



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS

MATERIAIS

Estudo das propriedades de revestimentos à base de nióbio e nanopartículas

de prata para usos biomédicos e aeronáuticos

Ana Elisa Dotta Maddalozzo

Caxias do Sul

2025

Ana Elisa Dotta Maddalozzo

**Estudo das propriedades de revestimentos à base de nióbio e nanopartículas
de prata para usos biomédicos e aeronáuticos**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, cumprindo um dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Co-orientadora: Profa. Dra. Mariana Roesch-Ely

Caxias do Sul

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

M179e Maddalozzo, Ana Elisa Dotta

Estudo das propriedades de revestimentos à base de nióbio e nanopartículas de prata para usos biomédicos e aeronáuticos [recurso eletrônico] / Ana Elisa Dotta Maddalozzo. – 2025.

Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Cesar Aguzzoli.

Coorientação: Mariana Roesch-Ely.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Materiais. 2. Nióbio. 3. Nanopartículas. 4. Ciências médicas. 5. Aeronáutica. I. Aguzzoli, Cesar, orient. II. Roesch-Ely, Mariana, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.1

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Ana Elisa Dotta Maddalozzo

Estudo das propriedades de revestimentos à base de nióbio e nanopartículas de prata para usos biomédicos e aeronáuticos

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, cumprindo um dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Co-orientadora: Profa. Dra. Mariana Roesch-Ely

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (orientador)

Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Mariana Roesch-Ely (co-orientadora)

Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Lucia Vieira

Universidade do Vale da Paraíba

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels

Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta

Universidade de Caxias do Sul

Dra. Ângela Crespi

STMicroelectronics

PUBLICAÇÕES

A relação a seguir contempla os artigos e capítulos de livro publicados e submetidos durante o período de concessão da bolsa de doutorado CAPES.

Artigos publicados

Título: Comparative study of physicochemical properties and biocompatibility (L929 and MG63 cells) of TiN coatings obtained by plasma nitriding and thin film deposition.

Revista: ACS Biomaterials Science & Engineering

Autores: Cristian Padilha Fontoura, Patrícia Ló Bertele, Melissa Machado Rodrigues, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Rafaele Frassini, Charlene Silvestrin Garcia, Sandro Tomaz Martins, Janaina da Silva Crespo, Carlos Figueroa, Mariana Roesch Ely e Cesar Aguzzoli

Ano: 2021

Título: Natural rubber films incorporated with red propolis and silver nanoparticles aimed for occlusive dressing application.

Revista: Materials Research

Autores: Charlene Silvestrin Garcia, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Paulo Miguel Garcia, Cristian Padilha Fontoura, Melissa Machado Rodrigues, Marcelo Giovanela, João Antonio Pêgas Henriques, Cesar Aguzzoli, Janaina da Silva Crespo e Mariana Roesch-Ely

Ano: 2021

Título: Development and characterization of natural rubber latex wound dressings enriched with hydroxyapatite and silver nanoparticles for biomedical uses.

Revista: Reactive & Functional Polymers

Autores: Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Rafaele Frassini, Cristian Padilha Fontoura, Melissa Machado Rodrigues, Caroline Olivieri Frozza, Carlos Figueroa, Marcelo Giovanela, Cesar Aguzzoli, Mariana Roesch-Ely e Janaina da Silva Crespo

Ano: 2022

Título: Nitrogen incorporation into ta thin films deposited over Ti6Al4V: a detailed material and surface characterization.

Revista: Journal of Materials Engineering and Performance

Autores: Cristian Padilha Fontoura, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Melissa Machado Rodrigues, Rodrigo Barbieri, Janaína da Silva Crespo, Carlos Figueroa e Cesar Aguzzoli

Ano: 2021

Título: Recent progress on natural rubber-based materials containing metallic and metal oxide nanoparticles: state of the art and biomedical applications.

Revista: Compounds

Autores: Nayrim Guerra, Jordana Bortoluz, Andressa Bystronski, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Danielle Restelatto, Mariana Roesch-Ely, Declan Devine, Marcelo Giovanela e Janaína da Silva Crespo

Ano: 2023

Título: Study of physicochemical and biological properties of UHMWPE joint implant with Ti, Ta, and Zr thin films.

Autores: Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Marina Della Giustina, Janete Eunice Zorzi, Mariana Roesch-Ely e Cesar Aguzzoli

Revista: Journal Of Applied Polymer Science

Ano: 2025

Artigos e capítulos submetidos

Título: Study of coatings applied to a solid propellant experimental high-power rocketry nozzle using the ion plating technique.

Revista: Journal of Materials Engineering and Performance

Autores: Gabriel Rui, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Janete Eunice Zorzi, Matheus Poletto e Cesar Aguzzoli

Título: Physical-chemical properties of zirconia thin films deposited by electron beam on Ti6Al4V alloy for biomedical applications.

Revista: Thin Solid Films

Autores: Alana Paula Bonkevich, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Amanda Poletto Santi, Mariana Roesch Ely, Cesar Aguzzoli e Janete Eunice Zorzi

Título: Silicon and silver low energy ion implantation into titanium plates for improved biocompatibility.

Revista: ACS Omega

Autores: Estela K. Kerstner Baldin, Melissa Machado Rodrigues, Cristian Padilha Fontoura, Rafaele Frassini, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Jennifer Stefani Weber, Amanda Bohn, Klester dos Santos Souza, Célia de Fraga Malfatti, Mariana Roesch-Ely, Carlos Alejandro Figueroa e Cesar Aguzzoli

Título: Capítulo 11

Livro: Renew: sustainable and renewable feedstocks for elastomer compounds and additives.

Autores: Alana da Fonseca, Ana Elisa Dotta Maddalozzo, Andressa Bystronski, Danielle Restelatto, Gelsa Carpenedo, Leonardo Bonatto, Lisandra Abatti, Jordana Bortoluz, Nayrim Guerra, Rubiane Tomazi, Larissa Carli, Suelen Moresco, Marcelo Giovanela e Janaina da Silva Crespo.

AGRADECIMENTOS

O desafiador processo de realizar um doutorado só se torna possível quando, além do esforço individual, temos o privilégio de contar com o apoio das pessoas ao nosso redor. Por isso, deixo aqui minha sincera gratidão a todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa caminhada.

À minha mãe, minha principal rede de apoio, que sempre esteve ao meu lado e me incentivou na busca pelo conhecimento, nutrindo-me com amor, carinho e força. Ao meu pai (*in memoriam*), meu maior pilar e eterno exemplo. Tenho certeza de que estaria orgulhoso. Espero estar honrando seus ensinamentos com cada passo que dou.

Ao meu orientador, professor Dr. Cesar Aguzzoli, obrigada por estar presente desde 2013, quando uma Ana ainda insegura e curiosa bateu à porta do seu laboratório pedindo uma oportunidade. Sou grata pela confiança, paciência, ensinamentos — e até pelos puxões de orelha. À minha co-orientadora, professora Dra. Mariana Roesch-Ely, agradeço imensamente pelo incentivo constante, pela generosidade em compartilhar seus conhecimentos e por me fazer desenvolver um carinho especial pela biotecnologia. À professora Dra. Janete Zorzi, obrigada pelo auxílio com os testes de desgaste e por ser um exemplo de profissional e de ser humano.

Aos amigos da escola, da graduação e da pesquisa, minha profunda gratidão por me ouvirem, por compartilharem sorrisos e por se tornarem os irmãos que a vida me deu. Vocês foram parte essencial da minha jornada.

Aos colegas de pesquisa Cristian, Jennifer, Bruna e Michael, obrigada por tornarem os dias mais leves, divertidos e por contribuírem com tanto companheirismo. A amizade de vocês tem um valor imensurável para mim.

À professora Dra. Lucia Vieira e à Dra. Júlia Abdala, da UNIVAP, meus agradecimentos pelos ensaios de tribocorrosão, por todo o suporte técnico e por serem sempre muito solícitas. À Amanda Santi, do PPGBIO-UCS, muito obrigada pelo auxílio nos ensaios biológicos. Agradeço também à CBMM pela disponibilização do óxido de nióbio, essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, estendo meu reconhecimento a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se concretizasse. Como disse Sir Isaac Newton: *“Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representando o fluxograma do projeto de pesquisa.....	19
Figura 2: Esquema do tanque de combustível com contaminação microbiana significativa e biodeterioração.....	26
Figura 3: Efeito das nanopartículas em biofilme. Adaptada de [39].....	34
Figura 4: Esquema do <i>ion plating diversified</i> . Adaptado de [41].....	40
Figura 5: Espectro do pó de Nb ₂ O ₅ em diferentes temperaturas.....	45
Figura 6: Imagem do teste qualitativo de corrosão.....	49
Figura 7: Procedimento da análise para aviação da atividade bactericida e fungicida das amostras.....	52
Figura 8: Esquema resumido das etapas do projeto.....	56
Figura 9: Espessura dos filmes de NbN vistos por MEV-FEG.....	59
Figura 10: Espessura dos filmes de Nb ₂ O ₅ vistos por MEV-FEG.....	60
Figura 11: Difratoograma encontrado para o substrato de CoCrMo.....	65
Figura 12: Difratoogramas encontrados para o óxido de nióbio.....	66
Figura 13: Difratoogramas encontrados para o nitreto de nióbio.....	66
Figura 14: Imagens das amostras após passarem pelo ensaio qualitativo de corrosão em querosene JET-A.....	70
Figura 15: Imagens das amostras após passarem pelo ensaio qualitativo de corrosão meio PBS.....	72
Figura 16: Resultados obtidos pelo teste indireto MTT dos extratos comparados ao controle. A linha pontilhada representa a viabilidade de 70%, valor mínimo requerido para comprovar viabilidade celular.....	80
Figura 17: Amostras em contato com colônias de <i>S. aureus</i> e <i>E. coli</i> em ágar Mueller-Hinton. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.....	83

Figura 18: Formação de halo de inibição nas amostras em contato com bactérias gram-positivas e gram-negativas.....	84
Figura 19: Representação da atividade bacteriostática das amostras de CrCoMo com implantação de íons de prata em comparação com a amostra pura ou com filme à base de nióbio, sem prata.....	85
Figura 20: Amostras em contato com colônias de <i>S. cerevisiae</i> em ágar MuellerHinton. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.....	87
Figura 21: Ágar Mueller-Hinton após a retirada das amostras. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.....	88
Figura 22: Representação da atividade fungicida das amostras de CrCoMo com implantação de íons de prata em comparação com a amostra pura ou com filme à base de nióbio, sem prata.....	89
Figura 23: Ensaio de OCP sem atrito para as amostras com substrato de CrCoMo e alumínio 5052.....	94
Figura 24: Resultados de tribocorrosão para as amostras com substrato de CrCoMo.....	99
Figura 25: Resultados de tribocorrosão para as amostras com substrato de alumínio 5052.....	102
Figura 26: Análises de XPS para a amostra NbN – 1h – Ag – 5 keV – 6V.....	105
Figura 27: Análises de XPS para a amostra NbN – 1h – Ag – 5 keV – 3V.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros fixos para todas as amostras de NbN*.....	42
Tabela 2: Parâmetros variáveis das amostras de NbN*	42
Tabela 3: Especificações fornecidas pela CBMM sobre o pó de Nb ₂ O ₅	44
Tabela 4: Parâmetros da deposição de Nb ₂ O ₅ *.....	46
Tabela 5: Parâmetros da implantação da prata*.....	47
Tabela 6: Espessura dos filmes finos por FRX.....	57
Tabela 7: Espessura dos filmes finos por MEV-FEG.....	60
Tabela 8: Espessura dos filmes finos por FRX em diferentes substratos.....	62
Tabela 9: Estequiometria dos filmes finos.....	63
Tabela 10: Coeficientes de desgaste medidos para as amostras.....	74
Tabela 11: Profundidade de saturação para os íons de prata.....	76
Tabela 12: Quantificação da prata implantada nas amostras por FRX.....	77
Tabela 13: Resultados de ângulo de contato para as amostras.....	90
Tabela 14: Resultados de rugosidade para as amostras.....	91
Tabela 15: Variação de massa das amostras antes e após o ensaio de tribocorrosão.....	96

RESUMO

A engenharia de superfícies tem se consolidado como uma estratégia fundamental para aprimorar o desempenho de materiais em ambientes críticos, especialmente nos setores biomédico e aeronáutico, onde a resistência à corrosão, ao desgaste e à contaminação microbiana são requisitos essenciais. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos à base de nióbio com incorporação de nanopartículas de prata, visando aplicações nos setores biomédico e aeronáutico. Os revestimentos de NbN e Nb₂O₅ foram obtidos por *magnetron sputtering* e posteriormente modificados por *ion plating* com íons de prata. Os resultados mostraram que os filmes apresentam propriedades físico-químicas e biológicas promissoras. Na área biomédica, os revestimentos demonstraram biocompatibilidade, resistência à corrosão e ao desgaste, atividade bactericida, sendo eficazes na prevenção de formação de biofilme sem apresentar citotoxicidade. No setor aeronáutico, os revestimentos mostraram boa resistência à corrosão em ambientes simulados, além de reduzirem a aderência de fungos. A pesquisa comprova a eficácia da engenharia de superfícies como abordagem sustentável e eficiente para mitigar corrosão, desgaste e contaminação microbiana em ambientes críticos. Estudos futuros poderão focar na avaliação em longo prazo e na viabilidade de escala industrial.

Palavras-chave: nióbio, *magnetron sputtering*, corrosão, aviação, nanopartículas de prata, *e-beam*, aplicações biomédicas

ABSTRACT

Surface engineering has established itself as a fundamental strategy for enhancing the performance of materials in critical environments, particularly in the biomedical and aerospace sectors, where resistance to corrosion, wear, and microbial contamination is essential. In this context, the aim of this work was to develop and characterize niobium-based coatings incorporating silver nanoparticles, targeting applications in the biomedical and aerospace fields. This work aimed to develop and characterize niobium-based coatings incorporating silver nanoparticles, targeting applications in the biomedical and aeronautical sectors. NbN and Nb₂O₅ coatings were obtained by magnetron sputtering and subsequently modified through ion plating with silver ions. The results showed that the films exhibit promising physicochemical and biological properties. In the biomedical field, the coatings demonstrated excellent biocompatibility, corrosion and wear resistance, and bactericidal activity, being effective in preventing biofilm formation without presenting cytotoxicity. In the aeronautical sector, the coatings showed good corrosion resistance in simulated environments and also reduced fungal adhesion. The research confirms the effectiveness of surface engineering as a sustainable and efficient approach to mitigating corrosion, wear, and microbial contamination in critical environments. Future studies may focus on long-term evaluations and industrial-scale feasibility.

Keywords: niobium, magnetron sputtering, corrosion, aviation, silver nanoparticles, e-beam, biomedical applications

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	19
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1 PROBLEMÁTICA 1: AERONÁUTICA.....	21
2.1.2 QUEROSENE DE AVIAÇÃO.....	21
2.1.3 CORROSÃO EM TANQUES DE COMBUSTÍVEL.....	21
2.2 PROBLEMÁTICA 2: PRÓTESES.....	26
2.2.1 BIOMATERIAIS.....	26
2.2.2 COMPLICAÇÕES NO IMPLANTE DE PRÓTESES.....	27
2.3 MATERIAIS PARA RESOLVER AS PROBLEMÁTICAS.....	30
2.3.1 NIÓBIO E SEUS COMPOSTOS.....	30
2.3.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	32
2.4 TÉCNICAS PARA PRODUZIR OS REVESTIMENTOS QUE SOLUCIONARÃO AS PROBLEMÁTICAS.....	35
2.4.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES.....	35
2.4.1.1 MAGNETRON SPUTTERING.....	35
2.4.1.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	37
2.4.1.3 ION PLATING DIVERSIFIED.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
3.2 DEPOSIÇÃO DE NbN.....	41
3.3 FABRICAÇÃO DO ALVO DE Nb ₂ O ₅	43

3.4 DEPOSIÇÃO DE Nb ₂ O ₅	45
3.5 IMPLANTAÇÃO DE PRATA.....	46
3.6 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS E QUANTIFICAÇÃO DA PRATA IMPLANTADA.....	47
3.7 ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA DOS REVESTIMENTOS.....	48
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE.....	48
3.9 ENSAIO QUALITATIVO DE CORROSÃO.....	48
3.10 DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA.....	49
3.11 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO.....	50
3.12 TESTE DE VIABILIDADE CELULAR.....	50
3.13 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERICIDA/BACTERIOSTÁTICA E FUNGICIDA/FUNGIOSTÁTICA.....	51
3.14 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL.....	52
3.15 ENSAIO QUANTITATIVO DE CORROSÃO.....	53
3.16 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS.....	57
4.2 ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA DOS REVESTIMENTOS.....	63
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE.....	65
4.4 ENSAIO QUALITATIVO DE CORROSÃO.....	68
4.5 DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA.....	73
4.6 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO.....	75
4.7 QUANTIFICAÇÃO DA PRATA IMPLANTADA.....	77
4.8 TESTE DE VIABILIDADE CELULAR.....	78

4.9	AVALIAÇÃO	DA	ATIVIDADE	
	ANTIBACTERIANA.....			80
4.10	AVALIAÇÃO	DA	MOLHABILIDADE E DA	RUGOSIDADE
	SUPERFICIAL.....			89
4.12	ENSAIO	QUANTITATIVO	DE	CORROSÃO.....
				92
4.13	ESPECTROSCOPIA	DE	FOTOELÉTRONS	EXCITADOS
	X.....			102
5.	CORRELAÇÕES	ENTRE	PROPRIEDADES	FÍSICO-QUÍMICAS,
	TRIBOLÓGICAS	E	BIOLÓGICAS	DOS
	REVESTIMENTOS			DESENVOLVIDOS.....
				106
6.	CONCLUSÕES.....			108
7.	REFERÊNCIAS	BIBLIOGRÁFICAS.....		110

1. INTRODUÇÃO

A engenharia de superfícies é uma aliada essencial no aprimoramento das propriedades de materiais, sejam elas tribológicas, de resistência à corrosão ou de biocompatibilidade. Entre as diversas técnicas disponíveis, destaca-se o *magnetron sputtering*, responsável pela deposição de filmes finos de alta qualidade sobre áreas relativamente extensas, com excelente aderência ao substrato. Por operar sob vácuo, esse método reduz significativamente a presença de impurezas nos revestimentos obtidos, além de ser considerado ambientalmente mais seguro em comparação a técnicas convencionais.

Considerando esse potencial, o presente trabalho teve como foco o desenvolvimento de filmes finos à base de nióbio, depositados por *magnetron sputtering* sobre substratos metálicos, com o objetivo de mitigar problemáticas críticas nos setores biomédico e aeronáutico. Revestimentos como NbN e Nb₂O₅ foram escolhidos por sua variada gama de propriedades, como biocompatibilidade, resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga, que os tornam promissores para aplicações em que a durabilidade e a estabilidade química são requisitos fundamentais. No contexto biomédico, esses revestimentos foram aplicados sobre uma liga metálica utilizada em próteses, visando evitar a liberação de íons metálicos em meio fisiológico e, conseqüentemente, prolongar a vida útil dos implantes. No setor aeronáutico, sua aplicação busca proteger componentes estruturais contra a corrosão induzida pelo combustível de aviação, contribuindo para o aumento da confiabilidade e desempenho de sistemas críticos.

Para potencializar ainda mais a funcionalidade desses filmes, nanopartículas de prata (AgNPs) foram incorporadas às superfícies por meio da técnica de ion plating, com o intuito de conferir atividade bactericida e prevenir a formação de biofilmes em ambas as áreas de aplicação. A metodologia de implantação foi adaptada pelo grupo de pesquisa a fim de garantir maior grau de ionização dos íons metálicos e utilizar energias de polarização reduzidas (< 5 keV), superando as limitações da implantação iônica convencional.

A escolha dos substratos também foi fundamentada em critérios técnicos e aplicação real. Para a área biomédica, utilizou-se a liga CoCrMo, amplamente empregada em próteses ortopédicas e odontológicas devido à sua excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão em ambientes fisiológicos e

propriedades mecânicas superiores, como dureza e resistência ao desgaste. Essa liga contém predominantemente cobalto, cromo e molibdênio — elementos que conferem estabilidade à microestrutura e formação de uma camada passiva protetora. Por outro lado, para a aplicação aeronáutica, foi selecionada a liga de alumínio 5052, caracterizada por sua leveza, elevada resistência à corrosão, boa soldabilidade e resistência mecânica adequada, sendo comumente utilizada em tanques de combustível e componentes expostos a ambientes agressivos.

A partir dessa escolha estratégica de materiais e métodos, foi possível avaliar o desempenho dos revestimentos desenvolvidos em contextos funcionalmente distintos, porém igualmente exigentes. Para isso, uma série de ensaios físico-químicos, estruturais, mecânicos e biológicos foi conduzida, incluindo análises de espessura, estrutura cristalina, composição química, resistência ao desgaste e à corrosão, além de testes de citotoxicidade e formação de biofilmes. Esses ensaios permitiram validar a eficácia da abordagem proposta e comprovar a viabilidade da aplicação dos revestimentos nos setores de interesse.

Portanto, diante das crescentes demandas por materiais avançados capazes de operar em ambientes extremos, este trabalho se justifica pela necessidade de desenvolver soluções funcionais que unam desempenho mecânico, resistência à corrosão e propriedades antimicrobianas. A motivação central reside nos desafios enfrentados tanto na área biomédica, com infecções associadas a implantes e falhas por corrosão, quanto no setor aeronáutico, onde a degradação de componentes metálicos compromete a segurança e a durabilidade das aeronaves. Embora o uso de revestimentos de nióbio e a incorporação de nanopartículas de prata sejam estratégias já conhecidas, ainda existe uma lacuna na literatura quanto à aplicação sinérgica desses materiais em contextos críticos e distintos como os aqui abordados. Esta pesquisa propõe uma abordagem inovadora de engenharia de superfícies, capaz de preencher esse *gap* científico e oferecer soluções tecnológicas com impacto direto na saúde pública e na segurança aeroespacial, promovendo alternativas sustentáveis, eficientes e de alto desempenho.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver revestimentos à base de nióbio com incorporação de nanopartículas de prata, que possam ser usados tanto na aplicação biomédica, como na aplicação aeronáutica. O fluxograma do projeto encontra-se na **Figura 1**.

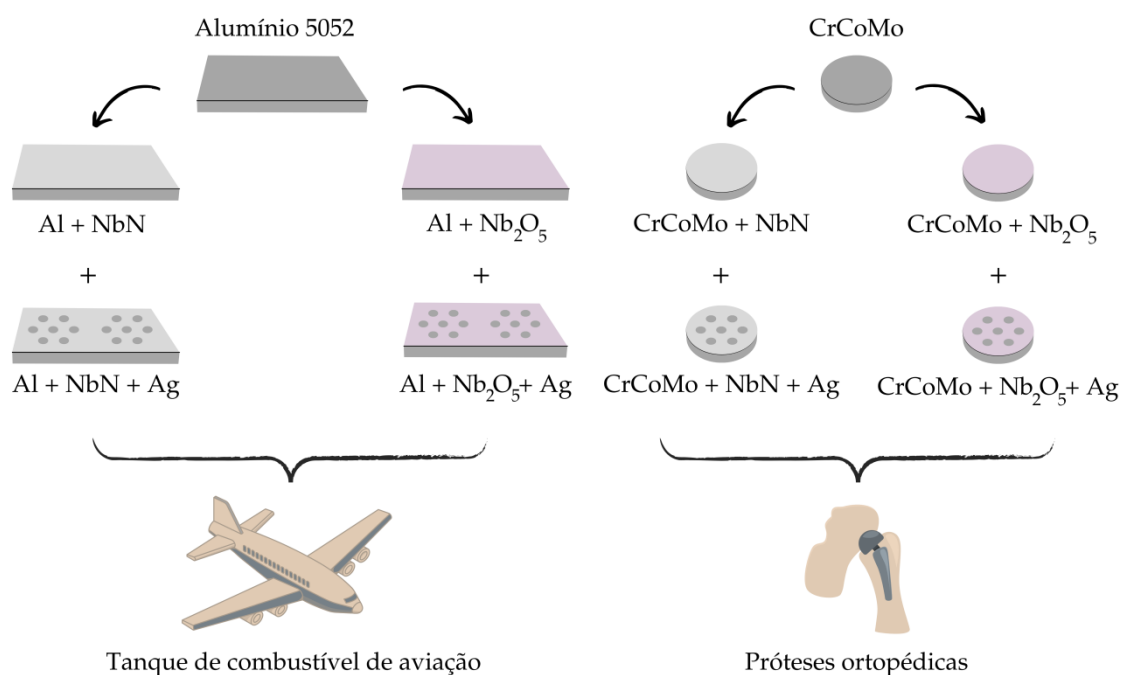


Figura 1: Esquema representando o fluxograma do projeto de pesquisa.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar revestimentos de NbN e Nb₂O₅ por meio da técnica de *magnetron sputtering*, visando aplicações nos setores biomédico e aeronáutico;
- Modificar os revestimentos de nióbio por meio da implantação de íons de prata (Ag⁺), utilizando a técnica de *ion plating*, a fim de agregar propriedades antimicrobianas;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto à sua morfologia, espessura, composição química, estrutura cristalina e estequiometria, por meio de técnicas

como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), difração de raios X (XRD), fluorescência de raios X (XRF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Aplicar simulações de Monte Carlo para modelar o perfil de distribuição dos íons de prata implantados, a fim de correlacionar os resultados teóricos com as análises experimentais;

- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos em ambientes simulados, relevantes para aplicações aeronáuticas e biomédicas, por meio de ensaios qualitativos e quantitativos;

- Investigar a resistência ao desgaste dos filmes por meio de ensaios de microabrasão por esfera rotativa;

- Analisar a biocompatibilidade dos revestimentos por meio de testes de viabilidade celular, visando sua aplicação em implantes biomédicos;

- Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes, com foco na prevenção de infecções e formação de biofilme;

- Investigar a molhabilidade e a rugosidade superficial dos revestimentos, relacionando essas propriedades com o desempenho em ambientes biológicos e aeronáuticos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROBLEMÁTICA 1: AERONÁUTICA

2.1.2 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O querosene de aviação é um produto de destilação direta do petróleo, obtido na faixa de 150° a 300°C. Sua composição envolve hidrocarbonetos com número de átomos de carbono variando de 9 a 15, de estrutura parafínica e aromática.

Com o advento da Segunda Guerra Mundial e o conseqüente aumento no consumo de gasolina, a aviação passou a utilizar querosene como combustível. Entretanto, após esse período, a força aérea desenvolveu uma mistura de querosene e gasolina denominada "*wide-cut*", mistura de hidrocarbonetos que abrange as faixas de ebulição de ambos os componentes. Na época, acreditava-se que esse combustível estaria disponível em maior volume do que o querosene ou a gasolina sozinhas, tornando-o mais viável. Porém, percebeu-se que essa mistura trazia algumas desvantagens, como a alta volatilidade, perdas em altas altitudes, maior risco de incêndio na aterrissagem e altas probabilidades de fatalidades em acidentes. Assim sendo, optou-se por utilizar apenas o querosene como combustível [1].

2.1.3 CORROSÃO EM TANQUES DE COMBUSTÍVEL

Parte da eficiência do sistema da aeronave depende da qualidade do combustível de aviação, que deve ser puro e de qualidade. Impurezas como água, micro-organismos e outros contaminantes não deveriam estar presentes

no combustível, mas podem se acumular durante o transporte, armazenamento e bombeamento do mesmo [2].

Sendo a matéria prima do combustível, o hidrocarboneto é a fonte principal para a formação de núcleos microbiológicos. Os micróbios podem ser introduzidos no combustível à medida que ele esfria nos tanques da refinaria. Além disso, bactérias e fungos são transportados junto com partículas de poeira e gotas de água através das aberturas dos tanques [2]. Os fungos predominantemente presentes nesse meio são os seguintes: *Hormoconis resiniae*, *Penicillium*, *Aspergillus fumigatus*, *Amorphoteca resiniae* e *Paecilomyces variotii* [3][4]. Eles formam um micélio denso, cujo acúmulo não apenas obstrui tubulações e filtros de combustível, mas também cria inúmeras áreas localizadas de corrosão. Alguns micróbios irão se aderir às paredes do tanque, enquanto outros se depositarão na interface combustível/água, formando biofilmes [2].

A água, meio propício à proliferação de micro-organismos, pode condensar e coalescer à medida que o combustível esfria nas refinarias. As aberturas da tubulação extraem umidade da atmosfera externa e podem permitir a entrada de precipitação no tanque. No transporte por meio de caminhão-tanque ou oleoduto, água adicional pode ser introduzida por condensação. Ao contrário dos dutos, o condensado não é a principal fonte de água adicional. Em vez disso, a remoção inadequada do compartimento de carga, o uso de água como fundo falso e outros usos incidentais e intencionais fornecem umidade substancial aos tanques de combustível [2].

Os micróbios que crescem anaerobicamente produzem ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como acetato e lactato. Esses ácidos aceleram o processo de corrosão, atacando quimicamente a superfície do metal da aeronave. Existem dados que demonstram que as comunidades de biofilme podem até mesmo

desplastificar os polímeros usados na síntese de fibra de vidro. Tal atividade pode resultar em falha catastrófica do tanque [2].

A formação de biofilme nos tanques de aviação pode acarretar nas seguintes consequências [4]:

- Alteração das propriedades físicas e químicas dos combustíveis, aumento dos valores dos principais parâmetros físico-químicos como a acidez e viscosidade. Também ocorre formação de sedimentos, turbidez do combustível e odor peculiar;
- Corrosão de tanques de armazenamento de combustíveis de aviação;
- Entupimento e danos de filtros de combustível, bombas e sistemas de tubulação;
- Ameaça à segurança dos voos das aeronaves. A alteração das propriedades físicas e químicas causa operação instável do sistema de combustível e, portanto, pode causar falha do motor no sistema, levando a acidentes e pousos de emergência.

A alteração da acidez do combustível é uma consequência importante da proliferação de micro-organismos e é causada devido à presença de ácidos orgânicos ou inorgânicos [5]. Portanto, a mudança no valor do pH do combustível pode determinar indiretamente a dinâmica do crescimento microbiano. Esse índice de qualidade caracteriza a presença de produtos que provocam aumento do índice de desgaste e corrosão do sistema de alimentação de ar, tanques, tubulações e conexões. No decorrer de seu desenvolvimento, os micro-organismos destroem inibidores que protegem o metal e estimulam sua corrosão, sendo essa um dos tipos mais perigosos de destruição metálica de estruturas aeronáuticas. Mais de 50% de todos os processos de corrosão são devidos à influência de micro-organismos [2].

Dentre os métodos pra prevenir a contaminação do combustível, está a radiação ultravioleta, que acarreta na morte de micro-organismos. Para isso, desenvolveu-se uma lâmpada UV, que exclui a possibilidade de explosão e inflamação dos combustíveis. A lâmpada pode ser montada no fundo do tanque e movida ao longo dele [2]. A destruição dos causadores de biofilme também é possível usando radiação eletromagnética em uma certa frequência de ondas de rádio [6]. As colônias de fungos e bactérias também podem ser removidas por filtração através de um material poroso, cujo tamanho de poro não seja superior a 2 microns. Outra possível forma de proteger o combustível é através de filtros bacterianos preenchidos com compostos de prata, como algodão, vidro e borracha sintética.

Dentre os métodos físicos e mecânicos de controle da contaminação microbiológica estão a centrifugação seguida de aglomeração, filtração, flotação, uso de resinas de troca iônica, deposição eletro-hidráulica e controle ultrassônico [6][7]. Além disso, a modificação superficial por filmes finos é um método econômico e reprodutível em alta escala que permite a deposição de um revestimento protetor sobre o material do tanque, podendo até mesmo conter partículas antimicrobianas [8]. Abaixo, seguem exemplos de trabalhos da literatura que aplicaram revestimentos para proteção de tanques de combustível:

- Sharma et al. estudaram a capacidade de proteção de filmes finos de AlN contra a erosão na liga de alumínio AA6061, utilizada na aviação, tanques de combustível, pás de turbina e setor automobilístico. Os revestimentos foram depositados por *magnetron sputtering* reativo, utilizando-se uma fonte RF, alvo de alumínio e gases argônio e nitrogênio. O teste de erosão foi realizado em ângulo de impacto de 30 e 90° com areia de sílica de partícula média 125 mm. Foi observado que o

filme fino AlN possui excelente resistência à erosão de partículas sólidas em comparação com a liga de alumínio AA6061 [9].

- Macário et al. analisaram a proteção de revestimentos de DLC contra a corrosão do combustível em tanques de aviação. Os substratos analisados foram as ligas de alumínio Al 2024-T3, Al 5052-H32 e Al 6061-T6. As amostras com e sem filmes DLC foram submetidas a um teste de imersão corrosiva com combustível de aviação Jet-A1 e AVGAS 100LL. Além disso, nanopartículas de prata também foram adicionadas em amostras de filmes DLC em razão de suas propriedades antibacterianas. Os resultados indicaram uma melhora da resistência contra a corrosão dos substratos com filme de DLC em comparação à liga não tratada [10].
- Zhang et al. aplicaram revestimentos antimicrobianos sobre alumínio com o intuito de criar uma barreira eficaz contra o crescimento microbiano e colonização em tanques de combustível de aviação. O revestimento em questão foi o poli (hexametileno guanidina) cloridrato-estearato de sódio (PHMG-SS), que foi depositado sobre Al com o auxílio de um ligante verde denominado polivinil butiral (PVB). O alumínio revestido com PHMG-SS exibiu uma poderosa atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* e *Yarrowia lipolytica*, e proporcionou uma redução superior a 99,9999% (6 log) nas contagens viáveis de microrganismos em suspensão com combustível [8].

Atualmente, uma das maneiras mais eficazes de proteger o combustível é através dos aditivos biocidas que reduzem a atividade de microrganismos e evitam a corrosão biológica dos tanques [11]. A **Figura 2** mostra um esquema do tanque de combustível com contaminação microbiana significativa e biodeterioração.

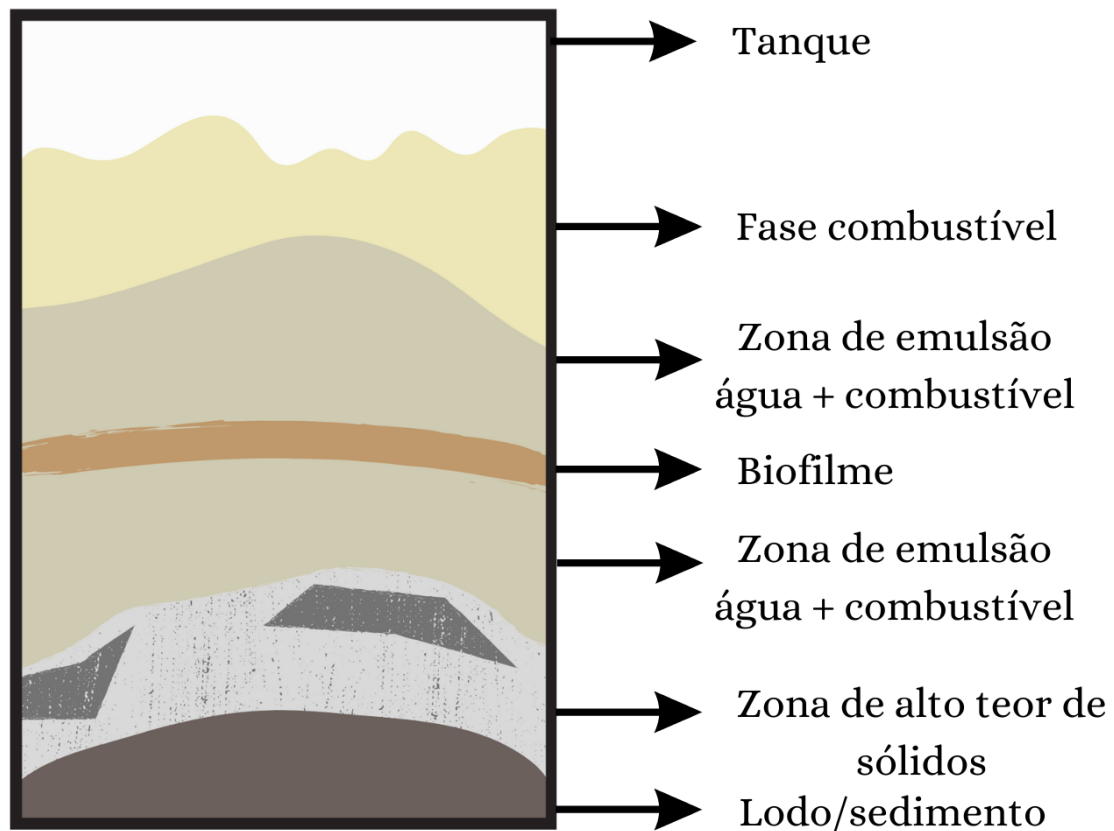


Figura 2: Esquema do tanque de combustível com contaminação microbiana significativa e biodeterioração.

2.2 PROBLEMÁTICA 2: PRÓTESES

2.2.1 BIOMATERIAIS

Os biomateriais possuem potencial para substituir uma parte ou função do corpo de maneira segura, econômica, confiável e fisiologicamente aceitável [12]. Podendo ser aplicados como suturas, próteses, implantes, cateteres e curativos, constituem os principais instrumentos na cura de ferimentos e doenças. Sua eficiência está intrinsecamente relacionada a três fatores principais: a condição de saúde do paciente, as propriedades e biocompatibilidade do material e a competência do profissional que aplica o artefato no receptor [13].

Pertencentes a todas as categorias de materiais (naturais, cerâmicos, poliméricos, metálicos e compósitos), os biomateriais possuem uma ampla variedade de aplicações. Dentre seu variado espectro de aplicabilidade, os biomateriais podem ser empregados como dispositivos para liberação controlada de fármacos e outras substâncias. Dessa maneira, a liberação pode ser prolongada durante horas, dias e semanas [14].

2.2.2 COMPLICAÇÕES NO IMPLANTE DE PRÓTESES

Atualmente, fraturas ósseas podem ocorrer devido a diversos fatores, como acidentes de trânsito, lesões esportivas ou quedas em idosos, principalmente aqueles que sofrem de comorbidades como osteoporose. Contudo, uma série de eventos pode desencadear uma resposta negativa do corpo em relação ao implante, levando ao surgimento de falha e cirurgias de emergência. Tal situação pode ocorrer devido ao posicionamento incorreto do implante, presença de contaminantes nas ligas metálicas, processos de corrosão e liberação de partículas devido ao desgaste por fricção. Um mecanismo de fratura comumente encontrado em componentes submetidos a cargas cíclicas, como as próteses ortopédicas, é a falha por fadiga. Em certos casos, pode ocorrer um processo de corrosão com liberação de íons metálicos conhecido como fadiga por corrosão [15].

Nesse caso, quando um implante está sob a ação de cargas mecânicas oscilantes, há a exposição do mesmo a fluidos fisiológicos que consistem em uma solução salina, incluindo Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^- . A resistência à corrosão dos implantes metálicos deve-se à formação de um filme fino contínuo e estável de óxido chamado filme passivo, que impede que a superfície metálica entre em contato com esses íons agressivos. Entretanto, o filme passivo pode ser

dissolvido localmente, principalmente por íons cloreto, gerando pites que se propagam rapidamente, levando à corrosão por pites. Sob condições de fadiga, o ambiente aquoso pode acelerar o início de uma falha superficial e propagá-la para um ponto crítico [16].

A fadiga por corrosão pode ser encontrada em todas as próteses metálicas, inclusive naquelas feitas a partir da liga CoCrMo, amplamente utilizada devido às suas boas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão, resistência ao atrito e biocompatibilidade. O artefato implantado no corpo humano encontra-se em um ambiente biológico complexo por um longo período de tempo, além de suportar a carga de cerca de 1 a 3 milhões de ciclos na superfície de contato a cada ano. Portanto, o papel da corrosão por fricção na liga CoCrMo é inevitável. Esse processo libera íons Co e Cr a longo prazo, causando reações alérgicas [17], falha clínica do implante, osteólise e acúmulo de partículas corroídas em tecidos próximos e em órgãos remotos (rins, fígado, etc.) [18].

Outro problema que acomete o portador de implante é a contaminação por micro-organismos. Estima-se que a adesão bacteriana às superfícies desses dispositivos são responsáveis por 60 a 70% das infecções hospitalares [19]. A redução da adesão bacteriana durante as primeiras 6 horas pós-implantação é fundamental para o sucesso da prótese. Essa contaminação pode ser oriunda de várias fontes, como dutos de ar da sala de operação ou bactérias presentes na pele do paciente, que podem contaminar a ferida e os materiais utilizados durante a cirurgia [20].

As duas espécies de bactérias responsáveis pela maioria das infecções de dispositivos ortopédicos são a *Staphylococcus aureus* e a *Staphylococcus epidermidis*, comumente encontradas na pele. A *S. aureus*, especificamente, é responsável por grande parte das infecções em áreas ortopédicas (as estimativas

variam de 40 a 60%). *Pseudomonas aeruginosa*, uma bactéria normalmente encontrada no solo e na água, também pode ser responsável por infecções de locais cirúrgicos, formando biofilmes estáveis capazes de abrigar outras espécies patogênicas [20].

A crescente resistência a antibióticos por parte de espécies bacterianas patogênicas é um sério problema para a saúde pública, portanto é melhor prevenir os estágios iniciais de adesão de bactérias ao invés de eliminar o problema em uma fase posterior, quando os micro-organismos estão em um estágio mais complexo. Uma das estratégias é a modificação da superfície dos implantes com o objetivo de eliminar a infecção, além de melhorar suas propriedades químicas, mecânicas e tribológicas, características fundamentais em dispositivos biomédicos [21]. Através de deposição de filmes finos por *magnetron sputtering*, é possível aplicar os supracitados revestimentos. Abaixo, seguem alguns exemplos vistos na literatura:

- Ferreri et al. produziram revestimentos de Ag–ZrCN com atividade antimicrobiana para a modificação da superfície de próteses de quadril. Filmes finos de ZrCN com várias concentrações de prata foram depositados sobre aço inoxidável 316 L através de *magnetron sputtering* reativo. Utilizaram-se dois alvos, Zr e Zr com pastilhas de prata, em uma atmosfera contendo Ar, C₂H₂ e N₂. A atividade antimicrobiana da superfície modificada foi testada contra *S. epidermidis* e a influência de uma etapa de ativação da prata foi avaliada testando as amostras após imersão em uma solução de NaClO a 5% (p/v) por 5 min. O procedimento de ativação revelou-se essencial para a atividade antimicrobiana, conforme observado pela presença de um halo de inibição na superfície com 11 at.% de Ag [21].
- Hu et al. estudaram um filme fino de nanocompósito oxigenado, TaON-Ag, para avaliar sua biocompatibilidade e capacidade antibacteriana. A

capacidade antibacteriana do titânio revestido com nanocompósito TaON-Ag foi avaliada por meio do teste de suscetibilidade de disco de Kirby-Bauer. Os efeitos do metal revestido com nanocompósito TaONAg na osteogênese foram ainda avaliados em um estudo osteogênico *in vitro* com células rMSCs. Além disso, as amostras foram implantadas em um modelo de fratura de fêmur de rato com e sem osteomielite para investigar os efeitos do TaON-Ag na osteogênese. O Ti revestido com TaON-Ag exibiu um efeito antibacteriano eficaz contra várias espécies de bactérias, incluindo *Staphylococcus aureus*. O Ti revestido com TaON-Ag não interferiu na ossificação de rMSCs *in vitro* ou durante a cicatrização de fraturas *in vivo*. A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo revelou que o revestimento com TaON-Ag pode inibir a adesão de patógenos e formação de biofilme [22].

- Wu et al depositaram nitreto de titânio (TiN) em TiAl6V4 usando *magnetron sputtering* reativo por impulso de alta potência (HiPIMS) para uso como bio-revestimento. A alta corrente de pico e a potência máxima do processo ajudam na ionização do Ti pulverizado e também aumentam a quantidade de espécies N_2^+ no plasma, levando a uma alta relação N/Ti do filme de TiN. Portanto, o TiN resultante exibe grande resistência à corrosão em fluido corporal simulado e mostra excelente viabilidade celular em relação às células MG-63 semelhantes a osteoblastos [23].

2.3 MATERIAIS PARA RESOLVER AS PROBLEMÁTICAS

2.3.1 NIÓBIO E SEUS COMPOSTOS

O metal nióbio é extraído majoritariamente do mineral pirocloro $(Na_3, Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$, que possui teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb_2O_5). Suas maiores reservas existentes estão localizadas no Brasil, nos estados de Minas Gerais e Goiás [24]. A Companhia Brasileira de Metalurgia e

Mineração (CBMM) é a maior produtora de nióbio no mundo, sendo responsável pela extração, beneficiamento do minério, assim como a produção e desenvolvimento de produtos com valor agregado (voltados principalmente ao setor siderúrgico) [25][26]. Mais de 80% do nióbio produzido é empregado na fabricação de ligas, que vão desde aços estruturais a superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos [27].

No que se refere a aplicações biomédicas, a literatura suporta que a utilização de nióbio como revestimento em implantes leva à formação de um novo osso bem aderido à superfície, ou seja, apresenta boa osteoindutividade [28]. Além disso, demonstrou-se que a biocompatibilidade de curto e longo prazo do Nb é excelente, uma vez que esse elemento é quimicamente muito estável, mesmo nos ambientes mais hostis, possuindo admirável resistência à corrosão [29].

Eisenbarth et al., por exemplo, compararam a biocompatibilidade de certos elementos (Al, Mo, Nb, Ta e Zr) e descobriu que a viabilidade e atividade mitocondrial nas células cultivadas no nióbio são maiores do que na amostra de titânio, material comumente utilizado na biomedicina [30][31]. Matsuno et al, por sua vez, inseriram implantes de Ti, Hf, Nb, Ta e Re em ratos para investigar sua osteocondutividade e comprovaram que a quantidade de osso novo formado ao redor do implante de nióbio após 4 semanas é maior do que aquela formada ao redor das outras amostras [31][32].

Contudo, por ser um material macio, o nióbio deve ser preferencialmente utilizado junto de outros elementos para compor os revestimentos. Filmes finos à base de Nb, como óxidos ou nitretos, têm alta potencialidade por serem duros e apresentarem boa resistência ao desgaste e à corrosão [28]. As propriedades do nióbio podem ser significativamente ajustadas se estiver associado a outro elemento para formar compostos. Prova disso é o fato de o Nb_2O_5 e o NbN serem mais resistentes à corrosão do que o metal puro [31], bem como

possuidores de melhores propriedades mecânicas, como dureza. De acordo com a literatura, revestimentos de dureza elevada bloqueiam a difusão de elementos presentes na interface filme-substrato, aumentando significativamente a resistência à corrosão, além de promover melhor adesão e resistência à fadiga/desgaste [33].

2.3.2 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

De acordo com a definição de diversas organizações, ISO e ASTM, uma partícula com diâmetro variando entre 1 e 100 nm pode ser considerada como nanopartícula [34]. Em sua forma nanoparticulada, a prata possui atividade antimicrobiana em relação a um número considerável de patógenos, incluindo bactérias, vírus e até mesmo alguns protozoários. Devido a essa propriedade e à baixa toxicidade às células humanas, a mesma vem sendo empregada em uma variada gama de aplicações, dentre elas o tratamento de feridas e infecções, odontologia e sistemas de filtração, em que a atividade patogênica pode acarretar em problemas graves à saúde [35]. Ademais, a permanente resistência contra antibióticos exige o desenvolvimento de novas estratégias bactericidas capazes de combater as infecções [36].

Por efeito de seu tamanho nanoparticulado, a prata obtém uma maior área superficial, portanto suas propriedades serão mais pronunciadas e intensas [37]. AgNPs menores demonstram efeitos antibacterianos mais poderosos [38]. A hipótese mais aceita acerca do mecanismo da atividade bactericida prediz que as nanopartículas permeiam a membrana externa da bactéria, formando os denominados “pites”. Acredita-se que a estrutura primária da parede celular, ou seja, cada um dos filamentos de glicano e/ou ramos peptídicos, possam ser afetados pelas AgNPs. O peptidoglicano (PGN) é uma substância específica e

essencial na parede celular de quase todas as bactérias. Sua principal característica estrutural são as cadeias lineares de glicano reticuladas por peptídeos curtos. Capazes de destruir as ligações presentes na parede, as AgNPs mostram-se como inibidoras eficientes do crescimento bacteriano [38].

A eficácia das AgNPs não depende apenas de suas características físicas, como tamanho, forma e agente de revestimento, mas também do tipo de patógeno contra o qual são formuladas. Patógenos bacterianos são mais suscetíveis do que patógenos fúngicos às AgNPs. As diferenças entre as espécies bacterianas e espécies fúngicas devem-se a diferenças na organização de sua estrutura celular. As bactérias, estando entre os organismos procarióticos, possuem menor complexidade na estrutura celular, portanto encontram mais dificuldade em combater a toxicidade das AgNPs. Os fungos, no entanto, possuem estrutura celular muito mais complexa e um melhor sistema de detoxificação, resistindo melhor à ação de concentrações mais elevadas de AgNPs [39].

Nos fungos, as AgNPs causam desintegração da parede celular, danos às proteínas e aos ácidos nucleicos pela produção e acúmulo de espécies reativas de oxigênio (ROS) e radicais livres, além de bloquear as bombas de prótons. As AgNPs levam ao acúmulo de íons de prata, que bloqueiam a respiração por efluxo de íons intracelulares e, assim, danificam o sistema de transporte de elétrons, levando à apoptose [39]. Além disso, as nanopartículas de prata atuam ativamente na ruptura da estrutura dos biofilmes, como mostra a **Figura 3**.

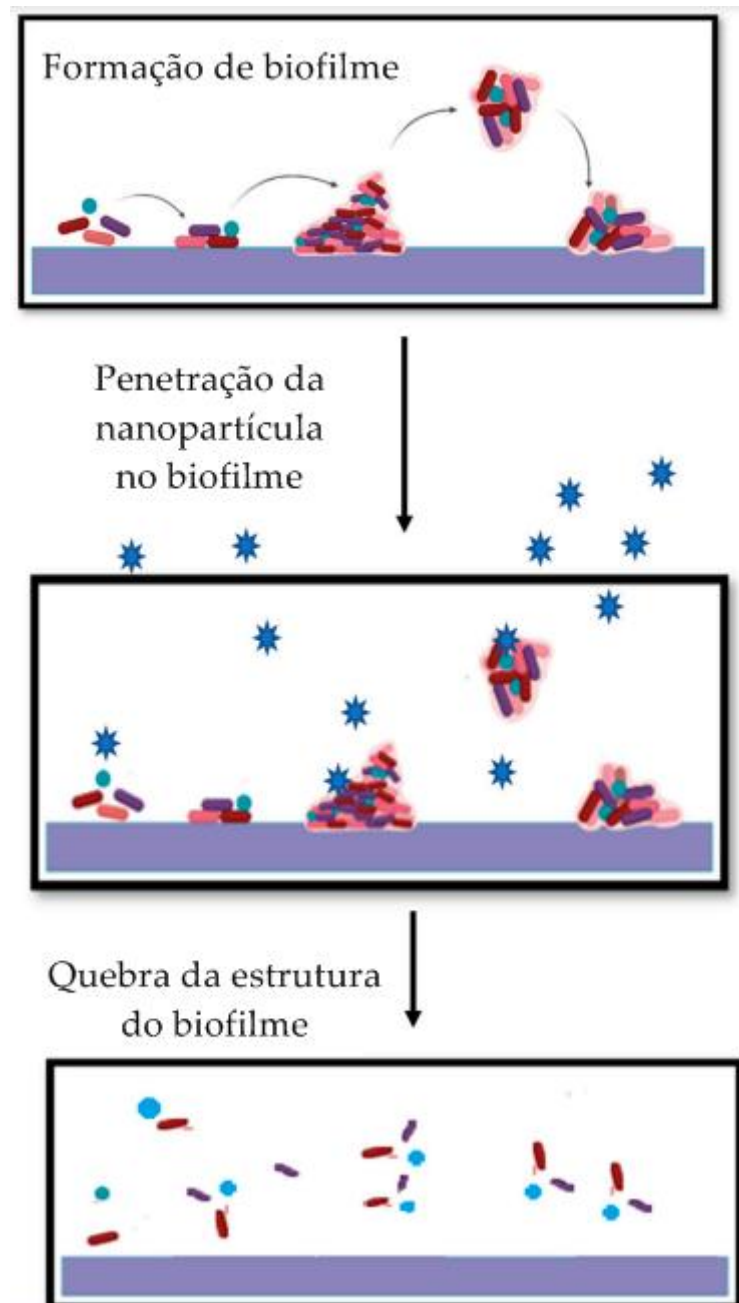


Figura 3: Efeito das nanopartículas em biofilme. Adaptada de [39].

Ademais, diversos fatores são responsáveis por ditar como será a adesão de micro-organismos na superfície dos materiais, tais como a presença de matéria orgânica, temperatura, pH e molhabilidade [40]. Molhabilidade é definida como o contato contínuo de um líquido com uma superfície sólida resultante de uma interação física entre ambos. A hidrofobicidade das bactérias afeta diretamente a taxa e intensidade com a qual a adesão microbiana acontece, pois as interações hidrofóbicas

aumentam com o acréscimo das ligações/compostos não polares da superfície. Portanto, materiais não hidrofílicos tendem a propiciar a colonização, já que os mesmos favorecem a aproximação de bactérias pela eliminação da camada de água presente na interface [40][41][42]. Portanto, uma superfície hidrofílica será favorável para a prevenção da adesão bacteriana.

2.4 TÉCNICAS PARA PRODUZIR OS REVESTIMENTOS QUE SOLUCIONARÃO AS PROBLEMÁTICAS

2.4.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

A engenharia de superfícies é uma aliada ao aprimoramento das propriedades de um material, sejam elas tribológicas, de corrosão ou de biocompatibilidade [43]. Seu desígnio é estudar os fenômenos que ocorrem na superfície ou em regiões próximas a ela, com o benefício de não modificar significativamente o *bulk*.

2.4.1.1 MAGNETRON SPUTTERING

Esse processo faz parte das técnicas de deposição física de vapor e é responsável pela deposição de filmes finos e nanopartículas em inúmeras aplicações, como revestimentos de alta resistência mecânica, biomateriais, anticorrosivos, decorativos e com propriedades ópticas e elétricas especiais. Essa técnica permite a deposição de revestimentos de ótima qualidade em áreas relativamente grandes, proporcionando boa aderência ao substrato. Ademais, esse método é capaz de produzir filmes de estequiometria e composição controladas com taxas de deposição relativamente altas e baixa presença de impureza, uma vez que ocorre em vácuo [44].

Nesse procedimento de pulverização catódica, o material de um alvo

sólido será removido através do impacto gerado por partículas energéticas e sua consequente transferência de momento [45]. Essa operação é realizada por íons de um gás nobre com alta massa atômica, como o argônio, pois são quimicamente inertes e servirão apenas para arrancar os átomos da superfície do alvo. A ionização ocorre mediante uma diferença de potencial, que originará o plasma. Então, os cátions gerados serão acelerados em direção ao alvo, bombardeando o mesmo devido a sua tensão negativa, levando à ejeção do material constituinte até o substrato (amostra). Há, também, a possibilidade de utilizar gases distintos junto ao argônio, gerando o conhecido *sputtering* reativo. Dessa maneira, o gás interage com os átomos expelidos do alvo, formando compostos de natureza mais complexa.

O plasma presente no processo consiste em um gás ionizado a baixas pressões, eletricamente neutro, portanto possui um número equivalente de íons positivos e elétrons. É importante ressaltar que o alto vácuo é empregado a fim de que as potências empregadas não sejam demasiadamente elevadas, estando na ordem de centenas de watts. Caso as pressões fossem altas, o livre caminho médio seria pequeno, acarretando no desvio das partículas do alvo. Sendo assim, as mesmas não seriam capazes de formar um revestimento uniforme sobre as amostras.

Os ímãs localizados próximos ao alvo são responsáveis por gerar linhas de campo magnético que se fecham em frente ao mesmo, atuando como armadilhas de elétrons, que agora irão percorrer um caminho maior. Dessa maneira, a taxa de bombardeamento do alvo irá aumentar, gerando um maior número de átomos ejetados, propiciando a eficiência do processo.

A técnica *magnetron sputtering* é auto sustentável (uma vez que os elétrons do plasma vão ionizando mais átomos de argônio), *eco-friendly* (já que

não libera gases nocivos na atmosfera), reprodutível e versátil (pois podem-se depositar revestimentos muito ou pouco espessos, dependendo da potência aplicada ao alvo).

2.4.1.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Nessa técnica, o material a ser implantado sofre vaporização com o auxílio de uma corrente elétrica, que será responsável por ionizar o gás da câmara (geralmente um gás inerte, como o argônio). Este processo possibilita a vaporização de íons e, por sua vez, resulta na adesão do revestimento à superfície [46]. Quando o *ion plating* é realizado em ambiente à vácuo, os íons do bombardeamento são formados separadamente, em um canhão de elétrons. O método de implantação iônica pode ser alterado de várias maneiras, como misturar íons vaporizados de um material com outro para formar diferentes compostos. A combinação de diferentes materiais permite uma ampla variedade de revestimentos [46].

Na implantação iônica convencional, os íons são normalmente acelerados a energias da ordem de 10 a 500 keV, com penetrações que variam de 100 Å a 1 µm, dependendo da estrutura cristalina do material do alvo. Os íons que interagem com o substrato possuem energias cinéticas de 4 a 5 ordens de grandeza maiores do que a energia de ligação do material sólido [41][47]. Os íons energizados, depois de penetrarem na superfície, perdem pouco a pouco sua energia. Esses íons tendem a se neutralizar e são considerados implantados ao transferirem toda sua energia cinética aos átomos do substrato, repousando em sítios intersticiais ou substitucionais da rede cristalina do material da amostra [48].

Os íons implantados na superfície de interesse, tais quais metais, cerâmicas e polímeros, formam novas ligações químicas que resultam em uma nova região com modificações físicas e químicas distintas. Além de ser utilizada para o processo de dopagem em semicondutores, a técnica também vem sendo empregada na área de biomateriais, onde íons como Ag^+ , Cu^{2+} , Au^+ e Zn^{2+} são utilizados devido as suas propriedades bactericidas [41][49][50].

As vantagens desse processo incluem o fato de ser *eco-friendly*, além de formar revestimentos uniformes. Ademais, as primeiras monocamadas do material ficam muito quentes, o que acelera a reação de nucleação e difusão. Há também uma flexibilidade na adaptação das propriedades da implantação durante o bombardeio. Já suas desvantagens residem na questão de que existem muitos parâmetros de processamento para serem controlados, bem como a necessidade de altas energias para acelerar os íons (mínimo de 30 keV) [41][50].

2.4.1.3 ION PLATING DIVERSIFIED

Esse método é uma derivação da implantação iônica, onde utilizam-se baixas energias, e foi construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos I (LESTT – V203). Em relação à implantação iônica convencional, apresenta algumas vantagens como alto grau de ionização, baixas energias de polarização (< 5 keV) na etapa de aceleração dos íons, redução no tempo de processo e aumento da área superficial do material a ser modificado (cerca de 200 cm^2). A versatilidade desse equipamento permite com que o processo seja realizado em escala industrial sem restrições. As etapas da técnica estão descritas a seguir e apresentadas na

Figura 4:

- I) Aplica-se alta corrente e tensão na fonte do canhão de elétrons, levando ao aquecimento do filamento de tungstênio-tório (cátodo) e à emissão dos elétrons do filamento pelo efeito termiônico. O feixe de elétrons passa pela abertura do anodo, sofrendo deflexão ao atravessar as linhas de campo magnético que impulsionam os elétrons primários até o centro do cadinho (recipiente que contém o material a ser implantado). A energia gerada na colisão promove a sublimação do material.
- II) Um segundo feixe de elétrons é gerado com o intuito de ionizar os átomos metálicos evaporados na etapa anterior. Os elétrons, em seu percurso na câmara de vácuo, sofrem colisões com os átomos do material sublimado. Com isso, os elétrons das camadas eletrônicas externas são ejetados e os átomos são, portanto, convertidos em íons carregados positivamente.
- III) O efeito de aceleração dos íons produzidos em direção ao substrato polarizado com carga negativa (BIAS) de até 20 kV se dá pela atração dos íons, devido à diferença de potencial que é aplicada. Ao penetrar no substrato, o percurso dos íons é turbulento, devido às sucessivas colisões com os átomos do alvo. A energia cinética dissipada por íons pesados na colisão com o substrato é tão elevada que o caminho percorrido é reduzido. Os íons são neutralizados, de maneira a repousarem em sítios intersticiais ou substitucionais da rede cristalina do material.

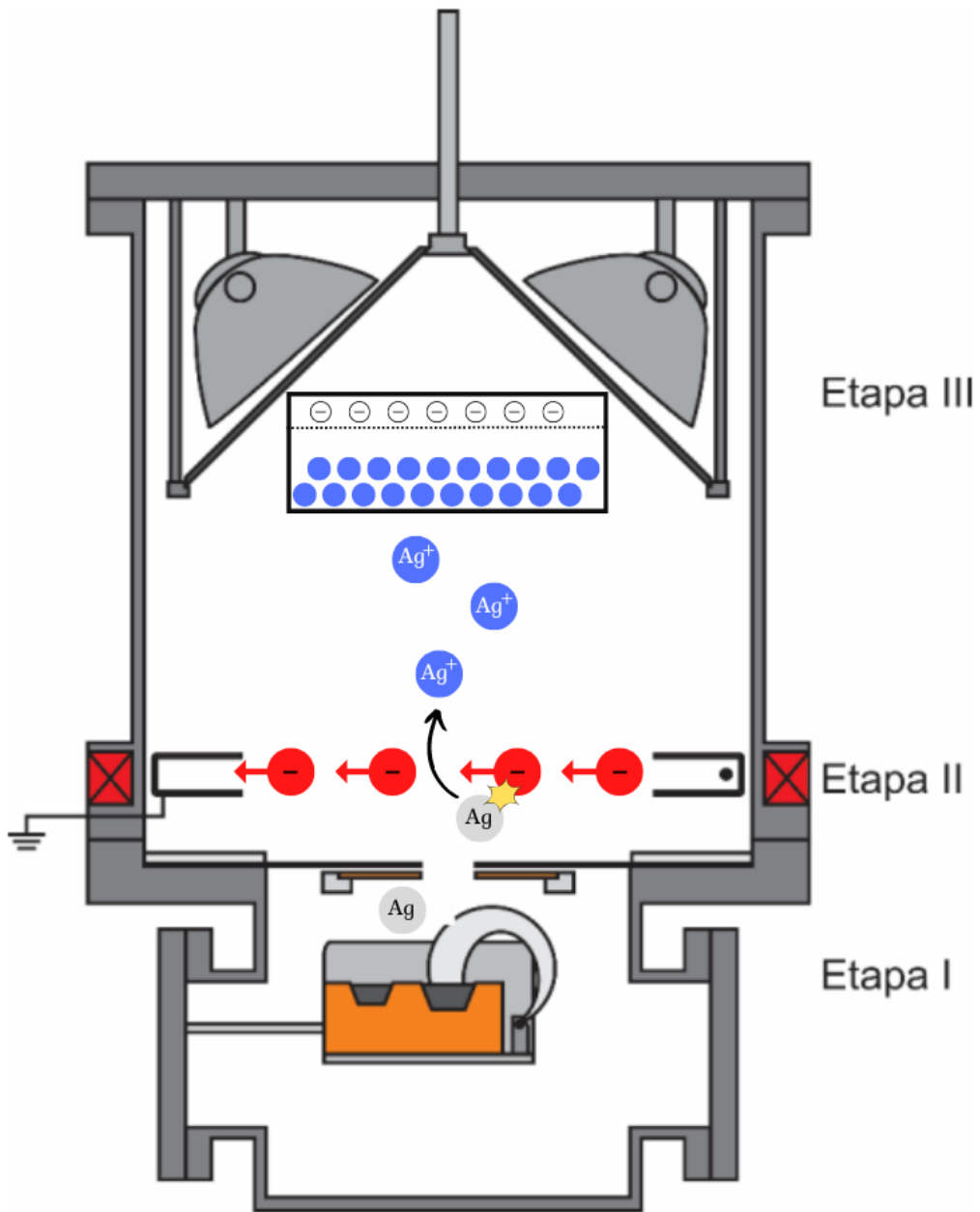


Figura 4: Esquema do *ion plating diversified*. Adaptado de [41].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de alumínio 5052 foram cortadas com 2 cm de lado, e as amostras de CrCoMo foram dimensionadas com 0,8 cm de diâmetro. A espessura de ambas as amostras foi de cerca de 1 mm. Os substratos foram lixados com abrasivos de granulometrias de 400, 600, 800 e 1.000, passando posteriormente por um banho ultrassônico de imersão em acetona P.A. de duração de 30 minutos.

3.2 DEPOSIÇÃO DE NbN

A deposição de nitreto de nióbio ocorreu na superfície das amostras de alumínio, CrCoMo e silício (utilizado para melhor análise dos filmes em determinadas análises). Os substratos foram posicionados no interior da câmara de vácuo do *magnetron sputtering*, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos I – UCS, que foi evacuada até uma pressão de base de 3×10^{-7} mbar (alto vácuo). Posteriormente, por meio de uma diferença de potencial de fonte RF, gás argônio (LINDE - pureza de 99,9999%) foi ionizado, formando o plasma. Os cátions de Ar gerados, em razão de possuírem uma carga elétrica positiva, são atraídos em direção ao alvo de nióbio (pureza de 99,9%), que está sob um potencial negativo e encontra-se a 5 centímetros da amostra. Resultante de uma transferência de momento linear proveniente nessa colisão, átomos do alvo serão ejetados. Além do gás argônio, o gás nitrogênio (AGA - pureza de 99,9999%) também participou da deposição, caracterizando o processo como pulverização catódica reativa. Dessa maneira, os átomos de Nb que são ejetados do alvo interagem com os íons de nitrogênio, formando o composto cerâmico NbN. Os parâmetros utilizados encontram-se presentes nas **Tabelas 1 e 2**.

Durante a deposição dos revestimentos, algumas amostras também receberam uma tensão de BIAS (DC ou RF) aplicada ao porta-amostra. A tensão de polarização aplicada é considerada uma abordagem eficaz para aumentar a energia fornecida aos revestimentos e a mobilidade dos átomos e, portanto, promove a densificação da estrutura, bem como o refino de grãos dos filmes finos [51]. Além disso, vale ressaltar que uma fonte de radiofrequência foi utilizada para gerar o plasma, pois dessa maneira é possível depositar um revestimento mais uniforme e estável, livre de deslocamentos e imperfeições cristalográficas em comparação com uma fonte DC, por exemplo [52]. Ademais, uma fonte RF promove a formação de um revestimento de estrutura mais densa e de melhores propriedades (como alta dureza), devido à maior densidade de plasma e bombardeio iônico [53].

Tabela 1: Parâmetros fixos para todas as amostras de NbN*.

Pressão de base	Pressão de trabalho	Fluxo de argônio	Fluxo de nitrogênio	Potência na fonte RF	Temperatura
3×10^{-7} mbar	8×10^{-3} mbar	13 sccm	2,6 sccm	100 W	300°C

* Parâmetros escolhidos com base na literatura [31].

Tabela 2: Parâmetros variáveis das amostras de NbN*.

Amostra	Denominação	Tensão BIAS aplicada	Tempo de deposição
1	NbN-30min-BIASRF	44 V RF	30 minutos
2	NbN-1h-BIASRF	44 V RF	1 hora
3	NbN-2h-BIASRF	44 V RF	2 horas
4	NbN-1h	Sem tensão	1 hora

5	NbN-1h-BIASDC	50 V DC	1 hora
6	NbN-1h-etching	Sem tensão	1 hora
7	NbN-2h-etching	Sem tensão	2 horas
8	NbN-15min-etching	Sem tensão	15 minutos

* Parâmetros escolhidos com base na literatura [31].

As amostras destacadas na cor azul foram as primeiras a serem feitas. Após análises que serão discutidas na seção de resultados, decidiu-se por tomar como “parâmetros ótimos” aqueles descritos para as amostras destacadas em vermelho, que foram as últimas a serem feitas. Por esse motivo, apenas essas passaram por um processo de *etching* antes da deposição, a fim de limpar a superfície da amostra e promover uma melhor adesão entre filme e substrato [54]. Esse processo também ocorre na câmara de vácuo do *magnetron sputtering*, com a mesma pressão de base da deposição. Dessa vez, contudo, o plasma de argônio é aberto no porta-amostra, não no alvo. Dessa maneira, os íons de argônio removem compostos da superfície, como óxidos, e promovem uma limpeza física. Com esse intuito, utilizou-se 50 sccm de Ar, potência RF de 50 W e tempo de processo de 10 minutos.

3.3 FABRICAÇÃO DO ALVO DE Nb₂O₅

O alvo de óxido de nióbio foi fabricado a partir do pó de Nb₂O₅ grau óptico fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As especificações fornecidas pela empresa estão na **Tabela 3**.

Tabela 3: Especificações fornecidas pela CBMM sobre o pó de Nb₂O₅.

Fases cristalinas à temperatura ambiente	Pureza	Tamanho de partícula	Transformação de fase com o aquecimento
Ortorrômbica e monoclinica	99,9%, com impureza de tântalo (< 1500 ppm)	D50 ~ 40 µm e D90 ~70 µm	H – monoclinica > 900°C

Para a produção do alvo, 22 gramas do pó foram prensados e conformados em um disco de 5,1 cm de diâmetro e 0,4 cm de espessura. A fim de garantir a coesão entre as partículas do pó, utilizou-se álcool polivinílico (PVA) em solução aquosa a 10% em peso como ligante. Diversos testes foram feitos até que os parâmetros de sinterização fossem estipulados corretamente. Em sua versão final, o alvo foi primeiramente pré-sinterizado a 1100°C em um forno da marca Sanchis BTT durante 4 horas e foi posteriormente sinterizado a 1375°C em forno da marca Sanchis durante mais 4 horas. O resfriamento foi lento, ocorrendo à medida que o forno esfriava após o término do processo. A sinterização da amostra não ocorreu em uma única etapa devido a uma questão de dimensionamento do alvo, que não caberia em primeira instância no forno que atinge a temperatura de 1375°C. Após a contração gerada pela pré-sinterização a 1100°C, o mesmo veio a caber no segundo forno que atinge 1375°C. A densidade final do alvo foi de 2,7 g/cm³.

A fim de averiguar a transformação de fase que ocorre com a sinterização e de confirmar as informações fornecidas pela empresa, realizaram-se ensaios de DRX com o pó à temperatura ambiente e sinterizado a 900, 1000 e 1100°C. O resultado encontra-se na **Figura 5**.

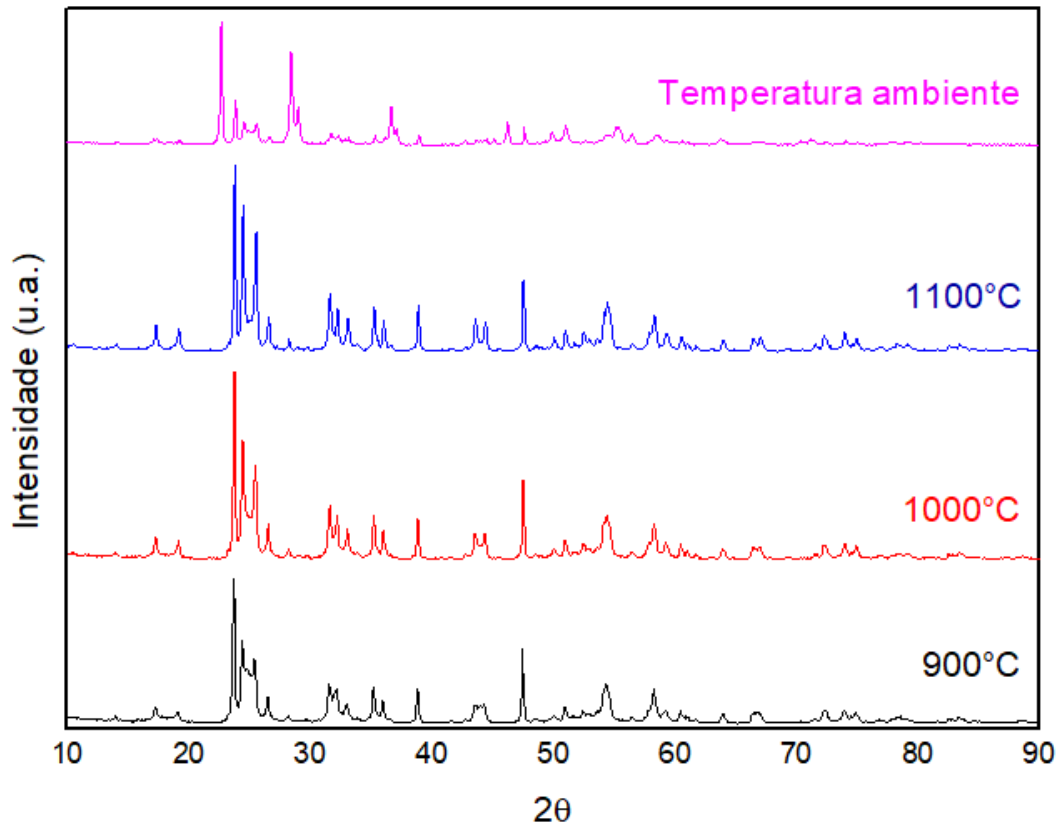


Figura 5: Difratoograma do pó de Nb₂O₅ em diferentes temperaturas.

Observa-se que o difratograma do pó é semelhante ao difratograma das amostras sinterizadas, com alguns picos à temperatura ambiente aparecendo com menor intensidade. Houve um deslocamento para menores ângulos, indicando uma tensão formada durante o aumento da temperatura. Essa tensão pode explicar a contração da amostra durante a sinterização.

Comparando-se os difratogramas com aqueles encontrados na literatura [55][56][57], pode-se confirmar que a estrutura cristalina do óxido de nióbio é monoclinica, confirmando as especificações fornecidas pela CBMM. Um dos trabalhos supracitados, inclusive, também utilizou o pó ofertado pela CBMM [58].

3.4 DEPOSIÇÃO DE Nb₂O₅

O óxido de nióbio foi depositado sobre amostras de Al 5052, silício e CrCoMo. Na deposição, a pressão de base utilizada foi de 3×10^{-7} mbar, com potência e tempo variáveis conforme mostra a **Tabela 4**. Utilizou-se fluxo de gás argônio (LINDE - pureza de 99,9999%) de 9 sccm, gerando uma pressão de trabalho de 5×10^{-3} mbar. O processo ocorreu à temperatura ambiente.

Tabela 4: Parâmetros da deposição de Nb₂O₅*.

Amostra Nb ₂ O ₅	Denominação	Tempo de deposição	Potência RF
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	30 min	70 W
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	30 min	90 W
3	Nb ₂ O ₅ -15min-70W	15 min	70 W
4	Nb ₂ O ₅ -15min-90W	15 min	90 W
5	Nb ₂ O ₅ -20min-80W	20 min	80 W

* Parâmetros escolhidos com base na literatura [59][60].

Previamente às deposições, as amostras passaram pelo processo de etching, utilizando-se 50 sccm de Ar, potência RF de 50 W e tempo de processo de 10 minutos.

3.5 IMPLANTAÇÃO DE PRATA

A implantação dos íons de prata ocorreu por meio da técnica de *ion plating*. A pressão de base utilizada foi de 3×10^{-7} mbar, e os parâmetros utilizados podem ser vistos na **Tabela 5**.

Tabela 5: Parâmetros da implantação da prata*.

	Corrente na bobina (A)	Corrente no filamento (A)	Corrente de emissão de elétrons (mA)	BIAS (keV)	Tensão no medidor de espessura (V)
Amostra 1 (Ag – 5 keV – 3V)	-0,23	16,2	25	-5	3
Amostra 2 (Ag – 10 keV – 3V)	-0,25	15,4	25	-10	3
Amostra 3 (Ag – 5 keV – 6V)	-0,25	16,7	102	-5	6
Amostra 4 (Ag – 10 keV – 36)	-0,30	16,6	92	-10	6

* Parâmetros escolhidos com base em estudos prévios do grupo de pesquisa.

3.6 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS E QUANTIFICAÇÃO DA PRATA IMPLANTADA

A espessura dos filmes finos foi analisada através de duas técnicas diferentes. A primeira delas foi a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), onde a área da seção transversal da amostra foi avaliada. Para isso, utilizou-se o equipamento Mira 3 da Tescan, República Tcheca. Além disso, a caracterização ocorreu por meio da fluorescência de raios X (FRX), empregando o equipamento da marca Shimadzu EDX-6000. O resultado dessa análise é emitido em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Por isso, a fim de converter o valor obtido para nm, utilizou-se a **Equação 1**:

$$\frac{\text{Resultado em } \mu\text{g}/\text{cm}^2}{\text{Densidade teórica do filme (g}/\text{cm}^3) \times 10^6} \times 10^7 = \text{Resultado em nm}$$

A densidade teórica utilizada foi de 4,6 g/cm³ para o óxido de nióbio, e de 8,5 g/cm³ para o nitreto de nióbio. Além disso, a análise de FRX também possibilitou a quantificação de prata implantada nas amostras.

3.7 ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA DOS REVESTIMENTOS

A estequiometria dos filmes foi analisada através de uma simulação com o software gratuito DTSA II desenvolvido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). Esse programa leva em conta os dados obtidos através da espectroscopia por dispersão em energia (EDS), que no caso foi realizada com um detector X-act da Oxford Instruments, Reino Unido. Além disso, o cálculo da estequiometria é baseado na espessura do filme e na densidade do mesmo. O valor utilizado para esse parâmetro foi aquele encontrado na literatura, conforme consta na seção 3.5.

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE

A difração de raios X por ângulo rasante foi realizada com o intuito de analisar a estrutura cristalina dos filmes, utilizando um difratômetro (Modelo XRD-6000, Shimadzu, Japão) e uma radiação Cu-K α de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Um ângulo rasante de 1° foi empregado, variando-se 2θ entre 10-100°.

3.9 ENSAIO QUALITATIVO DE CORROSÃO

O ensaio qualitativo de corrosão foi realizado com o intuito de fazer uma avaliação simples e preliminar do comportamento dos revestimentos frente aos fluidos onde serão futuramente empregados. Para isso, as amostras de Al foram imersas individualmente em tubos de ensaio contendo combustível de aviação JET-A, e as amostras de CrCoMo foram imersas em solução tampão fosfato-salino (PBS), que contém cloreto de sódio e fosfato de sódio a fim de mimetizar fluidos corpóreos. Os tubos de ensaio ficaram em um banho-maria a 36°C (temperatura do corpo humano e temperatura média de aviação), e a duração

do ensaio foi de 7 dias. Os lados das amostras que não continham filme fino depositado foram isolados utilizando-se cera de abelha. Essa metodologia foi adaptada de [10] e de [61]. A **Figura 6** mostra uma foto tirada durante a realização do teste. Após os 7 dias, as amostras foram limpas com álcool P.A. e analisadas por MEV-FEG.



Figura 6: Imagem do teste qualitativo de corrosão.

3.10 DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA

O teste de desgaste foi realizado com equipamento Calotest (CSM, Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique) baseado no método de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa [62]. Nesta técnica, uma suspensão abrasiva de diamante com um diâmetro de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ foi gotejada sobre uma esfera de aço rolante por meio de uma bomba peristáltica. Um agitador magnético também foi usado para manter a suspensão em movimento constante. A força de contato da esfera na superfície da amostra foi medida com uma célula de carga. O deslizamento da esfera contra a superfície da amostra

gera crateras cujos diâmetros (relacionados à resistência ao desgaste da amostra e às condições de teste) foram medidos com um microscópio óptico e software de aquisição de imagens. O coeficiente de desgaste é obtido como a inclinação da reta ajustada ao volume de desgaste versus os dados de distância de deslizamento. Cinco medições foram feitas por amostra, em diferentes regiões, e o tempo de análise variou entre 60 e 210 s, com um intervalo de 30 s. O coeficiente de desgaste, κ , pode ser calculado usando a **Equação 2**:

$$\kappa = \frac{\pi b^4}{32 L d F_N}$$

onde L é a distância de deslizamento percorrida pela esfera na amostra, F_N é a força normal na amostra, b é o diâmetro da cratera formada e d é o diâmetro da esfera (\varnothing 25,4 mm). A análise foi realizada com amostras de CrCoMo puro e com revestimentos, uma vez que o teste está relacionado ao desgaste desses materiais em aplicações biomédicas.

3.11 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

A fim de obterem-se simulações dos perfis de profundidade de íons Ag^+ , utilizou-se o método de Monte Carlo com o software CASINO desenvolvido na Universidade de Cambridge. Os parâmetros das simulações foram ajustados de acordo com as características do íon (prata), o material alvo para a implantação (NbN e Nb_2O_5), e as tensões de BIAS aplicadas durante o processo (5 e 10 keV).

3.12 TESTE DE VIABILIDADE CELULAR

O meio de cultura DMEM suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) e 1% de penicilina/estreptomicina (P/S) foi colocado em contato com todas as amostras por 24 h, a 37°C, em 5% CO_2 . Em seguida, a citotoxicidade foi avaliada utilizando técnica de MTT, seguindo os protocolos ISO 10993-12. Esta técnica é baseada na redução do MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio) pela enzima desidrogenase mitocondrial na formação de

cristais de formazan. As células MG63 foram semeadas em uma densidade de 5×10^4 células/mL em 100 μ L de meio de cultura DMEM suplementado com 10% SFB e 1% P/S. Após obtenção de confluência de 70%–80%, as células foram tratadas com a solução de extração obtida pela imersão das amostras em meio de cultura durante 1 e 2 dias. As placas foram incubadas a 37°C em 5% de CO₂. O meio foi removido e 1 mg/mL de MTT em meio isento de SFB e P/S foi adicionado aos poços. As placas foram incubadas a 37°C durante 2h em atmosfera umidificada com 5% de CO₂. Posteriormente, a solução de MTT foi removida e os cristais de formazan foram dissolvidos em 100 μ L de DMSO. A leitura espectrofotométrica foi realizada a 570 nm em leitor de microplacas (Me2 Spectra, Molecular Devices, EUA) e os resultados foram expressos em porcentagem de viabilidade. A absorbância da amostra controle contendo apenas substrato de CrCoMo representou 100% de viabilidade, e os valores das células tratadas foram calculados como porcentagem do mesmo. Nesse ensaio, realizado em duplicata, utilizaram-se amostras com filmes de NbN e Nb₂O₅ com implantação de Ag⁺. Para a obtenção do resultado, fez-se uma média entre ambos os revestimentos em cada uma das duas repetições.

3.13 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Para essa análise, foram utilizados os microrganismos bacterianos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, e fúngico *Saccharomyces cerevisiae*. A diluição dos inóculos em solução salina estéril foi realizada de modo a apresentar a mesma turbidez da escala 0,5 de MacFarland, a fim de obter uma densidade celular aproximada de $1-2 \times 10^8$ UFC/mL. Posteriormente, as placas foram inoculadas com *swab* estéril. No teste de difusão, placas de meio de cultura (Mueller-Hinton) foram inoculadas uniformemente com os microrganismos. Após, as amostras foram colocadas sobre as placas de ágar inoculadas. As mesmas ficaram incubadas durante 24 h a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ e as zonas de inibição foram

observadas. Além disso, foi utilizado o DAPI (4',6-diamidino-2-fenilindol), corante fluorescente que emite a cor azul brilhante, utilizado para marcar DNA de células vivas. Deste modo, após a incubação das amostras durante 24 h, as amostras foram retiradas e 10 µL de corante fluorescente DAPI foram adicionados na região que ficou diretamente em contato com o microrganismo. Em seguida, as amostras foram visualizadas em microscópio de fluorescência, considerando a presença de cor azul brilhante como indicativo de presença de bactérias e fungos. Um esquema representativo da análise consta na **Figura 7**, que foi elaborada com o auxílio do software Biorender.

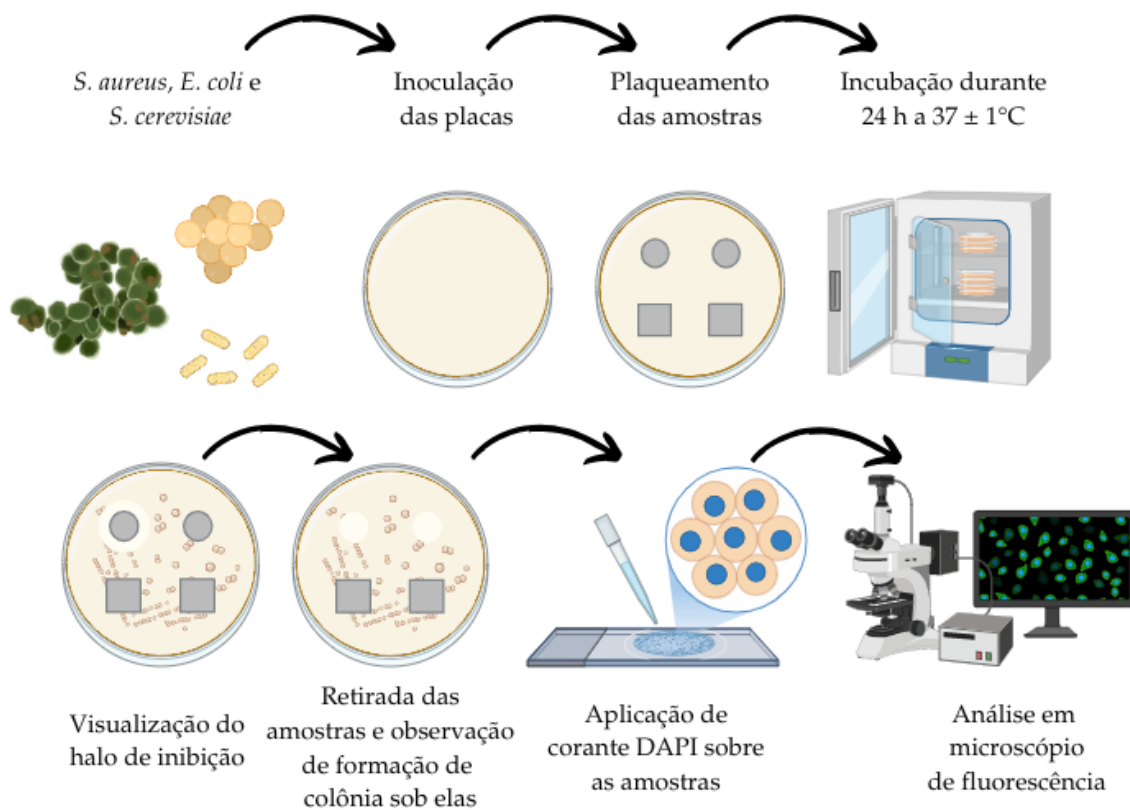


Figura 7: Procedimento da análise para avaliação da atividade bactericida e fungicida das amostras.

3.14 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Com a técnica da gota séssil foi possível medir o ângulo de contato dos filmes, utilizando-se o equipamento goniômetro (localizado no LCMAT, sala 201 A do bloco V da UCS, Modelo 300, SEO Phoenix, Coreia do Sul). A fim de determinar a molhabilidade dos filmes, foram analisadas três gotas por amostra, e cada gota foi medida dez vezes. Nesse teste, o líquido empregado foi a água destilada. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente e longe da exposição à luz. Nessa análise, avaliou-se as amostras cujo substrato é CrCoMo, pois sua molhabilidade é um fator essencial para entender o comportamento biológico de um implante em relação à ancoragem celular e osseointegração. Já a rugosidade superficial média (R_a) das amostras foi averiguada a partir de medições em um perfilômetro (112, TaylorHobson, Inglaterra), utilizando-se 3 trilhos de 10mm em 3 direções distintas (0° , 45° , 90°). O equipamento encontra-se no Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos II.

3.15 ENSAIO QUANTITATIVO DE CORROSÃO

Os ensaios de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e de tribocorrosão foram realizados utilizando um tribômetro Bruker CETR-UMT & CETR-APEX Testers (versão 1.138.259+). Para esses testes, foram utilizados três eletrodos distintos: eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) modelo Chenhua Chi111, imerso em uma solução de 1 mol de cloreto de potássio (KCl), preparada a partir da dissolução de 7,45 g de KCl em 100 mL de água bidestilada. Esse tipo de eletrodo possui potencial estável e conhecido, sendo fundamental para isolar a reação eletroquímica do eletrodo de trabalho, uma vez que mantém concentrações constantes dos participantes da reação redox. O contra eletrodo empregado foi um fio de platina (CHI 115, 0,5×35 mm), cuja função é permitir o fluxo de carga completando o circuito eletroquímico, o que é essencial para a realização de análises que envolvem transferência eletrônica. O eletrodo de trabalho foi representado pela amostra em teste.

A preparação da superfície da amostra consistiu em polimento com lixa de granulação 1200 na parte sem tratamento, seguida de limpeza com álcool 70% e secagem completa. Para os ensaios com aplicação biomédica, utilizou-se uma solução de SFB (Soro Fetal Bovino) estéril da marca Vitrocell Embriolife, previamente aquecida a 37°C em banho-maria para simular a temperatura corporal. Já para aplicações voltadas à área aeroespacial, a solução utilizada foi etanol combustível.

A amostra foi instalada em uma célula de tribocorrosão, posicionada na ranhura inferior do recipiente e fixada por meio de quatro parafusos que a mantiveram plana e firmemente presa ao porta-amostras. Após a instalação, aproximadamente 100 mL da solução correspondente à aplicação (SFB ou etanol) foram adicionados ao recipiente para imersão da amostra, garantindo contato elétrico com o eletrodo de referência e o contra eletrodo. A conexão elétrica foi verificada por meio de medições com multímetro, garantindo continuidade entre a amostra, o plug e os eletrodos.

Com a célula montada, procedeu-se à medição do Potencial de Circuito Aberto. Este ensaio foi conduzido antes da tribocorrosão para avaliar a estabilidade da troca iônica entre a solução e os eletrodos, sem aplicação de carga ou potencial sobre a amostra. O tempo de estabilização foi de uma hora (3600 segundos). Considerou-se o OCP estabilizado quando sua variação não ultrapassava 2 mV em um intervalo de 10 minutos, critério observado em diferentes trechos do espectro obtido. Na interpretação do ensaio de OCP, valores de potencial mais negativos em relação ao eletrodo de referência indicam maior tendência à oxidação, sugerindo baixa resistência à corrosão. Em contrapartida, potenciais mais positivos refletem uma tendência de comportamento mais nobre, indicando maior estabilidade e menor suscetibilidade à corrosão.

Após a estabilização do OCP, foi realizado o ensaio de tribocorrosão, mantendo a estrutura de montagem inalterada. A célula foi equipada com uma célula de carga de 100 N. Durante o ensaio, foi aplicada uma força constante de 5 N, com velocidade de 1 mm/s. A duração total do teste foi de três horas. A tribocorrosão ocorre devido à interação sinérgica entre esforços mecânicos e ação química em ambientes corrosivos, promovendo desgaste resultante de efeitos tribológicos e eletroquímicos simultâneos.

3.16 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A composição química e a ligação entre os elementos presentes na superfície das amostras foram determinadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, instrumento Omicron Multiprobe Sphere) usando radiação $AlK\alpha$ (1253,6 eV) em um ângulo de decolagem de 60° com uma resolução de energia de 0,9 eV.

Assim sendo, a **Figura 8** apresenta resumidamente as etapas desse projeto de pesquisa, desde sua concepção até a tomada de decisão final.



Figura 8: Esquema resumido das etapas do projeto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES FINOS

Os resultados preliminares de espessura encontrados na análise de fluorescência de raios X encontram-se na **Tabela 6**, que está relacionada às amostras com revestimentos de Nb₂O₅ e NbN sobre substratos de silício.

Tabela 6: Espessura dos filmes finos por FRX.

Amostra NbN	Denominação	Espessura
1	NbN-30min-BIASRF	108 nm
2	NbN-1h-BIASRF	144 nm
3	NbN-2h-BIASRF	292 nm
4	NbN-1h	191 nm
5	NbN-1h-BIASDC	78 nm
Amostra Nb₂O₅	Denominação	Espessura
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	101 nm
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	148 nm
3	Nb ₂ O ₅ -15min-70W	60 nm
4	Nb ₂ O ₅ -15min-90W	74 nm
5	Nb ₂ O ₅ -20min-80W	83 nm

Com o intuito de diminuir a amostragem para as próximas caracterizações físico-químicas, apenas duas amostras de Nb₂O₅ foram escolhidas. Para isso, foram selecionadas as de número 1 e 2, que possuem maior espessura. Segundo o estado da arte, há um aumento na resistência à corrosão com o aumento da espessura. Essa relação pode ser um efeito das condições de deposição e do tamanho do grão. Quando filmes finos são depositados, pequenos cristalitos são nucleados e continuam a crescer até formar um filme fino contínuo. Para produzir revestimentos pouco espessos, o tempo de deposição é minimizado de

modo que apenas um filme fino de minúsculos cristalitos é formado. A deposição de um filme mais espesso necessita de tempos maiores, levando ao crescimento contínuo de cristais "favorecidos" sobre os menores e, conseqüente, à formação de grãos maiores. O aumento da resistência à corrosão com o aumento do tamanho de grão é explicado por mudanças que ocorrem na relação entre a área do contorno do grão e a área dos grãos individuais. À medida que o tamanho do grão aumenta, há uma diminuição na área efetiva do contorno de grão. Esses limites entre os grãos são considerados como locais onde uma descontinuidade pode ser introduzida. Essa descontinuidade é resultado de um defeito estrutural no revestimento provocado pelas diferentes orientações dos grãos, ou resultado de impurezas que preferencialmente segregam nos contornos de grão durante a deposição. Como resultado, a área do contorno de grão diminui com o aumento da espessura, e há menos locais disponíveis para iniciar a corrosão [63].

A fim de comparar a espessura através de duas técnicas distintas, uma análise de microscopia eletrônica de varredura também foi realizada nos filmes de NbN e Nb₂O₅ depositados sobre silício. As imagens das amostras são apresentadas na **Figura 9** e na **Figura 10**, e seus respectivos valores de espessura estão na **Tabela 7**.

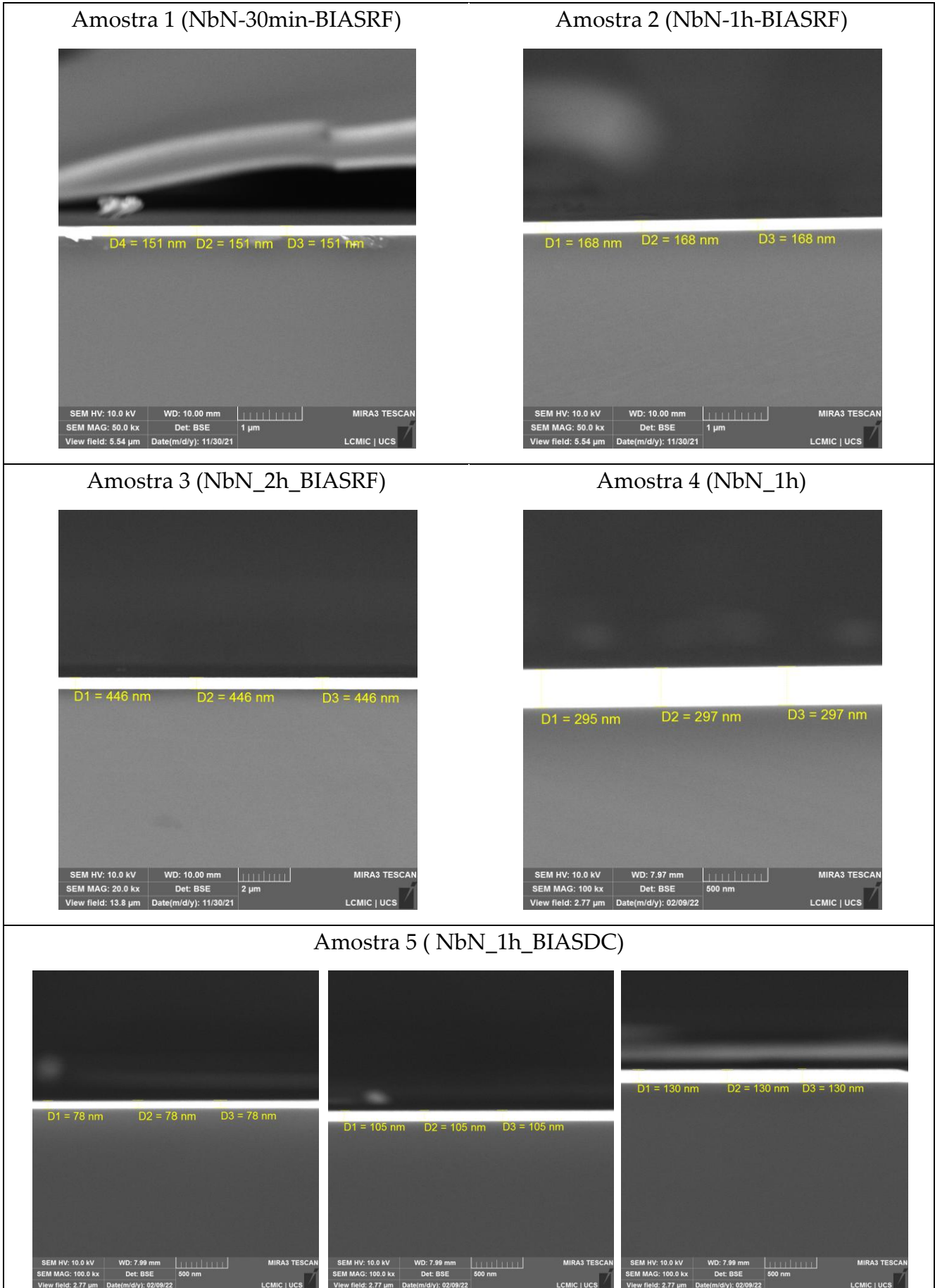


Figura 9: Espessura dos filmes de NbN vistos por MEV-FEG.

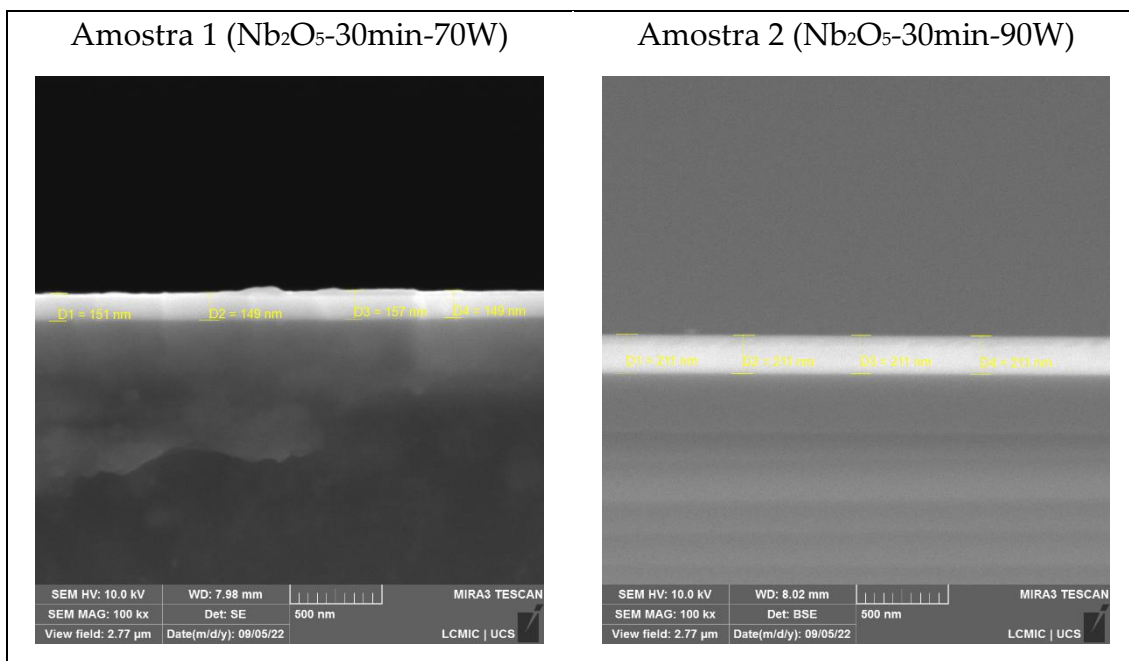


Figura 10: Espessura dos filmes de Nb₂O₅ vistos por MEV-FEG.

Tabela 7: Espessura dos filmes finos por MEV-FEG.

Amostra NbN	Denominação	Espessura
1	NbN-30min-BIASRF	151 nm
2	NbN-1h-BIASRF	168 nm
3	NbN-2h-BIASRF	446 nm
4	NbN-1h	297 nm
5	NbN-1h-BIASDC	Variável (78 a 130 nm)
Amostra Nb₂O₅	Denominação	Espessura
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	153 nm
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	211 nm

Através das medidas das amostras 1, 2 e 3 de NbN, percebe-se que há um aumento de espessura conforme aumenta o tempo de deposição. Comparando-se as amostras 2 e 4 NbN, ambas com 1 hora de processo, nota-se o efeito do BIAS na espessura. A amostra 2, que teve a presença de tensão, apresentou espessura menor do que aquela que não teve tensão aplicada. Esse fenômeno

pode ser explicado pelo fato de que uma tensão de polarização melhora a mobilidade dos adátomos (átomos que se encontram na superfície) e refina os grãos da estrutura. Simultaneamente, o aumento da tensão BIAS aumenta o efeito de bombardeio de íons no alvo, que contribui para remover defeitos e facilita a densificação do filme. No entanto, o aumento da tensão também promove o chamado efeito “auto-sputtering” que causa a erosão de átomos da superfície do revestimento. Assim sendo, a espessura do filme torna-se menor [52].

Além disso, percebe-se que as espessuras de todos os filmes foram homogêneas, ou seja, mantiveram-se constantes ao longo da amostra. Contudo, a amostra com BIAS DC mostrou um comportamento diferente, apresentando espessura variável, possivelmente por uma interação entre os dois tipos de geração de energia.

Como esperado, a amostra de Nb₂O₅ com filme depositado com utilização de maior potência na fonte RF (90 W) apresentou maior espessura, uma vez que a densidade de plasma aumenta, e com ela a taxa de ionização do argônio. Dessa maneira, uma maior quantidade de material é removida do alvo cerâmico, levando à formação de um filme fino mais espesso.

Os valores de espessura encontrados para as amostras de NbN e Nb₂O₅ estão coerentes com valores encontrados na literatura, que variam de 180 a 500 nm e apresentam características positivas para o uso em próteses ortopédicas, como resistência ao desgaste, resistência à corrosão, dureza, maior biocompatibilidade e mudança do caráter da superfície de hidrofóbico para hidrofílico [64][65][66].

Após as análises de espessura preliminares por FRX e MEV, uma nova análise de fluorescência de raios X foi realizada, dessa vez com o intuito de atestar a reprodutibilidade da técnica e comparar as espessuras sobre silício e os

substratos que efetivamente FORAM utilizados no trabalho (CrCoMo e Al). Os resultados estão na **Tabela 8**.

Vale ressaltar que, devido ao fato da amostra de NbN depositada com BIAS DC ter demonstrado espessura variante na análise de MEV, a mesma foi descartada de futuras caracterizações. Não é recomendável utilizar uma amostra não homogênea e reprodutível. Além disso, durante a produção das amostras de NbN com BIAS RF, percebeu-se que havia formação de plasma em regiões inapropriadas do *magnetron sputtering*, o que pode danificar o equipamento ou parte de seus componentes, como o termopar. Assim sendo, para evitar maiores problemas, as amostras que utilizaram BIAS RF também foram descartadas. Em seu lugar, foram depositados filmes finos de nitreto de nióbio sem BIAS, variando-se o tempo de deposição.

Tabela 8: Espessura dos filmes finos por FRX em diferentes substratos.

Amostra NbN	Denominação	Substrato	Espessura
1	NbN-15min	Si	33 nm
1	NbN-15min	CrCoMo	35 nm
1	NbN-15min	Al	37 nm
2	NbN-1h	Si	127 nm
2	NbN-1h	CrCoMo	143 nm
2	NbN-1h	Al	140 nm
3	NbN-2h	Si	277 nm
3	NbN-2h	CrCoMo	281 nm
3	NbN-2h	Al	285 nm
Amostra Nb₂O₅	Denominação	Substrato	Espessura
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	Si	85 nm
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	CrCoMo	113 nm
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	Al	93 nm

2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	Si	128 nm
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	CrCoMo	159 nm
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	Al	141 nm

Através da análise dos resultados, percebe-se que há uma tendência da espessura diminuir conforme se utiliza um substrato menos rugoso, como o silício [67]. Além disso, os valores encontrados são semelhantes aos encontrados na análise anterior de FRX, atestando a reprodutibilidade da técnica de análise. Contudo, nota-se que há uma diferença entre alguns valores de espessura medidos por MEV e FRX. Isso pode ocorrer pelo fato de que, através do MEV, a resolução de onde termina e começa o filme não é totalmente precisa. Além disso, a fórmula para calcular a espessura pela técnica de FRX leva em conta a densidade do filme, como visto na **Equação 1**, e o valor utilizado foi o valor teórico, não real.

4.2 ANÁLISE DA ESTEQUIOMETRIA DOS REVESTIMENTOS

Os valores de estequiometria encontrados através da simulação por DTSA II encontram-se listados na **Tabela 9**.

Tabela 9: Estequiometria dos filmes finos.

Amostra NbN	Denominação	Estequiometria
1	NbN-15min	Não foi possível estipular
2	NbN-1h	Nb ₂ N
3	NbN-2h	NbN
Amostra Nb ₂ O ₅	Denominação	Estequiometria
1	Nb ₂ O ₅ -30min-70W	Nb _{1,5} O ₅
2	Nb ₂ O ₅ -30min-90W	Nb _{1,5} O _{4,5}

Percebe-se que as estequiometrias das amostras de óxido de nióbio foram praticamente iguais, independentemente da potência utilizada na deposição. Além disso, o valor encontrado está muito próximo ao valor teórico, situação que pode ser explicada pelo fato de que o alvo utilizado é feito do pó do próprio Nb_2O_5 . Portanto, quando a deposição não é feita pelo método de *sputtering* reativo, a chance de se obter a estequiometria desejada é maior [68].

Quando temos que obter um composto através de uma reação entre um gás e o alvo sólido, como é o caso do NbN , muitos fatores podem influenciar na estequiometria. O crescimento de um revestimento é um processo complexo controlado pela termodinâmica e pela energia cinética, além dos parâmetros intrínsecos à técnica, como temperatura, pressão de gás e tempo de deposição [69][70].

A amostra de NbN com 15 minutos de deposição não pôde ser simulada, muito provavelmente devido ao fato de que o filme é muito fino (33 nm). Contudo, a amostra com revestimento de 1 hora apresentou estequiometria Nb_2N , e a amostra com 2 horas teve estequiometria NbN . A possível explicação para essa diferença consta na próxima seção (4.3).

Ressalta-se que a formação de Nb_2N em condições muito semelhantes às aquelas descritas nessa tese foram vistas na literatura. Qi et al. produziram filmes de Nb_2N com 1 hora de deposição a 300°C , com 65,4% atômico de Nb e 33,3% atômico de nitrogênio (valores próximos aos encontrados na simulação por DTSA II) [71].

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR ÂNGULO RASANTE

O difratograma de raios X encontrado para o substrato de CrCoMo está na **Figura 11**, enquanto aqueles para o óxido de nióbio e para o nitreto de nióbio estão nas Figuras **12** e **13**, respectivamente.

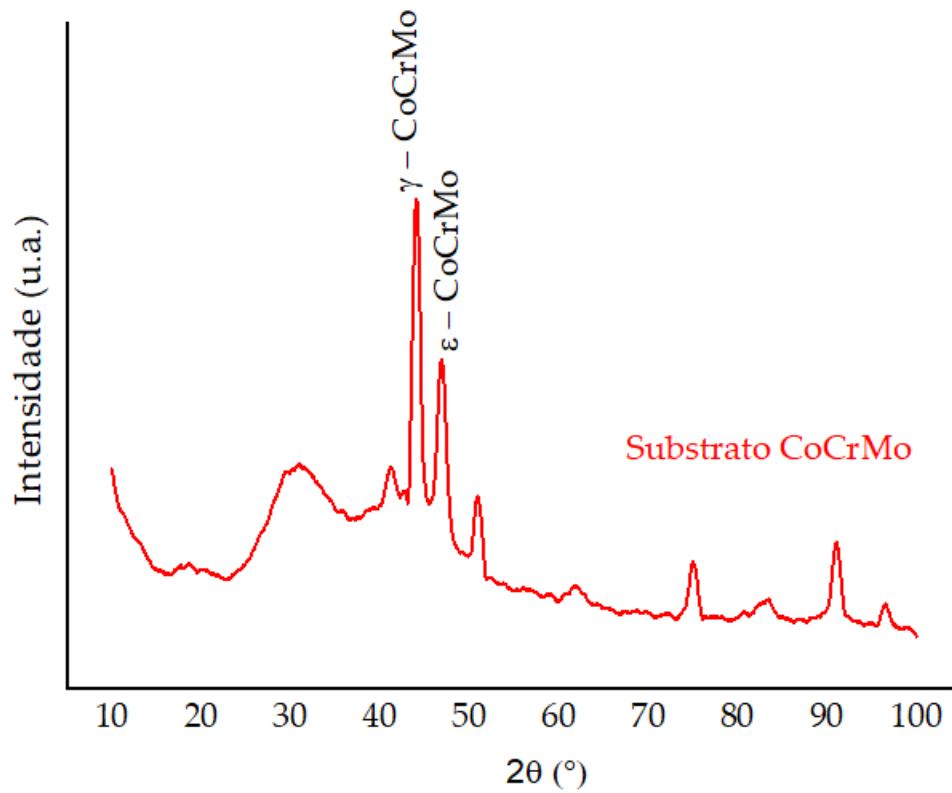


Figura 11: Difratograma encontrado para o substrato de CoCrMo.

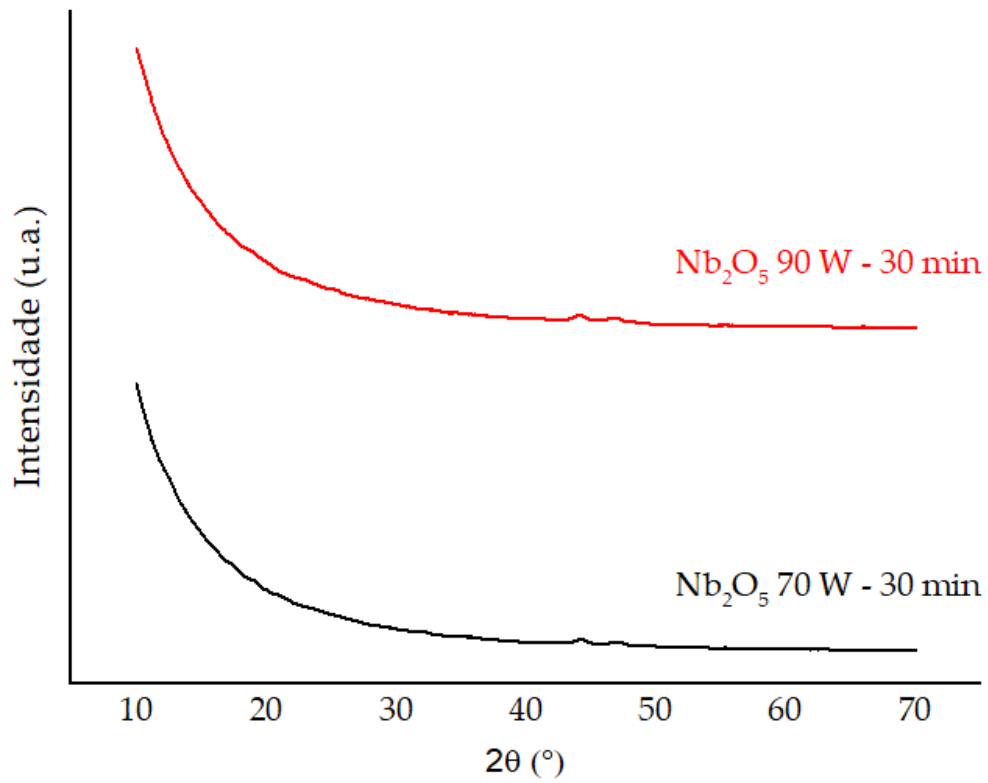


Figura 12: Difrátogramas encontrados para o óxido de nióbio.

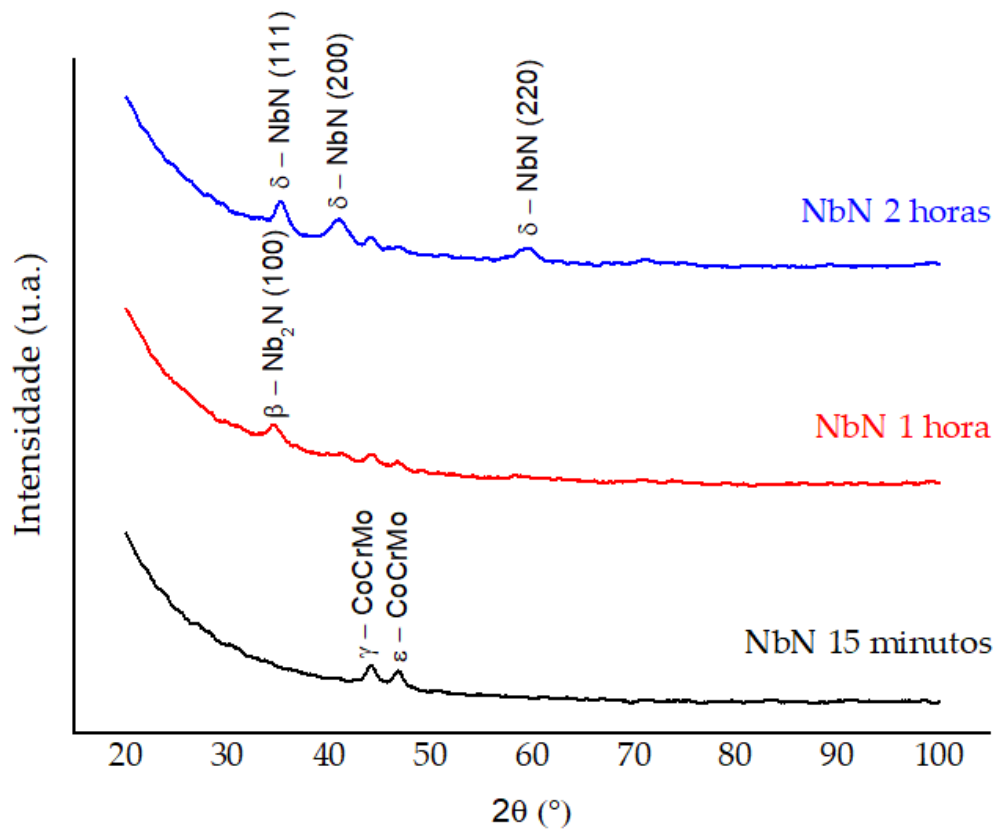


Figura 13: Difrátogramas encontrados para o nitreto de nióbio.

É possível constatar que os filmes de óxido de nióbio possuem estrutura amorfa. Esse resultado já era esperado, uma vez que trabalhos da literatura reportam a formação de óxido de nióbio amorfo sem aplicação de temperatura no substrato [72]. Ramírez et al. depositaram Nb_2O_5 amorfo sobre aço inoxidável com o objetivo de aplicar o material em implantes dentários. Os resultados indicaram que o revestimento favoreceu a fixação, viabilidade e proliferação celular, contribuindo para o aprimoramento do desempenho dos implantes. Essa melhoria está associada ao aumento da dureza, da resistência à corrosão e à melhor resposta biológica proporcionada pelo material [72].

A natureza amorfa dos revestimentos pode ser vantajosamente explorada para melhorar a resistência à corrosão de materiais metálicos. É relatado que a resistência à corrosão é melhor em filmes amorfos em comparação a filmes cristalinos devido à falta de defeitos como contornos de grãos e deslocamentos, bem como devido à homogeneidade química [73].

Os filmes finos de nitreto de nióbio também apresentaram caráter predominantemente amorfo. Em um primeiro momento, o filme mais fino produzido com 15 minutos de deposição apresenta dois picos relacionados ao substrato de CoCrMo, sendo eles a fase cúbica de face centrada (γ) e hexagonal compacta (ϵ). Já o filme com 1 hora de deposição apresentou características majoritariamente amorfas, com um pico de baixa intensidade relacionado à fase hexagonal do Nb_2N (β) [74]. Por fim, o revestimento com 2 horas de deposição, por ser o mais espesso, apresenta uma maior quantidade de picos associados à fase cúbica do NbN (δ) [75][76][77]. Percebe-se que o pico relacionado à fase β – Nb_2N (100) encontra-se no mesmo valor de 2θ (35°) que a fase δ – NbN (111). O que ajuda a diferenciar ambos é a análise estequiométrica realizada na seção anterior, que mostra que o filme depositado em 1h é o Nb_2N , enquanto o filme depositado em 2 horas é o NbN .

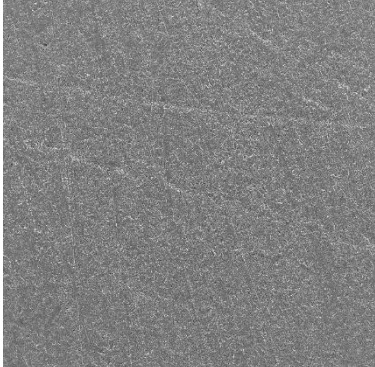
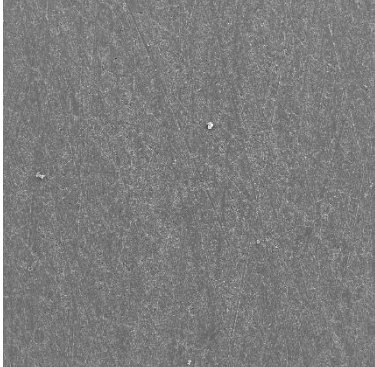
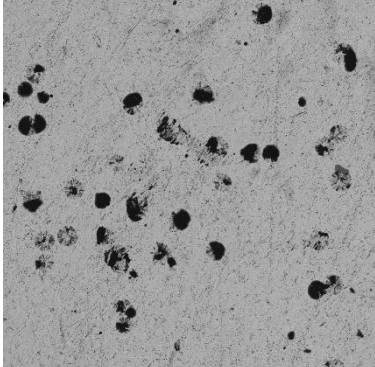
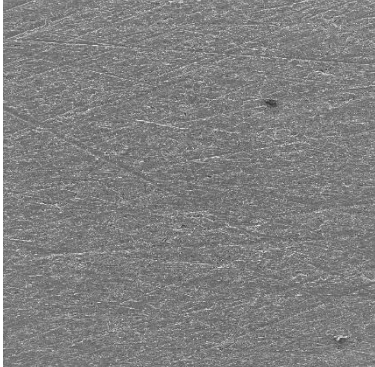

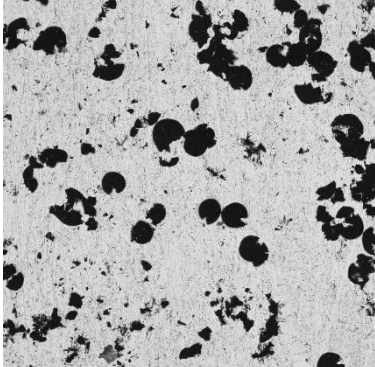
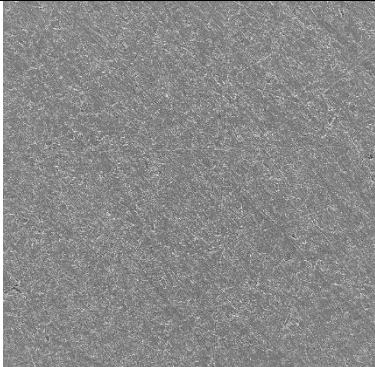
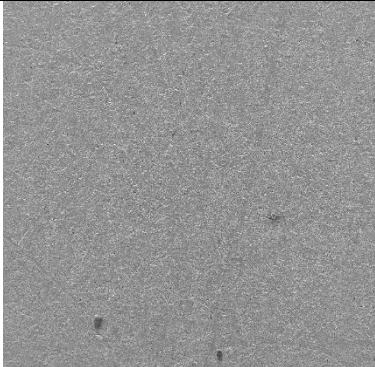
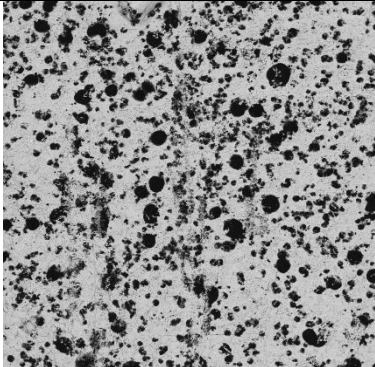
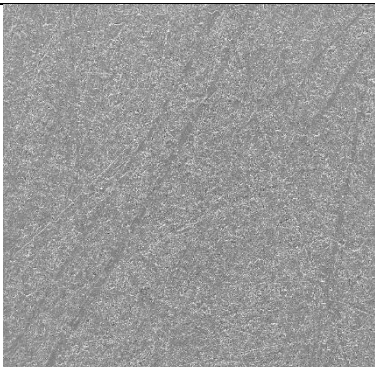
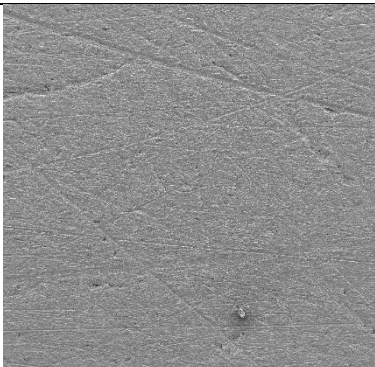
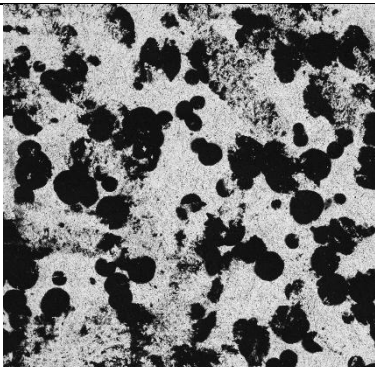
Uma possível explicação para essa mudança na fase cristalina foi relatada na literatura [78], que prediz que a fase dos filmes de NbN muda com o aumento da pressão de nitrogênio. Em pressões menores, a fase β - Nb₂N é observada e, com o aumento da pressão, o revestimento apresenta a fase δ - NbN. Nesse trabalho não houve mudança na pressão de nitrogênio, mas poderia-se fazer uma analogia com a maior difusão de nitrogênio que ocorre com o passar do tempo. Isso poderia explicar as mudanças de fase que ocorreram nas amostras. Outra prova de que a explicação reside na quantidade de nitrogênio que chega à amostra é a sequência de formação de nitretos vista na literatura, conforme aumenta-se o teor de N₂: α -NbN \rightarrow β - Nb₂N \rightarrow γ - Nb₄N₃ \rightarrow δ - NbN \rightarrow Nb₄N₅ [79]. Vale à pena frisar, também, que a formação de nitreto de nióbio amorfo não é estranha ao estado da arte, onde o composto foi formado à 300°C [80], assim como nesse projeto.

4.4 ENSAIO QUALITATIVO DE CORROSÃO

Os resultados de corrosão para as amostras com substrato de alumínio não foram satisfatórios, conforme mostra a **Figura 14**. Para todos os revestimentos depositados, houve a aparição de corrosão por pites, como pode ser percebido pelas imagens de microscopia, que apresentam pontos de corrosão em toda a superfície. Esse fenômeno pode ter sido causado pelo fato de que os filmes sobre as amostras de Al não apresentaram boa aderência, característica que foi atestada ao passar a ponta de uma pinça sobre o revestimento. Na ocasião, notou-se que houve delaminação do filme fino, mesmo com o *etching* anterior à deposição, situação que não foi observada nas amostras de CrCoMo. O estado da arte prediz que a má adesão gera uma menor resistência à corrosão. A corrosão é potencializada pela diferença de potencial de redução entre o revestimento e o substrato, gerando corrosão galvânica por pites [81].

Já as amostras de CrCoMo apresentaram um comportamento desejado, onde a amostra sem filme sofreu mais corrosão do que aquelas que passaram por tratamento no *magnetron sputtering*. Nota-se que os pites formados são menores do que aqueles que surgiram nas amostras de alumínio. Os resultados estão na **Figura 15**.

A formação dos pites em amostras com revestimentos pode ser explicada por alguns motivos, como (a) pontos de corrosão pré-existentes nos substratos, que causam uma má adesão pontual do filme fino, (b) partículas de poeira e poros nos filmes que podem atuar como núcleos de corrosão e (c) ataque da solução em locais onde a camada de cera de abelha apresenta falhas [10]. Nesse tipo de corrosão, duas regiões distintas se formam na superfície, chamadas de ânodo e cátodo. Enquanto o ânodo é a região estreita do orifício, o cátodo é compreendido como o restante da região ao redor do pite. Os poços causam perda de material ao se aprofundarem durante a corrosão. Por esse motivo, a corrosão por *pitting* é o tipo de corrosão mais perigoso [82].

Amostra	Amostra sem filme	Amostra com filme	Amostra após processo de corrosão
Nb ₂ O ₅ -30min-70W	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/18/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/08/22 LCMIC UCS</p>
Nb ₂ O ₅ -30min-90W	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/18/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/08/22 LCMIC UCS</p>
Nb ₂ N-1h	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/08/22 LCMIC UCS</p>
NbN-2h	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/19/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/08/22 LCMIC UCS</p>

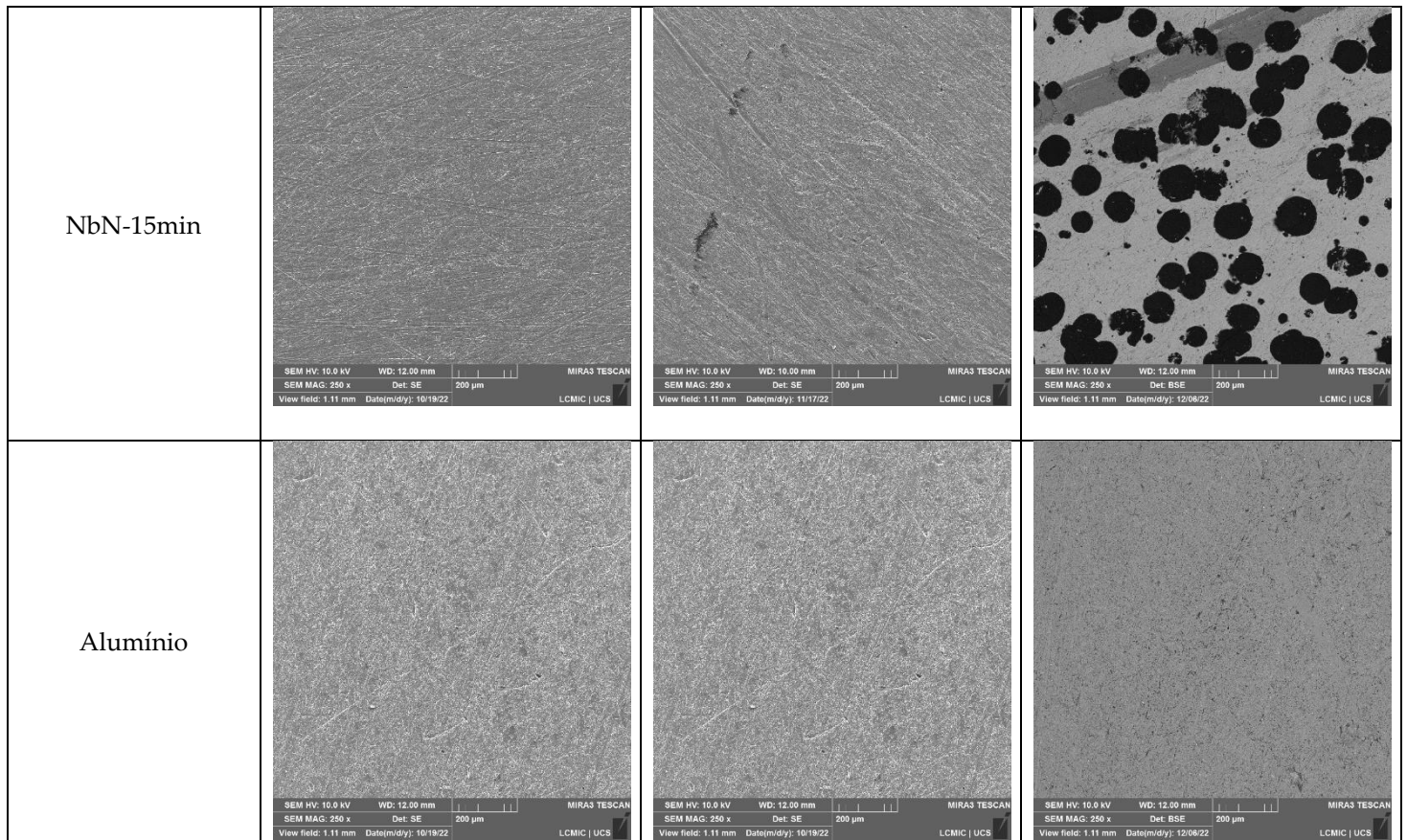

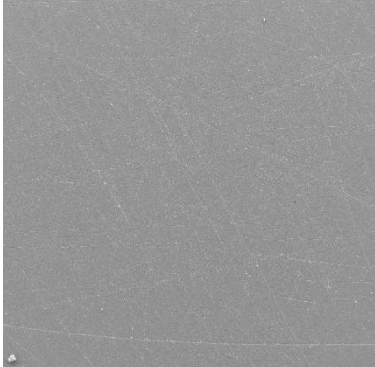
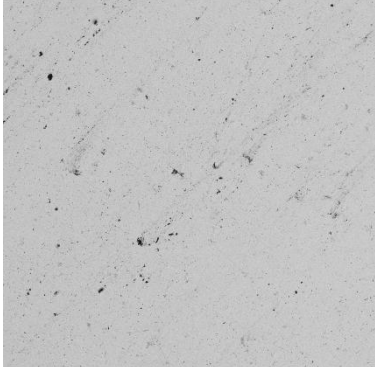

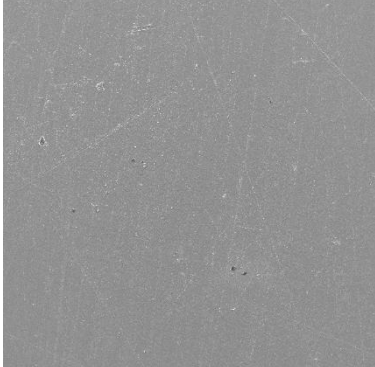
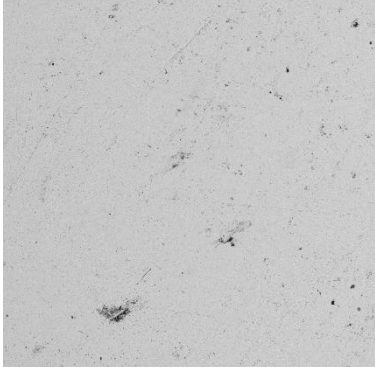
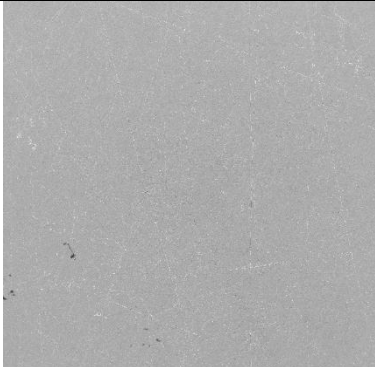
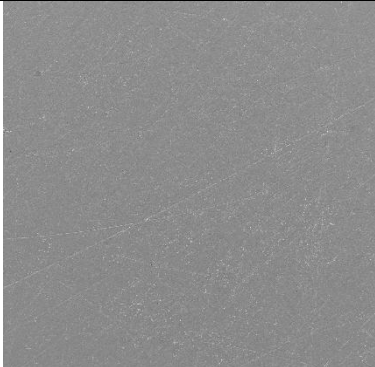
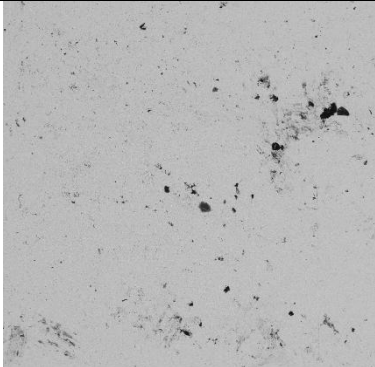
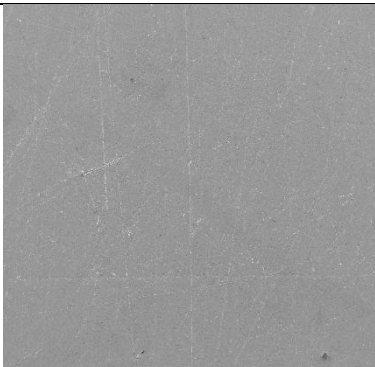
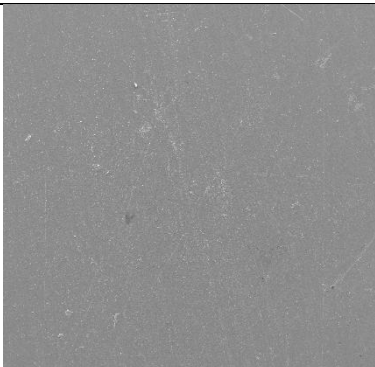
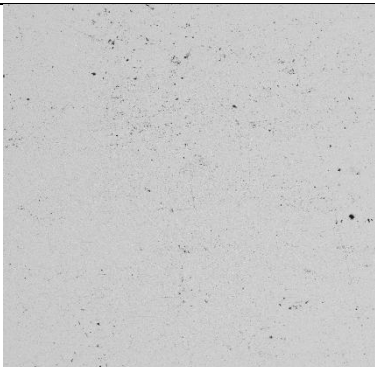


Figura 14: Imagens das amostras após passarem pelo ensaio qualitativo de corrosão em querosene JET-A.

Amostra	Amostra sem filme	Amostra com filme	Amostra após processo de corrosão
Nb ₂ O ₅ -30min-70W	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/20/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/18/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/07/22 LCMIC UCS</p>
Nb ₂ O ₅ -30min-90W	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/20/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/18/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/07/22 LCMIC UCS</p>
Nb ₂ N-1h	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/20/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/07/22 LCMIC UCS</p>
NbN-2h	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 12.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 10/20/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: SE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 11/17/22 LCMIC UCS</p>	 <p>SEM HV: 10.0 kV WD: 10.00 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 250 x Det: BSE 200 µm View field: 1.11 mm Date(m/d/y): 12/07/22 LCMIC UCS</p>

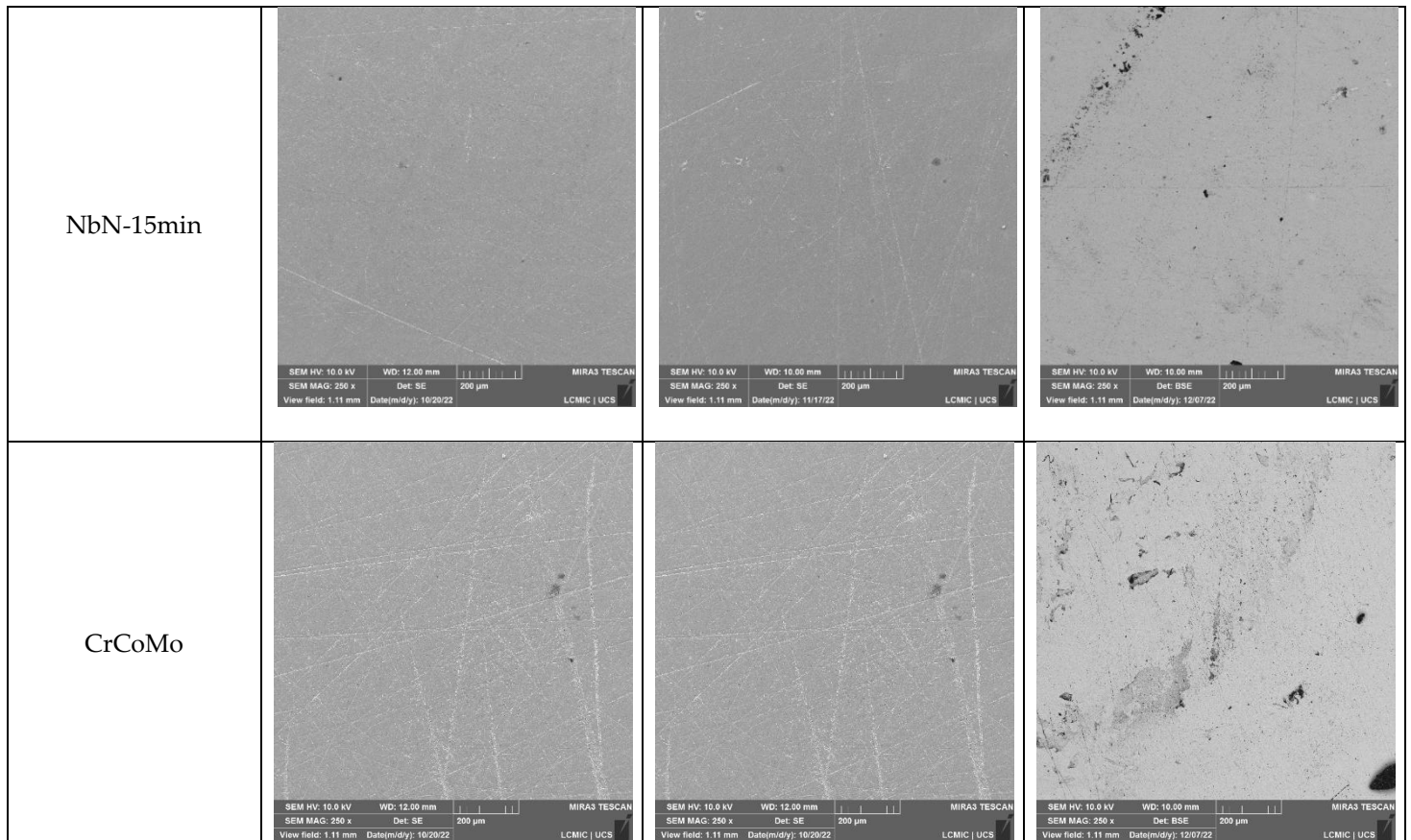


Figura 15: Imagens das amostras após passarem pelo ensaio qualitativo de corrosão meio PBS.

4.5 DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA

Os resultados do coeficiente de desgaste estão apresentados na **Tabela 10**, evidenciando que os valores obtidos para as amostras com revestimento foram inferiores aos da amostra de CrCoMo pura ($0,91 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$). Esse fato indica uma redução no volume de desgaste nas amostras com filmes finos cerâmicos, uma vez que os mesmos possuem dureza superior à do substrato metálico. Este achado está alinhado com a literatura, que demonstrou que filmes finos de NbN e Nb_2O_5 contribuem para o aprimoramento da resistência ao desgaste em comparação aos substratos metálicos usados em aplicações biomédicas, como Ti6Al4V [83], aço inoxidável 316L [84][85] e CoCrMo [86].

Tabela 10: Coeficientes de desgaste medidos para as amostras.

Amostra	Coefficiente de desgaste κ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)
CrCoMo	0,91
Nb ₂ O ₅ 70 W 30 min	0,45
Nb ₂ O ₅ 90 W 30 min	0,42
NbN 15 min	0,54
Nb ₂ N 1 hora	0,37
NbN 2 horas	0,43

A relação inversamente proporcional entre dureza e volume de desgaste está explícita na Equação de Desgaste de Archard, onde Q é a taxa de desgaste, ξ é uma constante adimensional que indica a gravidade do desgaste, H é a dureza da superfície do material e N é a carga normal no contato entre a esfera e a amostra:

$$Q = \xi \frac{N}{H}$$

Analisando-se filmes finos iguais, por exemplo, Nb₂O₅, observa-se uma relação inversamente proporcional entre a espessura dos revestimentos e o coeficiente de desgaste. Tal relação é corroborada pelo estado da arte, que prediz que a taxa de desgaste diminui à medida que a espessura do filme aumenta [87]. O revestimento de Nb₂O₅ depositado com 90W de potência possui espessura de 159 nm, enquanto para o filme depositado a 70W a espessura é de 113 nm. Nesse caso, o coeficiente de desgaste do primeiro é menor, devido à maior espessura, resultante da maior potência utilizada durante a deposição. Contudo, como a diferença entre as espessuras não é tão significativa, a variação no volume de desgaste também não é acentuada.

No caso do NbN, a mesma tendência é observada, com o filme depositado por 15 minutos sendo o menos espesso (35 nm) e, conseqüentemente, o que apresenta o maior coeficiente de desgaste. Entretanto, essa tendência se inverte para os filmes depositados por 1 e 2 horas, cujas espessuras são,

respectivamente, 143 e 281 nm. Embora o filme depositado por 2 horas seja mais espesso, seu coeficiente de desgaste é maior que o do filme de 1 hora. Isso ocorre porque o filme de 1 hora é formado por Nb_2N , enquanto o de 2 horas é estequiométrico (NbN). A literatura indica que os filmes de $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$, como aquele encontrado neste estudo, possuem uma dureza superior aos filmes de $\delta\text{-NbN}$, devido à maior densidade da estrutura hexagonal compacta em comparação com a estrutura cúbica [88].

Os resultados obtidos nesse trabalho são particularmente desejáveis em aplicações de implantes, onde os componentes do artefato devem se deslocar de forma suave e eficiente para garantir o movimento corporal sem que haja taxas elevadas de desgaste ou risco de osteólise [33]. Além disso, uma vida útil estendida do implante é adquirida, diminuindo a necessidade de substituições e cirurgias invasivas [89].

É importante notar que esse estudo de tribologia tem algumas limitações, como o número relativamente baixo de ciclos, tipos de movimentos específicos e o uso de abrasivo de diamante. Estudos futuros imitando condições *in vivo* com milhões de ciclos usando simuladores de joelho ou quadril e lubrificantes fisiológicos como proteína, soro ou solução salina são necessários para simular melhor o desempenho real das amostras [90].

Para as próximas etapas da pesquisa, optou-se por reduzir a amostragem, considerando os melhores resultados nos testes de desgaste. Assim, o filme fino de óxido de nióbio escolhido foi o depositado com 90 W por 30 minutos, enquanto o de nitreto de nióbio foi o depositado por 1 hora.

4.6 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

Com os parâmetros ótimos dos filmes de NbN e Nb_2O_5 escolhidos, realizou-se uma simulação de Monte Carlo para avaliar a profundidade que os íons de

prata irão alcançar nos revestimentos. A profundidade de saturação dos íons encontra-se na **Tabela 11**. Como era de se esperar, a profundidade de penetração dos íons de prata aumenta à medida que a tensão de implantação é ampliada. Esse aumento foi, em média, de aproximadamente 47% em todos os casos analisados. A profundidade de penetração é inversamente proporcional à densidade dos filmes. A densidade teórica do Nb₂N é de 8,1 g/cm³, enquanto para o Nb₂O₅ é 4,6 g/cm³. Esses valores confirmam a relação entre densidade e profundidade de penetração, já que a profundidade é maior para o filme de Nb₂O₅ (menos denso) e menor para o Nb₂N (mais denso). Além da densidade, a implantação iônica também depende da estrutura cristalina e da orientação dos planos atômicos do material base [91]. No entanto, como os revestimentos deste estudo são amorfos, a densidade se apresenta como o principal fator que influencia os resultados obtidos. A profundidade de saturação está relacionada à perda de energia dos íons, o que ocorre devido às sucessivas colisões com os átomos do material [92].

Tabela 11: Profundidade de saturação para os íons de prata.

Amostra	Profundidade de saturação (nm)
Nb ₂ O ₅ – 5 keV	5,1
Nb ₂ O ₅ – 10 keV	7,6
Nb ₂ N – 5 keV	3,1
Nb ₂ N – 10 keV	4,5

Ao contrário dos processos que ocorrem à alta energia, a implantação iônica de baixa energia tende a concentrar os íons nas regiões próximas à superfície, o que facilita a lixiviação dos mesmos e sua aplicabilidade como agente bactericida. A literatura mostra que íons de Ag⁺ implantados a profundidades semelhantes às deste estudo podem prevenir a adesão de bactérias. Por exemplo, Echeverrigaray et al. [93] realizaram a implantação de prata em aço

inoxidável a uma profundidade de saturação de cerca de 2,5 nm, utilizando uma tensão de 4 keV. Nesse caso, a adesão das bactérias *S. aureus* e *E. coli* foi reduzida em aproximadamente 70%. Em outro estudo, Soares et al. [94] implantaram íons de prata em titânio a 4 keV, alcançando uma profundidade de implantação de cerca de 4 nm. Os testes de difusão em ágar indicaram que as amostras apresentaram atividade bactericida contra *E. coli*, uma vez que não houve crescimento de colônias bacterianas.

4.7 QUANTIFICAÇÃO DA PRATA IMPLANTADA

A quantidade de prata obtida em cada amostra pode ser vista na **Tabela 12**.

Tabela 12: quantificação da prata implantada nas amostras por FRX.

Amostra	5 keV – 3V	5 keV – 6V	10 keV – 3V	10 keV – 6V
Quantidade de prata ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	$11,4 \pm 0,7$	$17,5 \pm 0,9$	$12,6 \pm 1,9$	$19,3 \pm 1,2$
Quantidade de prata (átomos/ cm^2)	$6,3 \pm 0,4 \times 10^{16}$	$9,8 \pm 0,5 \times 10^{16}$	$7,0 \pm 1 \times 10^{16}$	$1,1 \pm 0,07 \times 10^{17}$

Os resultados obtidos indicam que as amostras implantadas com o mesmo valor no mostrador de espessura (3V ou 6V) apresentam concentração de íons muito semelhantes, como era esperado, uma vez que a tensão em keV define majoritariamente a profundidade de implantação dos íons, e não sua quantidade. No entanto, ao aumentar o valor do medidor de 3V para 6V, observa-se um aumento na quantidade de prata incorporada nas amostras.

A quantia de prata implantada nesse trabalho está condizente com outros estudos do estado da arte que se utilizaram das propriedades desse material biocompatível. A pesquisa de Zilio et al. [95], por exemplo, demonstrou que prata implantada em aço inoxidável a uma concentração de $3,5 \times 10^{16}$ átomos/ cm^2 em 5 nm de profundidade foi capaz de inibir o crescimento das bactérias *S. Enteritidis* e *L. monocytogenes*. Paralelamente, Ni et al. [96],

implantaram Ag⁺ em aço inoxidável a uma dose de 2×10^{17} átomos/cm², obtendo atividade bactericida contra *E. coli*. Zimmerman et al. [97], por sua vez, realizaram a implantação de Ag⁺ em carbono polimérico vítreo biocompatível (GPC), com uma concentração de 5×10^{16} átomos/cm². Essa dose foi suficiente para aumentar a biocompatibilidade do material, tornando-o potencialmente adequado para a construção de válvulas cardíacas. Os íons de prata inibiram a adesão de células teciduais ao redor do material, o que é vantajoso em aplicações como essa, onde a redução da taxa de embolia é desejável.

4.8 TESTE DE VIABILIDADE CELULAR

A falha de um implante ortopédico devido à infecção é uma preocupação crescente. Em muitos casos, contaminações bacterianas podem evoluir para osteomielite, uma condição que afeta os ossos ou a medula óssea. Essas complicações geralmente ocorrem no local da cirurgia ou da implantação do dispositivo. Quando o local do implante é comprometido, o tratamento é frequentemente desafiador e, se os antibióticos não forem eficazes, pode ser necessário realizar cirurgias de revisão. Diante do aumento da resistência bacteriana aos antibióticos, o uso de dispositivos médicos com incorporação de íons prata tem se mostrado uma estratégia eficaz [98].

Contudo, os íons de prata podem ser citotóxicos para as células do corpo, pois interagem com diversas biomoléculas dentro da célula, como ácidos nucleicos, componentes da parede celular, enzimas metabólicas e diversas proteínas [99]. Além disso, esses íons podem gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), resultando em genotoxicidade e comprometimento do ciclo celular [100]. A liberação iônica de prata é controlada pela difusão de líquidos através dos poros presentes na superfície dos filmes de revestimento. Embora os íons Ag⁺ apresentem atividade antibacteriana e baixa toxicidade, é crucial incorporar

uma quantidade mínima de prata para minimizar os efeitos tóxicos nos tecidos hospedeiros [101].

Os resultados do ensaio de viabilidade indireta, apresentados na **Figura 16**, indicam que todas as amostras contendo Ag^+ mantiveram viabilidade celular dentro dos padrões estabelecidos pela ISO 10993-12. De acordo com essa norma, um material é considerado citotóxico quando a redução na viabilidade celular excede 30% após 24 horas de exposição. No entanto, amostras com maior concentração de íons prata, caracterizadas pelo medidor de espessura 6V, demonstraram menor viabilidade. A literatura sugere que a toxicidade dos íons metálicos em culturas celulares depende da dose implantada. Quanto maior a quantidade de íons incorporados na amostra, maior a probabilidade de ocorrer toxicidade celular [100]. A amostra -5 keV – 6V apresentou resultados inferiores a 100% no primeiro dia, mas se recuperou no segundo dia. Por outro lado, a amostra -10 keV – 6V, que possui a maior concentração de prata dentre todos os revestimentos produzidos ($1,1 \pm 0,07 \times 10^{17}$ íons/cm²), exibiu viabilidade abaixo de 100% em ambos os dias. Esse resultado está em concordância com a literatura, como demonstrado por Fiedler et al., que observaram, em ensaios de viabilidade celular indireta por MTT, que amostras com prata implantada a uma dose de 1×10^{16} íons/cm² mantiveram viabilidade celular com osteoblastos, enquanto doses de 1×10^{17} íons/cm² reduziram a viabilidade celular [102].

A amostra de CrCoMo pura, sem qualquer tipo de tratamento superficial, pode apresentar certo grau de toxicidade em determinados contextos biológicos. Tal comportamento está associado à liberação de íons metálicos, especialmente cobalto e cromo, os quais são reconhecidamente citotóxicos às células humanas [103]. Observou-se um aumento na viabilidade celular das amostras no segundo dia, em comparação ao controle, o que pode estar relacionado à presença de revestimentos à base de nióbio. Esses filmes atuam como barreiras protetoras, reduzindo significativamente a liberação de íons metálicos pesados

provenientes do substrato, contribuindo, assim, para a melhora no desempenho biocompatível do material.

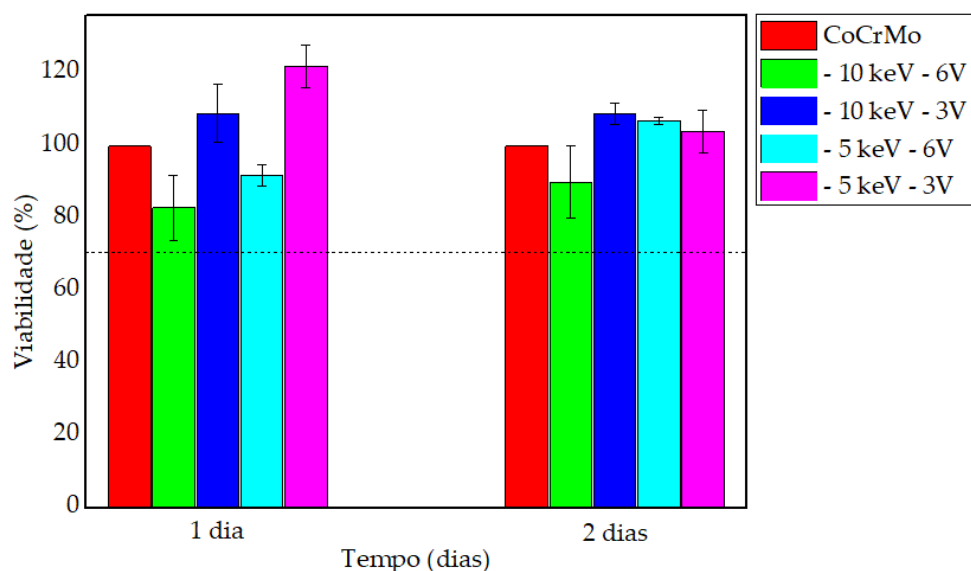


Figura 16: Resultados obtidos pelo teste indireto MTT dos extratos comparados ao controle. A linha pontilhada representa a viabilidade de 70%, valor mínimo requerido para comprovar viabilidade celular.

4.9 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

As imagens dos ensaios de atividade antibacteriana estão apresentadas na **Figura 17**, em que as amostras foram expostas a duas cepas bacterianas distintas: *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Observou-se uma discreta formação de halos de inibição em três amostras (imagens ampliadas estão disponíveis na **Figura 18**). Essas amostras incluem uma em contato com *S. aureus* (Nb₂N + Ag - 5 keV - 6V) e duas em contato com *E. coli* (Nb₂N + Ag - 10 keV - 3V e Nb₂N + Ag - 5 keV - 3V). Embora os íons de prata sejam amplamente conhecidos por sua capacidade de eliminar tanto bactérias gram-positivas, como *S. aureus*, quanto gram-negativas, como *E. coli* [104], as bactérias gram-positivas podem ser mais difíceis de erradicar devido à sua parede celular espessa (20-80 nm) composta principalmente de peptidoglicano. Em

contrapartida, as bactérias gram-negativas possuem uma camada celular de peptidoglicanos mais fina (<10 nm) [105].

Os mecanismos que conferem a atividade antimicrobiana aos íons de prata envolvem sua afinidade por enxofre, oxigênio e nitrogênio presentes nas bactérias, formando sais de prata e interrompendo processos bioquímicos essenciais. Além disso, há interação dos íons de prata com grupos tiol e amino de proteínas, resultando em efeitos adversos [98].

Adicionalmente, observou-se que as amostras contendo prata incorporada em filmes de Nb₂N exibem uma atividade bactericida mais pronunciada em comparação com aquelas incorporadas em filmes de Nb₂O₅. Isso ocorre porque, como demonstrado na seção de simulação de Monte Carlo, o filme de nitreto de nióbio, sendo mais denso, provoca uma maior perda de energia dos íons ao penetrarem na amostra, fazendo com que se depositem em interstícios próximos à superfície. Em contraste, o filme de óxido de nióbio, por ser menos denso, permite uma penetração mais profunda dos íons. No contexto de implantes, após sua inserção no corpo humano, a superfície inerte é rapidamente coberta por proteínas teciduais, como fibrinogênio, fibronectina e colágeno, que funcionam como substratos aderentes para fixação microbiana [106]. Dessa forma, é necessária uma liberação rápida de íons de prata, o que é facilitado por amostras com revestimentos menos densos, como o Nb₂N, mas que continuem a lixiviar os íons durante um período mais prolongado de tempo a fim de evitar futuras contaminações.

Além das três amostras que apresentaram atividade bactericida mencionadas acima, é possível observar na **Figura 19** que as demais amostras com implantação de prata em substratos de CrCoMo apresentaram atividade bacteriostática, ou seja, não foram capazes de aniquilar bactérias, mas impediram o crescimento de biofilme na região em que estiveram em contato

com o ágar. Esse fato ficou evidente ao retirarem-se as amostras sobre a placa de Petri, pois não houve aparecimento visual de colônia bacteriana nas amostras contendo prata, mas houve nas amostras de CrCoMo pura e CrCoMo com filmes de Nb₂N e Nb₂O₅, que não são bactericidas ou bacteriostáticos. Além disso, na **Figura 19** há exemplos de imagens das amostras em contato com coloração DAPI sob luz ultravioleta. Não houve aparecimento de pontos fluorescentes relacionadas à presença bacteriana nas amostras contendo prata, indicando que o corante não encontrou DNA ao qual se ligar quimicamente no interior da bactéria.

As amostras de alumínio, entretanto, não apresentaram atividade bactericida nem bacteriostática. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada à rugosidade superficial, aspecto que será discutido na próxima seção. As superfícies de alumínio, tanto com quanto sem revestimento, apresentaram valores de rugosidade significativamente superiores aos observados nas amostras de CrCoMo. Embora a presença de prata — reconhecida por suas propriedades antimicrobianas — possa favorecer a inibição bacteriana, a topografia superficial exerce influência relevante nesse processo. Superfícies mais rugosas tendem a facilitar a adesão de microrganismos, conforme relatado na literatura [107], ao proporcionar maior área de contato para sua fixação, sugerindo uma interação complexa entre composição química e morfologia na determinação da atividade antimicrobiana.

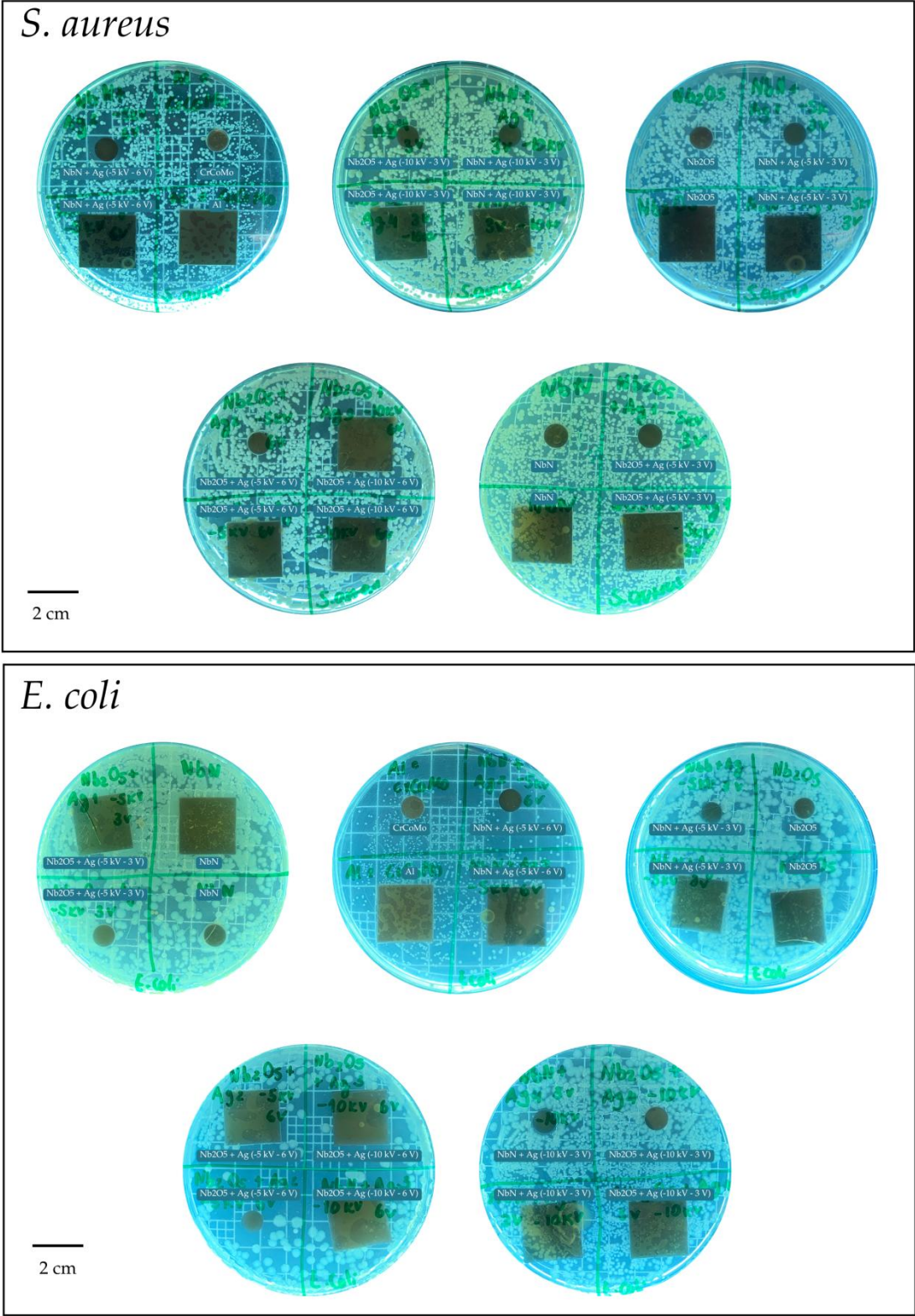


Figura 17: Amostras em contato com colônias de *S. aureus* e *E. coli* em ágar Mueller-Hinton. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.

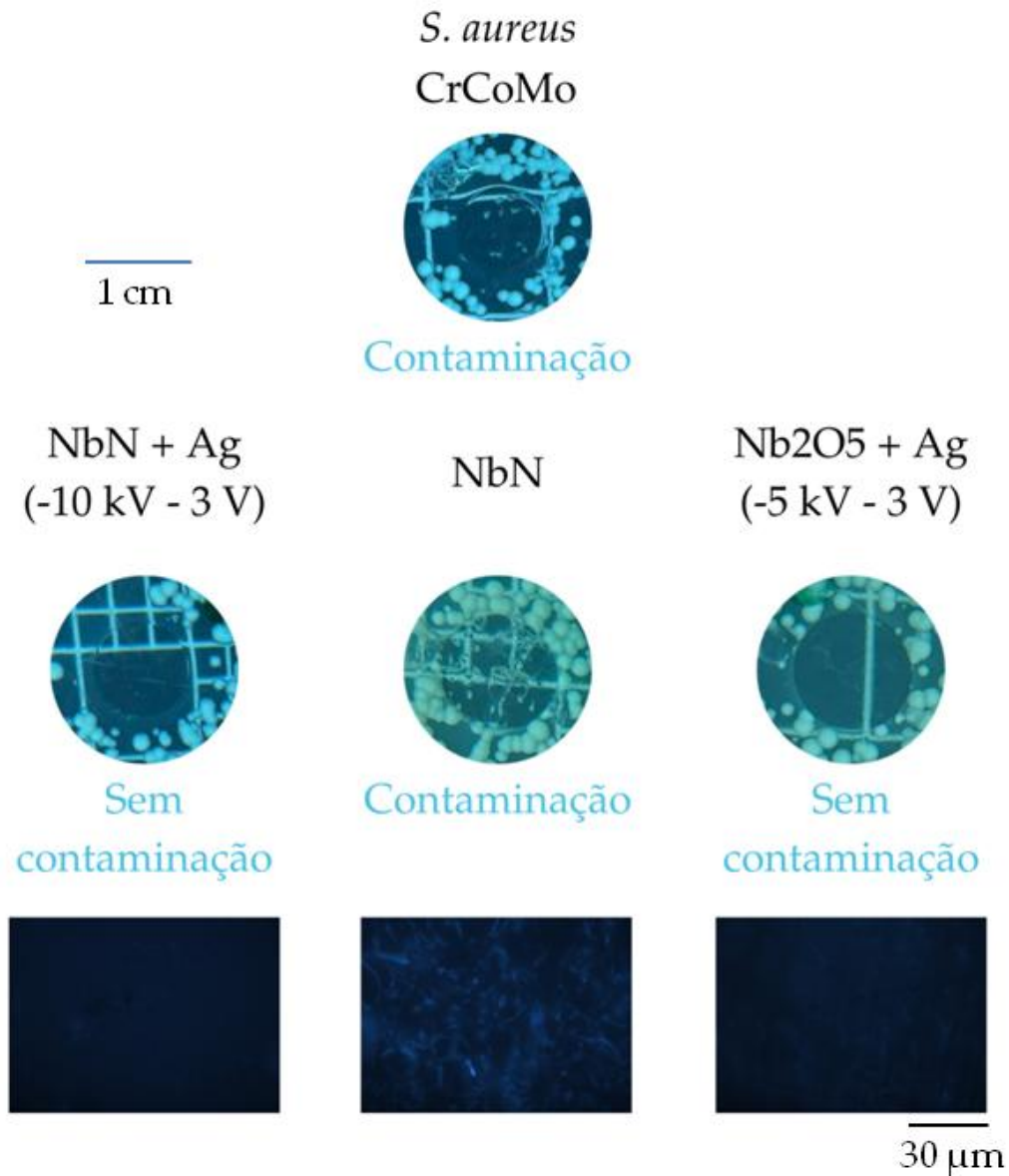


Figura 19: Representação da atividade bacteriostática das amostras de CrCoMo com implantação de íons de prata em comparação com a amostra pura ou com filme à base de nióbio, sem prata.

Os ensaios realizados com *Saccharomyces cerevisiae* estão apresentados na **Figura 20**. Nesse caso, não houve formação de halo de inibição em nenhuma das amostras, diferentemente dos resultados obtidos com as bactérias. Embora os íons de prata sejam eficazes contra bactérias e fungos, a atividade bactericida geralmente supera a fungicida, uma vez que há diferenças estruturais significativas nas paredes celulares de ambos. As bactérias, especialmente as

gram-negativas, possuem paredes celulares mais finas e menos complexas, o que as torna mais vulneráveis aos íons de prata. Por outro lado, os fungos apresentam paredes celulares mais espessas e rígidas, compostas principalmente por quitina, o que lhes confere maior resistência a esses íons. Além disso, os fungos demonstram maior versatilidade em termos de crescimento e tolerância a partículas metálicas quando comparados às colônias bacterianas [108][109].

Adicionalmente, durante o experimento, observou-se o deslocamento de algumas amostras de CrCoMo, possivelmente devido ao fato de terem sido colocadas nas placas de Petri de cabeça para baixo na estufa, antes de se fixarem adequadamente ao ágar.

A avaliação da atividade fungistática seguiu o mesmo procedimento da análise bacteriostática. Após 24 horas, as amostras foram retiradas das placas de Petri (**Figura 21**), e as compostas por substratos de CrCoMo foram analisadas por microscopia de fluorescência (**Figura 22**), visto que houve deslocamento das amostras na placa, dificultando uma análise visual direta. Observou-se contaminação em todas as condições testadas, exceto nas amostras Nb₂O₅ + Ag - 5 keV - 6V e Nb₂N + Ag -5 keV - 6V. Ambas as amostras apresentaram uma maior quantidade de íons de prata implantados próximos à superfície, quando comparadas com as amostras de 3V.

Em relação às amostras de alumínio, verificou-se a formação de biofilme na maioria delas, exceto na amostra Nb₂O₅ + Ag -10 keV - 3V, onde, conforme ilustrado na **Figura 21**, não houve crescimento de levedura sob a mesma. Esse resultado é particularmente promissor para o uso desse revestimento em tanques de combustível de aviação, que pode ser contaminado desde os estágios iniciais de sua cadeia de processamento — seja durante o transporte da refinaria para o hidrante no campo de aviação, pela entrada de microrganismos

transportados pelo ar, ou pela adição de água proveniente de procedimentos operacionais. Esses fatores contribuem para a contaminação da superfície interna do tanque e do combustível [110]. A formação de biofilmes e o crescimento microbiano em tanques de armazenamento podem ocasionar corrosão metálica, obstrução dos filtros e aumento nos custos de manutenção relacionados a esses problemas [111]. Dado que a limpeza dos tanques é uma tarefa complexa, torna-se essencial revesti-los com um filme protetor que evite a adesão de micro-organismos e a formação de biofilmes [8].

O fungo *Saccharomyces cerevisiae* é reconhecido na literatura como um dos micro-organismos responsáveis pela contaminação do combustível JET-A utilizado na aviação [112]. Portanto, o revestimento de Nb₂O₅ com implantação de prata tem o potencial de prevenir a formação de colônias desse fungo nas paredes dos tanques, evitando manutenções desnecessárias e perda de eficácia do sistema.

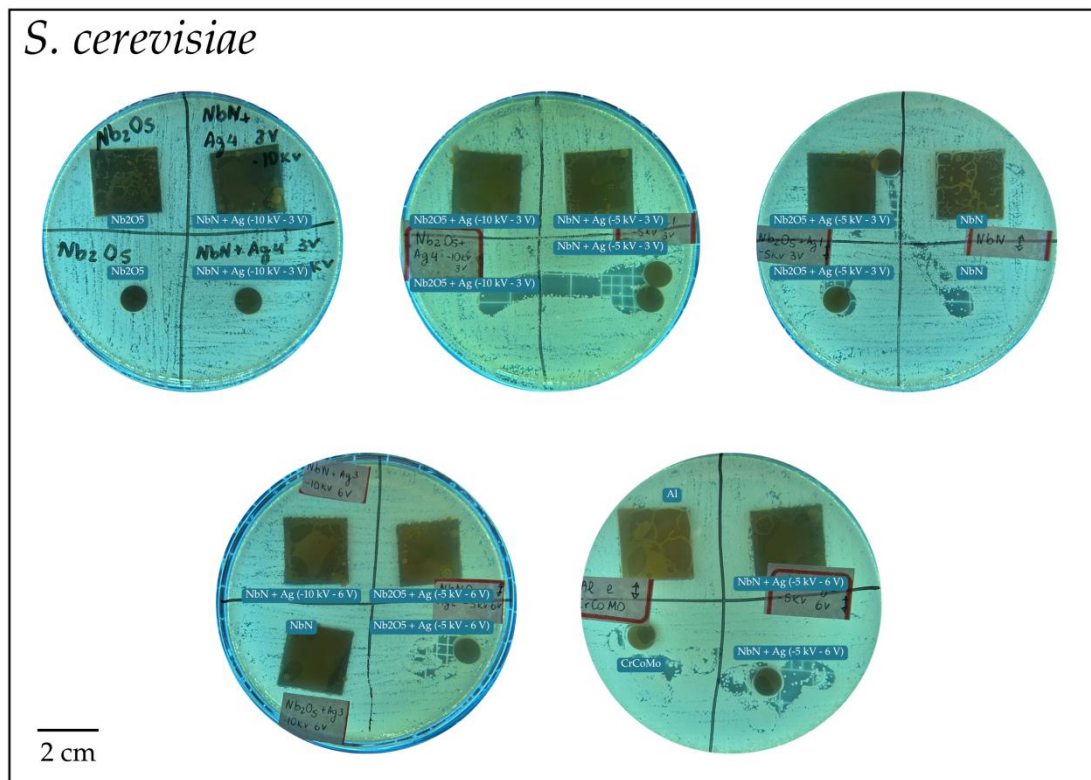


Figura 20: Amostras em contato com colônias de *S. cerevisiae* em ágar Mueller-Hinton. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.

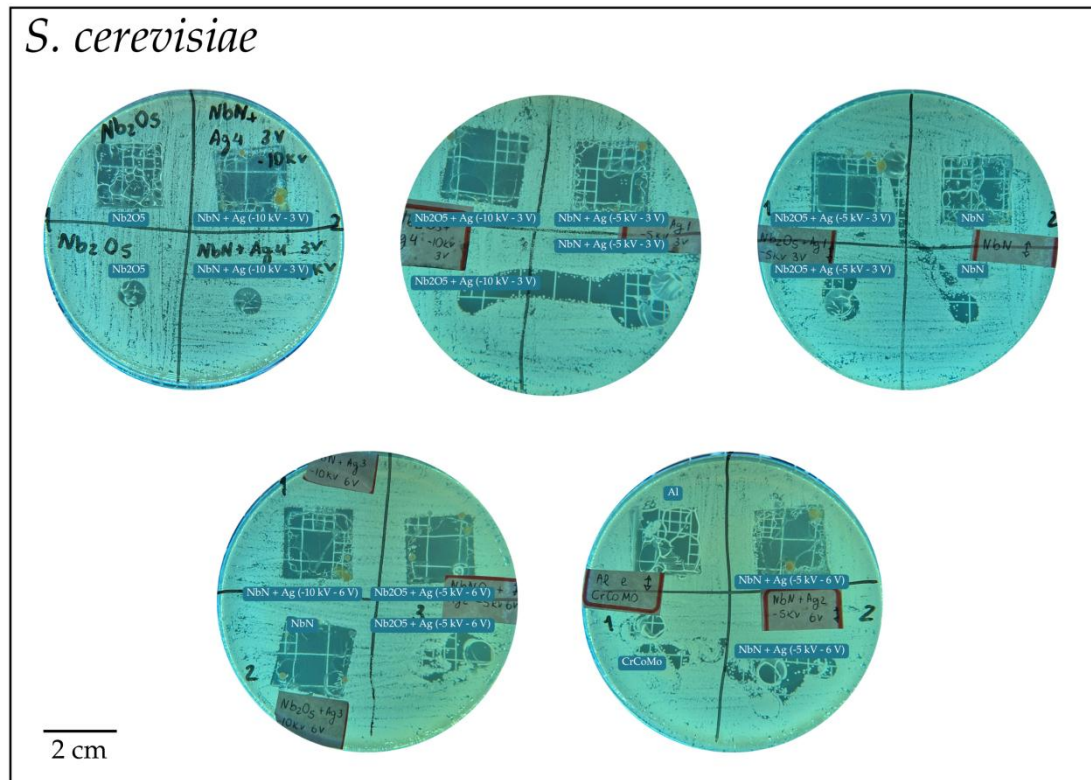


Figura 21: Ágar Mueller-Hinton após a retirada das amostras. Recomenda-se dar zoom nas imagens para analisar os detalhes da formação de biofilme.

S. cerevisiae

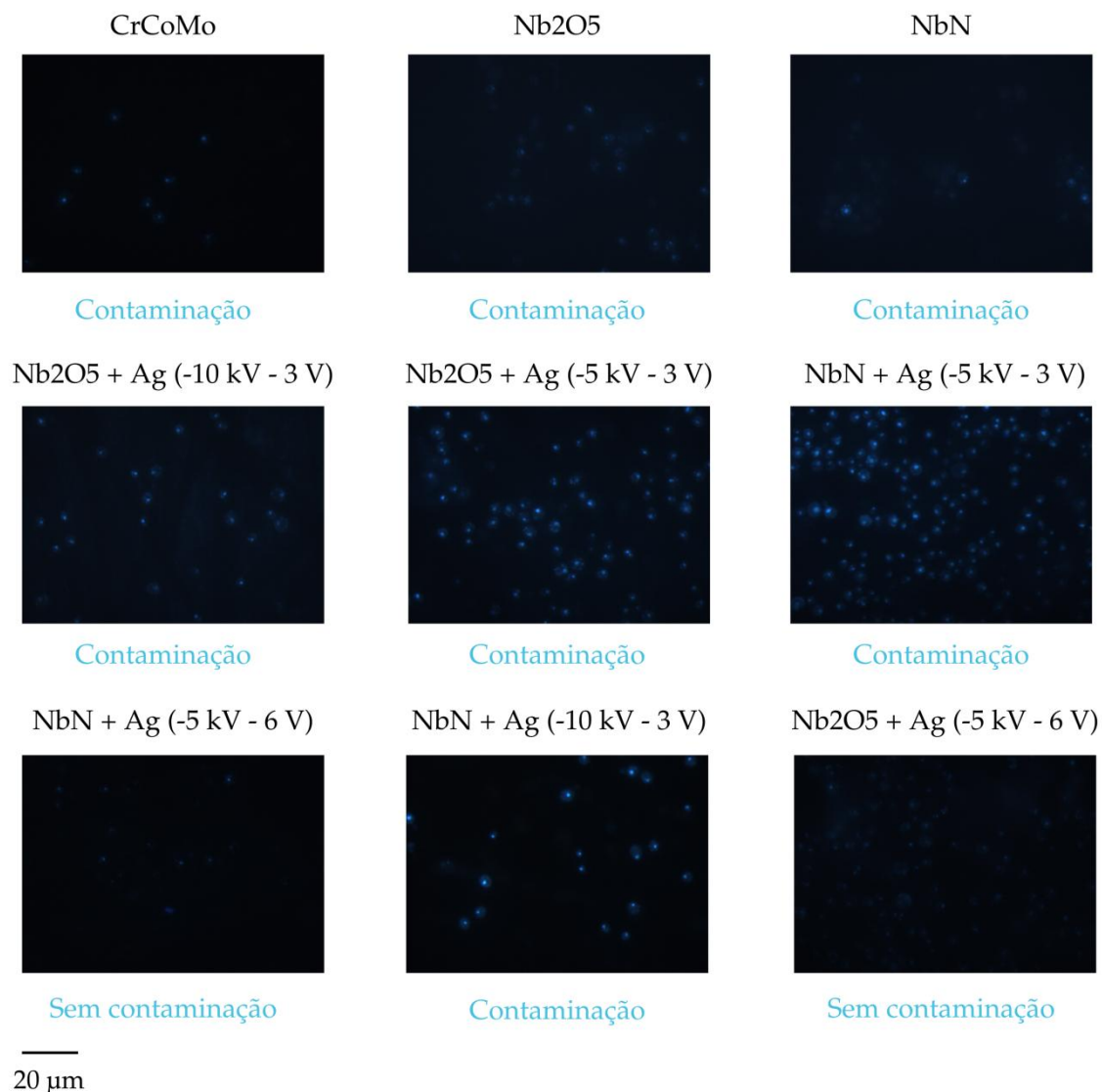


Figura 22: Representação da atividade fungicida das amostras de CrCoMo com implantação de íons de prata em comparação com a amostra pura ou com filme à base de nióbio, sem prata.

4.10 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE E DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A fim de diminuir ainda mais a amostragem dessa pesquisa, escolheram-se as amostras com melhores resultados nos ensaios bactericidas e fungicidas para seguir adiante. Além disso, as amostras com prata implantada a 10 keV não

foram escolhidas, uma vez que essa tensão alta estava gerando problemas elétricos no equipamento de *ion plating*. Os resultados de ângulo de contato obtidos demonstram que os filmes finos à base de nióbio e com incorporação de prata mantêm o caráter hidrofílico presente nos substratos de CrCoMo (**Tabela 13**). Observa-se, ainda, que os valores obtidos para os filmes de Nb₂N e Nb₂O₅ são semelhantes, como já era esperado pela literatura. Por exemplo, Ramírez et al. [72] depositaram ambos os revestimentos sobre aço inoxidável e os ângulos de contato registrados foram de 78,7° para o NbN e 80,7° para o Nb₂O₅. No contexto da pesquisa em questão, o objetivo dos filmes é sua aplicação em próteses dentárias, e os resultados indicaram que a biocompatibilidade do substrato metálico foi melhorada.

Esse resultado corrobora a evidência de que superfícies hidrofílicas — ou seja, aquelas com ângulo de contato inferior a 90° — são vantajosas para aplicações biomédicas. O estado da arte enfatiza a importância de superfícies hidrofílicas na promoção da adsorção de proteínas plasmáticas essenciais nas interações osteogênicas iniciais [113]. Além disso, a hidrofiliabilidade oferece benefícios substanciais nos primeiros estágios da cicatrização e ao longo de todo o processo de osseointegração, facilitando a integração óssea. O impacto positivo da hidrofiliabilidade na osseointegração é ainda mais evidente nas melhorias observadas no contato osso-implante (BIC) e na ancoragem óssea durante as fases iniciais da consolidação do implante [114].

No futuro, será importante a realização da medição do ângulo de contato com o passar do tempo a fim de avaliar o tempo de prateleira das, com o intuito de verificar a manutenção da hidrofiliabilidade.

Tabela 13: Resultados de ângulo de contato para as amostras.

AMOSTRA	ÂNGULO DE CONTATO (°)
CrCoMo	72,3 ± 2,8

CrCoMo + Nb ₂ N	66,7 ± 2,3
CrCoMo + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 6V)	60,8 ± 1,1
CrCoMo + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 3V)	38,6 ± 5,6
CrCoMo + Nb ₂ O ₅	66,6 ± 3,2
CrCoMo + Nb ₂ O ₅ + Ag (5 keV – 6V)	67,6 ± 4,7

A **Tabela 14** representa os valores de rugosidade encontrados para as amostras. A rugosidade superficial é um parâmetro crítico no desempenho de biomateriais implantáveis, uma vez que influencia diretamente fenômenos biológicos como a adesão, proliferação e espalhamento celular, além da formação de biofilmes bacterianos [115]. De acordo com a literatura, superfícies com rugosidade média (Ra) inferior a 0,4 µm, como as das amostras cujo substrato é CrCoMo, são classificadas como lisas. Já as amostras com substrato de Al, em sua maior parte, são classificadas como ligeiramente rugosas [116]. Evidências científicas indicam que superfícies lisas tendem a dificultar a adesão bacteriana, reduzindo assim o risco de colonização microbiana e infecções no entorno do implante. Isso ocorre porque muitas espécies bacterianas demonstram preferência por superfícies com microtopografias mais rugosas, que oferecem maior área de ancoragem e proteção contra forças de cisalhamento [115].

Tabela 14: Resultados de rugosidade para as amostras.

AMOSTRA	RUGOSIDADE Ra (µm)
CrCoMo	0,024 ± 0,001
CrCoMo + Nb ₂ N	0,026 ± 0,001
CrCoMo + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 6V)	0,046 ± 0,002
CrCoMo + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 3V)	0,041 ± 0,001
CrCoMo + Nb ₂ O ₅	0,033 ± 0,002
CrCoMo + Nb ₂ O ₅ + Ag (5 keV – 6V)	0,054 ± 0,004
Al	0,529 ± 0,041
Al + Nb ₂ O ₅ + Ag (5 keV – 6V)	0,404 ± 0,016

Al + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 3V)	0,234 ± 0,017
Al + Nb ₂ N + Ag (5 keV – 6V)	0,579 ± 0,029

4.11 ENSAIO QUANTITATIVO DE CORROSÃO

Conforme apresentado na **Figura 23** (ensaio de OCP sem atrito), a amostra de CrCoMo puro apresentou um potencial médio de aproximadamente +0,023 V, comportamento semelhante ao observado na amostra com filme de Nb₂N contendo prata implantada (Nb₂N + Ag). Ambas apresentaram os melhores desempenhos anticorrosivos, indicando a manutenção de um ambiente superficial estável e passivo. A boa resistência à corrosão da liga CrCoMo está relacionada à formação espontânea de uma camada passiva de óxido de cromo (Cr₂O₃), a qual atua como barreira protetora frente a íons agressivos [117].

No caso da amostra com filme cerâmico de Nb₂N contendo nanopartículas de prata implantadas, o bom desempenho pode ser atribuído à alta dureza e densidade do nitreto, que reduz significativamente a permeabilidade a íons, aliado ao efeito da implantação iônica de prata, que pode selar microdefeitos estruturais e densificar a superfície [118][119]. Além disso, a prata apresenta reconhecida atividade antioxidante, o que pode inibir reações redox indesejadas na interface entre o filme e o substrato [120].

Por outro lado, observou-se que a amostra com filme de Nb₂N puro apresentou potencial mais negativo em relação ao CrCoMo puro, sugerindo uma redução da resistência à corrosão. Este comportamento pode estar relacionado à possível presença de defeitos estruturais no filme, tais como poros, microtrincas ou falhas de adesão, que funcionam como canais preferenciais para a penetração de espécies corrosivas. Tais características comprometem a integridade da

barreira protetora, promovendo a ocorrência de corrosão localizada por pites [121].

A implantação iônica de prata, por sua vez, parece contribuir significativamente para a mitigação desses defeitos, como visto na amostra com revestimento de $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ag}$ (5keV – 6V), uma vez que os íons implantados podem ocupar interstícios da estrutura cristalina e melhorar a compactação do filme, tornando-o menos permeável a íons e mais resistente a reações corrosivas [122]. Essa modificação superficial também reforça o papel antioxidante da prata já descrito na literatura [120], tornando-se uma alternativa promissora tanto para proteção contra corrosão quanto para aplicações antimicrobianas. Além disso, como discutido em seções anteriores, há uma tendência de filmes mais duros serem mais efetivos para evitar ações corrosivas, pois impedem a difusão de íons nocivos do meio para o substrato [33]. Conforme a literatura, revestimentos de Nb_2N possuem dureza mais elevada do que revestimentos de Nb_2O_5 , possível explicação para o comportamento superior do primeiro recobrimento em detrimento do segundo [123].

Em relação às amostras para aplicação aeronáutica, a amostra de alumínio recoberta com Nb_2N e íons de prata apresenta, já nos primeiros instantes, um aumento rápido no valor do potencial de circuito aberto, estabilizando-se após aproximadamente 2000 segundos. Essa elevação abrupta seguida de uma estabilização indica que o revestimento exerce uma barreira protetiva altamente eficaz desde o início do ensaio, limitando o acesso de espécies agressivas ao substrato metálico. A estabilização do potencial em um patamar elevado é indicativa de um sistema que se encontra em estado de passivação eficiente.

Por outro lado, a curva correspondente ao alumínio 5052 não tratado revela um comportamento significativamente menos nobre. O potencial inicial eleva-se gradualmente ao longo do tempo. Essa elevação modesta sugere um processo

de passivação espontâneo do alumínio. O potencial mais negativo indica uma maior suscetibilidade à oxidação e, portanto, uma menor resistência à corrosão. Com comportamento semelhante, a amostra com filme de Nb₂N também apresenta aumento no potencial, embora com valores inferiores à amostra com implantação de prata.

Já o revestimento de óxido de nióbio com incorporação de prata apresentou o pior comportamento dentre as amostras testadas, possivelmente devido a defeitos como porosidade, delaminação ou fissuras, que podem prejudicar a resistência à corrosão.

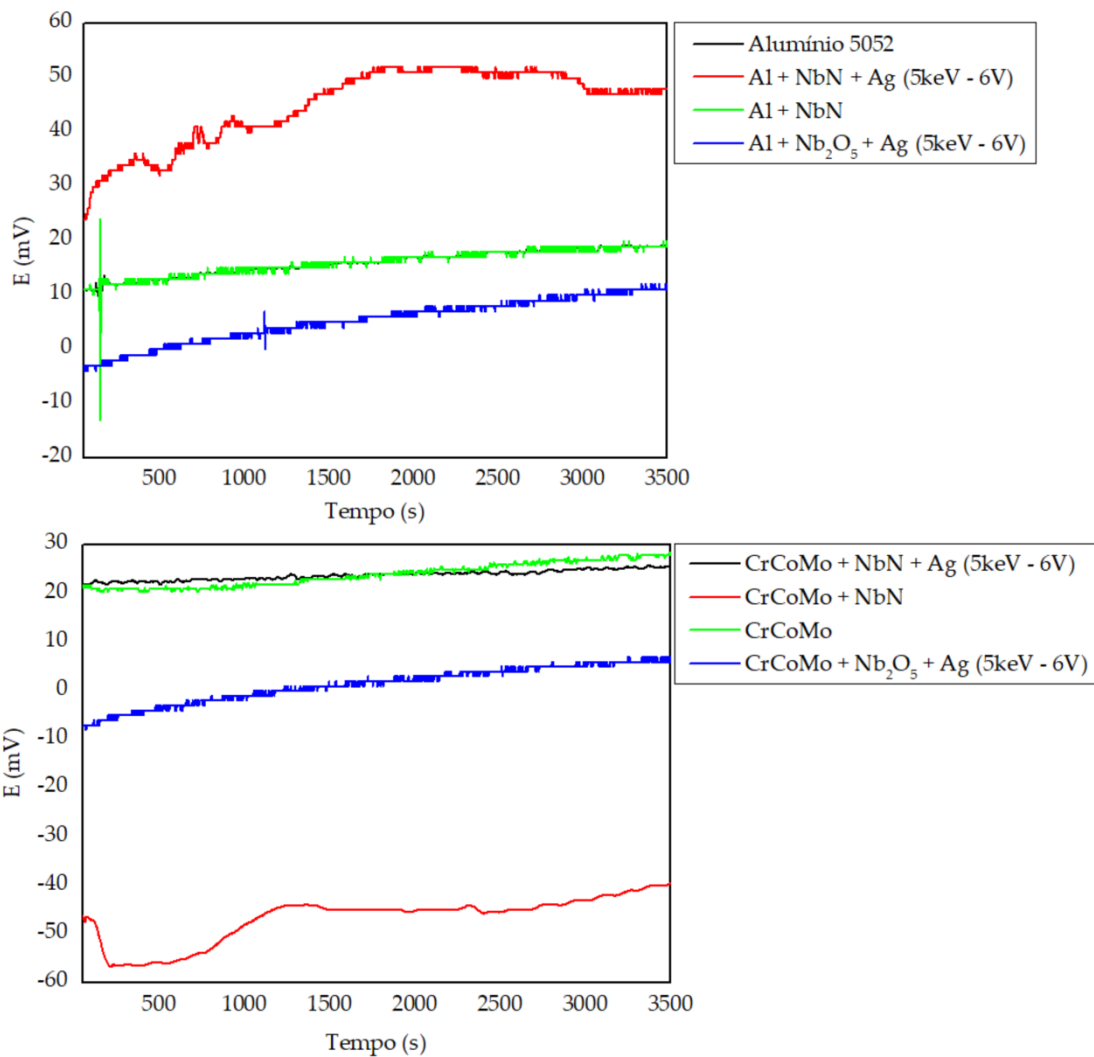


Figura 23: Ensaio de OCP sem atrito para as amostras com substrato de CrCoMo e alumínio 5052.

As medições de massa antes e após os ensaios de tribocorrosão fornecem uma compreensão mais profunda sobre o comportamento das amostras e podem ser vistas na **Tabela 15**. A amostra de CrCoMo sem recobrimento, por exemplo, apresentou um dos melhores potenciais eletroquímicos nos ensaios de OCP realizados em repouso, sem aplicação de forças mecânicas. No entanto, após o ensaio com atrito, essa mesma amostra evidenciou a maior perda de massa entre todas as avaliadas (0,002 g). Este resultado evidencia que os dados de OCP em repouso podem não refletir de forma adequada a susceptibilidade do material em ambientes dinâmicos, como os encontrados nos testes de tribocorrosão e na aplicação *in vivo*.

A formação espontânea da camada passiva de Cr_2O_3 na superfície da liga CrCoMo confere uma proteção eficiente em meio fisiológico (PBS) quando a superfície permanece intacta. Contudo, a remoção constante dessa película protetora pelo atrito mecânico expõe sucessivamente o substrato ao meio corrosivo, favorecendo a ocorrência de processos localizados de degradação, como a corrosão por pite.

Por outro lado, a amostra composta por CrCoMo recoberta com filme cerâmico de Nb_2N e submetida à implantação de nanopartículas de prata apresentou uma perda de massa de apenas 0,001 g, valor inferior ao da amostra sem recobrimento. Apesar de seu potencial de OCP em repouso ser semelhante ao da amostra pura (ambos em torno de 0,023 V), o desempenho tribocorrosivo superior evidencia que a proteção anticorrosiva dessa amostra é mais eficaz em condições de atrito. Essa eficiência está associada tanto à elevada dureza do filme de Nb_2N quanto à ação da prata implantada, que pode atuar preenchendo microdefeitos e oferecendo efeito antioxidante local. Ademais, conforme

observado anteriormente, o coeficiente de desgaste para essa amostra ($0,37 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$) foi consideravelmente inferior ao da liga de CrCoMo pura ($0,91 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$), reforçando a resistência mecânica do sistema sob ação tribológica. Além disso, a amostra de alumínio com o mesmo revestimento não apresentou perda significativa de massa, atestado a eficácia do revestimento.

De forma ainda mais significativa, as amostras recobertas exclusivamente com filme fino de Nb₂N apresentaram ausência de perda material relevante durante o ensaio. Curiosamente, amostra de CrCoMo com esse revestimento apresentou o potencial de OCP mais negativo entre todas as testadas ($\approx -0,060 \text{ V}$), o que, a princípio, indicaria maior propensão à oxidação. No entanto, o desempenho sob tribocorrosão contradiz essa expectativa, revelando uma limitação na interpretação isolada dos dados de OCP em repouso. Assim, mesmo com um potencial mais negativo, a presença de um revestimento estável e com baixo coeficiente de atrito pode ter sido determinante para conter a progressão da corrosão durante o desgaste.

Esses resultados demonstram de forma clara que a resistência à tribocorrosão não depende exclusivamente das características eletroquímicas medidas em regime de circuito aberto. A performance do sistema está fortemente condicionada à integridade, adesão e coeficiente de desgaste dos revestimentos. Filmes cerâmicos densos e homogêneos apresentam desempenho superior em ambientes agressivos onde há simultaneidade de desgaste e corrosão.

Tabela 15: Variação de massa das amostras antes e após o ensaio de tribocorrosão.

Amostras	Massa antes do ensaio (g)	Massa após o ensaio (g)
CrCoMo	0,356	0,354
CrCoMo + Nb ₂ N + Ag (5keV – 6V)	0,358	0,357

CrCoMo + Nb ₂ O ₅ + Ag (5keV – 6V)	0,374	0,374
CrCoMo + Nb ₂ N	0,370	0,370
Al + Nb ₂ N + Ag (5keV – 6V)	1,125	1,125
Al + Nb ₂ O ₅ + Ag (5keV – 6V)	1,070	1,070
Al + Nb ₂ N	1,159	1,159

Conforme ilustrado nos gráficos de tribocorrosão na **Figura 24**, a amostra de CrCoMo não revestida apresentou um aumento gradual do potencial de corrosão (E), partindo de aproximadamente 29 mV e atingindo cerca de 44 mV em torno de 7200 segundos. Esse comportamento indica a formação progressiva de uma camada passiva superficial composta principalmente por óxidos de cromo (Cr₂O₃) [124], característica típica dessa liga em meios fisiológicos como o PBS. A formação dessa camada passiva contribui para o preenchimento de irregularidades na superfície metálica, resultando na formação de um filme fino e contínuo que reduz o atrito entre as superfícies em contato, o que se reflete na diminuição dos valores do coeficiente de atrito (COF). No entanto, com o avanço do tempo e a ação contínua do atrito mecânico, essa camada passiva pode ser gradualmente removida, levando ao aumento do COF e à diminuição do potencial de corrosão devido à exposição do substrato metálico ao meio corrosivo [125].

Já a amostra de CrCoMo revestida com filme fino de nitreto de nióbio apresentou um comportamento eletroquímico inicialmente estável, indicando a eficácia inicial do filme como barreira protetora frente ao meio fisiológico. Entretanto, por volta dos 3600 segundos, observou-se uma queda abrupta no potencial de corrosão, alcançando valores negativos. Essa mudança súbita sugere a ruptura localizada do filme de Nb₂N na zona de contato tribológico, expondo o substrato metálico e ativando processos corrosivos [126]. Simultaneamente, observou-se uma redução significativa no COF. Esse

fenômeno pode ser atribuído à formação de uma camada triboquímica intermediária, composta por produtos de corrosão como hidróxidos de cobalto ou molibdênio, que atuam como lubrificantes temporários, reduzindo o atrito até que o sistema alcance uma nova estabilidade [127]. Após esse período crítico, o potencial de corrosão apresentou sinais de recuperação gradual, indicando um processo de repassivação parcial da superfície. Isso demonstra que, embora o filme de Nb_2N ofereça proteção inicial contra corrosão e desgaste, sua durabilidade frente à ação tribocorrosiva é limitada. A recuperação parcial do potencial sugere que a falha não é catastrófica e que há capacidade de regeneração passiva do sistema. No entanto, para aplicações de longa duração em ambientes agressivos como o corpo humano, são necessárias modificações adicionais, como a implantação iônica, para garantir a estabilidade a longo prazo .

A amostra de CrCoMo revestida com filme fino de Nb_2N e submetida à implantação de prata, por sua vez, apresentou um potencial de corrosão estável durante todo o ensaio, com uma leve tendência de crescimento, indicando alta estabilidade eletroquímica e ausência de ruptura da passivação superficial. Notavelmente, o COF permaneceu praticamente estável ao longo do tempo. Essa estabilidade tribológica sugere um contato superficial favorável, com redução significativa da interação mecânica entre as superfícies. A presença de prata implantada no filme de NbN é apontada como fator determinante nesse desempenho, pois a prata pode preencher microdefeitos no revestimento e oferecer efeito antioxidante local [128].

Já o comportamento da amostra de Nb_2O_5 com incorporação de Ag mostra uma evolução positiva ao longo do tempo. Essa tendência indica uma estabilidade eletroquímica da superfície, sugerindo que o revestimento apresenta características protetoras que impedem o avanço da corrosão mesmo após exposição prolongada ao meio agressivo. O coeficiente de atrito manteve-se em

valores baixos, indicando um comportamento tribológico satisfatório, possivelmente atribuído à presença da prata e à natureza cerâmica do Nb_2O_5 , que contribui com resistência ao desgaste.

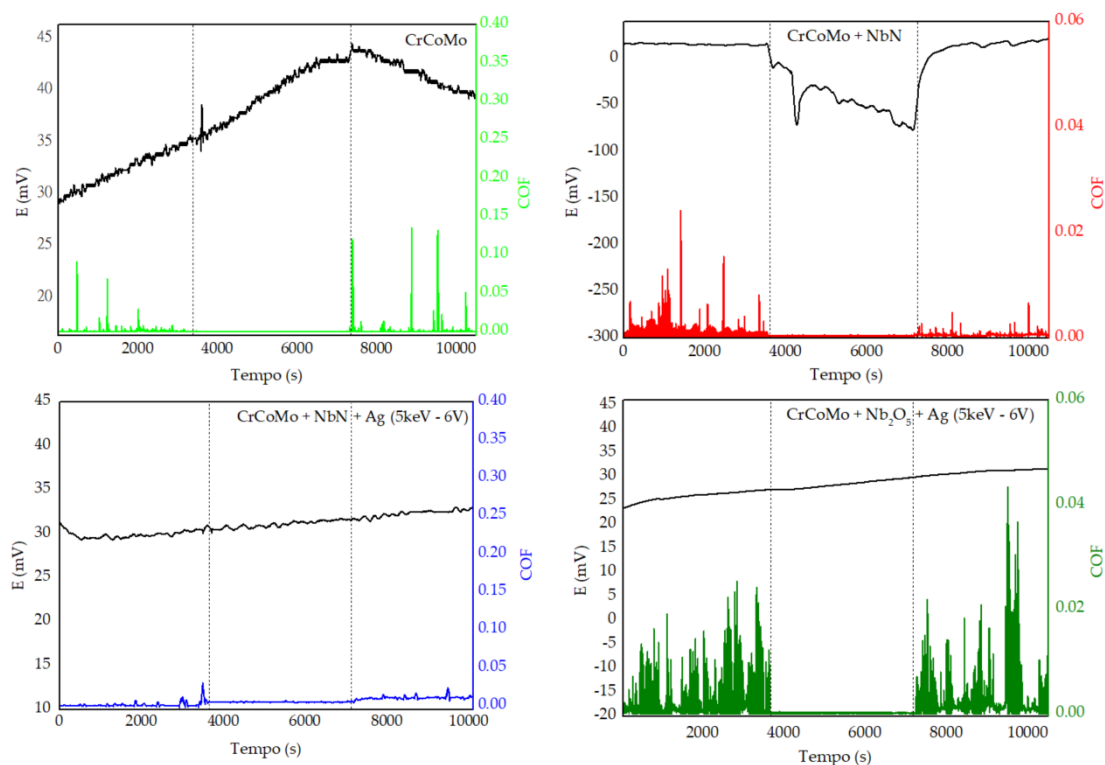


Figura 24: Resultados de tribocorrosão para as amostras com substrato de CrCoMo.

Em relação às amostras de alumínio, as análises presentes na **Figura 25** refletem os diferentes comportamentos entre o alumínio puro (liga 5052) e o alumínio recoberto com filme fino de Nb_2N dopado com íons de prata. Nesse último caso, observa-se um comportamento mais nobre do ponto de vista eletroquímico. O potencial de circuito aberto, iniciado em torno de 50 mV, permanece relativamente estável por aproximadamente 4000 segundos, sugerindo a presença de barreira física imposta pelo filme cerâmico. Após esse intervalo, nota-se uma elevação progressiva do potencial, alcançando valores superiores a 65 mV. Tal efeito é atribuído não somente à alta dureza e

estabilidade química do Nb₂N, mas também à presença dos íons de prata implantados na matriz do filme, os quais podem atuar como catalisadores para reações redox [129].

Esse cenário é complementado pela análise do coeficiente de atrito (COF), que se mantém baixo ao longo de praticamente todo o ensaio, com picos esporádicos. Essa baixa fricção pode ser atribuída ao baixo coeficiente de desgaste no Nb₂N em comparação ao alumínio. Contudo, após cerca de 9000 segundos, ocorre uma decrescente no potencial eletroquímico. Esse fenômeno pode ser interpretado como um potencial início de um processo de degradação da camada protetora. Mesmo filmes duros como o Nb₂N, embora extremamente resistentes, podem sofrer delaminação localizada ou microfissuração em função do acúmulo de tensões mecânicas e repetidos ciclos de atrito. Porém, é importante notar que, apesar da queda observada, o valor final do potencial ainda é superior ao potencial médio da amostra de alumínio puro. Isso reforça a ideia de que, mesmo com a possível degradação parcial, a superfície modificada com Nb₂N e prata mantém desempenho superior em termos de resistência à corrosão.

Em contraposição, o gráfico referente ao alumínio 5052 revela uma performance significativamente inferior. O potencial eletroquímico inicial, em torno de 20 mV, mostra uma lenta e gradual elevação ao longo do tempo, alcançando cerca de 28 mV ao final do ensaio. Apesar da ausência de grandes oscilações, o valor é relativamente mais baixo do que a amostra tratada, indicando uma menor resistência à corrosão. Isso se torna ainda mais evidente quando se analisa o comportamento do coeficiente de atrito, que exibe valores mais altos e flutuações acentuadas. Em um tempo intermediário, o decaimento de valores de coeficiente de fricção pode ser explicado pelo processo de lubrificação triboquímica promovido pela própria degradação do alumínio. A hipótese mais plausível é que, devido ao desgaste intenso na fase inicial do ensaio

(comprovado pelos altos picos de COF), houve formação de uma camada de detritos rica em óxidos que atuam como lubrificantes [130]. Com o passar do tempo, porém, o coeficiente volta a crescer e aproxima-se dos valores iniciais.

Os resultados para a amostra Al + Nb₂N demonstram um comportamento promissor quanto à estabilidade eletroquímica e resistência ao desgaste em meio agressivo. O potencial eletroquímico apresentou crescimento gradual ao longo do ensaio. Essa elevação contínua, sem quedas abruptas, indica que a camada passiva formada pelo revestimento de Nb₂N não sofreu falhas significativas durante o teste, evidenciando boa resistência à corrosão.

O coeficiente de atrito (COF), por sua vez, apresentou três comportamentos distintos ao longo do tempo. Nos primeiros 4000 segundos, observou-se um atrito mais elevado e instável, indicando maior interação mecânica entre as superfícies. A partir desse ponto e até aproximadamente 8000 segundos, o atrito reduziu-se drasticamente, com valores próximos de zero, o que pode estar associado à formação de uma camada triboquímica lubrificante. No intervalo final, entre 8000 e 10000 segundos, o atrito retornou em níveis mais baixos e estáveis, sem comprometer o comportamento eletroquímico do sistema. Esses resultados demonstram que o revestimento de Nb₂N sobre alumínio proporcionou proteção eficaz contra a ação combinada de desgaste e corrosão, mantendo a integridade da superfície.

O gráfico referente à amostra de Al + Nb₂O₅ + Ag mostra que, durante o teste, houve uma elevação gradual do potencial eletroquímico da amostra, comportamento típico de sistemas que formam camadas protetoras estáveis contra o ataque corrosivo em ambiente eletroquímico. O comportamento tribológico revelado pelo COF apresenta variações discretas, mas manteve-se baixo durante o tempo de ensaio. Em comparação direta com a amostra de alumínio revestida por um filme fino de Nb₂N + Ag, os resultados obtidos com

a amostra contendo Nb_2O_5 são menos satisfatórios, embora estáveis e com tendência de melhora durante o ensaio. O coeficiente de atrito da amostra com Nb_2N é consistentemente menor do que o da amostra com Nb_2O_5 , o que indica um desempenho tribológico superior da primeira, possivelmente devido à maior dureza e uniformidade do filme de Nb_2N .

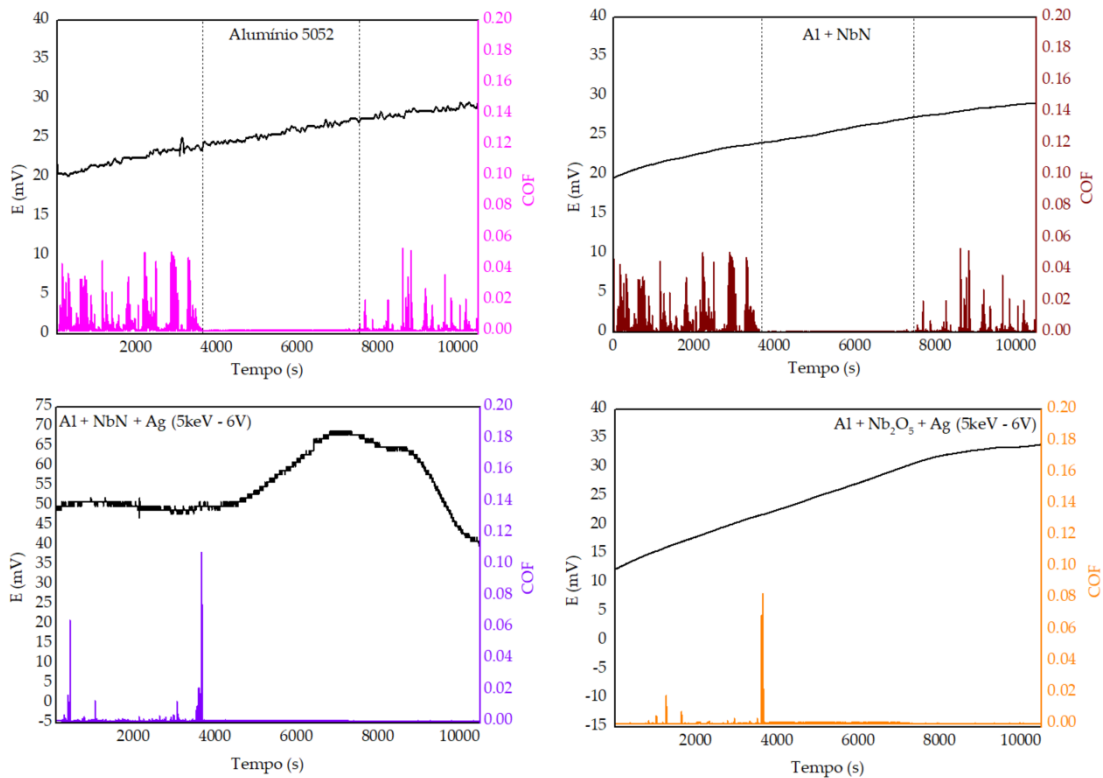


Figura 25: Resultados de tribocorrosão para as amostras com substrato de alumínio 5052.

4.12 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

Por meio da análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), foi possível avaliar os estados de ligação química entre os elementos presentes nas amostras que apresentaram melhor desempenho nos ensaios biológicos. As amostras de CrCoMo recobertas com filmes de nitreto de nióbio e

prata implantada - 5 keV – 6 V (**Figura 26**) e 5 keV – 3 V (**Figura 27**) - foram analisadas, revelando a presença superficial dos elementos Ag, N, Nb, O e C.

A região entre 204 e 210 eV, correspondente à transição Nb 3d, apresentou os seguintes picos: um em ~204 eV, associado à ligação Nb–N (Nb 3d_{5/2}) [131]; outro centrado em ~207 eV, atribuído a uma sobreposição de estados Nb–N e Nb–O (Nb 3d_{5/2} e Nb 3d_{3/2}) [131][132]; e um terceiro próximo a 210 eV, relacionado à ligação Nb–O (Nb 3d_{3/2}). Na faixa entre 384 e 404 eV, foi observado um pico em ~397 eV, referente ao estado N 1s da ligação Nb–N [133]. A ligação entre prata e oxigênio (O 1s) foi identificada em ~531 eV, indicando a presença de Ag₂O [134]. Um pico em 284,6 eV, por sua vez, foi atribuído ao estado C 1s, típico de contaminantes orgânicos superficiais. A prata também apresentou dois picos característicos em 367,9 eV (Ag 3d_{5/2}) e 373,9 eV (Ag 3d_{3/2}), com espaçamento de 6 eV entre eles – um indicativo claro da formação de Ag₂O, conforme relatado na literatura [135][136].

A comparação entre as amostras 5 keV – 6 V e 5 keV – 3 V revelou diferenças sutis nos espectros. A amostra 5 keV – 3 V apresenta um pico satélite adicional em ~365 eV, associado à prata. Esses picos secundários, frequentemente localizados à direita dos picos principais, refletem efeitos eletrônicos adicionais. No caso de compostos como Ag₂O, tais satélites podem estar relacionados a estruturas eletrônicas complexas e à ocorrência de transições do tipo *shake-up*, em que um elétron de valência é excitado simultaneamente à ejeção do fotoelétron principal. Além disso, essa amostra não exibe o pico em ~204 eV, sugerindo menor complexidade química e menor presença de estados mistos de nióbio em comparação à amostra 5 keV – 6 V.

Os resultados indicam que tanto o filme de nitreto de nióbio quanto a prata implantada sofreram oxidação. Essa oxidação pode decorrer de diversos fatores, incluindo limpeza física (etching) insuficiente, presença residual de

oxigênio na câmara de vácuo ou oxidação natural da superfície. Ainda assim, a literatura demonstra que a prata mantém sua atividade bactericida mesmo quando oxidada, pois a liberação de íons Ag^+ — o principal agente antimicrobiano — não é comprometida, e pode até ser favorecida. Manikandan et al. [137] demonstraram que nanopartículas de Ag_2O exibem forte atividade antibacteriana contra *Streptococcus mutans* e *Lactobacilli spp.* De forma semelhante, Bellantone et al. [138] mostraram que vidros bioativos contendo Ag_2O inibem eficientemente o crescimento de *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, sendo o efeito atribuído à lixiviação de íons Ag^+ a partir da matriz.

A aparente oxidação do nitreto de nióbio observada nos espectros de XPS, mas não nos difratogramas de DRX (que identificaram apenas picos de Nb_2N), pode ser explicada pela diferença de profundidade de análise entre as técnicas. Enquanto o XPS investiga a camada superficial (~10 nm), o DRX analisa volumes significativamente maiores (dezenas a centenas de nanômetros). Dessa forma, é provável que apenas a superfície do filme esteja oxidada. Além disso, a camada de óxido pode ser amorfa, o que a tornaria indetectável por DRX.

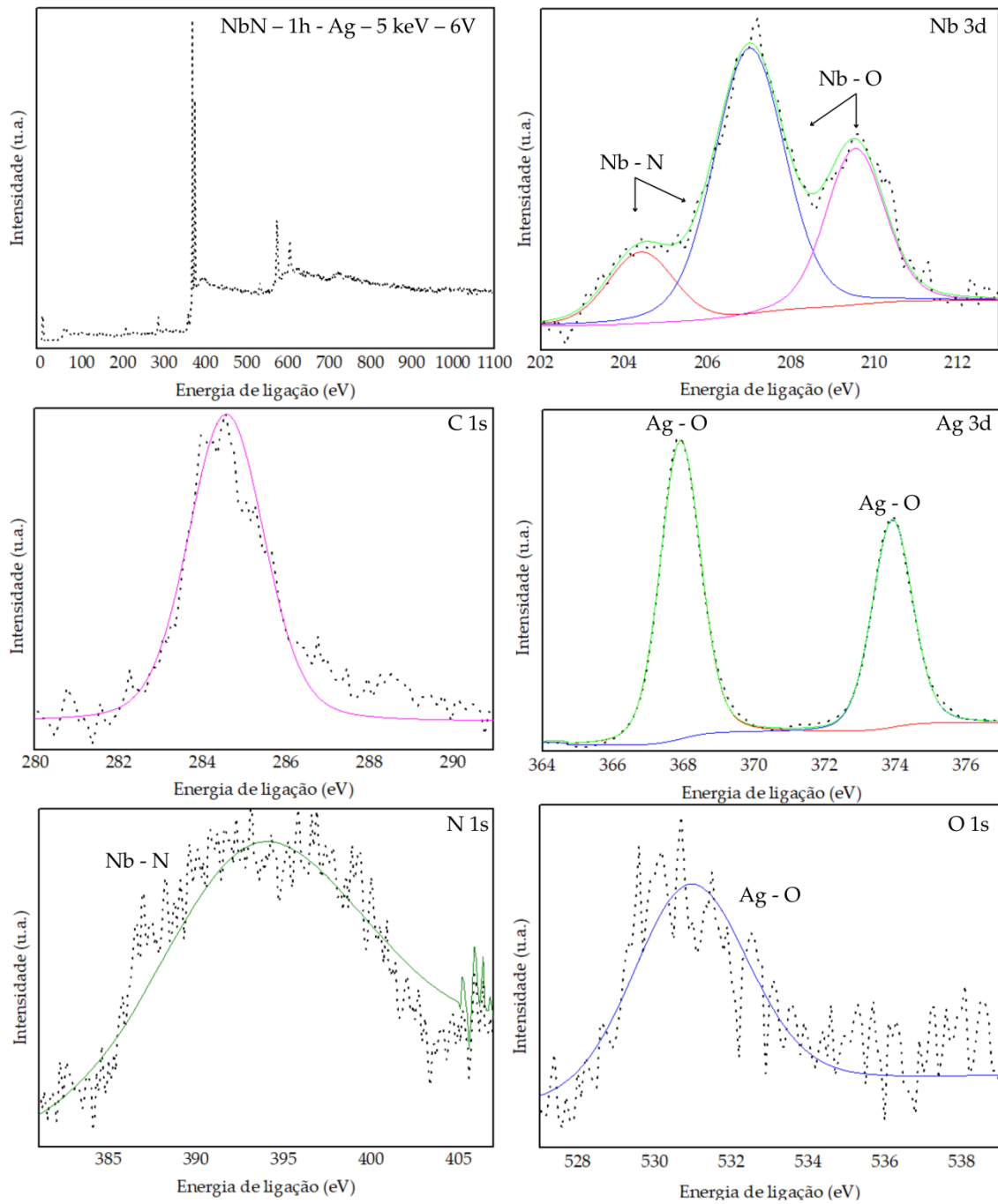


Figura 26: Análises de XPS para a amostra NbN – 1h – Ag – 5 keV – 6V.

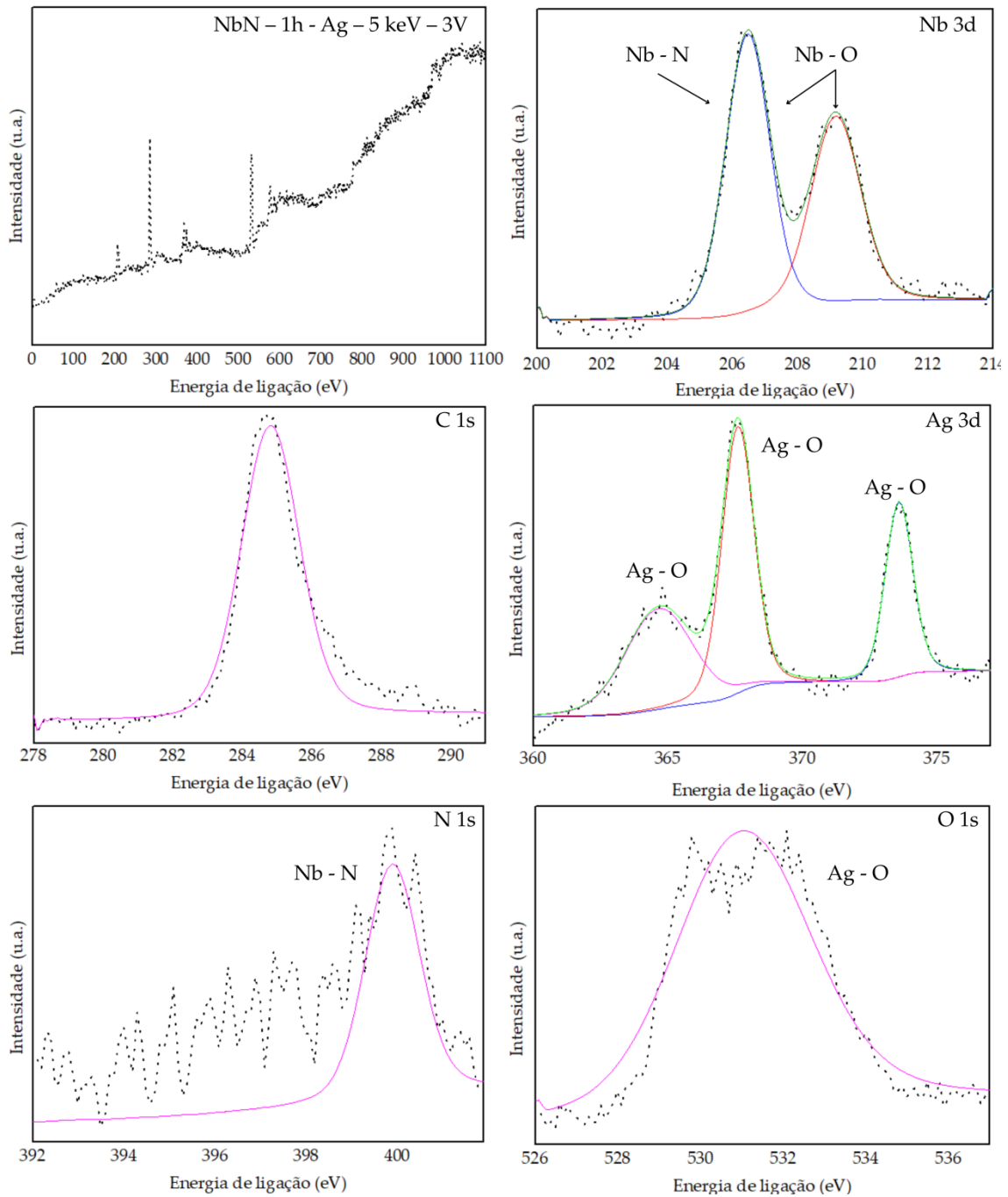


Figura 27: Análises de XPS para a amostra NbN – 1h – Ag – 5 keV – 3V.

5 CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TRIBOLÓGICAS E BIOLÓGICAS DOS REVESTIMENTOS DESENVOLVIDOS

A integração dos resultados obtidos ao longo desta pesquisa revela uma forte interdependência entre as propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas

dos filmes finos de NbN e Nb₂O₅, tanto puros quanto incorporados com prata. As relações observadas fornecem uma compreensão aprofundada sobre o comportamento dos revestimentos frente às aplicações biomédicas e aeronáuticas, destacando a importância do controle de variáveis como espessura, estequiometria, morfologia e composição química.

Observou-se que o aumento da espessura dos filmes, obtido por meio de maiores tempos ou potências de deposição, favorece a formação de grãos maiores e reduz a quantidade de contornos de grão (regiões críticas para o início de falhas estruturais). Essa microestrutura mais homogênea está diretamente relacionada à menor suscetibilidade dos revestimentos à corrosão e ao desgaste. Essa correlação foi confirmada experimentalmente pelos menores coeficientes de desgaste registrados nas amostras mais espessas, como o Nb₂O₅ depositado com 90 W de potência e o NbN com 1 hora de deposição. Este último apresentou ainda a fase β-Nb₂N, estruturalmente mais densa e resistente que a fase cúbica δ-NbN.

A estrutura cristalina também se mostrou decisiva para o desempenho dos filmes. O caráter amorfo predominante nos revestimentos contribuiu para uma resistência à corrosão superior, em função da ausência de defeitos estruturais típicos de materiais cristalinos.

Além disso, os filmes de Nb₂N, por serem mais densos do que os filmes de Nb₂O₅, restringiram a penetração dos íons de prata, concentrando-os próximos à superfície, condição ideal para efeito bactericida imediato. Por outro lado, o Nb₂O₅ permitiu maior penetração dos íons, o que pode favorecer um efeito antimicrobiano mais prolongado, embora menos intenso. Essas características foram fundamentais para o desempenho diferenciado das amostras frente aos micro-organismos.

A biocompatibilidade dos filmes também esteve diretamente relacionada à sua composição e morfologia superficial. Os revestimentos reduziram a citotoxicidade associada ao substrato de CrCoMo, ao atuarem como barreiras contra a liberação de íons metálicos pesados. Além disso, a superfície hidrofílica dos filmes, associada à rugosidade controlada, favoreceu tanto a integração celular quanto a redução da adesão bacteriana.

Do ponto de vista eletroquímico, a implantação iônica de prata foi determinante para a melhora do desempenho frente à corrosão. Ao preencher microdefeitos estruturais e densificar a superfície dos filmes, os íons de prata aumentaram a estabilidade do potencial de circuito aberto e reduziram a perda de massa durante os ensaios de tribocorrosão, mesmo sob condições dinâmicas de desgaste.

A correlação entre os dados obtidos por meio das técnicas de caracterização reforça a hipótese de que a performance global do sistema não depende exclusivamente de uma única propriedade, mas da sinergia entre elas. A adequação dos filmes às aplicações propostas, seja na área biomédica ou aeronáutica, resulta da combinação entre resistência mecânica, estabilidade química, resposta biológica favorável e comportamento antimicrobiano. Essa abordagem integrada, centrada na engenharia de superfícies, evidencia o potencial dos revestimentos de Nb₂N e Nb₂O₅ com prata implantada como soluções multifuncionais, capazes de atender simultaneamente aos requisitos técnicos e biológicos impostos pelas aplicações em ambientes críticos.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos à base de nióbio, com a incorporação de nanopartículas de prata,

aplicáveis tanto na área biomédica quanto na aeronáutica. Os revestimentos de NbN e Nb₂O₅ foram obtidos por *magnetron sputtering* e posteriormente modificados com a implantação de íons de prata utilizando a técnica de *ion plating*. Os resultados obtidos ao longo da pesquisa demonstraram que tais filmes apresentam propriedades físico-químicas e biológicas promissoras para as aplicações pretendidas.

Na aplicação biomédica, os revestimentos mostraram-se eficazes quanto à biocompatibilidade, resistência ao desgaste e comportamento antibacteriano, pontos críticos para a segurança e longevidade de próteses ortopédicas. Destaca-se a formação de superfícies hidrofílicas, que dificultam a adesão de bactérias, e a ausência de citotoxicidade significativa frente a células ósseas, o que confirma a adequação dos filmes para o contato com tecidos biológicos. De acordo com todos os ensaios realizados, recomenda-se utilizar a amostra CrCoMo + Nb₂N + Ag (5keV – 6V) nessa aplicação, uma vez que seu comportamento frente às células, bactérias, desgaste e corrosão foi o mais satisfatório.

Já no contexto aeronáutico, os revestimentos demonstraram resistência à corrosão em ambientes simulados contendo combustível de aviação, sugerindo proteção eficaz contra a degradação de componentes metálicos. A incorporação das nanopartículas de prata ainda contribuiu para mitigar a aderência superficial de fungos, um problema recorrente em tanques de combustível expostos a micro-organismos. Levando-se em conta um balanço entre os resultados das análises, recomenda-se a aplicação da amostra Al + Nb₂O₅ + Ag (10keV – 3V), uma vez que sua combinação de propriedades como resistência ao desgaste, corrosão e antifúngica foi a mais favorável.

A combinação entre as técnicas utilizadas para obtenção dos filmes e a criteriosa escolha de parâmetros de deposição e implantação resultou em revestimentos

estáveis e uniformes. Os ensaios realizados, tanto físico-químicos quanto biológicos, validaram a hipótese central da pesquisa: a engenharia de superfícies pode ser uma aliada *eco-friendly* eficaz no combate à corrosão, ao desgaste e à proliferação microbiana em setores críticos da saúde e da aviação.

Como perspectiva futura, recomenda-se o aprofundamento dos estudos em ambiente *in vitro*, bem como a avaliação da durabilidade dos revestimentos em longo prazo e sob condições extremas de operação. A escalabilidade da técnica também poderá ser explorada, visando a aplicação industrial dos revestimentos desenvolvidos.

Assim, esta tese contribui significativamente para o avanço do conhecimento na área de materiais funcionais, oferecendo soluções viáveis e sustentáveis para desafios enfrentados em setores de alta exigência tecnológica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Hemighaus, J. Bacha, F. Barnes, M. Franklin, L. Gibbs, N. Hogue, D. Lesninni, J. Lind, J. Maybury, J. Morris, *Aviation Fuels Technical Review*, Rev. Lit. Arts Am. FTR-3 (2006) 1–90.
- [2] I. Shkilniuk, S. Boichenko, *Biological Risk of Aviation Fuel Supply*, in: *Stud. Syst. Decis. Control*, 2020: pp. 179–199. https://doi.org/10.1007/978-3-030-48583-2_12.
- [3] S.V.B. N.S. Kulik, A. F. Aksionov, L. S. Yanovskiy, *Aviation chemmotology: fuel for aviation engines. Theoretical and engineering bases of application: textbook.*, 2015.
- [4] P.T. Sergii Boichenko, Kazimir Lejda, Vasiliy Matiychik, *Influence of*

- microbiological contamination on acidity of traditional and alternative aviation fuels. Problems of chemmology. Theory and practice of rational use of traditional and alternative fuel and lubricants., 2017.
- [5] A.S. for T. and Materials, Standard Test Method for Acidity in Aviation Turbine Fuel ASTM D3242-11, Am. Natl. Stand. Inst. 11 (2017) 1–5.
- [6] I. Shkilniuk, S. Boichenko, Methodically Organizational Principles of Biological Stability Providing of Aviation Fuels, Trans. Inst. Aviat. 237 (2014) 76–83. <https://doi.org/10.5604/05096669.1151025>.
- [7] F. Passman, D 6469-99 Standard Guide for Microbial Contamination in Fuels and Fuel Systems, in: Fuel Fuel Syst. Microbiol. Fundam. Diagnosis, Contam. Control, 2008: pp. 81-81–11. <https://doi.org/10.1520/mnl10454m>.
- [8] J. Zhang, H. Luo, X. Yin, Y. Shi, Y. Zhang, L. Tan, Surface coating on aluminum substrate with polymeric guanidine derivative to protect jet fuel tanks from microbial contamination, Surf. Coatings Technol. 422 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127521>.
- [9] V. Prakash Sharma, A. Walia, M. Kumar, V.N. Shukla, Solid particle erosion of aluminium nitride thin film deposited by radio frequency magnetron sputtering technique on AA6061, in: Mater. Today Proc., 2020: pp. 6673–6677. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.134>.
- [10] P.F. Macário, A. Vieira, L. Manfroí, M.G.P. da Silva, P. Leite, L. Vieira, Corrosion behavior of Al2024-T3, Al5052-H32, and Al6061-T6 aluminum alloys coated with DLC films in aviation fuel medium, Jet A-1 and AVGAS 100LL, Mater. Corros. 70 (2019) 2278–2291. <https://doi.org/10.1002/maco.201911035>.
- [11] S. Boychenko, I. Shkilnuk, V. Turchak, The problems of biopollution with jet fuels and the way of achieving solution, Transport. 23 (2008) 253–257.

- <https://doi.org/10.3846/1648-4142.2008.23.253-257>.
- [12] D. Duraccio, F. Mussano, M.G. Faga, Biomaterials for dental implants: current and future trends, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 4779–4812. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9056-3>.
- [13] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: An introduction: Third edition*, 2007. <https://doi.org/10.1007-978-0-387-37880-0>.
- [14] L.G. Griffith, Polymeric biomaterials, *Acta Mater.* 48 (2000) 263–277. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00299-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00299-2).
- [15] A.R. Pimenta, S.S.M. Tavares, D.F. Dias, S.R. Correa, A.L. Sobreiro, M.G. Diniz, Failure analysis of a titanium hip prosthesis, *J. Fail. Anal. Prev.* 21 (2021) 28–35. <https://doi.org/10.1007/s11668-020-01041-2>.
- [16] R.A. Antunes, M.C.L. De Oliveira, Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation, *Acta Biomater.* 8 (2012) 937–962. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.012>.
- [17] H. Zhang, J. Kuai, D. V. Ardashev, X. Li, S. Liu, Tribological Performance of Artificial CoCrMo Prosthesis by ELID Grinding Process, *Integr. Ferroelectr.* 217 (2021) 225–232. <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1911315>.
- [18] V. Ragone, E. Canciani, C.A. Biffi, R. D’Ambrosi, R. Sanvito, C. Dellavia, E. Galliera, CoCrMo alloys ions release behavior by TiNbN coating: an in vitro study, *Biomed. Microdevices.* 21 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10544-019-0417-6>.
- [19] L.R. Rodrigues, Inhibition of bacterial adhesion on medical devices, *Adv. Exp. Med. Biol.* 715 (2011) 351–367. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0940-9_22.

- [20] W. DeFlorio, K. Crawford, S. Liu, Y. Hua, L. Cisneros-Zevallos, M. Akbulut, Facile, fluorine-free fabrication of bacterial antifouling titanium alloy Ti6Al4V surfaces for surgically implanted devices, *Surf. Coatings Technol.* 443 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128580>.
- [21] I. Ferreri, S. Calderon V., R. Escobar Galindo, C. Palacio, M. Henriques, A.P. Piedade, S. Carvalho, Silver activation on thin films of Ag-ZrCN coatings for antimicrobial activity, *Mater. Sci. Eng. C.* 55 (2015) 547–555. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.071>.
- [22] C.C. Hu, C.H. Chang, Y. Chang, J.H. Hsieh, S.W.N. Ueng, Beneficial effect of TaON-Ag nanocomposite titanium on antibacterial capacity in orthopedic application, *Int. J. Nanomedicine.* 15 (2020) 7889–7900. <https://doi.org/10.2147/IJN.S264303>.
- [23] W.Y. Wu, M.Y. Chan, Y.H. Hsu, G.Z. Chen, S.C. Liao, C.H. Lee, P.W. Lui, Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 362 (2019) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.106>.
- [24] J.M.G. de Lima, Relatório N°20: Perfil da Mineração do Nióbio, 2010.
- [25] Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Linha completa de produtos de nióbio de alta qualidade., (n.d.).
- [26] A.R. Alves, A. Dos Reis Coutinho, The evolution of the niobium production in Brazil, *Mater. Res.* 18 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [27] C.G.O. Bruziquesi, J.G. Balena, M.C. Pereira, A.C. Silva, L.C.A. Oliveira, Niobium: A strategic chemical element for brazil, *Quim. Nova.* 42 (2019) 1184–1188. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.

- [28] R. Olivares-Navarrete, J.J. Olaya, C. Ramírez, S.E. Rodil, Biocompatibility of niobium coatings, *Coatings*. 1 (2011) 72–87. <https://doi.org/10.3390/coatings1010072>.
- [29] K. Shi, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Xie, Electrochemical properties of niobium coating for biomedical application, *Coatings*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9090546>.
- [30] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme, Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*. 25 (2004) 5705–5713. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>.
- [31] Z. Xu, L. Yate, Y. Qiu, W. Aperador, E. Coy, B. Jiang, S. Moya, G. Wang, H. Pan, Potential of niobium-based thin films as a protective and osteogenic coating for dental implants: The role of the nonmetal elements, *Mater. Sci. Eng. C*. 96 (2019) 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.091>.
- [32] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki, Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium, *Biomaterials*. 22 (2001) 1253–1262. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00275-1).
- [33] M.M. Rodrigues, C.P. Fontoura, A.E. Dotta Maddalozzo, L.M. Leidens, H.G. Quevedo, K. dos S. Souza, J. da Silva Crespo, A.F. Michels, C.A. Figueroa, C. Aguzzoli, Ti, Zr and Ta coated UHMWPE aiming surface improvement for biomedical purposes, *Compos. Part B Eng.* 189 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107909>.
- [34] K. Mam, R. Dangtungee, Effects of silver nanoparticles on physical and antibacterial properties of natural rubber latex foam, *Mater. Today Proc.* 17 (2019) 1914–1920. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.230>.

- [35] V.T. Noronha, A.J. Paula, G. Durán, A. Galembeck, K. Cogo-Müller, M. Franz-Montan, N. Durán, Silver nanoparticles in dentistry, *Dent. Mater.* 33 (2017) 1110–1126. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.07.002>.
- [36] B. Buszewski, K. Rafińska, P. Pomastowski, J. Walczak, A. Rogowska, Novel aspects of silver nanoparticles functionalization, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 506 (2016) 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.058>.
- [37] M.V.D. Garcia, Síntese , caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis, Univ. Estadual Campinas, Campinas. (2011).
- [38] F. Mirzajani, A. Ghassempour, A. Aliahmadi, M.A. Esmaeili, Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*, *Res. Microbiol.* 162 (2011) 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.04.009>.
- [39] S. Mansoor, I. Zahoor, T.R. Baba, S.A. Padder, Z.A. Bhat, A.M. Koul, L. Jiang, Fabrication of Silver Nanoparticles Against Fungal Pathogens, *Front. Nanotechnol.* 3 (2021). <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.679358>.
- [40] M. Simões, L.C. Simões, M.J. Vieira, A review of current and emergent biofilm control strategies, *LWT - Food Sci. Technol.* 43 (2010) 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.12.008>.
- [41] T.P.S. Zamboni, Estudo da ação bactericida em regiões próximas à superfície de titânio e aisi 304 pela incorporação de prata, Doutorado (2017).
- [42] A.E. Zeraik, M. Nitschke, Biosurfactants as agents to reduce adhesion of pathogenic bacteria to polystyrene surfaces: Effect of temperature and hydrophobicity, *Curr. Microbiol.* 61 (2010) 554–559. <https://doi.org/10.1007/s00284-010-9652-z>.

- [43] T. Bell, Surface engineering: Past, present, and future, *Surf. Eng.* 6 (1990) 31–40. <https://doi.org/10.1179/sur.1990.6.1.31>.
- [44] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 203–218. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)00566-1](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(00)00566-1).
- [45] D.M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2007. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-18800-1>.
- [46] Ion Plating, (2019). <https://www.corrosionpedia.com/definition/685/ion-plating> (accessed January 26, 2023).
- [47] I.P. Jain, G. Agarwal, Ion beam induced surface and interface engineering, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 77–172. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.11.001>.
- [48] R. Chen, H. Ni, H. Zhang, G. Yue, W. Zhan, P. Xiong, A preliminary study on antibacterial mechanisms of silver ions implanted stainless steel, in: *Vacuum*, 2013: pp. 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.025>.
- [49] H. Feng, Z. Yu, P.K. Chu, Ion implantation of organisms, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 54 (2006) 49–120. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.11.001>.
- [50] FERNANDO GRANIERO ECHEVERRIGARAY, ESTUDO DA AÇÃO ANTIMICROBIANA PELA MODIFICAÇÃO DE REGIÕES PRÓXIMAS À SUPERFÍCIE DE AÇO INOXIDÁVEL, Universidade de Caxias do Sul, 2014.
- [51] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>.

- [52] W. Dai, Y. Shi, Effect of bias voltage on microstructure and properties of tantalum nitride coatings deposited by rf magnetron sputtering, *Coatings*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11080911>.
- [53] S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, J. Jiang, Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC and RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 2116–2120. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.067>.
- [54] C. Martínez, S. Kyrsta, R. Cremer, D. Neuschütz, Application of argon r.f. plasma etching for the removal of oxidic scales on ULC steels, in: *Surf. Interface Anal.*, 2002: pp. 396–399. <https://doi.org/10.1002/sia.1325>.
- [55] L. Granados, L. V. de Souza, G. Falk, D. Hotza, J.A. Escobar, J.B. Rodrigues Neto, C.R. Rambo, Influence of synthesis parameters on sol-gel transition and physical properties of Nb₂O₅ mesoporous ambigels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 83 (2017) 537–544. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4435-7>.
- [56] H. Park, D. Lee, T. Song, High capacity monoclinic Nb₂O₅ and semiconducting NbO₂ composite as high-power anode material for Li-Ion batteries, *J. Power Sources*. 414 (2019) 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.015>.
- [57] L. Pan, Y. Wang, X.J. Wang, H.Y. Qu, J.P. Zhao, Y. Li, A. Gavriluk, Hydrogen photochromism in Nb₂O₅ powders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20828–20833. <https://doi.org/10.1039/c4cp02834a>.
- [58] DANILO DE SOUZA, USO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO PARA APLICAÇÃO COMO SUBSTRATO DE ANTENAS DE MICROFITA, 2015.
- [59] K.N. Chen, C.M. Hsu, J. Liu, Y.C. Liou, C.F. Yang, Investigation of antireflection Nb₂O₅ thin films by the sputtering method under different

- deposition parameters, *Micromachines*. 7 (2016).
<https://doi.org/10.3390/mi7090151>.
- [60] Ö.D. Coşkun, S. Demirel, The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 277 (2013) 35–39.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.116>.
- [61] C. V. Falub, U. Müller, G. Thorwarth, M. Parlinska-Wojtan, C. Voisard, R. Hauert, In vitro studies of the adhesion of diamond-like carbon thin films on CoCrMo biomedical implant alloy, *Acta Mater.* 59 (2011) 4678–4689.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.014>.
- [62] R.F. de L. Lorenzi, C.A. Perottoni, J.E. Zorzi, Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais cerâmicos, *Cerâmica*. 56 (2010) 315–319. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132010000400001>.
- [63] S.E. Hernández, A.J. Griffin, F.R. Brotzen, C.F. Dunn, The Effect of Thickness on the Corrosion Susceptibility of Al Thin-Film Metallizations, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1215–1220.
<https://doi.org/10.1149/1.2044154>.
- [64] M. Grobelny, M. Kalisz, M. Mazur, D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Świniarski, P. Mazur, Functional Nb₂O₅ film and Nb₂O₅ + CuO, Nb₂O₅ + Graphene, Nb₂O₅ + CuO + Graphene composite films to modify the properties of Ti6Al4V titanium alloy, *Thin Solid Films*. 616 (2016) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.049>.
- [65] M.C. de Almeida Bino, W.A. Eurídice, R.V. Gelamo, N.B. Leite, M.V. da Silva, A. de Siervo, M.R. Pinto, P.A. de Almeida Buranello, J.A. Moreto, Structural and morphological characterization of Ti6Al4V alloy surface functionalization based on Nb₂O₅ thin film for biomedical applications,

- Appl. Surf. Sci. 557 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149739>.
- [66] W.W. Park, J.H. Jeon, J.Y. Choi, S.W. Moon, S.H. Lim, S.H. Han, The wear properties of NbN thin film coated by PIII&D technique for total hip replacement, in: 2011 IEEE Nanotechnol. Mater. Devices Conf. NMDC 2011, 2011: pp. 545–546. <https://doi.org/10.1109/NMDC.2011.6155289>.
- [67] D.G. Stearns, Stochastic model for thin film growth and erosion, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1745–1747. <https://doi.org/10.1063/1.109593>.
- [68] K.L. Westra, M.J. Brett, J.F. Vaneldik, Properties of reactively sputtered NbN films, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 8 (1990) 1288–1293. <https://doi.org/10.1116/1.576913>.
- [69] Y. Shi, S. Long, L. Fang, F. Pan, H. Liao, Effects of N₂ content and thickness on CrN_x coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 6515–6524. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.044>.
- [70] Z.K. Chen, X. Xiong, Y. Long, Influence of TaCl₅ partial pressure on texture structure of TaC coating deposited by chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 4044–4050. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.172>.
- [71] Z. Qi, Z. Wu, D. Zhang, J. Zuo, Z. Wang, Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviors of magnetron sputtered NbN_x coatings, J. Alloys Compd. 675 (2016) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.109>.
- [72] G. Ramírez, S.E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, J.J. Olaya, Niobium based coatings for dental implants, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2555–2559. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.021>.

- [73] T. Savisaló, D.B. Lewis, P.E. Hovsepian, Microstructure and properties of novel wear and corrosion resistant CrON/ NbON nano-scale multilayer coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 2731–2737. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.107>.
- [74] L.X. Yang, Y. Wang, R.J. Liu, H.J. Liu, C.L. Zeng, C. Fu, Preparation and characterization of nanocrystalline β -Nb₂N coating on 430 ferritic stainless steel by disproportionation of Nb(IV) ions in molten salt, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9319–9327. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.187>.
- [75] R. Leith, S., Vogel, M., Jiang, X., Seiler, E., R, DEPOSITION PARAMETER EFFECTS ON NIOBIUM NITRIDE (NbN) THIN FILMS DEPOSITED ONTO COPPER SUBSTRATES WITH DC MAGNETRON SPUTTERING, *Proc. SRF'19.* (2019) 945–949. <https://doi.org/10.18429/JACoW-SRF2019-THP043>.
- [76] L. Velasco, J.J. Olaya, S.E. Rodil, Effect of Si addition on the structure and corrosion behavior of NbN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 122 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9639-0>.
- [77] N. Van Hoornick, H. De Witte, T. Witters, C. Zhao, T. Conard, H. Huotari, J. Swerts, T. Schram, J.W. Maes, S. De Gendt, M. Heyns, Evaluation of Atomic Layer Deposited NbN and NbSiN as Metal Gate Materials, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) G437. <https://doi.org/10.1149/1.2181430>.
- [78] A.H. Farha, A.O. Er, Y. Ufuktepe, G. Myneni, H.E. Elsayed-Ali, Influence of nitrogen background pressure on structure of niobium nitride films grown by pulsed laser deposition, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1168–1174. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.012>.
- [79] V.A. Matylitskaya, O. Brunkahl, G. Kothleitner, W. Bock, B.O. Kolbesen,

- Annealing of evaporated and sputtered niobium films in oxygen and nitrogen rich atmospheres by rapid thermal processing (RTP), in: *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, 2007: pp. 1802–1816. <https://doi.org/10.1002/pssc.200675231>.
- [80] Y.M. Shy, L.E. Toth, R. Somasundaram, Superconducting properties, electrical resistivities, and structure of NbN thin films, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5539–5545. <https://doi.org/10.1063/1.1662193>.
- [81] S. Calderon, C.F.A. Alves, N.K. Manninen, A. Cavaleiro, S. Carvalho, Electrochemical corrosion of nano-structured magnetron-sputtered coatings, *Coatings*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9100682>.
- [82] F. Yildiz, A.F. Yetim, A. Alsaran, I. Efeoglu, Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment, *Wear*. 267 (2009) 695–701. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.056>.
- [83] H. Li, Y. Ding, X. Hu, W. Li, Z. Ding, A comparative study of TiO₂, Ta₂O₅ and Nb₂O₅ coated Ti₆Al₄V titanium alloy for biomedical applications, *Ceram. Int.* 50 (2024) 50444–50453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.390>.
- [84] M.O.A. Ferreira, V.A.F. Morgado, K.R. dos Santos, R.V. Gelamo, F.E. Mariani, N.B.L. Slade, M.M. Morais, C.A. Fortulan, R. Galo, R.G. Jasinevicius, H.C. Pinto, J.A. Moreto, Enhancing the Wear Performance of 316L Stainless Steel with Nb₂O₅ Coatings Deposited via DC Sputtering at Room Temperature under Varied Environmental Conditions, *Lubricants*. 12 (2024). <https://doi.org/10.3390/lubricants12100345>.
- [85] P. Guzman, J.L. Caballero, G. Orozco-Hernández, W. Aperador, J.C. Caicedo, Tribocorrosion behavior of niobium-based thin films for

- biomedical applications, *Tribol. Ind.* 40 (2018) 624–632.
<https://doi.org/10.24874/ti.2018.40.04.09>.
- [86] P.E. Hovsepian, A.A. Sugumaran, M. Rainforth, J. Qi, I. Khan, A.P. Ehasarian, Microstructure and load bearing capacity of TiN/NbN superlattice coatings deposited on medical grade CoCrMo alloy by HIPIMS, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 132 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105267>.
- [87] J.M. Georges, E. Rabinowicz, The effect of film thickness on the wear of hard electro-deposits, *Wear.* 14 (1969) 171–180.
[https://doi.org/10.1016/0043-1648\(69\)90038-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(69)90038-6).
- [88] C.S. Sandu, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, R. Sanjinés, F. Lévy, Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 6544–6548. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.054>.
- [89] V.I. Pakhaliuk, V.N. Vasilets, A.M. Poliakov, N.A. Torkhov, Reducing the Wear of the UHMWPE Used in the Total Hip Replacement after Low-Pressure Plasma Treatment, *J. Appl. Comput. Mech.* 8 (2022) 1035–1042.
<https://doi.org/10.22055/jacm.2022.39555.3432>.
- [90] M. Bianchi, M. Boi, N. Lopomo, M.C. Maltarello, F. Liscio, S. Milita, A. Visani, A. Russo, M. Marcacci, NANOMECHANICAL CHARACTERIZATION of ZIRCONIA THIN FILMS DEPOSITED on UHMWPE by PULSED PLASMA DEPOSITION, *J. Mech. Med. Biol.* 15 (2015). <https://doi.org/10.1142/S0219519415500700>.
- [91] J. Takadoum, J.C. Pivin, J. Pons-Corbeau, R. Berneron, J.C. Charbonnier, Comparative study of ion implantation profiles in metals, *Surf. Interface Anal.* 6 (1984) 174–183. <https://doi.org/10.1002/sia.740060406>.

- [92] S. Valkealahti, R.M. Nieminen, Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids, *Appl. Phys. A Solids Surfaces*. 32 (1983) 95–106. <https://doi.org/10.1007/BF00617834>.
- [93] F.G. Echeverrigaray, S. Echeverrigaray, A.P.L. Delamare, C.H. Wanke, C.A. Figueroa, I.J.R. Baumvol, C. Aguzzoli, Antibacterial properties obtained by low-energy silver implantation in stainless steel surfaces, *Surf. Coatings Technol.* 307 (2016) 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.005>.
- [94] T.P. Soares, C.S.C. Garcia, M. Roesch-Ely, M.E.H.M. Da Costa, M. Giovanela, C. Aguzzoli, Cytotoxicity and antibacterial efficacy of silver deposited onto titanium plates by low-energy ion implantation, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 2545–2553. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.200>.
- [95] C.I. Kothe, R. Zilio, T.P.S. Zamboni, C. Aguzzoli, L.S. Casarin, E.C. Tondo, Silver implantation on AISI 304 stainless steel surface using low-energy doses and the antimicrobial effect against *Salmonella Enteritidis* and *Listeria monocytogenes*, *SDRP J. Food Sci. Technol.* 5 (2020) 244–251. <https://doi.org/10.25177/jfst.5.5.ra.10674>.
- [96] H.W. Ni, H.S. Zhang, R.S. Chen, W.T. Zhan, K.F. Huo, Z.Y. Zuo, Antibacterial properties and corrosion resistance of AISI 420 stainless steels implanted by silver and copper ions, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 19 (2012) 322–327. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0558-6>.
- [97] R.L. Zimmerman, I. Gürhan, C.I. Muntele, D. Ila, F. Özdal-Kurt, B.H. Sen, Enhanced Biocompatibility of GPC by Ion Implantation and Deposition, *MRS Proc.* 908 (2005). <https://doi.org/10.1557/proc-0908-oo16-04>.
- [98] A. Shivaram, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Understanding long-term silver release from surface modified porous titanium implants, *Acta Biomater.*

- 58 (2017) 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.05.048>.
- [99] C. Greulich, D. Braun, A. Peetsch, J. Diendorf, B. Siebers, M. Epple, M. Köller, The toxic effect of silver ions and silver nanoparticles towards bacteria and human cells occurs in the same concentration range, *RSC Adv.* 2 (2012) 6981–6987. <https://doi.org/10.1039/c2ra20684f>.
- [100] V. De Matteis, M.A. Malvindi, A. Galeone, V. Brunetti, E. De Luca, S. Kote, P. Kshirsagar, S. Sabella, G. Bardi, P.P. Pompa, Negligible particle-specific toxicity mechanism of silver nanoparticles: The role of Ag⁺ ion release in the cytosol, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 11 (2015) 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.11.002>.
- [101] K. Jamuna-Thevi, S.A. Bakar, S. Ibrahim, N. Shahab, M.R.M. Toff, Quantification of silver ion release, in vitro cytotoxicity and antibacterial properties of nanostructured Ag doped TiO₂ coatings on stainless steel deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum.* 86 (2011) 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.06.011>.
- [102] J. Fiedler, A. Kolitsch, B. Kleffner, D. Henke, S. Stenger, R.E. Brenner, Copper and silver ion implantation of aluminium oxide-blasted titanium surfaces: Proliferative response of osteoblasts and antibacterial effects, *Int. J. Artif. Organs.* 34 (2011) 882–888. <https://doi.org/10.5301/ijao.5000022>.
- [103] A. Vaicelyte, C. Janssen, M. Le Borgne, B. Grosgeat, Cobalt–chromium dental alloys: Metal exposures, toxicological risks, CMR classification, and EU regulatory framework, *Crystals.* 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/cryst10121151>.
- [104] M. Guzman, J. Dille, S. Godet, Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 8 (2012) 37–45.

<https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.05.007>.

- [105] A. Mai-Prochnow, M. Clauson, J. Hong, A.B. Murphy, Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep38610>.
- [106] C.E. Edmiston, G.R. Seabrook, M.P. Goheen, C.J. Krepel, C.P. Johnson, B.D. Lewis, K.R. Brown, J.B. Towne, Bacterial Adherence to Surgical Sutures: Can Antibacterial-Coated Sutures Reduce the Risk of Microbial Contamination?, *J. Am. Coll. Surg.* 203 (2006) 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.jamcollsurg.2006.06.026>.
- [107] L. Mei, H.J. Busscher, H.C. Van Der Mei, Y. Ren, Influence of surface roughness on streptococcal adhesion forces to composite resins, *Dent. Mater.* 27 (2011) 770–778. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.03.017>.
- [108] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>.
- [109] M.T. Moustafa, Removal of pathogenic bacteria from wastewater using silver nanoparticles synthesized by two fungal species, *Water Sci.* 31 (2017) 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2017.11.001>.
- [110] A. Rajasekar, Y.P. Ting, Inhibition of biocorrosion of aluminum 2024 aeronautical alloy by conductive ladder polymer poly(o - phenylenediamine), *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2040–2046. <https://doi.org/10.1021/ie101678x>.
- [111] D. Hu, J. Zeng, S. Wu, X. Li, C. Ye, W. Lin, X. Yu, A survey of microbial contamination in aviation fuel from aircraft fuel tanks, *Folia Microbiol. (Praha)*. 65 (2020) 371–380. <https://doi.org/10.1007/s12223-019-00744-w>.

- [112] A.Y. Itah, A.A. Brooks, B.O. Ogar, A.B. Okure, Biodegradation of International Jet A-1 aviation fuel by microorganisms isolated from aircraft tank and joint hydrant storage systems, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 83 (2009) 318–327. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9770-0>.
- [113] J.C.M. Souza, M.B. Sordi, M. Kanazawa, S. Ravindran, B. Henriques, F.S. Silva, C. Aparicio, L.F. Cooper, Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration, *Acta Biomater.* 94 (2019) 112–131. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.045>.
- [114] S.C. Sartoretto, A.T.N.N. Alves, R.F.B. Resende, J. Calasans-Maia, J.M. Granjeiro, M.D. Calasans-Maia, Early osseointegration driven by the surface chemistry and wettability of dental implants, *J. Appl. Oral Sci.* 23 (2015) 272–278. <https://doi.org/10.1590/1678-775720140483>.
- [115] I. Yoda, H. Koseki, M. Tomita, T. Shida, H. Horiuchi, H. Sakoda, M. Osaki, Effect of surface roughness of biomaterials on *Staphylococcus epidermidis* adhesion, *BMC Microbiol.* 14 (2014). <https://doi.org/10.1186/s12866-014-0234-2>.
- [116] M.D. Elsayed, Biomechanical Factors That Influence the Bone-Implant-Interface, *Res Rep Oral Maxillofac Surg.* 3 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.23937/2643-3907/1710023>.
- [117] X. Gong, Y. Li, Y. Nie, Z. Huang, F. Liu, L. Huang, L. Jiang, H. Mei, Corrosion behaviour of CoCrMo alloy fabricated by electron beam melting, *Corros. Sci.* 139 (2018) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.033>.
- [118] K.S. Havey, J.S. Zabinski, S.D. Walck, The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, *Thin Solid Films.* 303 (1997) 238–245. <https://doi.org/10.1016/S0040->

6090(96)09529-6.

- [119] M. Chen, J.C. Ding, S.H. Kwon, Q. Wang, S. Zhang, Corrosion resistance and conductivity of NbN-coated 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Corros. Sci.* 196 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110042>.
- [120] L. Hongxi, X. Qian, Z. Xiaowei, W. Chuanqi, T. Baoyin, Wear and corrosion behaviors of Ti6Al4V alloy biomedical materials by silver plasma immersion ion implantation process, in: *Thin Solid Films*, 2012: pp. 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.046>.
- [121] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan, Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques, *Coatings*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/COATINGS10050447>.
- [122] F.J. Pérez, M.P. Hierro, C. Gómez, L. Martínez, P.G. Viguri, Ion implantation as a surface modification technique to improve localised corrosion of different stainless steels, *Surf. Coatings Technol.* 155 (2002) 250–259. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00052-X).
- [123] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 8319–8326. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.03.043>.
- [124] Z. Doni, A.C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva, Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys, *Mater. Des.* 52 (2013) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.032>.
- [125] S. Mischler, A.I. Muñoz, Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal

- hip joints: A tribocorrosion appraisal, *Wear*. 297 (2013) 1081–1094.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.061>.
- [126] Y. Purandare, K. Shukla, A. Sugumaran, A. Ehiasarian, I. Khan, P. Hovsepian, Improving tribocorrosion resistance of a medical grade CoCrMo alloy by the novel HIPIMS nitriding technique, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 8 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2023.100570>.
- [127] C. V. Ramana, V. V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, U. Becker, C.M. Julien, Structure and chemical properties of molybdenum oxide thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 25 (2007) 1166–1171.
<https://doi.org/10.1116/1.2747628>.
- [128] Q. Wei, Y. Xu, Y. Wang, Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD), in: *Surf. Modif. Text.*, 2009: pp. 58–90.
<https://doi.org/10.1533/9781845696689.58>.
- [129] Q. Cai, S. Li, J. Pu, X. Bai, H. Wang, Z. Cai, X. Wang, Corrosion resistance and antifouling activities of silver-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 354 (2018) 194–202.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.006>.
- [130] S. Ghalme, P. Koinkar, Y. Bhalerao, Effect of aluminium oxide (Al₂O₃) nanoparticles addition into lubricating oil on tribological performance, *Tribol. Ind.* 42 (2020) 494–502. <https://doi.org/10.24874/ti.871.04.20.07>.
- [131] A. Darlinski, J. Halbritter, Angle-resolved XPS studies of oxides at NbN, NbC, and Nb surfaces, *Surf. Interface Anal.* 10 (1987) 223–237.
<https://doi.org/10.1002/sia.740100502>.
- [132] Y. Li, J. Zhang, X. Qian, Y. Zhang, Y. Wang, R. Hu, C. Yao, J. Zhu, Nanoporous niobium nitride (Nb₂N) with enhanced electrocatalytic performance for hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 884–889.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.007>.

- [133] A. Dangwal Pandey, G. Dalla Lana Semione, A. Prudnikava, T.F. Keller, H. Noei, V. Vonk, Y. Tamashevich, E. Elsen, B. Foster, A. Stierle, Surface characterization of nitrogen-doped Nb (100) large-grain superconducting RF cavity material, *J. Mater. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2310-8>.
- [134] V.K. Kaushik, XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 56 (1991) 273–277. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85008-H](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85008-H).
- [135] L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders, J. Van Elp, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, R.L. Johnson, Electronic structure of Ag₂O, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 3190–3199. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.3190>.
- [136] G. Schön, J. Tummavuori, B. Lindström, C.R. Enzell, C.-G. Swahn, ESCA Studies of Ag, Ag₂O and AgO., *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 2623–2633. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.27-2623>.
- [137] V. Manikandan, P. Velmurugan, J.H. Park, W.S. Chang, Y.J. Park, P. Jayanthi, M. Cho, B.T. Oh, Green synthesis of silver oxide nanoparticles and its antibacterial activity against dental pathogens, *3 Biotech.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0670-4>.
- [138] M. Bellantone, H.D. Williams, L.L. Hench, Broad-spectrum bactericidal activity of Ag₂O-doped bioactive glass, *Antimicrob. Agents Chemother.* 46 (2002) 1940–1945. <https://doi.org/10.1128/AAC.46.6.1940-1945.2002>.