:H films deposited by IBA method. **Brazilian Journal of Vacuum Applications**, v. 25, n. 4, p. 227-231, Sept. 2006a.
- BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Adhesion studies of diamond-like carbon films deposited on Ti6Al4V substrate with a silicon interlayer. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 375-379, Mar. 2006b.
- BOSETTI, M.; MASSÈ, A.; TOBIN, E.; CANNAS, M. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. **Biomaterials**, v. 23, p. 887-892, Feb. 2002.
- CAPOTE, G. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em plasmas de metano diluídos por gases nobres**. Rio de Janeiro. 181p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2003.
- CAPOTE, G.; BONETTI, L.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. Deposition of adherent DLC films using a low-cost enhanced pulsed-DC PECVD method. **Brazilian Journal of Vacuum Applications**, v. 25, n. 4, p.209-213, Sept. 2006.
- CHAN, K.K.; SILVA, S.R.P.; AMARATUNGA, G.A.J. Electronic properties of semiconducting diamond-like carbon-diamond. **Thin Solid Films**, v. 212, p. 232-239, May 1992.

- CHOI, S.H.; ZHANG, Y.P.; GOPALAN, A.; LEE, K.P.; KANG, H.D. Preparation of catalytically efficient precious metallic colloids by  $\gamma$ -irradiation and characterization. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 256, n. 2-3, p. 165-170, Apr. 2005.
- CHOI, H.W.; DAUSKARDT, R.H.; LEE, S.C.; LEE, K.R.; OH, K.H. Characteristic of silver doped DLC films on surface properties and protein adsorption. **Diamond and Related Materials**, Dec. 2007a, *In Press*.
- CHOI, H.W.; CHOI, J.H.; LEE, K.R.; AHN, J.P.; OH, K.H. Structure and mechanical properties of Ag-incorporated DLC films prepared by a hybrid ion beam deposition system. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2-4, p. 248-251, Dec. 2007b.
- CUI, F.Z.; LI, D.J. A review of investigations on biocompatibility of diamond-like carbon and carbon nitride films. **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1-3, p. 481-487, Sept. 2000.
- DEARNALEY, G.; ARPS, J.H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. . **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 2518-2524, Sept. 2005.
- DECHANDT, S.T. **Características de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra alto empregado em próteses ortopédicas**. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, 2005.
- DILLON, R.O.; WOOLLAM, J.A.; KATKANANT, V. Use of Raman-Scattering to investigate disorder and crystallite formation in As-deposited and annealed carbon-films. **Physical Review B**, v. 29, n. 6, p. 3482-3489, Mar. 1984.
- DONNET, C.; FONTAINE, J. ; GRILL, A. ; PATEL, V. ; JAHNES, C. ; BELIN, M. Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 531-536, Oct. 1997.
- DONNET, C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 180-186, Mar. 1998.
- DONNET, C.; FONTAINE, J.; LE MOGNE, T.; BELIN, M.; HÉAU, C.; TERRAT, J.P.; VAUX, F.; PONT, G. Diamond-like carbon-based functionally gradient coatings for space tribology. **Surface and Coatings Technology**, v. 120-121, p. 548-554, Nov. 1999.
- DORAISWAMY, N.; MARKS, L.D. Electron beam induced small particle transformations: Temperature. **Surface Science**, v. 348, n. 1-2, p. 67-69, Mar. 1996.
- DUNN, K.; EDWARDS-JONES, V. The role of Acticoat™ with nanocrystalline silver in the management of burns. **Burns**, v. 30, p. S1-S9, July 2004.

- Erbe, E. *Escherichia coli* ao microscópio eletrônico com aumento de 10.000x. Disponível em: <<http://emu.arsusda.gov/default.html>>. Acesso em: 22 Jan 2008.
- FENG, Q.L.; WU, J.; CHEN, G.Q.; CUI, F.Z.; KIM, T.N.; KIM, J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 4, p. 662-668, Dec. 2000.
- FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.
- GANGOPADHYAY, A. Mechanical and tribological properties of amorphous carbon films. **Tribology Letters**, v.5, n. 1, p. 25-39, May 1998.
- GAO, X.; GU, G.; HU, Z.; GUO, Y.; FU, X.; SONG, J. A simple method for preparation of silver dendrites. **Physicochemical Engineering Aspects**, v. 254, n. 1-3, p. 57-61, Mar. 2005.
- GARRET, H.B.; CHUTJIAN, A. GABRIEL, S.B. Space vehicle glow and its impact on spacecraft systems. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 25, n. 5, p. 321-340, Oct. 1988.
- GERHARDS, I.; RONNING, C.; HOFSSASS, H.; SEIBT, M.; GIBHARDT, H. Ion beam synthesis of diamond-like carbon thin films containing copper nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 2, p. 1203-1207, Jan. 2003.
- GRAINGER, R.G.; LUCAS, J.; THOMAS, G.E.; EWEN, G.B.L. Calculation of Mie Derivatives. **Applied Optics**, v. 43, n. 28, p. 5386-5393, Oct. 2004.
- GRILL, A. Tribology of diamondlike carbon and related materials: an updated review. **Surface and Coatings Technology**, v. 94-95, p. 507-513, Oct. 1997.
- GRILL, A. Diamond-like carbon: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 428-434, Mar. 1999.
- GUPTA, A.; SILVER, S. Molecular genetics - Silver as a biocide: Will resistance become a problem? **Nature Biotechnology**, v. 16, n. 10, p. 888-888, Oct. 1998.
- HARUTA, M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, n. 1, p.153-166, Apr. 1997.
- HAUERT, R.; GAMPP, R.; MULLER, U.; SCHROEDER, A.; BLUM, J.; MAYER, J.; BIRCHLER, F.; WINTERMANTEL, E. Surface analysis and bioreactions on silver-containing amorphous hydrogenated carbon films. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 38, p. 994-995, Apr. 1997.
- HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, n. 7, p.787-795, Aug. 2000.

HUSSAIN, S.; ROY, R.K.; PAL, A.K. Incorporation of silver nanoparticles in DLC matrix and surface plasmon resonance effect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, p. 375-381, Oct. 2006.

HUSSAIN, S.; PAL, A.K. Synthesis of composite films of mixed Ag–Cu nanocrystallites embedded in DLC matrix and associated surface plasmon properties. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3649-3657, Jan. 2007.

IANNO, N.J.; DILLON, R.O.; ALI, A.; AHMAD, A. Deposition of diamond-like carbon on a titanium biomedical alloy. **Thin Solid Films**, v.270, n. 1-2, p.275-278, Dec. 1995.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Structural instability of ultrafine particles of metals. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 6, p. 616-619, Feb. 1986.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Hitachi U-3501 User Manual**. São José dos Campos, 1998

ISO. **Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters**, ISO Central Secretariat, Rue de Varembe 1, 1211 Geneva, Switzerland, 2002 (FDIS 14577-1).

JACOBSON, L.G. **Estudo dos efeitos da incorporação de germânio em filmes de carbono amorfo**. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

KANG, S.; PINAULT, M.; PFEFFERLE, L.D.; ELIMELECH, M. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. **Langmuir**, v. 23, p. 8670-8673, June 2007.

KLEIN, C.A. Diamond windows for IR applications in adverse environments. **Diamond and Related Materials**. v. 2, n. 5-7, p. 1024-1032, Apr. 1993.

KLEINSORGE, B.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J.; MILNE, W.I. Influence of nitrogen and temperature on the deposition of tetrahedrally bonded amorphous carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 2, p. 1149-1157, July 2000.

KWOK, S.C.H.; ZHANG, W.; WAN, G.J.; MCKENZIE, D.R.; BILEK, M.M.M.; CHU, P.K. Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1353-1360, Apr./May 2007.

LACERDA, M.M. **Caracterização Estrutural de Filmes Amorfo de Carbono-Nitrogênio**. Rio de Janeiro. 118p. Tese (Doutorado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1997.



LAU, S.P.; LI, Y.J.; TAY, B.K.; SUN, Z.; CHEN, G.Y.; CHEN, J.S.; DING, X.Z. Field emission from metal-containing amorphous carbon composite films. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1727-1731, Sept./Oct. 2001.

LEE, K.H.; TAKAI, O.; LEE, M.H. Tribological and corrosive properties of silver thin films prepared by e-beam ion plating method. **Surface and Coatings Technology**, v. 169-170, p. 695-698, June 2003.

LEOPOLD, N.; LENCL, B. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 24, p. 5723-5727, June 2003.

LETTINGTON, A.H. Applications of diamond-like carbon thin films. **Carbon**, v. 36, n. 5-6, p. 555-560, Dec. 1997.

LEVASHOV, E.A.; VAKAEV, P.V.; ZAMULAEVA, E.I.; KUDRYASHOV, A.E.; KURBATKINA, V.V.; SHTANSKY, D.V.; VOEVODIN, A.A.; SANZ, A. Disperse-strengthening by nanoparticles advanced tribological coatings and electrode materials for their deposition, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 13, p. 6176-6181, Mar 2007.

LI, Z.; LI, Y.; QIAN, X.F.; YIN, J., ZHU, Z.K. A simple method for selective immobilization of silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 250, n. 1-4, p. 109-116, Aug. 2005.

LIAU, S.Y.; READ, D.C.; PUGH, W.J.; FURR, J.R.; RUSSELL, A.D. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions. **Letters in Applied Microbiology**, v.25, n. 4, p. 279-283, Oct. 1997.

LUNGU, C.P.; MUSTATA, I.; MUSA, G.; ZAROSCHI, V.; LUNGU, A.M.; IWASAKI, K. Low friction silver-DLC coatings prepared by thermionic vacuum arc method. **Vacuum**, v. 76, n. 2-3, p. 127-130, Nov. 2004.

LUNGU, C.P. Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 198-202, Oct. 2005.

MA, Z.Q.; LIU, B.X. Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 69, p. 339-344, Nov. 2001.

Marciano, F.R.; Bonetti, L.F.; Pessoa, R.S.; Marcuzzo, J.S.; Massi, M.; Santos, L.V.; Trava-Airoldi, V.J. The improvement DLC films lifetime with silver nanoparticles for space devices. **Diamond and Related Materials**, 2008, *In press*.

MARIOTTO, G.; FREIRE JR., F.L.; ACHETE, C.A. Raman-Spectroscopy on nitrogen-incorporated amorphous hydrogenated carbon-films. **Thin Solid Films**, v. 241, n. 1-2, p. 255-259, Apr. 1994.

MASSÈ, A.; BRUNO, A.; BOSETTI, M.; BIASIBETTI, A.; CANNAS, M.; GALLINARO, P. Prevention of pin track infection in external fixation with silver coated pins: Clinical and microbiological results. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53 n. 5, p. 600-604, Oct. 2000.

MATSUMOTO, Y.; KURIMOTO, J.; SHIMIZU, T.; SATO, E. Photoelectrochemical properties of polycrystalline TiO<sub>2</sub> doped with 3D transition-metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 108, n. 5, p. 1040-1044, May 1981.

MORETTI, P.E. **Microbiologia, saúde & ambiente**, Seção 1 Bacteriologia, Parte 4 Fisiologia. Disponível em: <[www.fam.br/microrganismos/index\\_0.htm](http://www.fam.br/microrganismos/index_0.htm)>. Acesso em: 24 Jan 2008.

MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMIREZ, J.T.; YACAMAN, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p.2346-2353, Oct. 2005.

MORRISON, M.L.; BUCHANAN, R.A.; LIAW, P.K.; BERRY, C.J.; BRIGMON, R.L.; RIESTER, L.; ABERNATHY, H.; JIN, C.; NARAYAN, R.J. Electrochemical and antimicrobial properties of diamondlike carbon-metal composite films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 1, p. 138-146, Jan 2006.

NARAYAN, R.J. Pulsed laser deposition of functionally gradient diamondlike carbon-metal nanocomposites. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 1319-1330, Aug. 2005.

NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T.; LUCOVSKY, G.; SHRODER, R.E. Raman-Scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin-films. **Journal of Vacuum Science and Technology A – Vacuum Surfaces and Films**, v. 6, n. 3, p. 1783-1787, May/June 1988.

NOMIYA, K.; SEKINO, K.; ISHIKAWA, M.; HONDA, A.; YOKOYAMA, M.; KASUGA, N.C.; YOKOYAMA, H.; NAKANO, S.; ONODERA, K. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of monomeric 8-coordinate, and dimeric and monomeric 7-coordinate bismuth(III) complexes with tridentate and pentadentate thiosemicarbazones and pentadentate semicarbazone ligands. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, n. 4, p. 601–615, Apr. 2004.

OHNO, T.; HAGA, D.; FUJIHARA, K.; KAIZAKI, K.; MATSUMURA, M. Unique effects of iron(III) ions on photocatalytic and photoelectrochemical properties of titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 33, p. 6415-6419, May 1997.

OLSEN, S.J.; MACKINON, L.C.; GOULDING, J.S.; BEAN, N.H.; SLUTSKER, L. Surveillance for foodborne disease outbreaks. **Morbidity and Mortality Weekly Report**, v. 49, n. SS01, p. 1-51, Mar. 2000.

OUYANG, J.H.; SASAKI, S.; MURAKAMI, T.; UMEDA, K. Tribological properties of spark-plasma-sintered  $ZrO_2(Y_2O_3)-CaF_2-Ag$  composites at elevated temperatures. **Wear**, v. 258, n. 9, p. 1444-1454, Apr. 2005.

PENG, X.L.; CLYNE, T.W. Residual stress and debonding of DLC films on metallic substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 7, p. 944-950, July 1998.

PHARR, G.M.; OLIVER, W.C. Measurement of thin-film mechanical properties using nanoindentation. **MRS Bulletin**, v. 17, n. 7, p. 28-33, July 1992.

Philip Laven. **MiePlot software**. Versão 5.1.1. Disponível em: <[www.philiplaven.com/mieplot.htm](http://www.philiplaven.com/mieplot.htm)>. Acesso em: 08 Feb. 2007.

RALCHENKO, V.G.; SMOLIN, A.A.; KONOVA, V.I.; SERGEICHEV, K.F.; SYCHOV, I.A.; VLASOV, I.I.; MIGULIN, V.V.; VORONINA, S.V.; KHOMICH, A.V. Large-area diamond deposition by microwave plasma. **Diamond and Related Materials**, v.6, p. 417-421, Mar. 1997.

RALCHENKO, V.G.; SYCHOV, I.; VLASOV, I.; VLASOV, A.; KONOVA, V.; KHOMICH, A.; VORONINA, S. Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: effects of gas flow rate. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 189-193, Mar. 1999.

ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R**, v. 37, p. 129-281, May 2002.

ROY, R.; SEN, S.K. The study of diffusion of copper in thin films of silver and Ag---Al alloys as a function of increasing aluminium concentration. **Thin Solid Films**, v. 223, n. 1, p. 189-195, Jan. 1993.

SAKATA, H.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; ENDO, M. Effect of uniaxial-stress on the Raman-spectra of graphite fibers. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 2769-2772 Parte I, Apr. 1988.

SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M.; CORIO, P.; HABER, F.; LOUARN, G. Preparação e caracterização de substratos SERS ativos: um estudo da adsorção do cristal violeta sobre nanopartículas de prata. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 194-199, Mar./Apr. 2006.

SCHIEFFMANN, K.I.; FRYDA, M.; GOERIGK, G.; LAURE, R.; HINZE, P.; BULACK, A. Sizes and distances of metal clusters in Au-, Pt-, W- and Fe-containing diamond-like carbon hard coatings: a comparative study by small angle X-ray scattering, wide angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning tunnelling microscopy. **Thin Solid Films**, v. 347, p. 60-71, June 1999.

SCHIMID, G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. **Chemical Review**, v. 92, p.1709-1727, Aug. 1992.

SCHWAN, J.; ULRICH, S.; BATORI, V.; EHRHARDT, H.; SILVA, S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 1, p. 440-447, July 1996.

SHRODER, R.E.; NEMANICH, R.J.; GLASS, J.T. Analysis of the composite structures in diamond thin-films by Raman-spectroscopy. **Physical Review B**, v. 41, n. 6, p. 3738-3745, Feb. 1990.

SILEIKAITE, A.; PROSYCEVAS, I.; PUIISO, J.; JURAITIS, A.; GUOBIENE, A. Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. **Materials Science (Medziagotyra)**, v. 12, n. 4, p. 287-291, Oct. 2006.

SILVA, N.; SILVEIRA, N.F.A.; YOKOYA, F.; OKAZAKI, M.M. Ocorrência de *Escherichia coli* 0157:H7 em vegetais e resistência aos agentes de desinfecção de verduras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 167-173, May/Aug. 2003.

Somorjai, G. A. On the move. **Nature**, v. 430, p.730-730, Aug. 2004.

SPADARO, J.A.; BERGER, T.J.; BARRANCO, S.D.; CHAPIN, S.E.; BECKER, R.O. Antibacterial effects of silver electrodes with weak direct current. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 6, n. 5, p. 637-342, Nov. 1974.

SPITSYN, B.V. **Handbook of crystal growth**, Elsevier Science Publishers, p.1086, 1994. Editado por D.T.J. Hurle.

STONEY, G.G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proceedings of the Royal Society of London - Series A: **Mathematical and Physical Character**, v. 82, n. 553, p. 172-175, May 1909.

SYNOWKI, R.A.; HALE, J.S.; WOOLLAM, J.A. Low Earth simulation and materials characterization. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 30, n. 1, Jan./Feb. 1993.

TAGAWA, M.; UMENO, M.; OHMAE, N. Influence of 5eV atomic oxygen on surface properties of Ag films and graphite. **AIAA paper n° 90-0728**, 28<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting, 8p, Jan. 1990.

TAKAHARA, Y.; KONDO, J.N.; TAKATA, T.; LU, D.; DOMEN, K. MESOPOROUS. Tantalum Oxide: Characterization and Photocatalytic Activity for the Overall Water Decomposition. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 4, p. 1194-1199, Mar. 2001.

TAMOR, M.A.; VASSELL, W.C. Raman fingerprinting of amorphous-carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 6, p. 3823-3830, Sept. 1994.

TANAKA, T.; TAKENAKA, S.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. Photo-assisted oxidation of 2-methylpropane over Rb<sup>+</sup>-modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>: Formation of 2-methylpropane-2-ol from 2-methylpropane and O<sub>2</sub>. **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 92, n. 11, p. 1975-1979, 1996.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; RADI, P.A.; CORAT, E.J. Adherent amorphous hydrogenated carbon films on metals deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Aug. 2007a, *In Press*.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J. A comparison of DLC film properties obtained by r.f. PACVD, IBAD, and enhanced pulsed-DC PACVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3, p. 549-554, Dec. 2007b.

TRAVA-AIROLDI, V.J.; SANTOS, L.V.; BONETTI, L.F.; CAPOTE, G.; RADI, P.A.; CORAT, E.J. Tribological and mechanical properties of DLC film obtained on metal surface by enhanced and low-cost pulsed-DC discharge. **International Journal of Surface Science and Engineering**, v. 1, n. 4, p. 417-427, Dec. 2007c.

TSUJI, T.; WATANABE, N.; TSUJI, M. Laser induced morphology change of silver colloids: formation of nano-size wires. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1-4, p. 189-193, Apr. 2003.

TUINSTRAL, F.; KOENING, J.L. Raman Spectrum of graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, Aug. 1970.

VOEVODIN, A.A.; ZABINSKI, J.S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 741-748, Oct. 2005.

VOROBYOVA, S.A.; LESNIKOVICH, A.I.; SOBAL, N.S. Preparation of silver nanoparticles by interphase reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, n. 3, p. 375-379, July 1999.

WANG, Q.; YU, H.; ZHONG, L.; LIU, J.; SUN, J.; SHEN, J. Incorporation of silver ions into ultrathin titanium phosphate films: in situ reduction to prepare silver nanoparticles and their antibacterial activity. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 7, p. 1988-1994, Feb. 2006.

XIA, Y.; HALAS, N.J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 338-343, May 2005.

YACAMAN, M.J.; ASCENCIO, J.A.; LIU, H.B.; GARDEA-TORRESDEY, J. Structure shape and stability of nanometric sized particles. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometers Structures**, v. 19, n. 4, p. 1091-1103, July 2001.

ZHAO, S.Y.; CHEN, S.H.; LI, D.G.; MA, H.Y. Phase transfer of silver nanoparticles by help of centrifugation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 242, p. 145-149, June 2004.



## APÊNDICE A

### TRABALHOS APRESENTADOS

Trabalhos apresentados em eventos:

JUNQUEIRA, C.R.A.; MARCIANO, F.R.; OLIVEIRA, L.V.F.; ACOSTA-AVALOS, D. Técnica fotoacústica no monitoramento de drogas mucoativas em muco de portadores de fibrose cística. Trabalho apresentado na forma de painel no X Congresso Brasileiro de Informática em Saúde (C'BIS), Florianópolis/SC – 14 a 18 de Outubro de 2006.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; MARCUZZO, J.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Atomic force microscopy of silver nanoparticles incorporated in diamond like carbon films. Trabalho apresentado na forma de painel no XXI Congresso Brasileiro de Microscopia e Microanálise (CSBMM), Búzios/RJ – 26 a 29 de Agosto de 2007.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; PESSOA, R.S.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Improvement DLC films lifetime with silver nanoparticles for space devices. Trabalho apresentado na forma de painel na 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Berlim, Alemanha – 09 a 14 de Setembro de 2007.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Growth Rate Optimization of Diamond-like Carbon Films for Industrial Application. Trabalho apresentado na forma de painel no VII Encontro sobre diamante, carbono amorfo, nanotubos de carbono e materiais relacionados, Fortaleza/CE – 25 a 26 de Outubro de 2007.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, MARCUZZO, J.S.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Characterization of Diamond-like Carbon Films

Incorporated with Silver Nanoparticles During the Growth Process using Methane and Hexane as Hydrocarbon Source. Trabalho apresentado na forma de painel no VII Encontro sobre diamante, carbono amorfo, nanotubos de carbono e materiais relacionados, Fortaleza/CE – 25 a 26 de Outubro de 2007.

MARCIANO, F.R.; BARJA, P.R.; SILVA, M.D.; ACOSTA-AVALOS, D. Photoacoustic analysis of thermal diffusivity of Z250 3M Dental resin photopolimerized in different thickness. Trabalho apresentado na forma de painel no 6° Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais (SBPMat), Natal/RN – 28 de Outubro a 01 de Novembro de 2007.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; MARCUZZO, J.S.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Incorporation of silver nanoparticles in DLC thin films highly adherents. Trabalho apresentado na forma de painel no 6° Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais (SBPMat), Natal/RN – 28 de Outubro a 01 de Novembro de 2007.

Trabalhos publicados:

DUMAS, F.L.V.; MARCIANO, F.R.; OLIVEIRA, L.V.F.; BARJA, P.R.; ACOSTA-AVALOS, D. Photoacoustic monitoring of the absorption of isotonic saline solution by human mucus. **Medical Engineering & Physics**, v. 29, n. 9, p. 980-983, novembro 2007.

MARCIANO, F.R.; BONETTI, L.F.; PESSOA, R.S.; MARCUZZO, J.S.; MASSI, M.; SANTOS, L.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Improvement DLC films lifetime with silver nanoparticles for space devices. **Diamond and Related Materials**, 2008, *In press*.



## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.