

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Rita Campos Toscano de Melo

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES  
ANTIADERENTES PARA A INDÚSTRIA  
FARMACÊUTICA**

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais orientada pela Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho e Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira e apresentada unidade curricular orgânica de Dissertação de Mestrado, ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.**

Setembro de 2022





FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# Desenvolvimento de Superfícies Antiaderentes para a Indústria Farmacêutica

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Development of antiadhesives surfaces for the Pharmaceutical Industry

**Autor**

**Rita Campos Toscano de Melo**

**Orientadores**

**Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho**

**Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira**

**Júri**

**Presidente** Professora Doutora **Ana Paula da Fonseca Piedade**

**Orientador** Professora Doutora **Sandra Maria Fernandes Carvalho**

**Vogais** Doutor **Manuel António Peralta Evaristo**

**Coimbra, setembro, 2022**



## **AGRADECIMENTOS**

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, apresento os meus sinceros agradecimentos, em especial:

À minha orientadora Prof. Doutora Sandra Carvalho, apresento os meus sinceros agradecimentos por me admitir no seu grupo, pela confiança depositada em mim e neste trabalho, e, sobretudo por toda a orientação, disponibilidade, incondicional apoio, encorajamento, simpatia e conhecimentos transmitidos ao longo do projeto.

Agradeço ao meu coorientador Dr. Fábio Ferreira, pela disponibilidade e apoio crítico e científico durante o desenvolvimento do presente trabalho.

À Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, em especial ao DEM- Departamento de Engenharia Mecânica, apresento os meus sinceros agradecimentos pelo seu contributo e disponibilidade em me receber.

Aos meus colegas apresento um agradecimento muito especial pelo apoio incansável, amizade e companheirismo prestados ao longo deste trabalho.

E por último, mas não menos importante, à minha família e amigos, pela paciência e coragem que me deram, incentivando-me a nunca desistir e a acreditar sempre nas minhas capacidades.

A toda a gente, muito obrigada.

## Resumo

Comprimidos são definidos como uma forma farmacêutica sólida obtida pela compressão de volumes uniformes de partículas entre si, derivadas da pressão que é exercida entre dois punções. Eles podem ter vários tamanhos, formatos, podem ou não ser revestidos e podem ou não ter marcações na superfície.

O principal método de fabrico de fármacos designa-se de compressão direta. Este é o método mais simples, rápido e barato que envolve apenas duas operações: a mistura de fármacos com os excipientes e a compressão propriamente dita, que origina o comprimido final. Esta última operação pode ser definida, ainda, em três etapas diferentes: a alimentação, a compactação/compressão e a ejeção/expulsão. É após a etapa de compressão que a indústria farmacêutica se depara com os principais desafios.

O problema que a indústria enfrenta é no processo de desmoldagem dos fármacos, ou seja, na adesão que ocorre entre os punções de moldagem e a formulação farmacêutica, levando ao desperdício do próprio fármaco (por alteração da sua composição final), bem como à redução do tempo de vida do próprio punção.

A solução para otimizar este processo produtivo, passa por alterar a química de superfície de punções de modo a alterar a sua energia de superfície, originando os punções com superfícies antiaderentes, de forma que a adesão dos fármacos seja inibida. Para isso, foi necessário a aplicação de revestimentos duros (para resistirem a um processo de prensagem), com baixa energia de superfície e baixo atrito estático. Assim, esta tese focou-se nas propriedades físicas, químicas, estruturais, mecânicas e tribológicas dos revestimentos DLC e TMDs (WSC e WS<sub>2</sub>) para verificar a potencialidade destes revestimentos para a aplicação desejada.

Os resultados revelaram que os comprimidos têm um melhor comportamento (menos adesão) quando em contacto com o revestimento WSC, mostrando este ser adequado para uso nos punções utilizados no processo de compressão.

**Palavras-Chave:** Superfícies Antiaderentes, Carbono tipo Diamante, Dicalcogenetos de metais de transição, Pulverização catódica em magnetron

## Abstract

Pills are defined as a solid pharmaceutical form, obtained by compression of small volumes of uniform particles, derived by the pressure applied between two punches. They may vary in sizes, shapes, may or may not be coated, or have a mark on the surface.

The main method of manufacturing drugs is called direct compression. It's the simplest, quickest and cheapest method, that involves only two operations: the mixing of the pharmaceuticals with excipients and the actual compression, which originates the final tablet. The latter can be further defined into three steps: feeding, compaction/compression and expulsion. It's on the compression stage that the pharmaceutical industry starts to find its challenges.

The problem that the industry faces it's in the demoulding of the drugs, the adhesion that occurs between the moulding punches and the pharmaceutical formulation, which leads to the waste of the actual drug and other materials.

The solution to optimize this productive process involves changing the chemistry surface of punches to change their surface energy, resulting in punches with antiadhesion surfaces, so that drug adhesion is inhibited. For this, it was necessary to apply hard coatings, with low surface energy and low static friction. Thus, this thesis focused on the physical, chemical, structural, mechanical and tribological properties of DLC and TMD coatings (WSC and WS<sub>2</sub>) to assess the potential of these coatings for the required application.

The results revealed that the pills perform better (less adhesion) when in contact with the WSC coating. This coating showed to be adequate to be used in the punches utilized in the compression process.

**Keywords:** Antiadhesion surfaces, Diamond-like carbon, Transition metal dichalcogenides, Magnetron Sputtering

# Índice

|   |      |
|---|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | vi   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....   | viii |
| SIMBOLOGIA E SIGLAS.....  | ix   |
| 1. Introdução.....  | 1    |
| 1.1 Objetivos do trabalho .....   | 2    |
| 1.2 Estrutura da dissertação .....  | 2    |
| 2. Estado de arte .....   | 4    |
| 2.1 Processos de fabricação de comprimidos .....                              | 4    |
| 2.2 Problemas associados ao processo de compressão direta .....               | 8    |
| 2.3 Controlo da adesão entre superfícies .....                                | 9    |
| 2.3.1 Molhabilidade (Energia de Superfície) .....                             | 10   |
| 2.3.2 Atrito estático .....   | 13   |
| 2.4 Exemplos de revestimentos para punções .....                              | 14   |
| 2.5 Exemplos de revestimentos antiaderentes para punções .....                | 15   |
| 2.6 Primeiras abordagens de desenvolvimento no âmbito do projeto On-Surf..... | 15   |
| 2.7 Novas soluções (DLC e TMDs).....  | 16   |
| 3. Procedimento experimental.....   | 19   |
| 3.1 Produção de revestimentos .....   | 19   |
| 3.3 Caracterização química, física e estrutural dos revestimentos .....       | 21   |
| 3.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) .....                                | 21   |
| 3.3.2 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS).....                         | 22   |
| 3.3.3 X-Ray Diffraction (XRD) .....   | 22   |
| 3.3.4 Espectroscopia Raman .....  | 23   |
| 3.3.5 Atomic Force Microscopy (AFM) .....                                     | 25   |
| 3.3.6 Ball- Cratering .....   | 26   |
| 3.4 Caracterização funcional dos revestimentos .....                          | 27   |
| 3.4.1 Dureza .....  | 27   |
| 3.4.2 Testes de atrito .....  | 27   |
| 3.4.3 Energia de Superfície .....   | 28   |
| 4. Análise e discussão de resultados .....                                    | 30   |
| 4.1 Composição química, microestrutura e cristalinidade .....                 | 30   |



---

|   |      |
|---|------|
| 4.2 Morfologia e Espessura .....  | 31   |
| 4.2.1 Morfologia dos fármacos .....   | 35   |
| 4.3 Estrutura (Difração de raios x e Espectroscopia Raman) .....              | 36   |
| 4.4 Comportamento tribológico.....  | 38   |
| 4.5 Análise de Energia de Superfície e dureza .....                           | 46   |
| 5. Desenvolvimento de protótipos de punções .....                             | 50   |
| Conclusão/ Trabalhos futuros .....  | 51   |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 52   |
| Anexos.....   | i    |
| A. Atrito estático .....  | i    |
| B. Carbono tipo diamante.....   | ii   |
| i. Propriedades Mecânicas .....   | iii  |
| C. Dicalcogenetos de metais de transição .....                                | iv   |
| i. Estrutura.....   | iv   |
| ii. Presença na Tribologia.....   | vi   |
| D. Deposição física na fase de vapor – (Physical Vapor Deposition- PVD) ..... | vii  |
| i. Técnica de Sputtering .....  | viii |
| ii. HiPIMS ( <i>High Power Impulse Magnetron Sputtering</i> ) .....           | viii |
| iii. DCMS ( <i>Direct Current Magnetron Sputtering</i> ) .....                | ix   |

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1-Processo de compressão para obtenção de comprimidos. ....   | 6  |
| Figura 2- Ferramentas que, em conjunto, permitem a compressão dos comprimidos. A) Punção superior; B) Punção inferior; C) Matriz.....                        | 6  |
| Figura 3-Forças de ação no processo.....   | 8  |
| Figura 4- Exemplo de falhas existentes nos comprimidos após o processo de desmoldagem.....   | 9  |
| Figura 5 -Perfil da gota sobre a superfície com diferentes graus de molhabilidade e respetivos valores de ângulos de contacto [8]. ....                      | 10 |
| Figura 6- Procedimento da técnica de difração raios-x [9]. ....  | 23 |
| Figura 7- Esquema do espalhamento Rayleigh e do espalhamento Raman [21]. ....  | 24 |
| Figura 8- Equipamento de Ball Cratering . ....   | 26 |
| Figura 9- Preparação das formulações farmacêuticas. ....   | 27 |
| Figura 10- Equipamento dos testes de atrito. ....  | 28 |
| Figura 11- Equipamento utilizado para medir ângulos de contacto de líquidos sobre as superfícies a analisar.....   | 29 |
| Figura 12- Imagens obtidos pelo ball-cratering dos revestimentos depositados.....  | 31 |
| Figura 13-Forma de exemplificação das dimensões d e D (no caso referente à última camada de WS <sub>2</sub> ).....   | 32 |
| Figura 14- Micrografia SEM do DLC, WSC e WS <sub>2</sub> numa vista de topo - a), b) e c). Respetivas imagens AFM-d),e) e f).....                            | 34 |
| Figura 15- Análise SEM dos pós farmacêuticos. ....   | 35 |
| Figura 16- Análise SEM após a compressão dos pós farmacêuticos. ....   | 35 |
| Figura 17- Difratoograma de Raios-X dos revestimentos depositados. ....  | 37 |
| Figura 18- Espectro Raman dos revestimentos. ....  | 38 |
| Figura 19- Curvas do coeficiente de atrito de cada revestimento a) -WSC, b)-DLC, c)-WS <sub>2</sub> para todas as formulações farmacêuticas. ....            | 39 |
| Figura 20- Curvas do coeficiente de atrito de cada revestimento a) -WSC, b)-DLC, c)-WS <sub>2</sub> para as quatro formulações farmacêuticas em estudo. .... | 40 |
| Figura 21- Imagens SEM da pista de desgaste do Paracetamol no DLC e WS <sub>2</sub> . ....   | 41 |
| Figura 22- Imagens SEM da pista de desgaste do Paracetamol no WSC, com a análise EDS do lado direito. ....   | 42 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 23- Imagens SEM da pista de desgaste do Maleato de Fluvoxamina nos três revestimentos. 1- DLC; 2-WS <sub>2</sub> ; 3-WSC.....   | 44  |
| Figura 24- Imagens SEM da pista de desgaste do Ibuprofeno nos três revestimentos...  | 45  |
| Figura 25- Imagens SEM da pista de desgaste do Fertilizante nos três revestimentos. .  | 45  |
| Figura 26- Valores de energia de superfície das formulações farmacêuticas.....   | 48  |
| Figura 27- Valores de energia de superfície dos revestimentos a)- WS <sub>2</sub> e WSC e b)-DLC.<br>.....   | 49  |
| Figura 28- Energia de superfície- Componente polar e dispersiva do aço não revestido e do aço revestido com DLC, WSC e WS <sub>2</sub> , respetivamente. ....  | 49  |
| Figura 29- Punções para revestir a enviar pela Lurga .....   | 50  |
| Figura 30- Representação esquemática da caracterização do revestimento DLC em função das porções de ligações sp <sup>2</sup> e sp <sup>3</sup> e do teor de hidrogénio presente no revestimento [17].<br>..... | ii  |
| Figura 31- Classificação dos revestimentos do tipo DLC [17]. ....  | iii |
| Figura 32- Estrutura atómica de uma camada de TMD nos seus arranjos prismáticos trigonais (2H) e octaédricos (1Te 1T').[19] .....  | v   |
| Figura 33-Esquemas dos politipos estruturais de TMDs [19]. ....  | vi  |

---

## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1- Processos de fabricação existentes e respectivos equipamentos.....                                   | 5  |
| Tabela 2- Exemplos de revestimentos para punções [13]. .....   | 14 |
| Tabela 3-Exemplos de revestimentos antiaderentes [14]. .....   | 15 |
| Tabela 4- Composição química dos revestimentos depositados. ....   | 31 |
| Tabela 5-Espessuras dos revestimentos depositados.....   | 33 |
| Tabela 6- Revestimentos versus fármacos.....   | 45 |
| Tabela 7- Tabela que relaciona a dureza (H) e o módulo de Young (E). .....                                     | 46 |
| Tabela 8- Diferentes valores de dureza e módulo de Young para os diferentes tipos de revestimentos [17]. ..... | iv |

---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

W- Tungsténio

WSC- Tungsténio- Enxofre- Carbono

WS<sub>2</sub>- Sulfureto de Tungsténio

S- Enxofre

Ne- Néon

Ar- Árgon

ZrN- Nitreto de zircónio

HCr- cromo duro

CrN- Nitreto de cromo

N<sub>2</sub>-Nitrogénio

Ra- Rugosidade de Superfície Aritmética

Rq- Raiz quadrada média da Rugosidade da Superfície

Y<sub>L</sub>- Energia de Superfície Líquida

Y<sub>SL</sub>- Energia Interfacial Sólido-Líquido

Y<sub>S</sub>- Energia de Superfície Sólida

Y<sub>SV</sub>- Energia Interfacial Sólido-Vapor

Y<sup>LW</sup>- Lifshitz Van der Walls

S- Espessura

t- Profundidade de penetração

T- Penetração total

d- Diâmetro da parte inferior da camada

D- Diâmetro da parte superior da camada

λ-Comprimento de onda

μ<sub>s</sub>- coeficiente de atrito estático

μ<sub>c</sub>- coeficiente de atrito cinético

### Siglas

DLC- Diamond -like Carbon

TMD- Transition metal dichalcogenides  
 HiPIMS- High Power Impulse Magnetron Sputtering  
 DCMS- Direct Current Magnetron Sputtering  
 DC- Direct Current  
 CPH- Companhia Portuguesa de Higiene  
 AC- Ângulo de Contacto  
 ESL- Energia de Superfície Livre  
 P- Polares  
 D- Não polares  
 Cos( $\theta$ )- Cosseno de teta  
 a.u.- Unidade Astronómica  
 PVD- Physical Vapor Deposition  
 CVD- Chemical Vapor Deposition  
 ALD- Atomic Layer Deposition  
 AFM- Atomic Force Microscopy  
 XRD- X-Ray Diffraction  
 SEM- Scanning Electron Microscopy  
 EDS- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy  
 COF- Coeficiente de Atrito  
 ES- Eletrões secundários

# 1. Introdução

Este projeto de dissertação que tem como tema, *Desenvolvimento de superfícies antiaderentes para a indústria farmacêutica*, decorreu durante o 2º semestre do ano letivo 2021/2022, mais concretamente, desde fevereiro 2022 a setembro de 2022.

Este tema está inserido no âmbito do projeto On-Surf, um programa mobilizador que envolve empresas nacionais de diferentes setores de atividades e entidades não empresariais do SII&DT (Sistemas de Incentivo à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico), num consórcio alargado, em torno de um eixo prioritário na Agenda da Inovação Internacional, a Engenharia de Superfícies. É de salientar que este projeto tem como empresa parceira, a *LURGA Metalúrgica*.

A compressão direta é o principal processo de fabricação de comprimidos, contudo, muitos fenómenos podem influenciar negativamente este processo e assim danificar o comprimido final. Dentro deles, o maior problema que a indústria farmacêutica enfrenta, é após a etapa de desmoldagem, na adesão que ocorre entre o punção e a formulação farmacêutica.

Assim, a aplicação industrial deste projeto insere-se na modificação de superfícies de aços para punções de moldação de fármacos com o objetivo de reduzir a adesão entre o pó (grânulos) e a face funcional do punção, através do desenvolvimento de superfícies antiaderentes.

Para que tal objetivo seja atingido tornou-se necessário modificar a energia de superfície de forma que esta fosse a menor possível. A alteração da energia de superfície passa, numa primeira fase, pela alteração da composição química de superfície. Neste sentido, sobre os aços cedidos pela Lurga Metalúrgica, foram depositados revestimentos que garantissem propriedades mecânicas adequadas, nomeadamente DLCs e TMDs.

DLC é uma sigla de *Diamond-like carbon* (Carbono tipo diamante) e representa uma família de revestimentos à base de carbono, com excelentes propriedades como o baixo atrito, grande dureza, grande proteção contra o desgaste e um baixo nível de lubrificação. Já TMD é a sigla de *Transition Metal Dichlogenides* (Dicalcogenetos de

metais de transição), ou seja, revestimentos que fazem parte da classe de materiais com propriedades auto-lubrificantes e que apresentam igualmente baixos coeficientes de atrito.

## 1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo principal deste projeto é o estudo de revestimentos antiaderentes para punções da indústria farmacêutica. Para além disso pretende-se compreender os mecanismos de adesão dos fármacos às superfícies revestidas escolhidas.

De forma a garantir a execução deste objetivo principal, outros objetivos mais específicos foram delineados e cumpridos para a realização desta tese, tais como:

1. Caracterização fundamental dos revestimentos depositados por pulverização catódica em magnetrão, nomeadamente no que concerne às propriedades físicas, químicas, estruturais.
2. Analisar a morfologia e a energia de superfície dos fármacos cedidos pela empresa parceira.
3. Caracterização mecânica dos revestimentos (dureza) e determinação do coeficiente de atrito entre os revestimentos e os fármacos.
4. Estabelecer binómios revestimento-fármaco (s) (conjunto de fármacos).
5. Desenvolver/ Implementar protótipos de punções.

## 1.2 Estrutura da dissertação

O trabalho aqui desenvolvido e intitulado “Desenvolvimento de Revestimentos Antiaderentes para a Indústria Farmacêutica” é apresentado em cumprimento parcial de requisitos para o grau de Mestre em Engenharia de Materiais. Este estudo é dividido em 6 capítulos onde se descreve o trabalho desenvolvido durante o semestre curricular, os principais resultados e conclusões. No presente capítulo faz-se uma breve introdução ao tema do projeto. No segundo capítulo apresenta-se os processos existentes para fabricação de comprimidos e os problemas que lhes podem estar associados, salientando a principal dificuldade que a indústria farmacêutica enfrenta. Também se abordam formas de controlar a adesão entre duas superfícies, expõem-se



alguns exemplos de revestimentos para punções, mencionam-se os primeiros estudos desenvolvidos neste projeto e, por fim, apontam-se as novas soluções a implementar. No terceiro capítulo apresenta-se a forma como foi efetuado este trabalho, ou seja, o procedimento experimental. No quarto capítulo faz-se a descrição e discussão dos resultados obtidos e, finalmente, no quinto e sexto capítulo, são mencionadas as principais conclusões de todo o trabalho realizado e é abordada uma perspectiva para possíveis trabalhos futuros

## 2. Estado de arte

A administração de medicamentos sob a forma de comprimidos é usada desde a antiguidade, surgindo umas das primeiras referências na *Enciclopédia de História Natural, de Plínio*, no ano de 77 d.C. Contudo, em Portugal, o fabrico de comprimidos notabilizou-se, após o século XIX, através da Companhia Portuguesa de Higiene (CPH) (fundada em 1891), que iniciou a produção em 1893.

Muitas eram as vantagens que a forma dos comprimidos oferecia e, por isso, cientistas investiram tempo no desenvolvimento e na produção desta formulação de medicamentos. Destacam-se as seguintes vantagens dos fármacos na forma sólida: baixo custo, possibilidade de administrar em doses unitárias rigorosamente quantificadas e facilidade de ingestão, transporte e preservação [1].

Obviamente que todos estes aspetos assumiram relevância e de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento da sociedade moderna. Hoje a administração de medicamentos sob a forma de comprimido é aceite pela população e, conseqüentemente, vulgarizou-se[1].

### 2.1 Processos de fabricação de comprimidos

Sabe-se que o fabrico (em série) dos comprimidos provém da compressão de partículas entre si, derivadas da pressão que é exercida entre dois punções.

Os comprimidos podem ser obtidos por compressão direta de fármaco(s) ou devêm de uma etapa prévia de granulação, que pode ser obtida por via húmida ou seca. Existem também outros processos de fabricação que são a *Hot melt extrusion* e *Hot melt granulation*. Na tabela 1 encontram-se estes processos de fabricação com os respetivos equipamentos utilizados [2].

**Tabela 1-** Processos de fabricação existentes e respetivos equipamentos

| Processos de fabricação | Equipamentos   |
|-------------------------|--|
| Compressão direta       | Misturador e máquina de comprimir  |
| Granulação húmida       | Granulador de alta velocidade e máquina de comprimir                             |
| Granulação seca         | Rolos compactados ou/e máquina de comprimir                                      |
| Hot melt extrusion      | Extrusora e máquina de comprimir   |
| Hot melt granulation    | Granulador de alta velocidade com controle de temperatura e máquina de comprimir |

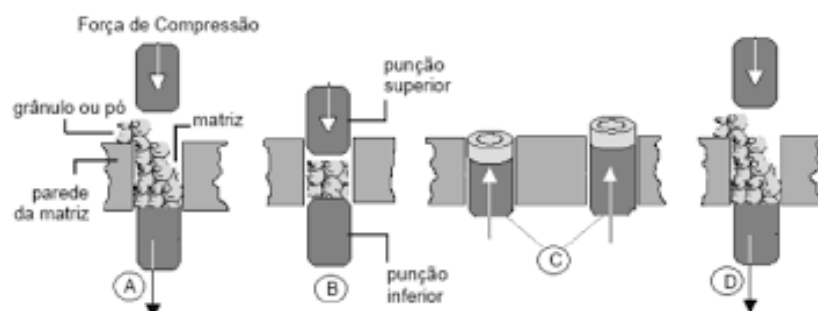
Entre estes, a forma mais simples, rápida e barata de obter comprimidos é por compressão direta, o que envolve apenas duas operações: a mistura de fármaco(s) com os excipientes e a compressão propriamente dita que origina os comprimidos. Posteriormente, os comprimidos são analisados em termos de controlo de qualidade para verificação de aspeto, peso médio, dureza, diâmetro, espessura, friabilidade entre outros [3].

O método de compressão direta oferece algumas vantagens que provocam um maior interesse por parte das indústrias farmacêuticas, uma vez que é mais rápido, simples, oferece maior estabilidade físico-química aos ingredientes ativos e ao produto acabado, utiliza menos número de equipamentos e excipientes. É de salientar que o facto de ser um procedimento mais rápido provoca uma maior probabilidade de ocorrerem falhas no processo.

O processo de compressão pode ser definido assim em três etapas: 1- Alimentação, 2- Compactação/compressão e 3- Ejeção ou expulsão.

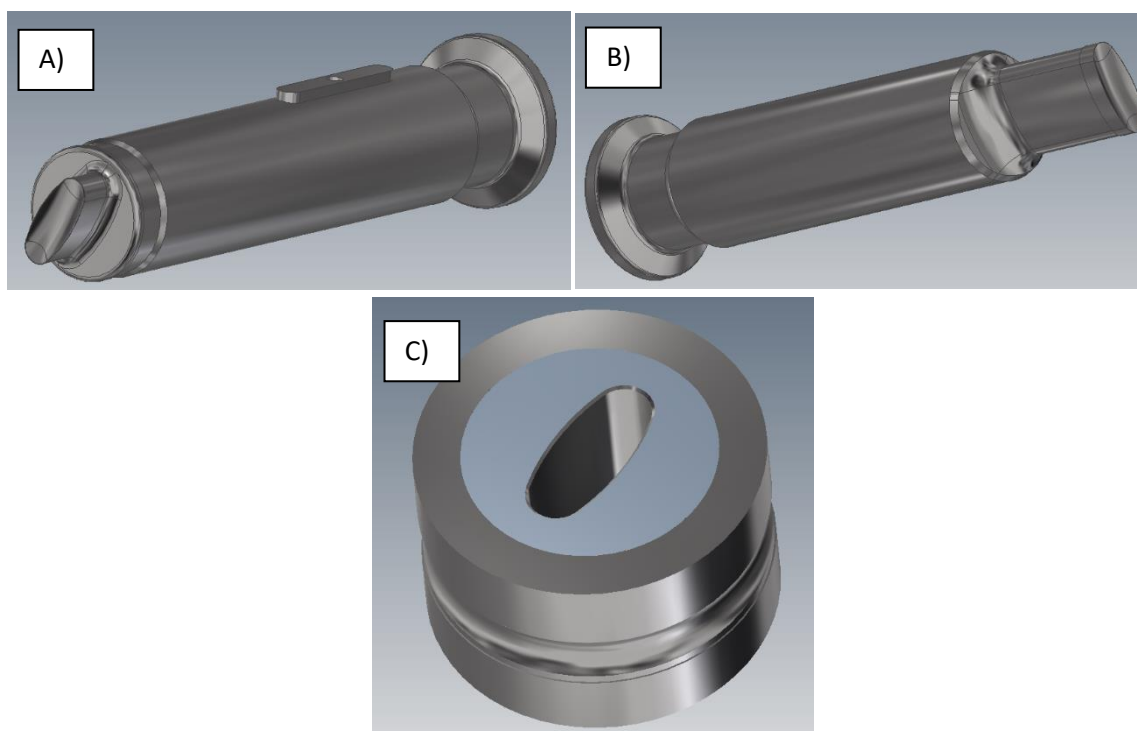
A alimentação consiste em o pó/granulado fluir do funil de alimentação e encher a câmara formada pela matriz e pelo punção inferior, denominada de câmara de compressão [5].

De seguida, na compressão, o produto, convenientemente preparado, é submetido a uma pressão, exercida entre dois punções no interior da câmara, denominada matriz. Os punções compactam o granulado e formam o comprimido [5]. A figura 1 mostra o esquema básico do processo de compressão [4] [7].



**Figura 1-** Processo de compressão para obtenção de comprimidos.

De seguida, a figura 2 ilustra as ferramentas capazes de produzir os comprimidos, o punção superior, punção inferior e a matriz, sendo estas as ferramentas utilizadas pela empresa Lurga.



**Figura 2-** Ferramentas que, em conjunto, permitem a compressão dos comprimidos. A) Punção superior; B) Punção inferior; C) Matriz.

O processo de compactação/compressão exige que os pós tenham boas propriedades de fluxo e compressibilidade e que formem compactos intactos e estáveis quando submetidos à aplicação de uma força [2].

---

O fluxo permite o preenchimento adequado do orifício da matriz, evitando variações na espessura e peso médio dos comprimidos. Tanto o peso como a dureza dos comprimidos são características reguláveis [2]. Neste seguimento, o peso dos comprimidos é determinado pelo volume de granulado que fica dentro da matriz, daí as características físicas do granulado serem tão importantes. No caso da dureza, o comprimido deve ter um valor adequado, de forma que possa resistir às operações de transporte e armazenamento [6].

É de referir que, após a compressão, os comprimidos formados a partir de misturas com características elásticas têm mais tendência para apresentar um aumento de parâmetros como a espessura, podendo trazer complicações no revestimento e embalagem [4]. Se o material continuar a expandir após aplicação do revestimento pode ocorrer a quebra ou fissura do filme de revestimento, inviabilizando a sua utilização. Durante a embalagem, principalmente quando os comprimidos são dispostos em blisters, a bolsa onde os mesmos são depositados possui uma altura pré-determinada. Se o comprimido se expande de modo a extrapolar essa altura, os mesmos não poderão ser embalados.

Portanto, é na etapa de compressão que os resultados de desintegração e dissolução de comprimidos também estão associados à força de compressão aplicada nesta fase. É de referir que a zona de compressão (porção da matriz em que ocorre a compressão) pode ser alterada por meio do ajuste de penetração dos punções. Tal dispositivo permite o reaproveitamento da matriz e é um dos recursos utilizados na solução de problemas de variáveis físicas do comprimido (peso, dureza, espessura e desintegração). Por fim, a etapa de ejeção/expulsão é feita através de guias e o punção inferior sobe ao nível da mesa ejetando /expulsando o comprimido [5]. Com auxílio de um raspador, o comprimido é então deslocado e lançado para fora da máquina.

Os perfis de compressão, podem ser utilizados como impressões digitais de formulação e ajudar a detetar problemas que possam ocorrer durante a produção, sendo que, na compressão, as forças que se destacam são: as forças axial superior, axial inferior e de atrito (figura 3) [3].

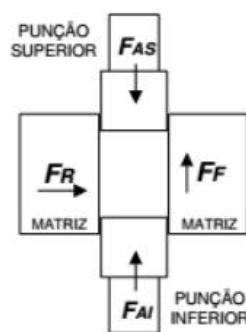


Figura 3-Forças de ação no processo.

Comprimidos são então definidos como uma forma farmacêutica sólida que contém uma dose única de um ou mais princípios ativos, com ou sem excipientes, obtidos pela compressão de volumes uniformes de partículas. Estes medicamentos podem ter uma ampla gama de tamanhos, formatos, podem ou não apresentar marcações na superfície e podem ser revestidos ou não.

Assim, é importante que os comprimidos tenham não só uma concentração correta do fármaco como a sua aparência, o seu peso e as suas dimensões devem ser contantes. Deste modo, e garantindo-se a composição química desejada, tornam-se seguros e eficazes.

O fármaco deve ser libertado de modo controlado e reprodutível, além de possuir resistência mecânica suficiente para resistir à fratura e à erosão no seu manuseio. Logo, para garantir a qualidade do comprimido é importante o cumprimento de várias operações que, em conjunto, garantam as características químicas, microbiológicas e físicas adequadas.

## 2.2 Problemas associados ao processo de compressão direta

Alguns fatores têm importante influência, seja durante as etapas de fabricação de comprimidos, seja sobre o produto final, especialmente no que diz respeito à resistência mecânica dos comprimidos e à sua velocidade de dissolução.

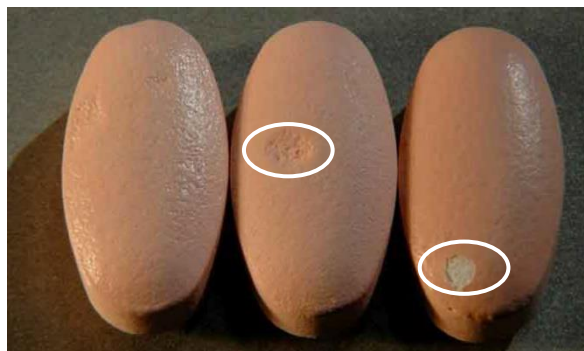
Tais fatores podem ser responsáveis por problemas associados a este processo de fabricação, podendo ser agrupados em três categorias:

1- Fatores relacionados com os materiais (pós): polimorfismo, tamanho e forma de partículas.

2- Fatores relacionados com as condições de fabricação: dimensão e forma dos comprimidos, velocidade de compressão, falha de ferramentas.

3- Fatores relacionados com a presença de adjuvantes (componentes que aumentam a eficácia de um medicamento): diluentes; desintegrantes (promovem ou aceleram a rutura do comprimido após o contacto com o suco gástrico); aglutinantes (utilizados para obter uma liga de pós, permitindo a formação de grânulos) e lubrificantes (facilitam a compressão, promovendo uma melhor ejeção do comprimido, diminuem a adesão do material às matrizes e punções e melhoram o escoamento de pós e granulados).

No entanto, o maior problema que a indústria enfrenta está no processo de desmoldagem, que ocorre após a etapa de compressão/compactação, mais especificamente na adesão das formulações aos punções de moldagem. Este problema pode levar a desperdício de fármacos e materiais, bem como à necessidade de substituição do punção, por desgaste. Na figura 4 visualiza-se comprimidos com algumas falhas, sendo exemplo do problema mencionado.



**Figura 4-** Exemplo de falhas existentes nos comprimidos após o processo de desmoldagem.

### 2.3 Controlo da adesão entre superfícies

Para que o processo de desmoldagem seja eficaz é importante que haja um controlo eficiente da adesão entre os comprimidos e os punções utilizados, de forma que

esta seja a menor possível. Neste seguimento, os fatores que podem e devem ser controlados são a energia de superfície (molhabilidade) e o atrito estático.

### 2.3.1 Molhabilidade (Energia de Superfície)

A molhabilidade define-se como uma propriedade de superfície que caracteriza o grau de interação de um líquido com uma superfície sólida, ou seja, o nível de adesão entre o líquido e a superfície sólida [8]. A afinidade do líquido à superfície é dependente da rugosidade/topografia da superfície e também da sua composição química. Assim, existem metodologias de engenharia de superfície usadas para modificar estes parâmetros, a fim de controlar a molhabilidade. A molhabilidade relativa da superfície pode ser definida como medições de ângulo de contacto (AC), sendo que estas medidas dependem da energia da superfície do líquido, da energia de superfície sólida e da sua interação, ou seja, da energia da interface líquido-sólido.

O ângulo de contacto pode ser definido como sendo superior a  $90^\circ$ , inferior a  $90^\circ$  ou igual a  $90^\circ$  e a partir do valor obtido para o ângulo de contacto é possível definir qual o grau de molhabilidade de uma superfície.

Se  $AC < 90^\circ$  a superfície sólida é chamada de superfície hidrofílica e diz-se que o líquido molha parcialmente a superfície e se  $AC > 90^\circ$  a superfície torna-se hidrofóbica, onde o líquido não molha o sólido [7]. Existem ainda as situações extremas que se referem a superfícies super-hidrofílicas, quando o ângulo de contacto é inferior a  $10^\circ$  e às superfícies super-hidrofóbicas quando o ângulo de contacto é superior a  $150^\circ$ . A figura que se segue mostra o perfil evidenciado pela gota em cada um dos tipos de superfícies [8].

| Regime             | Super-hidrofílico   | Hidrofílico         | Hidrofóbico         | Super-hidrofóbico    |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Diagrama da gota   |                     |                     |                     |                      |
| Ângulo de Contacto | $\theta < 10^\circ$ | $\theta < 90^\circ$ | $\theta > 90^\circ$ | $\theta > 150^\circ$ |

**Figura 5** -Perfil da gota sobre a superfície com diferentes graus de molhabilidade e respetivos valores de ângulos de contacto [8].



Em termos de energia de superfície, e para o domínio hidrofílico, traduz-se no facto de as forças associadas à interação água e superfície (forças adesivas) serem maiores que as forças coesivas existentes entre as moléculas que constituem o líquido. Ao contrário, no estado hidrofóbico, as forças de coesão entre as moléculas de água são maiores do que as forças adesivas.

Neste seguimento, para uma compreensão completa da adesão das propriedades dos líquidos com a superfície, as medições do ângulo de contacto são valores muito importantes para a determinação da energia da superfície livre, sendo definida como o excesso de energia na superfície de um material (livre para interagir com o exterior), comparativamente à superfície de massa. A energia de superfície livre (ESL) de uma superfície sólida é então quantificada usando o ângulo de contacto, a energia da superfície líquida ( $\gamma_L$ ) e a energia interfacial entre sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ). Isto pode-se traduzir na equação 1, que representa a lei de Young [9]:

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$$

**Equação 1**

No entanto, existem outros métodos que usam diferentes suposições em relação às interações de fase e à forma de cálculo.

O cálculo do ESL pelo método de Van Oss-Chaudhury-Good considera que  $\gamma_{SV}$  é dividido em dois componentes. Um inclui interações de longo alcance (chamado Lifshitz van der Waals-  $\gamma^{LW}$ ), e outros que incluem interações ácido-base, definidas como Lewis ( $\gamma^{AB}$ ), que é baseado em interações do doador de eletrões (+) e aceitador de eletrões (-) ou outras interações polares. Este método é dado pela equação 2 [9].

$$(\gamma_{SV}^{LW} \gamma_{LV}^{LW})^{0,5} + (\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^-)^{0,5} (\gamma_{SV}^- \gamma_{LV}^+)^{0,5} = 0,5 \gamma_{LV} (1 + \cos\theta)$$

**Equação 2**

Este tem sido um método muito utilizado para determinar o ESL de materiais poliméricos, permitindo dar boas informações sobre as propriedades da superfície e uma melhor compreensão sobre as interações ácido-base nas interfaces. No entanto, também traz muitas controvérsias devido à sua sensibilidade a variações muito pequenas nos valores de AC ou nas propriedades do líquido, que podem distorcer a solução ou levar à inconsistência dos resultados [9].

Existem outras abordagens para a determinação do ESL de uma superfície sólida através do AC ao usar apenas dois líquidos como teste. OWRK, Wu e Owens-Wendt são três métodos que assumem suposições semelhantes usando o princípio de Fowkes. A formulação de Fowkes considera que a ESL de um sólido é a soma de componentes independentes associados com interações polares (P) e não polares (D). Contudo, mais tarde, Owens e Wendt desenvolveram uma nova definição sobre o componente polar determinado primeiramente por Fowkes, que combinado com a equação de Young, resulta na conhecida equação de OWRK [9]:

$$\sqrt{\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P} = 0,5 \gamma_{LV} (1 + \cos \theta),$$

**Equação 3**

Onde existem duas incógnitas ( $\gamma_{SV}^D$  e  $\gamma_{SV}^P$ ), que podem ser facilmente obtidas com o conhecimento das componentes polares e não polares de dois líquidos de teste (por exemplo água e glicerol). Este é o modelo mais utilizado na literatura para o cálculo de ESL, uma vez que é citado como um método apropriado para uma ampla gama de diferentes materiais.

Ainda assim, existe um método menos preciso, mas mais apropriado para superfícies de baixa energia de superfície, o método Wu, que aceitando a definição de Owens-Wendt para o componente polar de ESL, e combinando-a com a equação de Young, levou à seguinte equação [9]:

$$\frac{\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D}{\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D} + \frac{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P}{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P} = \frac{\gamma_{LV} (1 + \cos \theta)}{4}$$

**Equação 4**

No que diz respeito aos processos para o controlo da molhabilidade da superfície, destacam-se as superfícies metálicas (como por exemplos aço), pois são muito usadas em indústrias, como a indústria petrolífera/marítima, automóvel, aeroespacial e biomédica. Por este motivo, a sua superfície de tratamento tem provocado uma grande pesquisa, com o objetivo de evitar impurezas, óleos, bactérias, aderência orgânica ou até efeitos de corrosão. Logo, cada vez mais são procuradas funcionalidades de superfície como auto-limpante, anti-embaciamento, anti-gelo, autolubrificante, antiaderente etc. Progressivamente, aumenta a importância do estudo e da criação de superfícies texturizadas com rugosidade controlada em micro e/ou nanoescala e/ou a deposição de

---

revestimentos com características intrínsecas de molhabilidade da superfície, que sejam adequadas para o contacto entre a superfície e o líquido [9].

Assim, quanto maior a energia de superfície, maior é a probabilidade de um revestimento “molhar” a superfície, e, portanto, de acordo com o On-Surf, para se obter revestimentos antiaderentes é essencial trabalhar com revestimentos com baixa energia de superfície. O que se pretende é que a energia de superfície do aço seja inferior à energia de superfície das formulações farmacêuticas, de forma a não haver adesão entre estes dois “corpos”.

### **2.3.2 Atrito estático**

Outro fator com alguma relevância para o controlo da adesão de superfícies poderá ser o atrito, neste caso, talvez predominantemente o atrito estático.

As leis de Amontons relatam que a força de atrito  $F$  necessária para deslizar um corpo lateralmente sobre outro é independente da área de contacto e proporcional à carga normal  $L$  que comprimem os dois corpos juntos. A constante de proporcionalidade ou coeficiente de atrito  $\mu = F/L$  depende não só dos materiais, mas também se os corpos estão em repouso ( $\mu_s$ ) ou em movimento ( $\mu_c$ ) [11]. Neste âmbito, a força de atrito estático é uma força que atua sobre um corpo em repouso e que dificulta ou impossibilita que ele inicie o movimento.

Nolle e Richardson (1974) sugeriram que a redução do coeficiente de atrito em elevadas pressões de contacto é atribuída à deformação plástica das rugosidades. O que resulta, eventualmente, num menor coeficiente de atrito quando o material falha na compressão. Eles também investigaram o efeito da rugosidade da superfície e descobriram que, para a rugosidade relativamente grande, o coeficiente de atrito estático torna-se insensível à superfície rugosa [10].

Tanto a deformação plástica como o atrito contribuem para a geração de calor que influencia a vida útil de uma ferramenta e, mais importante, influenciam a velocidade máxima de deformação que pode ser usada sem danos excessivos à ferramenta. Assim, a carga necessária para superar o atrito aumenta rapidamente com a diminuição da espessura do material e, portanto, os efeitos de atrito devem ser mantidos num valor mínimo aceitável [12].

Sabe-se que, após ciclos repetitivos, podem ocorrer fissuras e, conseqüentemente, as camadas superficiais que resistem a tensões de compressão, podem sofrer delaminação.

Punções de maquinagem devem ter resistência suficiente e comportamento de atrito otimizado, para reduzir tensões localizadas e a conseqüente falha. Essas propriedades podem ser alcançadas através do uso de revestimentos duros de baixo atrito [12].

Assim, percebe-se que o atrito também influencia a possível adesão dos fármacos à superfície dos punções e, por isso, neste estudo, é importante que os revestimentos utilizados apresentem um baixo coeficiente de atrito, de forma que a adesão seja reduzida e o material não se danifique após o processo de desmoldagem [12].

No anexo A encontra-se um capítulo que menciona fatores influenciados pelo atrito.

## 2.4 Exemplos de revestimentos para punções

Os revestimentos podem ser utilizados por diversos motivos, entre eles, aplicações decorativas, proteção contra a oxidação, endurecimento da superfície ou aumento da resistência ao desgaste. Na tabela 2 encontram-se exemplos de alguns revestimentos que poderiam ser utilizados nos punções. É de notar que no anexo D está definida a técnica PVD.

**Tabela 2-** Exemplos de revestimentos para punções [13].

| <b>Revestimentos</b>           | <b>Características</b>  |
|--------------------------------|---|
| Carbonitreto de titânio (TiCN) | Revestimento cerâmico de deposição de camadas múltiplas aplicado por PVD. Tem baixo coeficiente de atrito e é duro (~2600HV). |
| Nitreto de zircônio (ZrN)      | Revestimento cerâmico aplicado por PVD. Tem alta resistência à corrosão e tem elevada dureza                                  |
| Diamante tipo carbono          | Formado por uma camada de diamante amorfo com muito baixo coeficiente de atrito e alta tenacidade.                            |

## 2.5 Exemplos de revestimentos antiaderentes para punções

Na tabela 3 estão apresentados alguns exemplos de revestimentos com a característica de antiaderência, encontrados na indústria para punções, e algumas das suas características.

**Tabela 3**-Exemplos de revestimentos antiaderentes [14].

| <b><u>Revestimentos</u></b>  | <b>Características</b>   |
|------------------------------|--|
| HCr (cromio duro)            | Revestimento que protege as superfícies de punções e matrizes e que reduz o atrito e a aderência             |
| CrN (nitreto de cromo)       | Excelentes propriedades antiaderentes, resistente ao desgaste e à corrosão, proporciona uma superfície suave |
| Inserção de Polímero         | Reduz a aderência da formulação à face do punção   |
| Nitreto de cromo texturizado | Boas propriedades antiaderentes e boa resistência à corrosão e ao desgaste                                   |

## 2.6 Primeiras abordagens de desenvolvimento no âmbito do projeto On-Surf

Uma superfície antiaderente, tal como o nome indica, é uma superfície que reduz a capacidade de outros materiais aderirem. Um simples exemplo que ocorre na natureza é a superhidrofobicidade presente na folha de lótus que, pela rugosidade nanométrica superficial, repele a água.

Tal como mostrado na tabela 3, existem vários materiais que podem ser usados no desenvolvimento de superfícies antiaderentes e em distintas indústrias (exemplo, na indústria alimentar, os fluoropolímeros (teflon)). No entanto, também em muitas das aplicações os materiais devem suportar ambientes corrosivos, solicitações mecânicas e temperaturas elevadas. Os revestimentos com propriedades antiaderentes podem, pois, abranger um largo espectro de aplicações entre elas: i) Reduzir a formação de depósitos minerais em condutas de água ii) Limitar a formação de calcário em equipamentos de aquecimento, iii) Impedir a adesão de fármacos em punções de

moldação de comprimidos e iv) Melhorar a desmoldagem de componentes de alto brilho e de polímeros com excelentes acabamentos superficiais.

Sendo o projeto *On-Surf* um programa mobilizador a decorrer desde o início do ano de 2021, já tinham sido efetuados alguns testes nas superfícies de diferentes aços (fornecidos por empresa de compressão de comprimidos (punções)). Desta forma, numa primeira abordagem, com o objetivo de alterar a composição química e a morfologia da superfície e, obter características de molhabilidade diferenciadas com propriedades antiaderentes, foram depositados revestimentos pela técnica de deposição por camada atômica, em inglês, *Atomic Layer Deposition* (ALD) e foram testadas diferentes condições de anodização. Contudo, a investigação mostrou que estas duas abordagens não eram vantajosas.

Numa primeira fase, as amostras foram polidas, o que promoveu uma rugosidade (Ra) de 142-177 nm (não polido) para 6-9 nm. De referir que, para os aços de punções, as condições de rugosidade pedidas eram de  $Ra < 200$  nm.

Para o casos de estudo, as amostras anodizadas demonstraram ter rugosidades superiores às dos aços polidos e, conseqüentemente, às requeridas pela empresa parceira, além de que, contrariamente ao pretendido, a alteração promovida por este tratamento químico promoveu um aumento das energias de superfície [15].

O processo ALD, mostrou ser vantajoso para a diminuição dos valores de energia de superfície em todos os aços que foram estudados e manteve os valores de rugosidade dos aços polidos (nos revestimentos de  $TiO_2$ ), quando comparados com as amostras anodizadas. Contudo, as espessuras que são passíveis de ser atingidas pelo processo ALD (~50nm e 59nm) não são compagináveis com a aplicação mecânica pretendida (solicitação mecânica cíclica) [16].

Deste modo, este conjunto de técnicas/ processos utilizados não foram eficazes na resolução do problema de adesão dos fármacos a punções, pois não reúnem as condições requeridas.

## 2.7 Novas soluções (DLC e TMDs)

Foi necessário procurar novas soluções que, neste caso, partiram da utilização de revestimentos caracterizados por serem duros (o que à partida ajudaria na questão da diminuição do desgaste por fadiga) e terem baixo coeficiente de atrito, ou seja,

---

revestimentos do tipo DLC (*Diamond-Like Carbon*) e TMDs (Transition metal dichalcogenides).

DLC são revestimentos à base de carbono utilizados num grande alcance de aplicações. Esta grande aplicabilidade deve-se à sua versatilidade devido às excelentes propriedades físicas, mecânicas (anexo B) e tribológicas. Estas propriedades passam por elevada dureza e resiliência, baixo desgaste e coeficiente de atrito, o que torna estes filmes alvo de um contínuo desenvolvimento científico e industrial [17].

Os revestimentos do tipo DLC têm uma forma metastável de carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), possuindo uma porção significativa de ligações  $sp^2$  (maioritariamente encontradas em grafite), e uma porção de ligações do tipo  $sp^3$  (maioritariamente encontrados em diamante) [25]. Estes revestimentos são constituídos por uma estrutura de carbono amorfo e/ou hidrogenado, sendo o último formado quando se introduz um carboneto precursor rico em hidrogénio, aquando da deposição[17]. Sempre que seja necessária uma grande proteção contra o desgaste e uma adequada velocidade de deslizamento, os revestimentos DLC e outros revestimentos à base de carbono constituem a solução perfeita. São adequados para aplicações com um baixo nível de lubrificação. De referir que existem vários tipos de DLC, mas neste projeto apenas se vai trabalhar com um DLC caracterizado por ser duro e livre de hidrogénio (segundo o diagrama ternário das formas alotrópicas do carbono, está entre  $sp^2$  e  $sp^3$ ), especificado no anexo B.

TMDs fazem parte de uma classe de material composta por átomos de metal de transição (Mo e W) e átomos de calcogenetos (S, Se e Te). Atualmente, os TMDs, devido às suas apelativas propriedades mecânicas, químicas, físicas e elétricas, estão sujeitos a investigações em diversas aplicações, entre elas medicina, eletrónica, ótica, optoelectrónica e mecânica [18].

A estrutura dos TMDs (anexo C) pode ser assegurada pela sua capacidade de fornecer sistemas de baixo atrito, em forma de aditivo de óleo ou revestimento. Os TMDs têm algumas limitações que os impedem de crescer no campo, nomeadamente a baixa dureza. Este é especificamente um problema, porque um filme de TMD preparado por *sputtering* possui inerentemente estruturas colunares com elevada porosidade, o que, por conseguinte, afeta de forma negativa a sua capacidade de ser submetido a elevada solitação mecânica e resistência à oxidação [18] [19].

No decorrer dos anos, estudos têm sido desenvolvidos para encontrar soluções para os problemas mencionados, abrangendo a adição do material TMD com

materiais mais duros e a utilização de tratamento térmico após a deposição do filme. São exemplos de alguns compostos de TMD o MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>, sendo que um dos focos deste projeto é o WS<sub>2</sub>, que é um material quimicamente inerte que se pode ligar a substratos para formar filme fino [18] [19] .

Vários TMDs com bons valores de dureza e com valores de energia de superfície igualmente apelativos, poderiam ser utilizados, como é o caso do MoSe<sub>2</sub> e do MoSeC. Todavia, são excluídos pela empresa Lurga uma vez que não é possível a utilização do Selênio para a indústria farmacêutica. Por este motivo, apenas se vai trabalhar com TMDs do tipo WS<sub>2</sub> e WSC.

Os revestimentos já produzidos de DLC e TMDs mostraram que é possível ter energias de superfícies mais baixas que em alguns aços (aços polidos sem revestimento), e provaram que são revestimentos mecanicamente/tribologicamente mais apelativos. E, por isso, o projeto foca-se em aferir a potencialidade destes revestimentos para a aplicação em causa e, acima de tudo, compreender o binómio punção/formulação farmacêutica.



## 3. Procedimento experimental

### 3.1 Produção de revestimentos

É de referir que, para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados substratos de aço e silício. Previamente à deposição dos revestimentos, foi feito um polimento das amostras de aço para garantir uma rugosidade inferior a 200nm (condição requerida pela empresa Lurga). De forma a obter uma superfície mais lisa, as amostras foram polidas até à lixa 250. Posteriormente, para confirmar que os valores de rugosidade eram os pretendidos (<200nm), foi feita, por perfilometria (Profilm 3D, Filmetrics), uma análise de rugosidades (Ra). Verificou-se que os aços polidos tinham rugosidades semelhantes (60-80nm). Os substratos de aço e silício foram ultrasonicamente limpos com acetona e etanol durante 15 min. Para efeitos comparativos, todas as amostras foram submetidas ao mesmo polimento e limpeza [31].

Foi utilizada a técnica de *sputtering* (DC) e HiPIMS (anexo D), para a deposição dos WSC, WS<sub>2</sub> e para os DLCs, respetivamente. As condições de deposição dos revestimentos sobre os aços polidos encontram-se descritas abaixo.

Primeiramente, os filmes finos W-S-C foram depositadas pela técnica de pulverização catódica em magnetron em campo facheado, numa Teer Coatings Ltd. UDP 650 (volume ~ 275 dm<sup>3</sup>), usando 4 alvos com dimensões de 380x175x10mm, estando estes alvos alinhados verticalmente nas paredes da câmara. Foram utilizados dois alvos de grafite (99,9%) e um alvo WS<sub>2</sub> (99,9%). Para além disso, o alvo Cr (99,9%) foi aplicado para a deposição de intercadas e camadas em gradiente, para melhorar a aderência. A deposição dos revestimentos foi feita numa atmosfera de Árgon a uma pressão de ~0,4 Pa e o porta substratos rodou a 10 rpm. É de referir que, antes da deposição, os substratos foram limpos durante 40min, estabelecendo plasma, utilizando corrente pulsed-DC (Advanced Energy Pinnacle Plus) a uma tensão de 600 V, frequência de 250 kHz e tempo inverso de 1,6 µs. Os alvos também foram limpos antes da deposição de 20 min usando fontes de alimentação DC (Advanced Energy Pinnacle), operadas em modo de controlo de energia com uma potência de 1000W.

A intercamada de Cr foi depositada com uma espessura de ~300nm (tempo de deposição de 10min) seguida de uma camada gradiente de Cr/W-S-(C) de ~100nm. A intercamada de gradiente foi conseguida diminuindo para 0W a potência aplicada ao alvo Cr e, em simultâneo, aumentando a potência aplicada aos outros alvos até ao valor de *setpoint* utilizado para a deposição. De salientar, que o tempo de deposição da camada de gradiente foi de 10 minutos. O tempo total de deposição, incluindo a intercamada e o revestimento foi de 120min. Não foi utilizado nenhum aquecimento adicional de substratos. A deposição foi realizada com recurso a fontes de alimentação de DC. Para o revestimento W-S-C, a potência aplicada no alvo WS<sub>2</sub> era de 1000W, enquanto a potência aplicada em cada alvo de grafite era de 1400W. No caso do WS<sub>2</sub> puro foi depositado aplicando energia apenas no alvo WS<sub>2</sub> (1000W).

Os filmes de DLC foram depositados com uma fonte de alimentação DOMS (HiPIMS gerador de plasma Cyprrium<sup>TM</sup>, Zpulsar Inc.). As amostras de aço (cedidas pela Lurga) e silício foram coladas com cola condutora elétrica e térmica (99,9% de pureza) num suporte do substrato de alumínio que girava a 23,5 rev/min em torno do eixo central da câmara de deposição durante as deposições. A distância substrato-alvo foi mantida em 80 mm. Alvos de grafite puro (99,95%) e alvos quadrados de crómio (99,99%) com dimensões de 150 × 150 mm e 10 mm de espessura foram usados para a deposição do filme e da camada de adesão respetivamente. Uma pressão de base inferior a 3 × 10<sup>-4</sup> Pa foi alcançada antes das deposições, utilizando um sistema constituído por uma bomba turbomolecular e rotativa. Antes de todas as deposições, a superfície dos substratos foi atacada usando íons (tensão = 36 V e corrente = 20 A) durante 40 min com uma polarização de substrato de -120 V. Para melhorar a adesão do filme de DLC aos substratos, foi depositada uma intercamada em gradiente de Cr (~400 nm) e de CrN (~400 nm). A camada de Cr foi depositada com plasma de Ar puro por DCMS em 0,8 Pa e polarização do substrato a -60 V. A camada de CrN foi depositada com 33% de N<sub>2</sub> no gás de descarga e em condições semelhantes.

### 3.2 Processamento dos comprimidos

As formulações farmacêuticas utilizadas no decorrer deste projeto foram produzidas pela empresa parceira, Lurga Metalúrgica. Foram utilizadas máquinas de compressão de comprimidos, onde foi exercida uma força de 2,3 toneladas durante 1,3 segundos para sete formulações farmacêuticas diferentes.

---

## 3.3 Caracterização química, física e estrutural dos revestimentos

### 3.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

A Microscopia Eletrônica de Varrimento é uma técnica de caracterização muito utilizada em aplicações de engenharia de superfície tanto na indústria como na academia.

O seu modo de funcionamento é, um feixe de elétrons gerado por um filamento metálico aquecido (exemplo, W) que passa por um sistema de lentes eletromagnéticas na coluna vertical do microscópio. O feixe de elétrons é focado e alinhado em direção à superfície da amostra. Sabe-se que a incidência do feixe de elétrons sobre a superfície provocará interações, interações essas que podem ser elásticas com elétrons do material ou colisões elásticas, mas com núcleo atômico.

Como resultado, pode ter-se a ejeção de elétrons secundários (ES) da amostra, o que significa que a interação elástica com os elétrons do material promove transições de níveis de energias mais altos, com a resultante emissão de raios-X. Se os elétrons são de níveis de energia mais profundos, a emissão ES é fraca e o sinal detetado vem medianamente da camada superficial superior, sortindo apenas informações sobre morfologia e topografia. De igual forma, as colisões elásticas do feixe de elétrons com o núcleo atômico contribuem para a emissão de elétrons retroespalhados, que é influenciado pelo número atômico ( $Z$ ) do material em análise. Esta última emissão pode ser relevante para adquirir informações profundas sobre o contraste atômico [9].

As amostras de aço com os revestimentos DLC, WSC e  $WS_2$  foram caracterizadas pelo sistema SEM (equipamento Zeiss Merlin Gemini 2 equipment), operando com uma tensão de 7.00kV, no modo SE.

Para a caracterização da morfologia dos fármacos fornecidos pela empresa parceira Lurga, foram caracterizadas pelo mesmo sistema, operando a 15.00kV (antes da compactação dos pós) e a 2kV (com os pós compactos).

### 3.3.2 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)

Geralmente, a análise SEM pode vir acompanhada da identificação da composição elementar da amostra em causa. Isto é possível através de fótons de raios X emitidos da superfície, após a interação com o feixe de eletrões. O que acontece é que os raios X característicos são emitidos sempre que os eletrões da camada externa preenchem uma lacuna na camada interna de um átomo, libertando raios X num padrão que é “característico” a cada elemento. É de referir que a análise qualitativa envolve a identificação das linhas no espectro. Assim, a massa/concentração do elemento em questão, é proporcional à intensidade relativa de uma linha de raios X, sendo esta mesma intensidade de raios-X medida por um detetor EDS acoplado ao SEM [9].

A análise da composição química pelo método de EDS serviu para estudar a superfície dos revestimentos depositados por *sputtering* nos aços. Foi usado uma tensão de 10KeV.

### 3.3.3 X-Ray Diffraction (XRD)

A difração raios-X é utilizada normalmente para estudar e avaliar a natureza cristalina dos materiais. Quando um feixe de raios X monocromático energético bombardeia uma matéria cristalina com um determinado ângulo de incidência ( $\theta$ ), um feixe difratado propaga-se apenas ao longo de direções de interferência em ângulos específicos (difração) [9].

A interferência construtiva do feixe emitido ocorre se a diferença da distância/caminho ( $2d \sin \theta$ ), que é dependente da distância ( $d$ ) entre planos de cristal, é múltiplo ( $n$ ) do comprimento de onda do feixe de raios-X. A figura que se segue ilustra o procedimento da técnica de difração de raios-X [9].

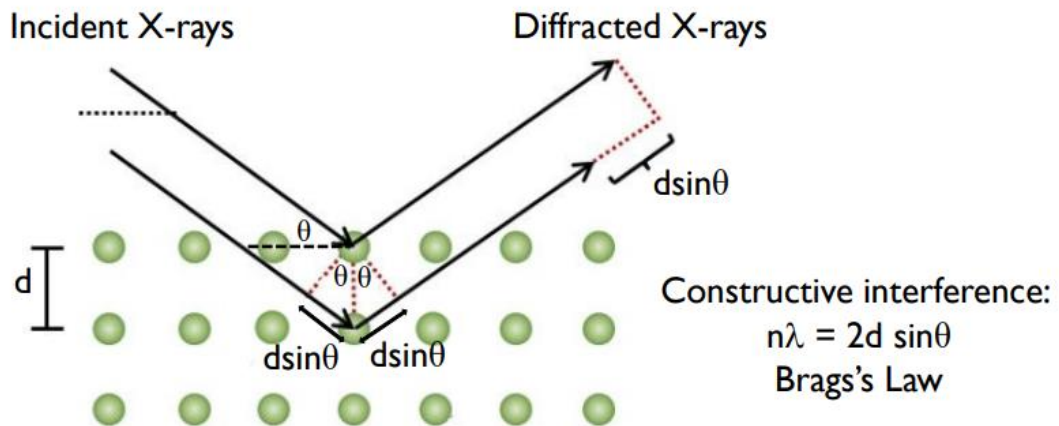


Figura 6- Procedimento da técnica de difração raios-x [9].

É de salientar que os dados obtidos a partir desta técnica são representados num gráfico que traça a intensidade dos raios x (eixo do y) versus o ângulo  $2\theta$  (eixo do x).

Por norma, o que é frequentemente avaliado através da difração de raios X é a natureza cristalina dos materiais. Neste caso, foram estudados os três revestimentos depositados por *sputtering* ( $WS_2$ , WSC e DLC), sendo o último tipicamente amorfo e daí ser necessário avaliá-lo pela técnica de Raman.

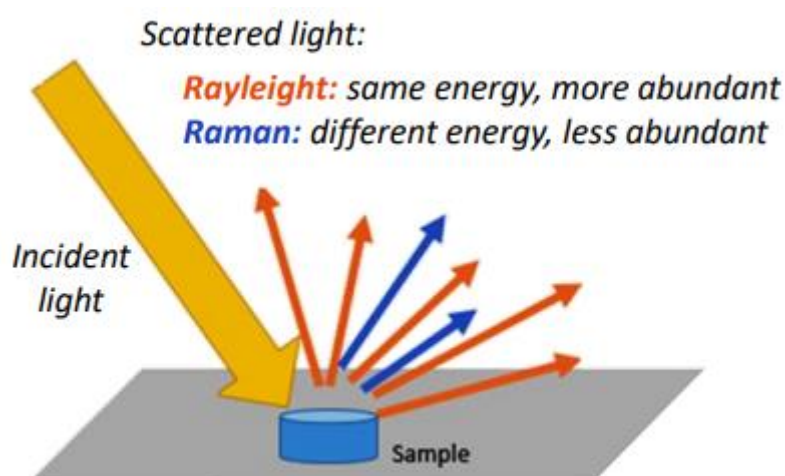
A natureza cristalográfica das amostras foi estudada por difração raios-X com um sistema PANalytical X'PERT Pro MPD, com uma radiação  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) (45kV e 40mA) com ângulos na faixa dos  $30-80^\circ$ .

### 3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica rápida e idealmente não destrutiva e amplamente utilizada para caracterizar as propriedades estruturais e eletrónicas de nanomateriais [22]. É baseada em espalhamento inelástico de luz monocromática, normalmente de uma fonte de laser (mudança de frequência de interação). Os fótons da luz laser são absorvidos pela amostra e são então reemitidos com uma frequência deslocada para cima ou para baixo em comparação com a frequência monocromática original: designado de efeito Raman [22]. Esta mudança de transições fornece informações sobre modos vibracional, rotacional ou mesmo de baixa frequência presentes nas moléculas [22].

Esta ferramenta tem sido utilizada com grande sucesso na caracterização de materiais de carbono (diamante e grafeno) e, recentemente, para a caracterização de materiais em camadas como os TMDs.

Quando a luz monocromática interage com uma molécula, mecanismos de espalhamento são promovidos, podendo ser espalhamento Rayleigh ou espalhamento Raman. Se a energia e a frequência dos fótons espalhados são as mesmas dos fótons incidentes, o estado vibracional da molécula permanece inalterado e é reconhecida como uma colisão elástica (Rayleigh). Contrariamente, se houver diferenças de energia entre os fótons incidentes e os dispersos, a colisão é chamada de inelástica [21]. Conseqüentemente, a energia vibracional da molécula é alterada e, durante um curto período, passa para um estado excitado antes que o fóton se espalhe inelasticamente. Mais tarde, o fóton pode ser espalhado com energia mais alta (linha Stokes) ou mais baixa (linha anti-stokes) que o fóton incidente [21]. Desta forma, para ser Raman ativa, a molécula deve obter uma mudança na polarização durante a interação com os fótons incidentes, que mudou o seu estado vibracional. A figura 8 esquematiza estes dois tipos de espalhamento.



**Figura 7-** Esquema do espalhamento Rayleigh e do espalhamento Raman [21].

A espectroscopia Raman normalmente é fornecida com um microscópio ótico padrão, um laser de excitação, um monocromador e um detetor sensível.

O procedimento passa por o feixe de luz atingir a amostra e a luz espalhada dessa mesma amostra ser coletada. A radiação elástica é de imediato filtrada e a restante luz coletada é direcionada para o detetor. É de salientar que o gráfico obtido do espectro

---

Raman é um gráfico da intensidade de espalhamento (a.u.) versus a frequência de deslocamento ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Foi necessário recorrer à técnica de Raman, maioritariamente para a caracterização do revestimento DLC, pois a técnica de difração raios-X não é indicada para materiais caracterizados como amorfos.

Foi usada um Horiba raman System governado por um software LabSpec para obter os espectros Raman quando um laser a ( $\lambda=442\text{nm}$ ) foi usado por 10 segundos de irradiação por aquisição, uma ampliação de 50x com 600 linhas por mm e uma fenda de 200microns.

### 3.3.5 Atomic Force Microscopy (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica de caracterização de superfícies que podem ser isolantes, semicondutoras ou condutores elétricos, sendo uma técnica bastante económica. Esta técnica fornece informações sobre a altura, profundidade e rugosidade de uma amostra, cujo mapeamento é normalmente designado de topografia [9].

Esta técnica sonda a superfície de uma amostra com uma ponta afiada localizada na extremidade livre do cantilever, sendo que as forças (repulsivas ou atrativas) entre a ponta e a superfície da amostra provocam o cantilever dobrar ou desviar. O que sucede é que o detetor mede essa deflexão do cantilever à medida que a ponta é digitalizada sobre a amostra, ou a amostra é digitalizada sob a ponta. Estas mesmas deflexões são posteriormente medidas por um computador para conceber um mapa de topografia de superfície [23].

Desta forma, dependendo da distância entre a superfície e a ponta em balanço, o instrumento AFM pode varrer a superfície em três modo: contacto, não contacto ou tapping.

- Contacto: a ponta é “arrastada” pela superfície e os contornos da superfície são medidos usando diretamente a deflexão do cantilever ou o sinal de feedback, necessário para manter o cantilever numa posição constante acima da superfície [23].
- Não contacto: a ponta não entra em contacto com a superfície da amostra. O cantilever oscila com alguns nm-pm. É assim obtida uma imagem

topográfica da superfície, medindo a distância ponta-amostra em cada ponto. (modo de baixa resolução e informações influenciadas por possíveis contaminações da superfície) [23].

- Tapping: o cantilever oscila para cima e para baixo com uma frequência conhecida e a uma certa distância da superfície. A deflexão do cantilver depende fortemente das forças de atração/repulsão [23].

Foi utilizado um sistema de AFM (Bruker Innova) montado numa plataforma de amortecimento de mesa colocada numa sala com ambiente controlado. Para este estudo utilizou-se o modo tapping com uma frequência (taxa de varrimento) de 300KHz e um valor de scan range de 6000 $\mu$ m. Foram adquiridos tamanhos diferentes de varrimento em, pelo menos, duas áreas distintas das superfícies. Posteriormente, para perfis de profundidade, um processamento de imagem simples adicional foi seguido usando o Gwyddion Programs.

### 3.3.6 Ball- Cratering

Este teste teve como objetivo determinar a espessura do filme e das intercamadas existentes. É uma caracterização importante para ensaios de nanoindentação que foram realizados posteriormente, pois pretende-se estimar as espessuras dos revestimentos para, na nanoindentação, ser possível utilizar 10% dessa espessura e assim definir a carga máxima a utilizar. A figura 8 é um exemplo do equipamento utilizado para o teste.



Figura 8- Equipamento de Ball Cratering.



## 3.4 Caracterização funcional dos revestimentos

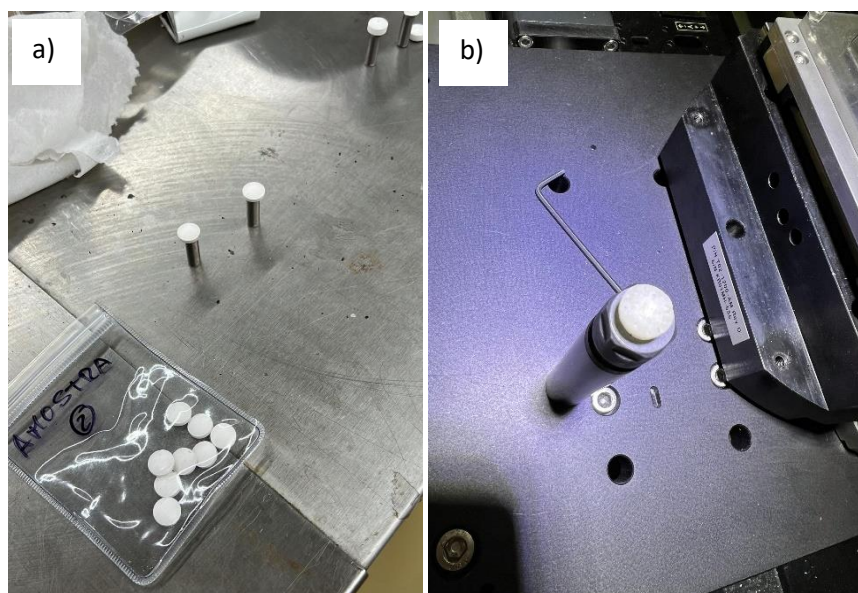
### 3.4.1 Dureza

A dureza foi avaliada por nanoindentação (MicroMaterials NanoTest plataforma). Foi utilizado um indentador do tipo Berkovich para uma carga máxima de 10mN. Para cada revestimento (DLC, WSC e WS<sub>2</sub>) foram executadas 16 repetições.

### 3.4.2 Testes de atrito

Foram efetuados testes de atrito de modo a estudar o comportamento tribológico dos comprimidos. É de referir que para simular a adesão do comprimido não foi possível efetuar testes de atrito estático. Deste modo, utilizaram-se teste de atrito dinâmico, com percursos muito pequenos.

Como demonstra a figura 9 -a), começou-se por utilizar Cianoacrilato para colar cada amostra de comprimido na matriz cinzenta. Posteriormente, colocou-se essa mesma matriz (já com o comprimido inserido) na peça preta que está ilustrada na figura 9-b), que depois foi posicionada na máquina de testes de atrito (figura 10).



**Figura 9-** Preparação das formulações farmacêuticas.

Tal como ilustra a figura 10, posicionou-se tanto o comprimido como a amostra de aço, no equipamento, e deu-se início ao teste. Foi exercido um movimento na horizontal da superfície do comprimido sobre a amostra de aço revestida, com uma força de 10N. Com auxílio do software de computador Viewer16 mediu-se os coeficientes de atrito, obtendo os seus respetivos gráficos com as curvas de COF (coeficiente de atrito) versus Tempo (s). De referir que a peça preta simulou o punção utilizado na compressão dos comprimidos e, que a superfície de comprimido sobre a qual a amostra de aço interage corresponde as imagens SEM dos pós compactados (figura 16).



**Figura 10-** Equipamento dos testes de atrito.

### 3.4.3 Energia de Superfície

Em diferentes tipos de aço cedidos pela Lurga (L19, L20, L51, L56, L80, L95 e L100 (nomenclatura fornecida pela empresa)) foram depositados os três revestimentos em estudo (DLC, WSC e  $WS_2$ ). Foram medidos os ângulos de contacto dos aços sem revestimento e dos aços após a deposição dos revestimentos, com a finalidade de obter as energias de superfície de cada amostra. Esta medição foi feita pelo equipamento da figura 11. A experiência consiste em medir os ângulos de contacto de três líquidos (glicerol, água ultrapura e bromonaftaleno) em cima de cada uma das superfícies dos aços. Uma seringa com o líquido é comprimida pelo dispositivo, de modo a deixar cair uma pequena gota em cima de uma superfície e, de seguida, uma câmara ligada a um computador com o software SCA 20 regista os ângulos de contacto do líquido com a superfície. Os dados são depois exportados para uma janela do software que faz a regressão linear com os três

líquidos. O método que recorremos para a regressão foi o de Owens-Wendt ( $\sqrt{\gamma_{SV}^D \gamma_{LV}^D} + \sqrt{\gamma_{SV}^P \gamma_{LV}^P} = 0,5 \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$ ), onde a energia de superfície é dividida na parte polar e dispersiva.



**Figura 11-** Equipamento utilizado para medir ângulos de contacto de líquidos sobre as superfícies a analisar.

Em termos de energia de superfície para as formulações farmacêuticas, o procedimento foi igual ao utilizado para os aços cedidos pela Lurga,

## 4. Análise e discussão de resultados

O objetivo deste trabalho passa por analisar/estudar as propriedades químicas, físicas, mecânicas e tribológicas de três revestimentos diferentes, WSC, WS<sub>2</sub> e DLC. À posteriori, pretende-se correlacionar essas propriedades com as propriedades de diferentes formulações farmacêuticas fornecidas pela Lurga Metalúrgica, de maneira a perceber qual o melhor revestimento para ser utilizado na compressão dos comprimidos, de forma a não danificar o produto final e aumentar o tempo de vida dos punções. As formulações farmacêuticas em estudo são Paracetamol, Rivaroxabana, Maleato de fluvoxamina, Clopidogrel, Ibuprofeno, Vitamina C e Fertilizante.

### 4.1 Composição química, microestrutura e cristalinidade

A tabela que se segue é o resultado de uma análise EDS, onde se visualiza a composição química de cada um dos revestimentos depositados. Neste projeto não se pretende (nem era possível) comparar os três revestimentos em termos das suas propriedades. Pretende-se sim, fazer uma análise de cada revestimento em particular e, por vezes, comparar o revestimento WS<sub>2</sub> com o revestimento WSC, de forma a perceber qual o mais indicado para cada um dos comprimidos.

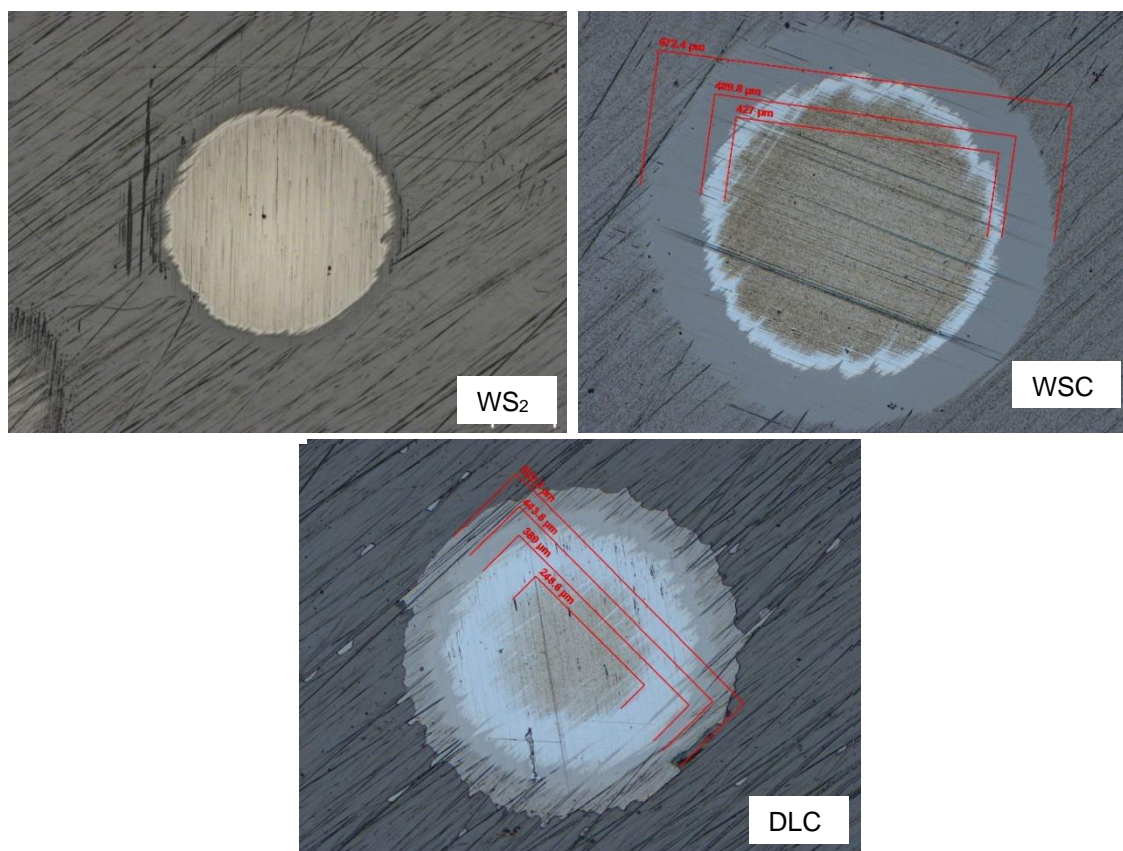
Através da tabela 4, concluiu-se que existe uma grande interação residual de oxigénio nas amostras, com maior incidência no WS<sub>2</sub> com cerca de 11.7. No revestimento WS<sub>2</sub>, tendo um alvo de WS<sub>2</sub>, mantém-se a razão S/W, pois segundo a sua estequiometria deve-se ter 2 átomos de S (Enxofre) e 1 átomo de W (Tungsténio). O revestimento DLC revela, como era esperado, valores de árgon (Ar) e de néon (Ne) do sistema de compressão, o que pode introduzir tensões residuais provenientes do plasma.

**Tabela 4-** Composição química dos revestimentos depositados.

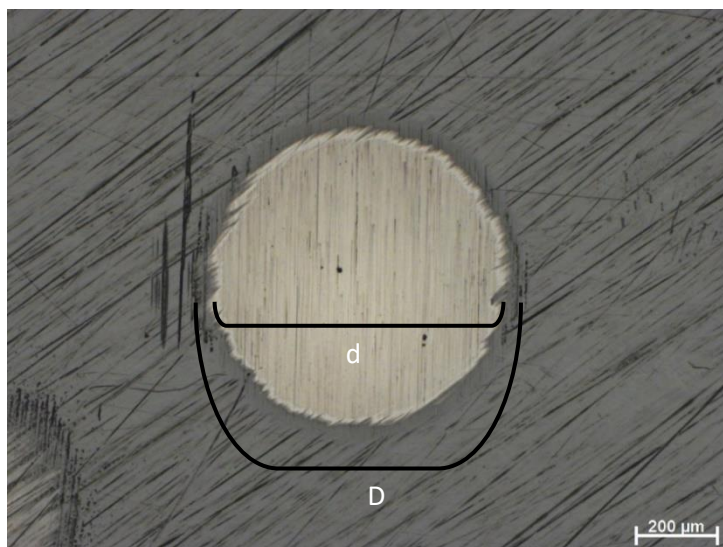
| Revestimento    | Composição química (Porcentagem Atômica) |      |      |      |     |     | Razão S/W |
|-----------------|--|------|------|------|-----|-----|-----------|
|                 | W  | S    | O    | C    | Ar  | Ne  |           |
| WS <sub>2</sub> | 28,6                                     | 59,7 | 11,7 | -    | -   | -   | 2,1       |
| WSC             | 15,6                                     | 27,6 | 3,3  | 53,5 | -   | -   | 1,8       |
| DLC             | -  | -    | 3,2  | 94,1 | 2,2 | 0,5 | -         |

## 4.2 Morfologia e Espessura

Na figura que se segue estão representadas as imagens obtidas após o teste de *Ball-cratering* para cada um dos revestimentos. É de referir que os revestimentos WS<sub>2</sub> e WSC são constituídos por 2 camadas (0,6 + 1,1 μm) e (0,4+1,8 μm), respetivamente. Já o DLC tem três camadas (0,8+0,4+0,7 μm). A forma de obter estes valores é explicada posteriormente.

**Figura 12-** Imagens obtidos pelo ball-cratering dos revestimentos depositados.

Utilizou-se para os três revestimentos uma esfera com diâmetro de 30mm e  $R=15000 \mu\text{m}$ . Com auxílio do software do equipamento, mediu-se  $d$  e  $D$  para cada camada em cada revestimento. Em forma de exemplo tem-se a figura 13, que ilustra as dimensões de  $d$  e de  $D$  para a última camada no revestimento  $\text{WS}_2$ .



**Figura 13**-Forma de exemplificação das dimensões  $d$  e  $D$  (no caso referente à última camada de  $\text{WS}_2$ ).

Com auxílio da equação 5 e 6 e com os valores de  $D$  e  $d$  correspondentes, determinou-se o valor de  $T$  (penetração total) e de  $t$  (profundidade de penetração) no substrato correspondente a cada uma das camadas das amostras.

$$T = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - D^2}\right),$$

**Equação 5**

$$t = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d^2}\right)$$

**Equação 6**

Posteriormente, recorrendo à equação 7, calculou-se o valor da espessura  $S$  da camada.

$$S = T - t$$

**Equação 7**



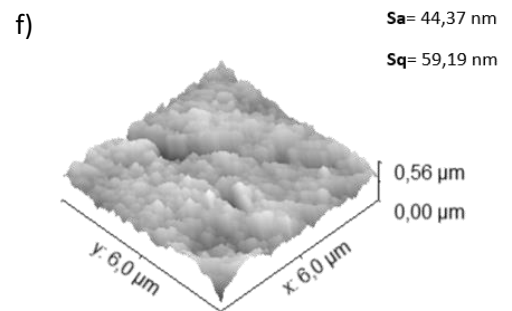
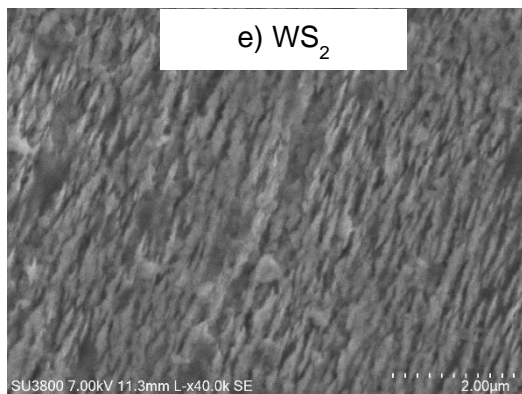
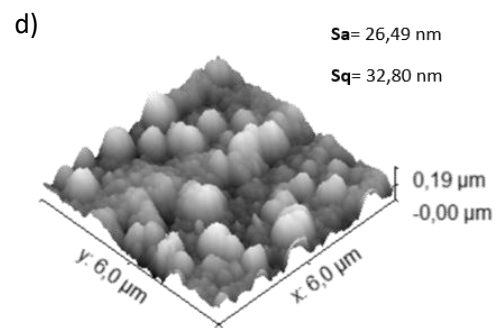
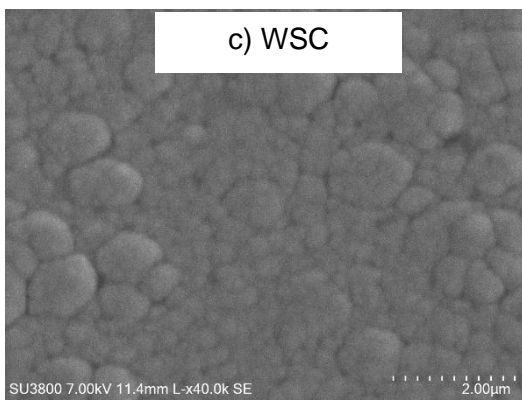
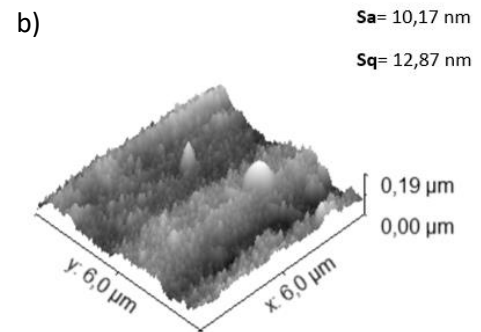
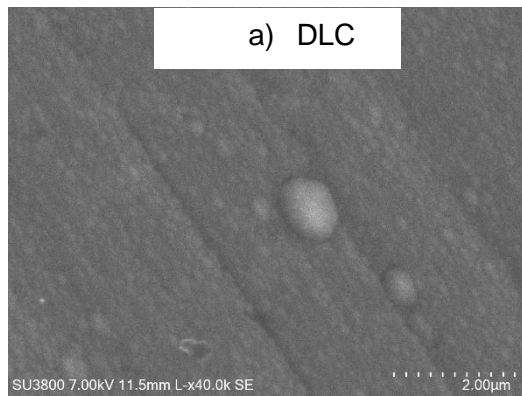
Na tabela 5 apresentam-se as espessuras (S), tanto das intercamadas como das camadas de gradiente de cada revestimento.

**Tabela 5**-Espessuras dos revestimentos depositados.

| Amostras        | Espessuras (um) |            |            | Espessura Total (um) |
|-----------------|-----------------|------------|------------|----------------------|
|                 | 1ª camada       | 2ªcamada   | 3ªcamada   |                      |
| DLC             | <b>Cr</b>       | <b>CrN</b> | <b>DLC</b> | 1,9                  |
|                 | 0,8             | 0,4        | 0,7        |                      |
| WSC             | <b>Cr</b>       | <b>WSC</b> | -          | 2,2                  |
|                 | 0,4             | 1,8        |            |                      |
| WS <sub>2</sub> | <b>Cr</b>       | <b>WS2</b> | -          | 1,7                  |
|                 | 0,6             | 1,1        |            |                      |

Os dados da tabela 5 mostram que o revestimento com maior espessura é o WSC com cerca de 2,2 µm, tendo uma camada funcional com 1,8 µm, o que pode ser benéfico para a questão do desgaste por fadiga, pois mais difícil será chegar ao substrato (em termos genéricos, pois outras propriedades, e.g. dureza, terão também um papel fundamental).

As micrografias da análise SEM (vista de topo) dos revestimentos DLC, WSC e WS<sub>2</sub> podem ser observadas na figura 14. Pretende-se inferir sobre se o crescimento é mais ou menos colunar, uma vez que crescem colunas nos revestimentos por pulverização em magnetron. Na figura 14- a), constata-se claramente, uma superfície pouco rugosa, sem a presença de crescimento colunar. É uma superfície compacta, com a presença de riscos do polimento e com algumas contaminações. Esta imagem vai de acordo com a imagem 14-b) que representa a rugosidade do revestimento DLC. Confirma-se que este revestimento é o que tem o menor valor de rugosidade. Na figura 14-c), referente ao revestimento W-S-C observa-se uma estrutura muito diferente. É uma estrutura aparentemente colunar (eventualmente umas mais largas que outras), semelhante a couve-flor, com aglomerados, típica do revestimento W-S-C depositados por pulverização em magnetron. É um revestimento com elevada porosidade e um valor de rugosidade significativo (figura 14-d)). O mesmo padrão pode ser reconhecido no revestimento WS<sub>2</sub> (figura 14-e)), embora muito menos pronunciado. Visualiza-se com pouca clareza a presença da parte superficial das colunas e identifica-se uma imagem fracionada. É a amostra que representa o maior valor de rugosidade (figura 14-f)), o que implica, á partida, um revestimento com piores propriedades, o que pode prejudicar, à posteriori, a superfície do comprimido durante a compressão.



**Figura 14-** Micrografia SEM do DLC, WSC e WS<sub>2</sub> numa vista de topo - a), b) e c). Respetivas imagens AFM- d),e) e f).



### 4.2.1 Morfologia dos fármacos

Analisou-se, numa primeira fase, os pós farmacêuticos antes de serem compactados (figura 15) e, numa segunda fase, após a sua compactação (figura 16).

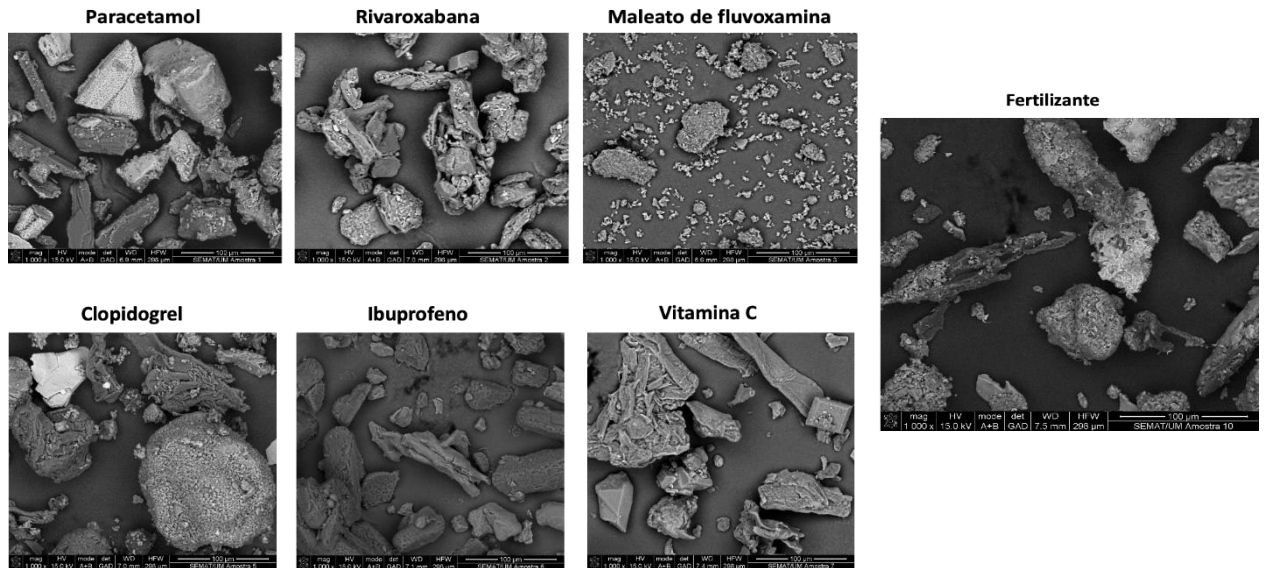


Figura 15- Análise SEM dos pós farmacêuticos.

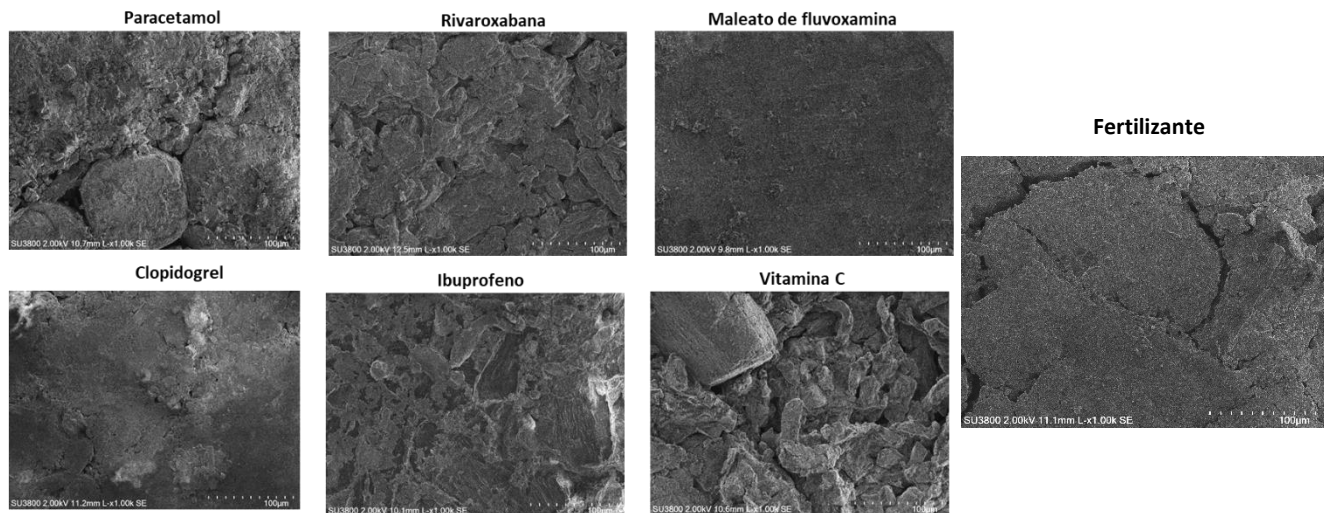


Figura 16- Análise SEM após a compressão dos pós farmacêuticos.

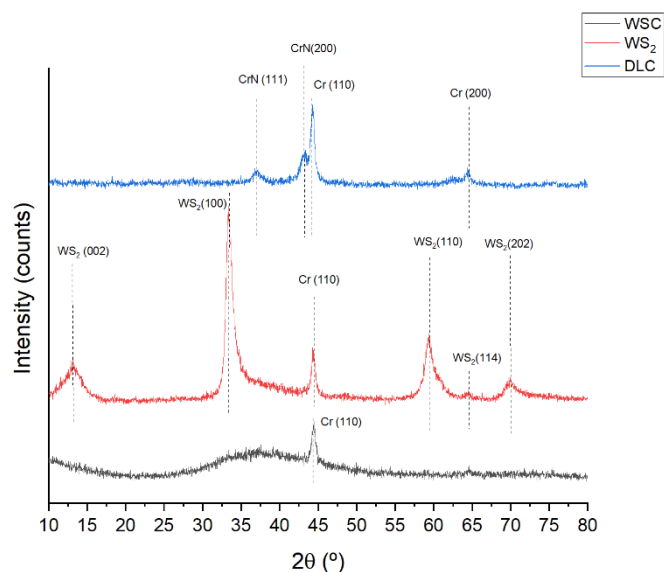
### 4.3 Estrutura (Difração de raios x e Espectroscopia Raman)

Os difratogramas dos revestimentos (DLC, WSC e WS<sub>2</sub>) obtidos a partir da análise de difração de raios X incidente são observados na figura 17. Os picos que se observam na figura 17 relativos ao DLC correspondem às intercamadas do revestimento, no caso, ao nitreto de crómio e ao crómio, utilizados para melhorar a adesão. Os picos correspondem a (111) e (200) de fases CrN segundo o ficheiro ICDD Ref No: 00-035-0803 (respetivo ao Cr<sub>2</sub>N). Observa-se, igualmente, picos relativos ao Cr, (110) e (200), segundo ficheiro ICDD Ref No: 03-065-3896.

Como expetável, o WS<sub>2</sub> mostra picos bastante acentuados pertencentes ao respetivo WS<sub>2</sub> da fase cristalina. É o único que possui cristais WS<sub>2</sub> puros na camada superior. Os cinco picos observados correspondem a (002), (100), (110), (114) e (202) e fazem parte da família de planos para WS<sub>2</sub>, segundo o ficheiro ICDD Ref No: 00-008-0237. O pequeno pico (002) representa o plano basal e os picos (110) e (100) são típicos para WS<sub>2</sub> pulverizado. [32.]. De referir, que o pico a ~45° (110) representa a intercamada Cr (ICDD Ref No: 03-065-3896).

Com o aumento do teor de carbono, espera-se que o sistema W-S-C retenha estruturas amorfas. O pico largo observado no difratograma entre 2θ de 30° a 55° indica a fase amorfa significativa. Um pico dentro desta área amorfa foi atribuído ao plano (110) de Cr, segundo o ficheiro ICDD Ref No: 03-065-3896. Concluiu-se também que a adição de carbono promoveu a perda de cristalinidade [32]. No anexo C pode-se perceber melhor a estrutura dos TMDs [30].

Com base nestes resultados, foi necessário recorrer a uma análise Raman para perceber o que existe nos dois revestimentos (DLC e WSC) que mostram ser tipicamente amorfos.



**Figura 17-** Difratoograma de Raios-X dos revestimentos depositados.

Os resultados da análise de espectroscopia Raman para todos os revestimentos depositados podem ser estudados na figura 18. Os modos de vibração do WS<sub>2</sub> são identificados a partir de picos intensos em  $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$  (picos associados aos modos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$ , os modos de Raman mais intensos do WS<sub>2</sub>), confirmando a presença de camadas superiores de WS<sub>2</sub> cristalinas ricas [29].

Igualmente de interesse, é o elemento do sistema do revestimento W-S-C, neste caso o carbono grafítico. A sua presença pode ser observada pelos seus modos de vibração D e G, localizados em torno  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1580\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. A posição dos picos alterou-se, dispersando de um revestimento para o outro. Isto mostra que a fase de carbono nos revestimentos manifestou uma estrutura amorfa [29].

O aumento da razão  $I(D)/I(G)$  do revestimento WSC para o WS<sub>2</sub> comprova a grafitação da estrutura. É visível o deslocamento do pico, referenciando o aumento do teor de sp<sup>2</sup> no filme [29].

O revestimento DLC (livre de hidrogénio e duro), sendo tipicamente amorfo, ilustra a presença de picos mais acentuados. No espectro são observadas duas gaussianas, associadas aos seus modos de vibração D e G localizados em torno de  $\sim 1410 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. Estes valores correspondem, segundo o diagrama ternário das formas alotrópicas do carbono, aos sítios sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, diamante e grafite respetivamente (anexo B).

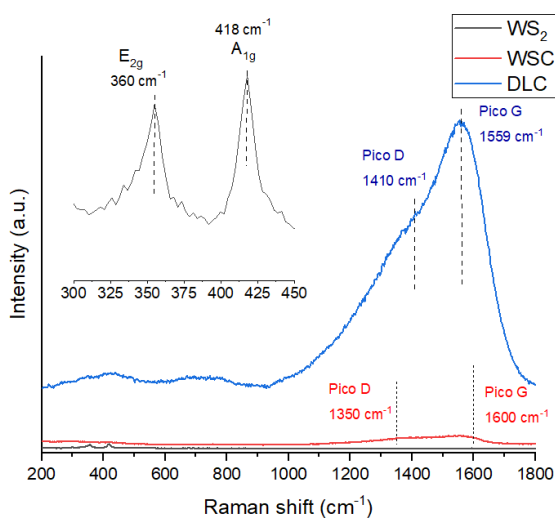


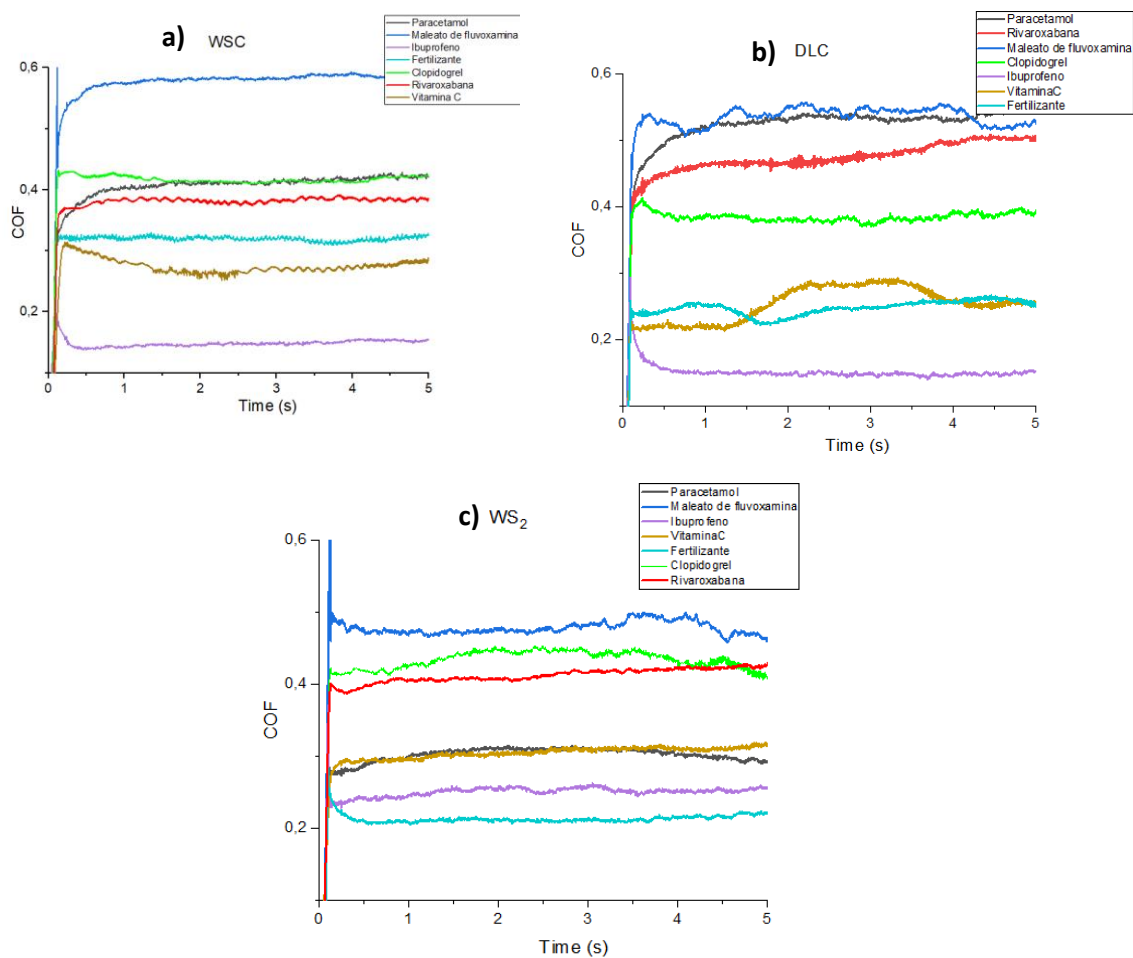
Figura 18- Espectro Raman dos revestimentos.

#### 4.4 Comportamento tribológico

Os primeiros resultados tribológicos deste estudo encontram-se na figura 19. Foram realizados testes de atrito, de forma a entender o comportamento de cada comprimido quando em contacto com os revestimentos depositados. O objetivo passa, então, por estudar a propensão para a adesão das formulações farmacêuticas nos aços revestidos com DLC, WSC e WS<sub>2</sub>. É de referir que não se pretende saber os valores de coeficiente de atrito, mas sim verificar tendências (genéricas) de comportamento.

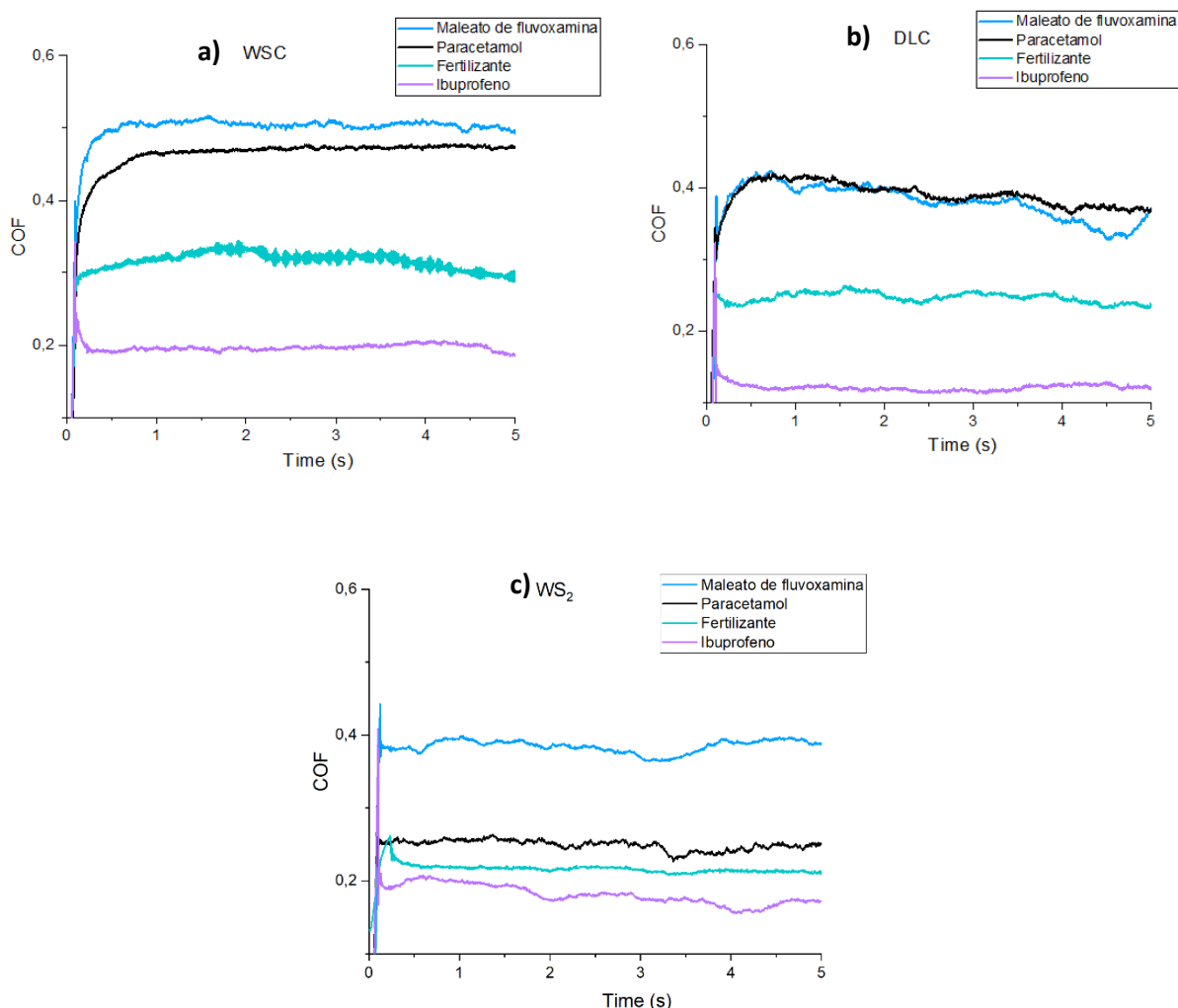
Foram realizados três testes no mesmo comprimido para cada revestimento, apresentando os resultados apenas de um dos testes. Após uma observação mais detalhada dos gráficos da figura 19, conclui-se que há comprimidos com uma tendência de coeficiente de atrito mais alto (e.g Maleato de Fluvoxamina) e outros com valores de coeficiente de atrito mais baixo (e.g Ibuprofeno). Por outro lado, existem comprimidos com valores de coeficiente de atrito considerados “intermédios”, como é o caso do Paracetamol e do Fertilizante. Ainda assim, o Paracetamol tende para valores mais elevados e o Fertilizante para valores mais baixos.

É de salientar que o Paracetamol (linha de cor preta) teve um comportamento diferente em todos os revestimentos, suscitando por isso alguma curiosidade. No DLC tem um coeficiente de atrito elevado, de seguida no WSC o coeficiente de atrito baixa ligeiramente e, depois no WS<sub>2</sub> volta a subir.



**Figura 19-** Curvas do coeficiente de atrito de cada revestimento a) -WSC, b)-DLC, c)- WS<sub>2</sub> para todas as formulações farmacêuticas.

Após esta análise foi necessário repetir os testes de atrito, agora para um número mais restrito de comprimidos, ou seja, para o Paracetamol, Maleato de fluvoxamina, Ibuprofeno e Fertilizante, como ilustrado na figura 20. Estes comprimidos foram selecionados devido às características mencionadas acima e porque, de uma forma geral, englobam os resultados respetivos aos sete comprimidos em estudo. Nesta análise observou-se, como era expectável, que os valores de coeficiente de atrito dos quatro comprimidos não variaram, exibindo valores muito próximos quando comparados com a primeira análise. Assim, o Maleato de fluvoxamina e o Paracetamol continuaram a tender para valores de coeficiente de atrito mais elevados e o Fertilizante e o Ibuprofeno para valores de coeficiente de atrito mais baixos.

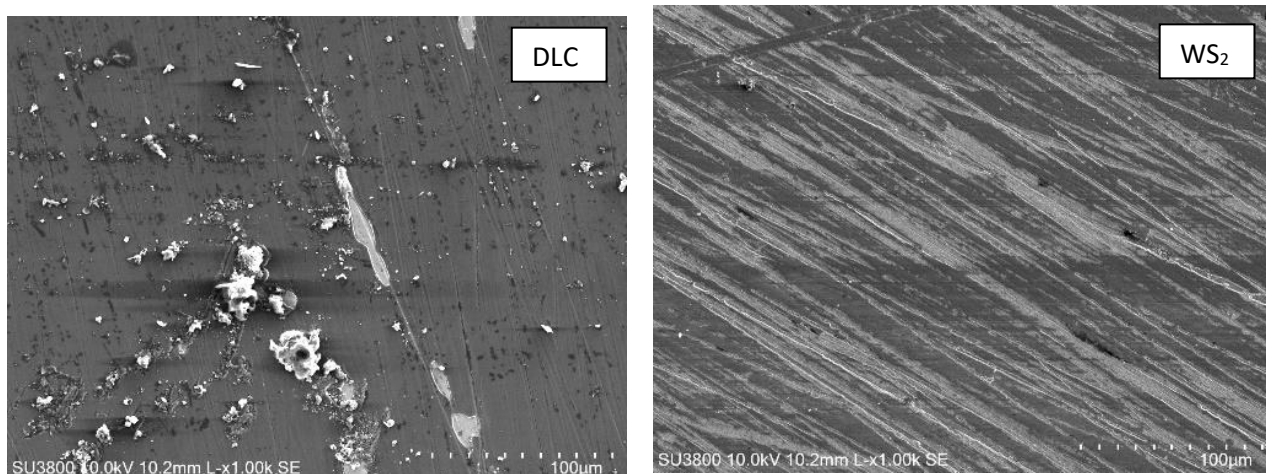


**Figura 20-** Curvas do coeficiente de atrito de cada revestimento a) -WSC, b) -DLC, c)- WS<sub>2</sub> para as quatro formulações farmacêuticas em estudo.

Para estudar a adesão de cada comprimido aos revestimentos foi necessário analisar as pistas de desgaste provenientes dos testes de atrito efetuados. Para isso, recorreu-se a uma análise SEM/EDS e observou-se cada pista de desgaste.

A figura 21 corresponde ao Paracetamol no revestimento DLC e WS<sub>2</sub>. Este comprimido teve um coeficiente de atrito elevado e, conseqüentemente, uma aderência significativa em qualquer um dos revestimentos. No revestimento DLC visualiza-se uma superfície com algumas partículas/aglomerados, mas que de forma geral não estão aderidas. O que se constata é que o comprimido se desfez ao longo dos testes de atrito e que as partículas ficaram na superfície, porém, que se a superfície for limpa, elas sairão. Contudo, no processo de prensagem dos comprimidos isso implica paragem de máquina, não compaginável com processos produtivos industriais. O DLC mostra, por isso, não ser adequado para o Paracetamol.

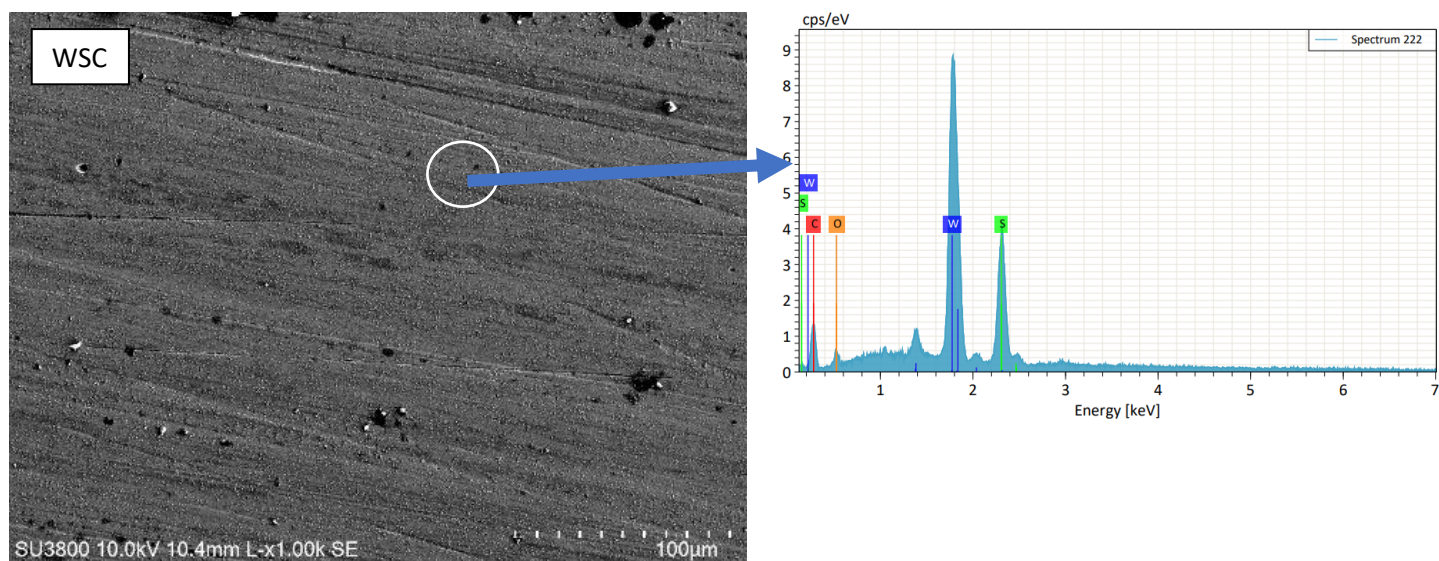
Já no  $WS_2$  vê-se uma superfície com bastante material aderido (zona mais escura da imagem). Este revestimento promoveu não só a perda de material como, contrariamente ao DLC, a aderência de Paracetamol na superfície.



**Figura 21-** Imagens SEM da pista de desgaste do Paracetamol no DLC e  $WS_2$ .

A figura 22 ilustra o comportamento do Paracetamol no WSC. Visualiza-se que é uma superfície lisa e por isso sem adesão. A análise EDS permitiu estudar a composição elementar da zona investigada. O Paracetamol tem como fórmula química  $C_8H_9NO_2$  e o WSC é constituído por Enxofre (S), Tugsténio (W), Oxigénio (O) e Carbono (C), concluindo-se, desta forma, que a zona evidenciada e, por conseguinte toda a superfície à volta, correspondem ao próprio filme, não havendo porções do comprimido e consequentemente adesão. Estes resultados demonstram um ponto a favor do revestimento WSC quando comparado com os outros revestimentos.





**Figura 22-** Imagens SEM da pista de desgaste do Paracetamol no WSC, com a análise EDS do lado direito.

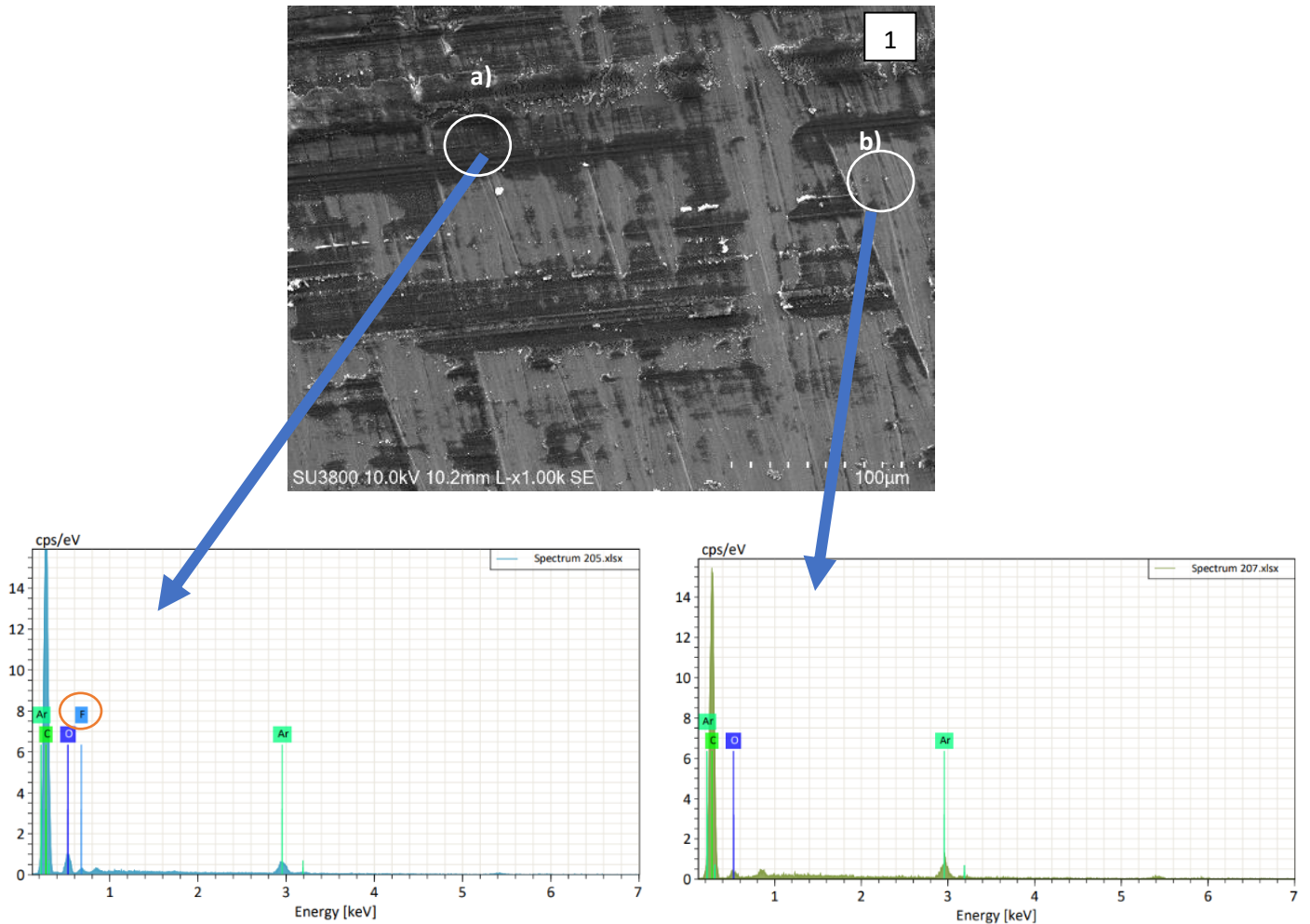
A figura 23 corresponde ao Maleato de fluvoxamina. Este comprimido teve um comportamento distinto dos outros comprimidos no decorrer dos testes de atrito. Foi um material que se desfez com muita facilidade, que não aderiu à supercola 3 e que, mesmo após o teste, descolava com muita facilidade da “matriz” utilizada. Em termos de adesão, nos três revestimentos, foi o que aderiu mais. Numa outra perspectiva, o maleato de fluvoxamina teve o coeficiente de atrito mais elevado, confirmando a sua maior adesão.

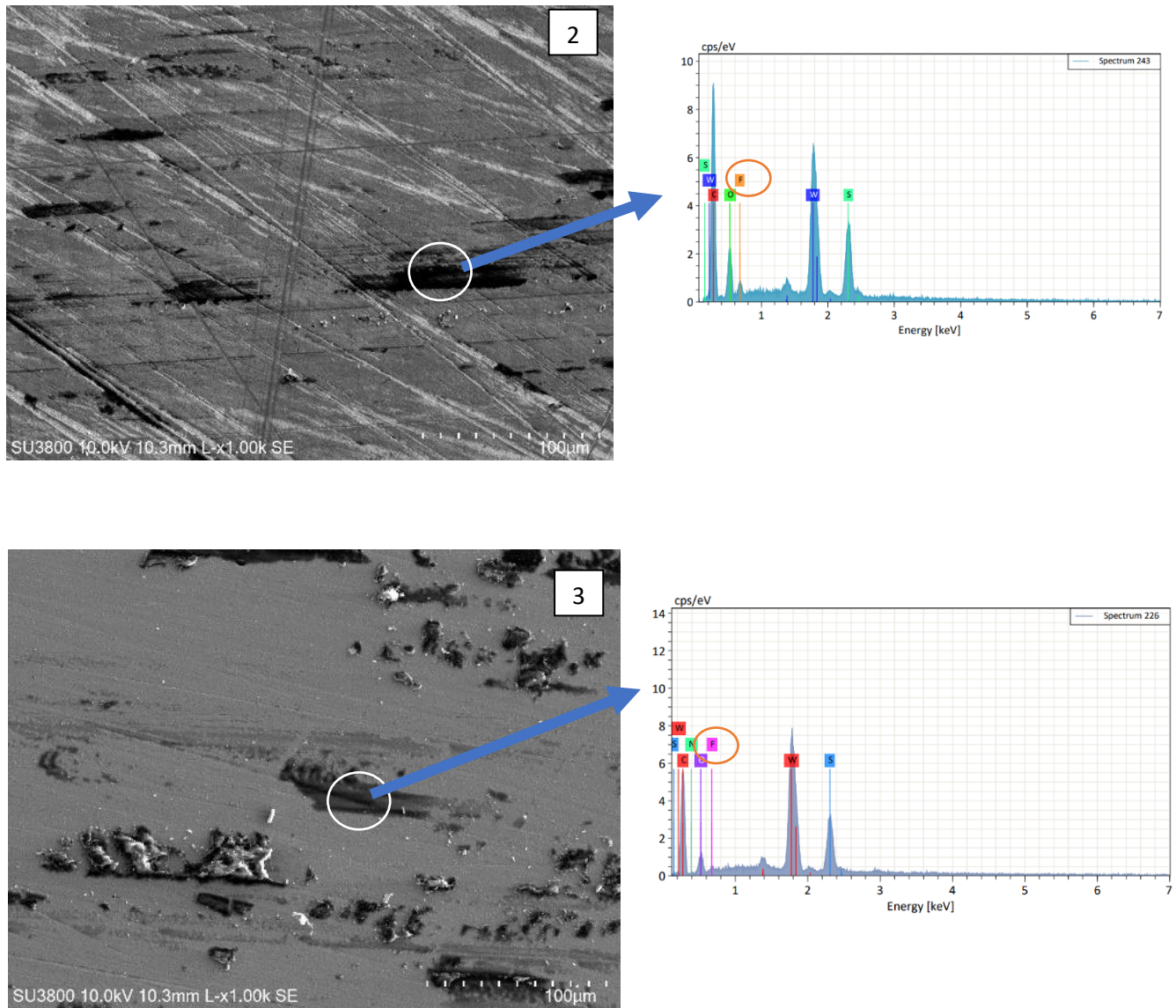
Dos três revestimentos, destaca-se positivamente o  $WS_2$  com uma menor adesão (figura 23 -2). Já no DLC (figura 23-1) teve uma maior adesão, pois, todas as áreas pretas correspondem a porções do comprimido aderidas à superfície.

As zonas evidenciadas nas figuras 23-1,2,3 confirmam que as áreas pretas correspondem realmente ao comprimido. O Maleato de fluvoxamina tem como fórmula química  $C_{15}H_{21}F_3N_2O_2$ , o que assegura a presença do elemento flúor (F). Recorrendo a uma análise EDS, verificou-se quais os elementos presentes na zona patenteada, podendo distinguir através da presença, ou não, do elemento de flúor o que corresponde ao comprimido e o que corresponde ao filme. Isto porque, como é evidente, no comprimido o flúor é o único elemento que se distingue da composição química do filme, uma vez que o DLC é constituído por Carbono (C), Oxigénio(O), Árgon (Ar) e Néon (Ne), o WSC



por Carbono (C), Oxigénio(O), Tungsténio(W) e Enxofre(S) e o WS<sub>2</sub> por Enxofre (S), Tungsténio(W) e Oxigénio (O). Para exemplificar, a figura 23-1, que corresponde ao DLC, mostra que a zona 1-a) corresponde a Maleato de fluvoxamina aderido (a análise EDS mostra a presença de flúor) e a zona 1-b) corresponde a filme (a análise EDS confirma a não presença de flúor).





**Figura 23-** Imagens SEM da pista de desgaste do Maleato de Fluvoxamina nos três revestimentos. 1-DLC; 2-WS<sub>2</sub>; 3-WSC.

As figuras 24 e 25 correspondem às imagens SEM das pistas de desgaste do Ibuprofeno e do Fertilizante, respectivamente. Observando estas imagens, visualiza-se que os dois comprimidos têm um comportamento bastante semelhante. Ambos demonstram ter, nos três revestimentos, superfícies lisas sem grande adesão. De forma geral, o WS<sub>2</sub> é o pior revestimento e o WSC o melhor, apresentando uma superfície ainda mais lisa e sem partículas depositadas. Por outro lado, estes resultados estão de acordo com os valores de coeficiente de atrito, pois, como já se verificou, ambos têm valores considerados baixos.

Ainda assim, é de salientar que o Ibuprofeno é o que consegue ter um comportamento mais apelativo. Tal como já foi referido anteriormente, comparando todas

as formulações farmacêuticas, é também o comprimido com menor coeficiente de atrito, evidenciando a baixa adesão que apresenta ter.

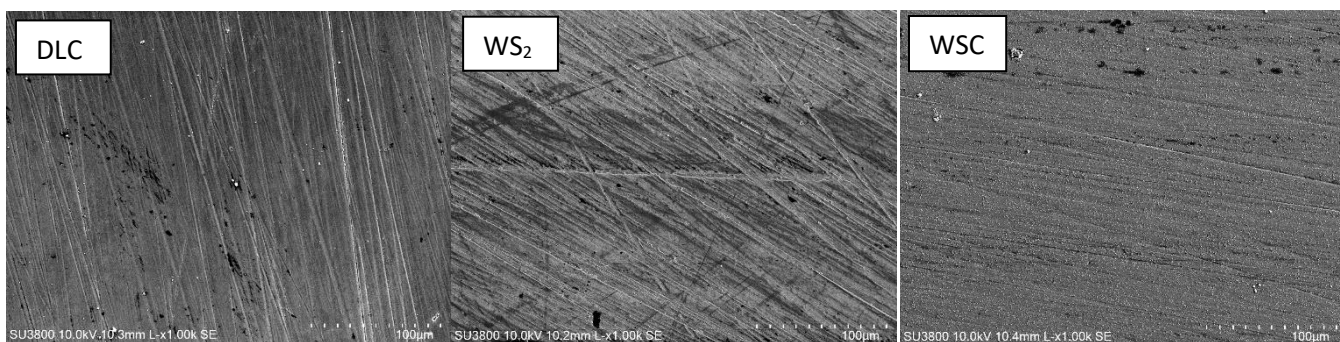


Figura 24- Imagens SEM da pista de desgaste do Ibuprofeno nos três revestimentos.

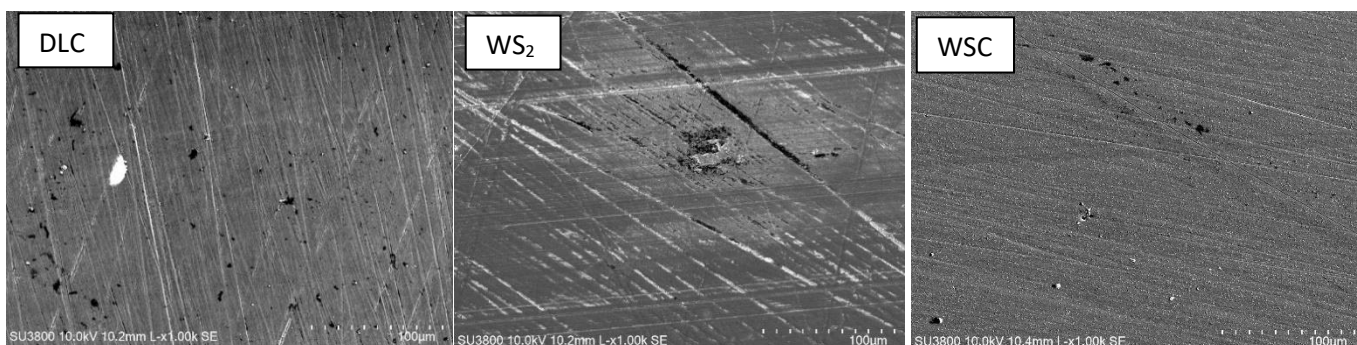


Figura 25- Imagens SEM da pista de desgaste do Fertilizante nos três revestimentos.

A tabela 6 resume a adesão dos revestimentos versus fármacos onde o verde representa o melhor revestimento, o amarelo o revestimento intermédio e o vermelho o pior revestimento, para cada comprimido.

Tabela 6- Revestimentos versus fármacos.

| Revestimento    | Paracetamol | Maleato de fluvoxamina | Ibuprofeno | Fertilizante |
|-----------------|-------------|------------------------|------------|--------------|
| DLC             | 😐           | 😞                      | 😐          | 😐            |
| WS <sub>2</sub> | 😞           | 😄                      | 😞          | 😞            |
| WSC             | 😄           | 😐                      | 😄          | 😄            |

Concluiu-se, após estas análises e de uma forma geral, que o revestimento mais adequado para os aços para punções durante a compressão das formulações farmacêuticas é o WSC, pois é o que parece responder melhor a cada comprimido, aquando da aplicação de uma força externa, fazendo com que o comprimido adira menos. Propôs-se assim o binómio WSC-fármaco.

## 4.5 Análise de Energia de Superfície e dureza

Os resultados dos testes de nanoindentação (tabela 7) mostram que o DLC e o WSC são revestimentos duros. O revestimento DLC tem o maior valor de dureza (20GPa), seguido do WSC com 6GPa. Comparando a dureza de um aço cedido pela Lurga (sem revestimento) com a dureza dos aços revestidos, o aço sem revestimento tem um valor muito inferior (~2GPa). Os resultados mostram que a utilização destes revestimentos foi benéfica quando comparada com as primeiras abordagens do projeto (ALDs).

**Tabela 7-** Tabela que relaciona a dureza (H) e o módulo de Young (E).

| Amostras        | H (GPa) | E (GPa)   |
|-----------------|---------|-----------|
| DLC             | 20± 2,2 | 200± 14,5 |
| WSC             | 6± 1,5  | 106± 12,4 |
| WS <sub>2</sub> | 1± 0,2  | 81± 13,0  |

No que diz respeito ao DLC, o que é facto, é que a hibridização das ligações de carbono em carbono semelhante ao diamante, dá origem a uma série de comportamentos mecânicos que são de interesse por três razões. Primeiramente, em aplicações tribológicas, o DLC é aplicado para proteger as estruturas contra contactos potencialmente prejudiciais (matrizes, ferramentas de corte, sistemas de armazenamento de dados) e, como tal, deve ter excelentes propriedades mecânicas. Em segundo lugar, o DLC existe quase exclusivamente sob a forma de filmes finos e, independentemente do seu papel primordial, a camada de DLC deve ser capaz de manter tensões internas e resistir a delaminações. Por última, estas características mecânicas também se ligam a

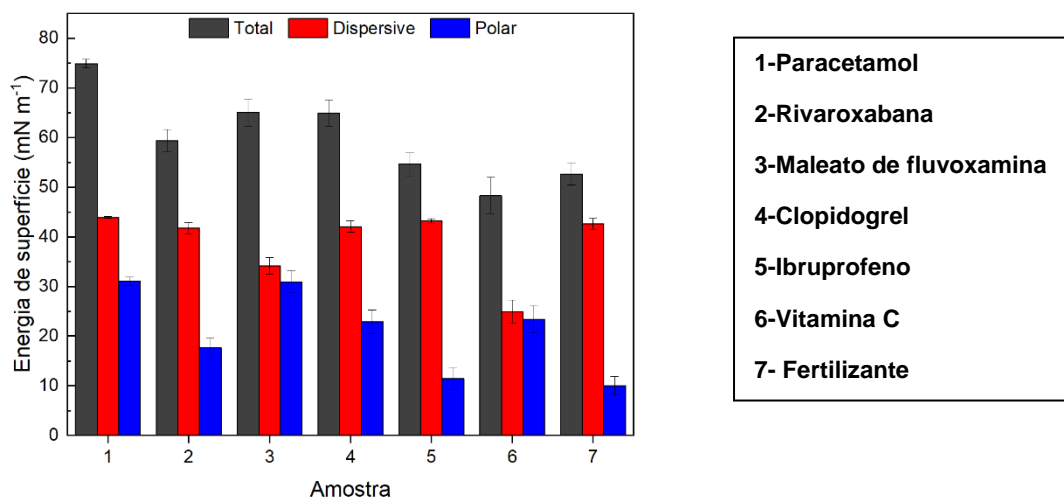


propriedades físicas, eletrônicas e térmicas, difíceis de medir para espécies muito finas [17]. De referir que, o nível de dureza dos filmes finos de carbono depende da concentração de sp<sup>3</sup> no filme fino depositado, e que, os revestimentos de carbono duro (com dureza de ~ 3000 a 5000 HV) têm uma relação sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> de cerca de 15%-20% de carbono [24].

Os valores de energias de superfície dos comprimidos em estudo estão apresentados na figura 26. É possível verificar que existem comprimidos com uma diferença significativa de energias de superfície entre a componente polar e a componente dispersiva como é o caso do comprimido 5 (Ibuprofeno) e 7 (Fertilizante). Por outro lado, existem comprimidos com uma pequena diferença entre essas duas componentes, como é o caso dos comprimidos 1 (Paracetamol) e 3 (Maleato de fluvoxamina). Visualiza-se igualmente que os comprimidos 5 e 7 têm valores para a componente polar mais baixos e que os comprimidos 1 e 3 têm valores para a componente polar mais elevados.

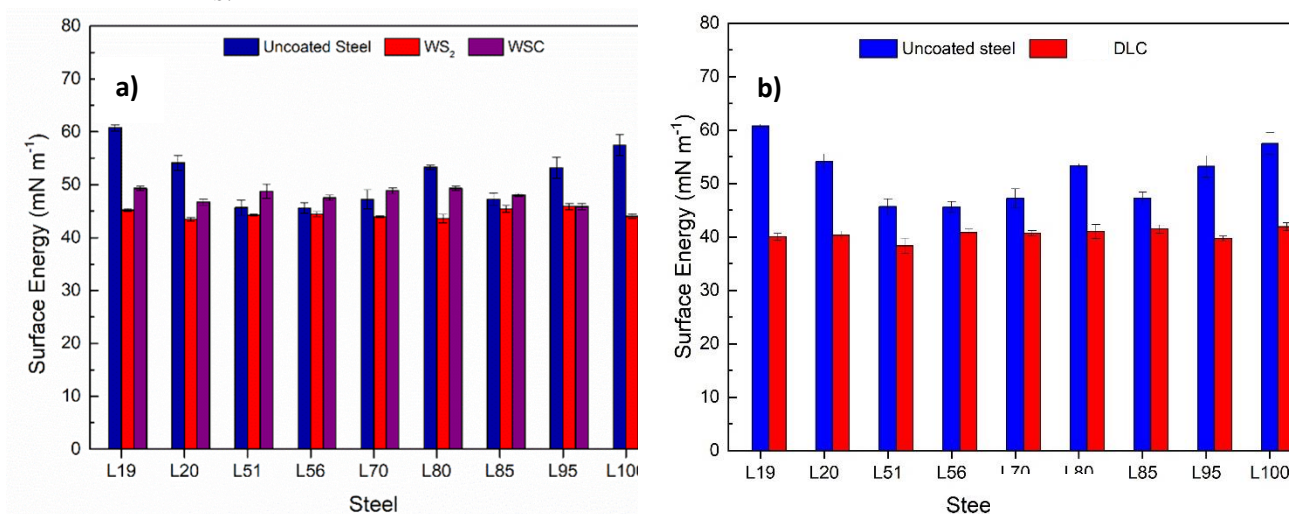
Relacionando as energias de superfície com os resultados tribológicos (tendo em consideração as devidas diferenças nos materiais que estão a ser analisados), verifica-se de um modo geral que tanto o Paracetamol (1) como o Maleato de fluvoxamina (3) têm valores de coeficiente de atrito mais altos e componentes polares mais altas, já o Ibuprofeno (5) e o Fertilizante (7) têm coeficientes de atrito mais baixos e valores de componentes polares baixas. Esses resultados vão ao encontro do descrito por Kali et al.[26]. Os autores estudaram o efeito da molhabilidade e energia de superfície no atrito entre as superfícies de aço e óleos lubrificantes. Neste estudo foram depositados vários revestimentos de DLC em superfícies de aços. Essas amostras possuem componentes polares distintas. Verificou-se que componentes polares mais elevadas resultam em coeficientes de atrito mais elevados obtendo-se um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0.999 entre esses dois parâmetros.

Em termos de energia de superfície total, pode-se verificar que os valores são altamente variáveis para os diferentes comprimidos, isto devido às distintas composições químicas. Para efeitos de comparação, verifica-se que o Paracetamol e o Maleato de fluvoxamina (amostras 1 e 3, respetivamente) têm valores de energia de superfície total semelhantes ( $\sim 70\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) e o mesmo acontece com o Ibuprofeno e o Fertilizante (amostras 5 e 7, respetivamente)  $\sim 55\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .



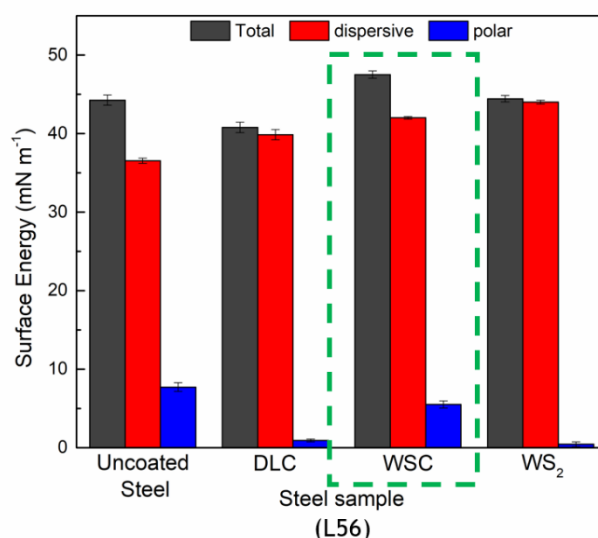
**Figura 26-** Valores de energia de superfície das formulações farmacêuticas.

Os valores de energias de superfície dos revestimentos DLC e TMDs (WSC e WS<sub>2</sub>) em diferentes aços estão apresentadas na figura 27. Os revestimentos TMD (WS<sub>2</sub> e WSC) apresentam maioritariamente valores de energia de superfície inferiores aos aços polidos (Figure 27-a). Após a deposição do revestimento o valor de energia de superfície iguala-se em todas as amostras, mostrando que a energia de superfície é governada pelo revestimento e é independente do substrato utilizado. Observando a Figura 27-b, foi possível verificar uma diminuição dos valores de energia de superfície dos aços para punções após o revestimento de DLC, quando comparados com o aço polido sem revestimento. Concluiu-se, que independentemente do tipo de aço obtém-se menores valores de energia de superfície para o DLC (HiPIMS DLC), quando comparado com os TMDs.



**Figura 27-** Valores de energia de superfície dos revestimentos a)- WS<sub>2</sub> e WSC e b)-DLC.

De seguida, comparou-se a energia de superfície da componente polar, da componente dispersiva e da total de cada revestimento (figura 28). Este estudo foi efetuado apenas para a amostra L56, uma vez que a energia de superfície é independente do tipo de aço em estudo. A figura 28 mostra que, tanto o DLC como o WSC, têm valor para a componente polar. Contudo, entre eles, o revestimento que tem o maior valor é, claramente, o WSC.

**Figura 28-** Energia de superfície- Componente polar e dispersiva do aço não revestido e do aço revestido com DLC, WSC e WS<sub>2</sub>, respetivamente.

Os resultados estão de acordo com o que é mencionado na literatura, ou seja, o WSC para além de ser o revestimento com maior componente polar é também o que apresenta maior valor de coeficiente de atrito para os quatro comprimidos (Paracetamol, Maleato de fluvoxamina, Ibuprofeno e Fertilizante, já mostrado na figura 20-a)). Contudo, seria expectável, que este revestimento com maior valor de coeficiente de atrito tivesse uma maior adesão aos comprimidos. Isto não acontece, pois, o WSC, de acordo com a análise SEM (pistas de desgaste), é o que adere menos em todos os comprimidos. A rugosidade não justifica este facto, pois o DLC é o revestimento menos rugoso. Assim, este facto deverá ser justificado pela química da superfície.

Concluiu-se que, por um lado (tal como já mencionado), apenas o DLC e o WSC têm valor para a componente polar (figura 28). Por outro lado, contrariamente ao WS<sub>2</sub>, só o DLC e o WSC têm percentagens de carbonos na composição química (tal como

já mostrado no subcapítulo 4.1). Assim, a componente polar pode, de certa forma, ser justificada pelos carbonos.

Já em termos de ligações químicas, segundo Polcar et al. [28], o espectro C 1s mostra ligações C-C e W-C. Assim, as ligações que podem justificar a componente polar e a menor adesão existentes no revestimento WSC, são a W-C e a C-C. Contudo, a principal responsável é a ligação W-C, pois a ligação C-C é comum aos dois revestimentos (DLC e WSC).

## 5. Desenvolvimento de protótipos de punções

A etapa final deste projeto seria a implementação de protótipos de punções, ou seja, seria revestir os punções da Lurga com o revestimento escolhido para, posteriormente, a empresa testar os testes de compressão. Contudo, esta etapa não foi concluída, uma vez que dependia do envio dos punções por parte da empresa e não foi possível os punções chegarem a tempo. Ainda assim, na figura 29, estão representados os punções que seriam para testar (enviados na semana de 12 de setembro).



**Figura 29-** Punções para revestir a enviar pela Lurga



---

## Conclusão/ Trabalhos futuros

O trabalho nesta dissertação teve como objetivo desenvolver revestimentos duros, com propriedades antiaderentes e com baixo coeficiente de atrito, para a indústria farmacêutica. Em aços cedidos pela Lurga, foram depositados três revestimentos DLC, WSC e  $WS_2$ , através de métodos de deposição como o *sputtering* (DC) e o HiPIMS. Os revestimentos foram caracterizados quanto à composição química, microestrutura, cristalinidade, morfologia, espessura, comportamento tribológico e propriedades mecânicas. Dos resultados obtidos pode concluir-se, que o revestimento WSC é o que estabelece melhor o binómio revestimento- fármaco pois, de forma geral, é o que apresenta uma menor adesão quando em contacto com os comprimidos em estudo.

Em termos de dureza, concluiu-se que tanto o WSC como o DLC são revestimentos considerados duros e, por isso, benéficos para o estudo.

De acordo com os resultados obtidos, os comprimidos que aderem menos (Ibuprofeno e Fertilizante) aos revestimentos têm baixos valores de coeficiente de atrito e, igualmente, baixos valores de componente polar. Por outro lado, os comprimidos que aderem mais (Maleato de fluvoxamina e Paracetamol) têm elevados valores de coeficiente de atrito e elevados valores de componente polar.

O revestimento escolhido para utilizar nos punções de moldagem (WSC) é o que apresenta o maior valor para a componente polar. Por outro lado, nos quatro comprimidos em estudo, o maior valor de coeficiente de atrito é também no WSC. Assim, pode-se concluir, que o atrito não justifica a adesão, pois o revestimento com maior coeficiente de atrito deveria aderir mais aos comprimidos, verificando-se o oposto (WSC é o que adere menos). Assim, o que pode justificar a adesão é a energia de superfície (componente polar), que pode ser fundamentada pela química da superfície.

Para trabalhos futuros, e sendo este um projeto a terminar, recomenda-se que os punções cedidos pela Lurga sejam revestidos com o WSC e que, posteriormente, sejam testados na produção de comprimidos (processos de compressão), de modo a confirmar que este é um revestimento adequado e a implementar um protótipo para punções.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moisés, R. P. “Manufatura”. 4ª Edição, pp 38, Fármacos & Medicamentos.
2. Zerbini, A. P. N. A. & Ferraz (2011). “Sistemas multiparticulados: minicomprimidos”. *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences Rev Ciênc Farm Básica Apl*, 32(2), 149–158.
3. Souza, F., Augusto, D., Torresan, G., Steluti, C. e Salesse, M. (2015). “RELATÓRIO TÉCNICO: DESENVOLVIMENTO DE UMA MÁQUINA PARA COMPRESSÃO DE FÓRMULAS FARMACÊUTICAS” -MCC.
4. de Aguiar, L. (n.d.). “APLICAÇÃO DE CONTROLES ESTATÍSTICOS DE PROCESSO NA ETAPA DE COMPRESSÃO DIRETA DA PRODUÇÃO DE MEDICAMENTOS”.
5. Ferreira, V. L. (2013). “Avaliação de funcionalidades de excipientes lubrificantes em comprimidos em compressora instrumentada”.
6. Ferraz, H. G. (n.d.). “FORMAS FARMACÊUTICAS SÓLIDAS: COMPRIMIDOS E COMPRIMIDOS REVESTIDOS”.
7. Fontes, C, & Vicoso, A. “Comprimidos”. Publicação online.
8. Ferreira, L. (2013). “Revestimentos Hidrofóbicos”.
9. Rodrigues, S. P. (2019). “DEVELOPMENT OF HYBRID SURFACE TREATMENTS FOR CONTROLLING WETTABILITY AND IMPROVING TRIBOLOGICAL PERFORMANCE”. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica na especialidade de Materiais e Processamento Avançado, departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade de Coimbra, Coimbra.
10. Chang, W. R., Etsion, I., & Bogy, D. B. (1988). “Static friction coefficient model for metallic rough surfaces”. *Journal of Tribology*, 110(1), 57–63.
11. Gang He, Martin H.Muser, Mark O. Robbins.(1999).”Adsorbed Layers and the Origin of Static Friction”. Report.online
12. Carneiro, E. (2017). “ Alternative coatings to hexavalent chromium”.
13. CIMM@ [https://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6398-revestimentos-superficiais-para-acos-ferramenta](https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6398-revestimentos-superficiais-para-acos-ferramenta) (Página internet oficial). [Acedido a 13 de janeiro de 2022]

- 
14. IHoland@. <https://tablettingscience.com/pt/> .(Página internet oficial). [Acedido a 13 de janeiro de 2022]
  15. Gonzalez, K., Lima, M. J., Costa, A. & Carvalho, S. (2021). “EFEITO DA ANODIZAÇÃO NA DIMINUIÇÃO DA ADESÃO DE FORMULAÇÕES FARMACÊUTICAS A PUNÇÕES”. Revista Molde 130, pp. 65-66
  16. Lima M. J., Silva, R., Gonzalez, K., Castro, J.D., Oliveira, F., Silva, R.F., & Carvalho, S. (2021) “Modification Steel Surfaces with Nanometer Films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Decreases Interfacial Adhesion to Polymers: Implications for Demolding Shape Engineered Polymer Products”, ACS Appl. NanoMater., p. acsanm.1c00995
  17. de Sousa Rodrigues, G. (2019).” COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE REVESTIMENTOS DO TIPO DLC-W DEPOSITADOS POR DCMS E HIPIMS”. Tese de mestrado no âmbito do Mestrado integrado em Engenharia Mecânica, departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra
  18. Leviandhika, V. (2021). “TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF C-ALLOYED WS<sub>2</sub> COATINGS WITH GRADED AND CONVENTIONAL STRUCTURES”. Tese de Mestrado no âmbito do Mestrado Conjunto Europeu em tribologia de Superfícies e Interfaces, departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra.
  19. Shamshiri, M. (2019). “INFLUENCE OF LASER STRUCTURAL PATTERNING ON THE TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF C-ALLOY TMD COATINGS” Dissertação no âmbito do Mestrado Conjunto Europeu em Tribologia de Superfícies e Interfaces, , departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra
  20. Costa, M., Guimarães, R., & Carlos, S. (2017). “Deposição e caracterização de filmes finos de CrN depositados por diferentes processos de *magnetron sputtering*”. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para obtenção do título de Mestre, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
  21. Stewart, S., Priore, R. J., Nelson, M. P., & Treado, P. J. (2012). “Raman imaging.” In Annual Review of Analytical Chemistry (Vol. 5, pp. 337–360).
  22. Faria, L.D., Afonso, M. C., & Edwards, H. G. M. (2002). “ESPECTROSCOPIA RAMAN: UMA NOVA LUZ NO ESTUDO DE BENS CULTURAIS “(Vol. 12).

23. Garcia dos Santos, S. V. (2009). “Análise Superficial de filmes finos com gradiente de composição em profundidade obtidos por codeposição catódica”. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de mestre em Engenharia Física.
24. Vandeveld, T.C.S., Vandierendock, K., Van Stappen, M., Du Mong, W. & Perremans, P. (1998). “Cutting applications of DLC, hard carbon and Diamond films”.
25. FUKUMURA, Y. (2009). “NTN TECHNICAL REVIEW”. No.77, pp 90-96. Special Issue; Efforts for the Environment.
26. Kalin, M., & Polajnar, M. (2013). “The effect of wetting and surface energy on the friction and slip in oil-lubricated contacts”. *Tribology Letters*, 52(2), 185–194.
27. Boughrara, N., Benzarti, Z., Khalfallah, A., Oliveira, J. C., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2022). “Thickness-dependent physical and nanomechanical properties of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N thin films”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 151.
28. Polcar, T., Gustavsson, F., Thersleff, T., Jacobson, S., & Cavaleiro, A. (2012). “Complex frictional analysis of self-lubricant W-S-C/Cr coating.” *Faraday Discussions*, 156, 383–401.
29. Vuchkov, T., Evaristo, M., Carvalho, A., & Cavaleiro, A. (2022). “On the tribological performance of laser-treated self-lubricating thin films in contact with rubber”. *Tribology International*, 174.
30. Vuchkov, T., Yaqub, T. bin, Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2020). “Synthesis, microstructural, and mechano-tribological properties of self-lubricating W-S-C(h) thin films deposited by different RF magnetron sputtering procedures”. *Coatings*, 10(3).
31. Lima, M. J., Silva, R. M., Gonzalez, K., Castro, J. D., Oliveira, F., Silva, R. F., & Carvalho, S. (2021). “Modification of Steel Surfaces with Nanometer Films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Decreases Interfacial Adhesion to Polymers: Implications for Demolding Shape-Engineered Polymer Products”. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 10018–10028.
32. Albano Cavaleiro Evaristo Peralta, A., Ana Manaia, D., & Professor Doutor Albano Cavaleiro, A. (2015). “Tribological study of TMD coatings for rubber applications”. Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree of Master in Materials Engineering Geet Raju.

## Anexos

### A. Atrito estático

O atrito está inevitavelmente associado a quase todas as componentes mecânicas. A maioria dos estudos de adesão e contacto de superfícies rugosas, que são essenciais para a compreensão do mecanismo de atrito, estão relacionados com as condições estáticas. Contudo, ainda na maioria da literatura publicada, trata-se de atrito dinâmico em vez de estático.

Hisaka&o (1970) apresentou um modelo teórico de um coeficiente de atrito estático para rugosidades de forma cônica. No seu modelo, as forças de superfície são desprezadas e o coeficiente de atrito é apresentado em função da razão entre a resistência ao cisalhamento e a pressão de escoamento do material. Os resultados experimentais mostraram que o coeficiente de atrito aumenta com a rugosidade da superfície [10].

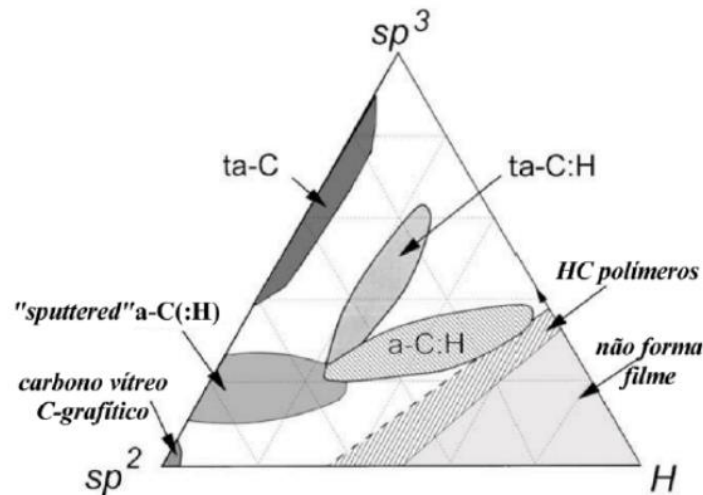
Ghabrial e Zaghlool (1974) descobriram que o coeficiente de atrito é afetado tanto pela rugosidade da superfície como pelo processo utilizado para obter o acabamento de superfície. Já o efeito do tempo no coeficiente de atrito estático foi investigado por Kato et al. (1972), que mostrou que o coeficiente de atrito estático aumenta com o tempo de contacto e, eventualmente, atinge um valor constante[10].

Rabinowicz (1971) mediu coeficientes de atrito estático de 210 combinações de vários metais, abrangendo uma ampla gama de energias de superfície e valores de dureza. Verificou-se que os coeficientes de atrito obtidos com combinações que incluem o índio (metal extremamente macio), são nitidamente maiores que os obtidos com outros metais. Isso foi atribuído à relação entre energia de superfície e dureza, caracterizando metais mais macios[10].

Paslay e Plunkett (1953) estudaram o efeito da carga de contacto no coeficiente de atrito estático. Mediram-no para um aço ajustado por contração de cilindros em função da pressão de interface e do modo de preparação de superfícies. Verificou-se que o coeficiente de atrito estático é menor para superfícies mais rugosas e que diminui para uma determinada rugosidade de superfície à medida que a pressão de contacto aumenta [10].

## B. Carbono tipo diamante

Os tipos de DLC podem ser exibidos num diagrama de fase ternária (diagrama ternário- figura 30) que foi primeiro mostrado e usado por Jacob e Moller (1993), podendo ser separado em regiões diferentes.



**Figura 30-** Representação esquemática da caracterização do revestimento DLC em função das porções de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  e do teor de hidrogénio presente no revestimento [17].

Começando pela extremidade inferior esquerda, esta representa elevada percentagem de ligações  $sp^2$  típicas do carbono sob a forma de grafite, não sendo considerados como revestimentos do tipo DLC por serem totalmente amorfos e por não possuírem ligações do tipo  $sp^3$ . Na extremidade superior central verifica-se a existência de carbono amorfo tetraédrico, com agora elevadas percentagens de ligações  $sp^3$ , sendo este tipo de revestimento considerado um revestimento do sistema DLC [17][25]. No eixo esquerdo, o que une estas duas regiões, não tem qualquer forma de ligações de hidrogénio.

Na região central é onde é apresentado DLC hidrogenado. Quando temos percentagens muito elevadas de gases ricos em hidrogénio utilizadas na produção de filmes não há formação de filme tal como mostra o canto inferior direito do diagrama. É de referir que, tanto no eixo da direita como no eixo central não existem ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ , respetivamente [17].

## i. Propriedades Mecânicas

As respetivas variações dos revestimentos à base de carbono influenciam a natureza química e estrutural de um material, garantindo a versatilidade incomparável do mesmo. Uma das provas de versatilidade é demonstrada no simples facto de ser dos, senão o único, material a conseguir conjugar baixo coeficiente de atrito com elevada dureza [17].

Mecanicamente, os revestimentos do tipo DLC são depositados num elevado número de componentes, com o objetivo de reduzir o atrito e o desgaste, devido às suas excelentes propriedades tribológicas em ambientes não lubrificantes e lubrificantes.

Pode-se classificar os filmes DLC em três formas distintas: filmes que foram “puramente” dotados com elementos externos, filmes que não foram dotados, e filmes depositados em multicamada (híbridos). A figura 31 ilustra assim as várias classes de revestimentos DLC em função da porção de ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e o teor de hidrogénio presente nos revestimentos [17].

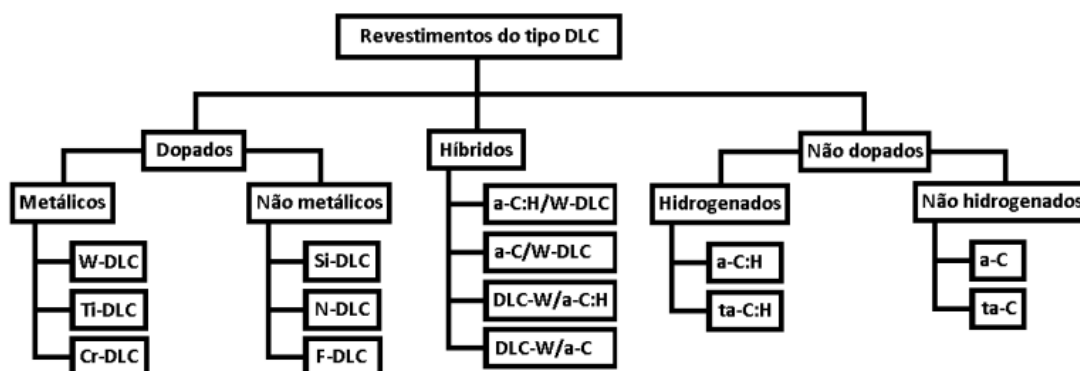


Figura 31- Classificação dos revestimentos do tipo DLC [17].

Comparando os filmes DLC hidrogenados com os não hidrogenados, sabe-se que os hidrogenados tendem a apresentar menor coeficiente de atrito. A alteração nas propriedades destes filmes deve-se ao facto de a ligação livre antes existente nos átomos de carbono ser agora preenchida pelo hidrogénio[17]. Devido também a este tipo de ligações, verifica-se uma degradação das propriedades destes revestimentos quando solicitados a altas temperaturas.

Na tabela que se segue estão apresentados os valores de dureza e do módulo de Young para as diferentes famílias de revestimento do tipo DLC (hidrogenados e não hidrogenados), verificando que os ta-C (não hidrogenado) são os que apresentam maiores valores de dureza (no diagrama de fases dos DLC estão entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , tal como o DLC utilizado neste estudo).

**Tabela 8-** Diferentes valores de dureza e módulo de Young para os diferentes tipos de revestimentos [17].

|                                | a-C     | a-C:H  | ta-C    | ta-C:H  |
|--------------------------------|---------|--------|---------|---------|
| Dureza (GPa)                   | 12-18   | 7-30   | 28-65   | 28-60   |
| Módulo de <i>Young's</i> (GPa) | 160-190 | 60-210 | 210-650 | 175-290 |

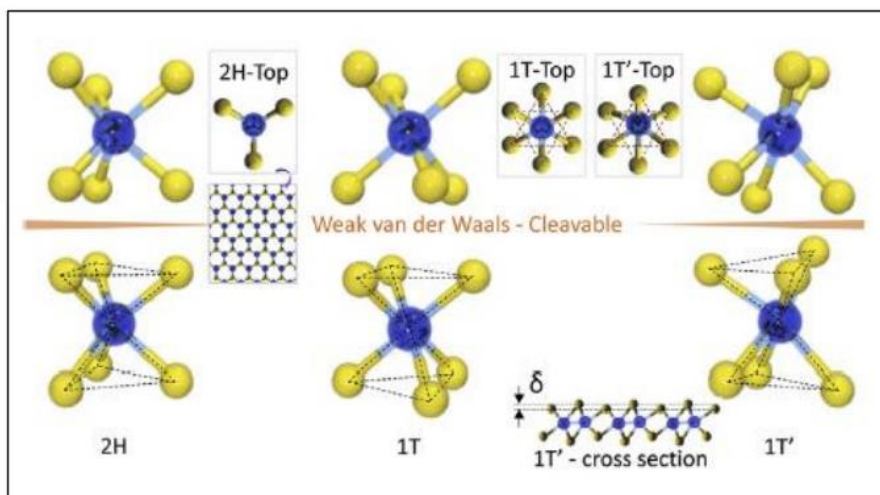
## C. Dicalcogenetos de metais de transição

### i. Estrutura

A fórmula comum dos dicalcogenetos de metais de transição pode ser generalizada como  $MX_2$ , onde M representa o átomo de metal de transição (grupo IV- Ti, Zr ou Hf; grupo V- V, Nb ou Ta; grupo VI- Mo, W) e X representa o átomo de calcogeneto (S e Se ou Te). Os TMDs consistem em camadas alternadas onde 1 átomo de metal de transição se encontra entre 2 conjuntos de átomos de calcogeneto. Sendo altamente planar, a sua estrutura cristalina pode ser caracterizada como trigonal prismática (2H, que pertencem à família dos cristais hexagonais) ou arranjos octaédricos (1T e 1T', que pertencem à família de cristais tetragonais)[18].

As estruturas TMD podem ser descritas pela sua ordem de empilhamento para facilitar o seu entendimento. Se tomarmos os planos atômicos do TMD como calcogénio-metal-calcogénio, então a ordem de empilhamento da estrutura prismática trigonal é ABA. É de salientar que a ordem de empilhamento ABA implica que os átomos de calcogénio residem na mesma posição que os átomos do plano. Por outro lado, a estrutura 1T e 1T' possui ordem de empilhamento ABC, onde os átomos de calcogénio ocupam posições únicas. Na figura 32 está representado o átomo comum das estruturas TMD[18].





**Figura 32-** Estrutura atômica de uma camada de TMD nos seus arranjos prismáticos trigonais (2H) e octaédricos (1T e 1T').[19]

A figura 33 ilustra três polimorfos para TMDs, incluindo 1T, 2H e 3R. Sendo que os números mostram o número de camadas na célula unitária e as letras representam a simetria, ou seja, T-trigonal, H-hexagonal e R-romboédrico. O eixo  $c$  é perpendicular às camadas. E, de referir, que a forma hexagonal é popular em aplicações de redução de atrito, devido às suas estruturas cristalinas lamelares[20].

De facto, os materiais com estruturas em sanduíche podem ser utilizados para reduzir o atrito, mas não são tão eficientes quanto uma forma hexagonal dos TMDs. Para além disso, a adesão entre os revestimentos de TMD e o substrato são maiores que as forças adesivas entre as lamelas. Desta forma, as lamelas deslizam facilmente entre si, resultando num coeficiente de atrito mais baixo. Outra vantagem de lubrificação dos TMDs em comparação com outros materiais em camadas (ex: grafite) é a necessidade de espécies intercalares como  $H_2O$ , para atingir as condições de baixo atrito, enquanto as TMDs são intrínsecas e têm um melhor desempenho na ausência de tais contaminações[19].

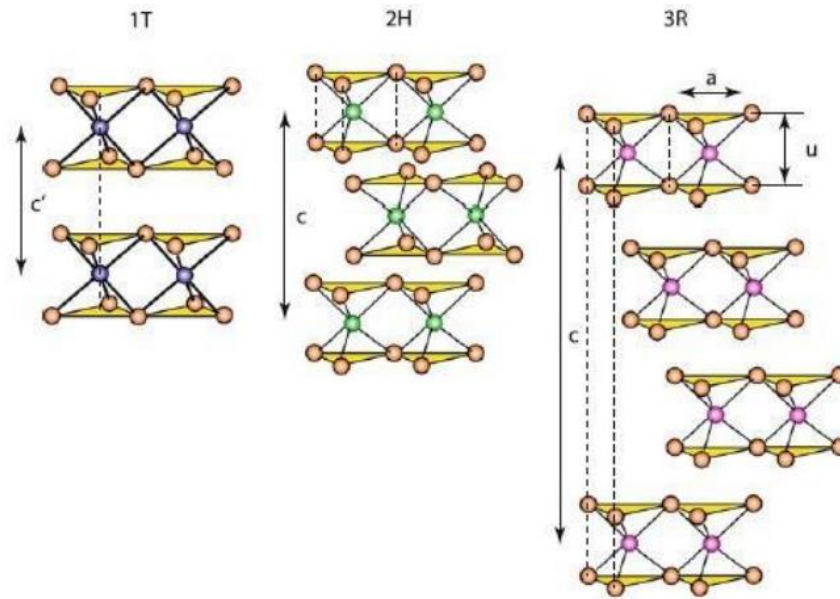


Figura 33-Esquemas dos politipos estruturais de TMDs [19].

## ii. Presença na Tribologia

Os TMDs têm sido estudados amplamente pelo seu potencial em aplicações tribológicas.

Os materiais TMD têm uma vantagem inerente como aditivo lubrificante. Têm igualmente melhor estabilidade química e menor toxicidade, tornando-os numa melhor alternativa no que diz respeito ao impacto ambiental. Dentro dos inúmeros TMDs que existem, o MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> destacaram-se pela sua eficácia como lubrificante aditivo [19].

Os materiais TMD utilizados como revestimentos de superfície enquadram-se na categoria de lubrificação sólida. Para tentar entender como a lubrificação sólida atinge a redução do atrito, é necessária uma compreensão do mecanismo de atrito entre dois corpos metálicos em contacto. Embora o atrito seja geralmente um fenómeno de superfície, a força de atrito e a natureza de deslizamento entre os metais também estão diretamente ligados pelas propriedades de massa dos metais, como a sua dureza e ponto de fusão. A força de atrito entre os metais em contacto é principalmente por 1- cisalhamento de junções metálicas produzidas pela adesão de corpos de contacto e 2- arrastar as irregularidades da superfície do metal mais macio [18].

---

Lubrificantes sólidos reduzem o atrito diminuindo sobretudo a área sobre a qual as junções metálicas se formam e quebram, mas também a força de adesão nestas junções metálicas. Desta forma, um lubrificante sólido eficaz deve ter uma camada de fácil cisalhamento (como materiais TMD) no topo de uma camada de suporte de carga com alta dureza, para isolar a superfície metálica por baixo [18].

Ainda assim, os materiais TMD puros têm algumas desvantagens intrínsecas e, portanto, o reforço com a adição de outros materiais deve ser feito para inalterar o seu potencial em tribologia. É de referir que estas desvantagens se devem a baixa capacidade de carga, tornando-os vulneráveis a danos de desgaste. Além disso, a sua sustentabilidade e oxidação também podem impedir que os TMD puros funcionem em aplicações tribológicas [18].

### iii. WSC- Dicalcogenetos de Metal de Transição com Liga de Carbono

É sabido que uma das principais características dos revestimentos TMD é o facto de proporcionarem baixo atrito, podendo formar uma tribocamada em contacto. Esta é formada por material TMD cristalino puro (plano 002), orientado paralelamente à superfície de deslizamento, ideal para combater o atrito e a oxidação. Por norma, a formação desta tribocamada de baixo atrito traça o fim do período de funcionamento do sistema, no qual o coeficiente de atrito atinge o estado estacionário [19].

Contudo, com os revestimentos TMD de liga de carbono, a formação da tribocamada durante a fase inicial de estágios de deslizamento nem sempre é garantida ou adequada, estendendo o período de amaciamento do sistema. Isto acontece devido ao aumento do teor de carbono, pois o material pode não ter TMD suficiente para apoiar a formação da tribocamada. Desta forma, é importante equilibrar a composição química do revestimento à base de TMD, de maneira a otimizar a capacidade de redução de atrito sem compensar as propriedades mecânicas [18].

## **D. Deposição física na fase de vapor – (Physical Vapor Deposition- PVD)**

O processo de deposição física na fase de vapor pode ser dividido em deposição física na fase de vapor (PVD) e deposição química na fase de vapor (CVD).

No caso da deposição por PVD, Bunshah, (2001) afirma que três etapas principais são associadas a estes processos para a formação e crescimento do filme, sendo elas: i) a vaporização do material irá formar o recobrimento; ii) o deslocamento do material até à superfície do substrato; iii) o crescimento do filme sobre a superfície do substrato [20].

Já Ohring, (2002) cita que o processo de formação do filme ocorre em três estágios. No primeiro ocorre a nucleação em que o filme e os átomos adsorvidos sobre a superfície unem-se e formam aglomerados. Na segunda etapa ocorre o crescimento e a coalescência dos núcleos. Finalmente, na última etapa, acontece o crescimento dos filmes, que se desenvolvem de acordo com as diferentes interações entre o substrato e o material depositado [20].

A vantagem da técnica de PVD está relacionada com a capacidade de depositar revestimentos em temperaturas significativamente mais baixas, comparativamente ao processo de deposição química na fase de vapor. Permite, assim, deposições em materiais sensíveis ao calor, sem modificação da estrutura do material [20].

### i. Técnica de Sputtering

A técnica de PVD abrange a deposição por evaporação e a pulverização catódica. A pulverização catódica é um mecanismo de remoção de átomos da superfície (alvo) através do bombardeamento de partículas de alta energia que são gerados numa atmosfera de plasma. As técnicas utilizadas são o *sputtering*, *Magnetron sputtering* (DC, RF ou pulsado), *sputtering* reativo, HiPIMS.

### ii. HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*)

O método HiPIMS é uma técnica desenvolvida há pouco tempo, que permite uma elevada densidade de plasma e partículas de metal ionizado produzidos em baixas pressões e sem geração de macropartículas. É uma técnica que combina *magnetron*

---

*sputtering* com o pulso da elevada potência aplicada no alvo. O aumento da densidade do plasma é conseguido aplicando-se elevados pulsos de potência em curtos períodos (da ordem de 100  $\mu$ s) e uma baixa frequências (500Hz). A elevada potência permite uma elevada ionização com elevada energia, significativamente maior que a alcançada no DCMS (pulverização catódica em corrente contínua) em condições similares. No entanto, apesar da elevada ionização obtida existe uma menor taxa de deposição, em comparação com o processo DCMS. Este fator pode estar relacionado com diversos motivos, nomeadamente o *sputtering* ser menos efetivo devido às altas tensões utilizadas no HiPIMS e/ou pela perda de material causada pela atração de iões no alvo[20].

A fonte de energia utilizada no HiPIMS também difere da utilizada no processo DCMS, pois a de HiPIMS deve fornecer pulsos com alta densidade de potência (poucos kW cm<sup>-2</sup>) enquanto mantém a densidade de potência média no alvo similar ao obtido no DCMS (poucos W cm<sup>-2</sup>), com o objetivo de não superaquecer o alvo e danificar os ímanes.

A vantagem da utilização de HiPIMS passa pelo facto de se trabalhar com menores taxas de deposição, o que fornece qualidade na produção dos revestimentos, permitindo alta densidade, resistência à oxidação e durezas superiores, bem como ótima adesão ao substrato, quando comparados com processos convencionais de vaporização a arco e pulverização catódica de alvos magnetrons com corrente contínua [21].

### iii. DCMS (*Direct Current Magnetron Sputtering*)

*Magnetron Sputtering* por corrente contínua é uma técnica muito utilizada para a deposição de camadas de metais e de compostos para diversas aplicações, por exemplo para revestimentos tribológicos. Nela, uma corrente contínua e um potencial invariável são aplicados no alvo metálico. Utiliza plasma e campo magnético para melhorar e confinar o plasma próximo à fonte de deposição. A principal diferença entre uma descarga de plasma convencional e a descarga por *magnetron* é que, nesta, é aplicado um campo magnético externo para confinar os eletrões junto ao alvo (material a depositar) [20].

O *sputtering*, para a técnica de DCMS, é realizado pela remoção de átomos formados no plasma através de uma diferença de potencial entre o cátodo e o alvo. Esta diferença de potencial é obtida com o uso de uma fonte de corrente contínua (DC). No DC *magnetron sputtering* é operada uma fonte de corrente contínua e o alvo deve estar

conectado ao polo negativo (cátodo). A diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é necessária para que os íons sejam acelerados e promovam colisões de elétrons, o que resulta num plasma também denso na ordem de  $\sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ [20]. Comparativamente ao HiPIMS, o DCMS tem elevadas taxas de deposição.