

Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências

Física de Materiais

Dissertação

**Eletrodeposição de Revestimentos
Compósitos de Hidroxiapatita/Óxido
de Grafeno sobre substrato de Liga
de Magnésio**

Larissa da Silva Carneiro

Ouro Preto

2021



LARISSA DA SILVA CARNEIRO

**ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE
HIDROXIAPATITA/ÓXIDO DE GRAFENO SOBRE SUBSTRATO DE LIGA
DE MAGNÉSIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física de Materiais - (FIMAT) - UFOP, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Taise Matte Manhabosco

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Jaqueline dos Santos Soares

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Sara Matte Manhabosco

Ouro Preto, 2021.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C289e Carneiro, Larissa da Silva.
Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita/óxido de grafeno sobre substrato de liga de magnésio. [manuscrito] / Larissa da Silva Carneiro. - 2021.
114 f.

Orientadora: Profa. Dra. Taise Matte Manhabosco.
Coorientadores: Profa. Dra. Jaqueline dos Santos Soares, Profa. Dra. Sara Matte Manhabosco.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.
Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Biomateriais. 2. Liga de Magnésio. 3. Hidroxiapatita. 4. Óxido de Grafeno. 5. Eletrodeposição Pulsada. I. Manhabosco, Taise Matte. II. Manhabosco, Sara Matte. III. Soares, Jaqueline dos Santos. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. V. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Sônia Marcelino - CRB6/2247



FOLHA DE APROVAÇÃO

Larissa da Silva Carneiro

Eletrodeposição de revestimentos compósitos de Hidroxiapatita/Óxido de Grafeno sobre substrato de liga de Magnésio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 29 de setembro de 2021.

Membros da banca

Dra. Taíse Matte Manhobosco - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Ana Paula Moreira Barboza - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Érika Lorena Fonseca Costa de Alvarenga - (Universidade Federal de São João del Rei)

Taíse Matte Manhobosco, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 08/03/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRAÇÃO**, em 08/03/2022, às 10:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Taíse Matte Manhobosco, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/03/2022, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0288842** e o código CRC **F48E8AD4**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que esteve comigo ao longo de todo este percurso e tornou possível a realização do meu sonho.

Aos meus pais, Silvia e Edson, que sempre me apoiaram em todos os momentos com amor e carinho.

À minha irmã Danúbia, por todo carinho, cumplicidade, incentivo e compreensão, e principalmente pela confiança que depositou em mim durante o mestrado.

Ao meu marido e melhor amigo, Marcos Rafael, por todo amor, companheirismo, paciência e cuidado durante a elaboração da dissertação e na minha vida acadêmica.

Aos meus amigos do FIMAT, Juliana Maria, Renata Maria e Lucas Sacramento, por todos os cafés na cantina recheadas de risadas, companheirismos e por sempre terem me incentivado a não desistir. Agradeço especialmente a Juliana Maria pelo companheirismo e amizade que tornaram os dias de trabalho no Laboratório tão agradáveis.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica e Difusão que estavam dispostos a ajudar e pelas trocas de conhecimentos que foram essenciais para desenvolvimento da pesquisa.

Às minhas orientadoras, Taise Matte Manhabosco e Jaqueline dos Santos Soares pela dedicação, pela orientação e pelas contribuições na qualidade desta pesquisa.

À Prof.^a Claudia Vasconcelos da PUC-Minas por disponibilizar o material Óxido de Grafeno para realização desta pesquisa.

À Prof.^a Ive Silvestre do departamento de Física da UFOP por realizar as imagens ao microscópio óptico.

Ao Laboratório de Nanoscopia da UFMG e a prof.^a. Ana Paula Barboza pela realização das medidas no equipamento SPM.

Ao Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS e o prof. Antonio Marcos H. de Andrade pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG, à prof.^a Ariete Righi e o aluno de pós-doutorado Rafael Nunes Gontijo pela realização das medidas de espectroscopia Raman e disponibilidade em discutir os resultados.

A todos do FIMAT: professores, coordenação e secretaria.

À UFOP e às agências de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq pela oportunidade e apoio financeiro.

À L'Oréal--UNESCO-ABC Para Mulheres na Ciência por ter agraciado as Prof.^a Jaqueline Soares e Taise Manhabosco com o PRÊMIO L'ORÉAL-UNESCO-ABC PARA MULHERES NA CIÊNCIA 2018 na categoria "Física".

E a todos que, de maneira direta ou indireta, fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos”.

Marie Curie

RESUMO

A elevada taxa de envelhecimento populacional demanda uma particular atenção devido ao aumento significativo de doenças que acometem o sistema esquelético, sendo necessário intervenção médica no reparo e reconstrução de estruturas ósseas. Diante desse cenário, a aplicação do Magnésio e suas ligas vêm sendo estudada como implantes metálicos biodegradáveis, apesar de sua alta taxa de corrosão em condições fisiológicas. Com o intuito de minimizar este problema, revestimentos de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) vêm sendo amplamente empregados devido sua biocompatibilidade. Neste trabalho, objetiva-se o aumento da resistência à corrosão e ao desgaste de liga de magnésio AZ31 pela eletrodeposição pulsada de revestimentos de hidroxiapatita com a incorporação de óxido de grafeno nas seguintes concentrações de 0,1 g/L, 0,01 g/L e 0,001 g/L. Para a análise dos revestimentos realizou-se a microscopia de varredura eletrônica, espectroscopia Raman, difração de raios X, ensaio de polarização potenciodinâmica e ensaio de desgaste. As imagens ao microscópio eletrônico de varredura revelaram que os revestimentos de hidroxiapatita pura depositados por 40 minutos sobre substrato de liga de magnésio com tratamento térmico alcalino apresentam morfologia mais adequada ao se comparar com os revestimentos depositados por tempo de 30 e 60 minutos sobre os substratos tratados em meio ácido e meio térmico alcalino. Os resultados de espectroscopia Raman dos revestimentos apresentam o pico de maior intensidade em 960cm^{-1} , típica da hidroxiapatita e as bandas D e G que são características do óxido de grafeno. A difratometria de raios X confirmou a estrutura cristalina da hidroxiapatita. Dentre os revestimentos compósitos com diferentes concentrações de óxido de grafeno, verificou-se que a incorporação de 0,1 g/L desse material conduz a uma morfologia com menor ocorrência de trincas e melhor interligação da matriz de hidroxiapatita, além de um aumento na resistência à corrosão em comparação ao substrato puro e uma redução no dano de desgaste (largura das trilhas de desgaste) de 10%. Porém, os resultados da polarização potenciodinâmica dos revestimentos de hidroxiapatita pura evidenciaram uma superior resistência à corrosão ao se comparar com os revestimentos compósitos. Dessa forma, este trabalho apresenta uma contribuição no estudo de revestimentos de ligas metálicas para aplicações biomédicas, uma vez que apresenta revestimentos cerâmicos e compósitos que podem ser utilizados para melhorar a resistência à corrosão e desgaste de ligas de magnésio.

Palavras-chaves: Biomateriais; Magnésio; Hidroxiapatita; Óxido de Grafeno; Eletrodeposição pulsada.

ABSTRACT

Population aging demands particular attention because of the significant increase in diseases that affect the skeletal system, requiring medical intervention in the repair and reconstruction of bone structures. Commonly, such applications employ Mg and its alloys despite their high corrosion rate. To control the corrosion rate biocompatible hydroxyapatite coatings ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) – (HA) have been employed. In this work, we aim to increase the corrosion and the wear resistance of AZ31 magnesium alloy by coating it with hydroxyapatite films reinforced with graphene oxide (GO) in the following concentrations: 0.1 g/l, 0.01 g/l, and 0.0001 g/l. We evaluate the coatings through the following techniques: scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffractometry, potentiodynamic polarization curves, and wear tests. SEM images indicate the coatings deposited during 40 minutes onto magnesium alkaline thermal treated as the better morphology. Raman results indicate a peak at 960 cm^{-1} corresponding HA and the D and G band corresponding to graphene oxide. The X-ray has confirmed the HA deposition. The HA composite coatings with the concentration of 0.1 g/l of GO are the one fewer cracks and a reduction of 10% of the width of wear tracks. However, pristine HA coatings present better corrosion resistance. This study indicates that ceramic and composite coatings may be used to improve the corrosion resistance and wear of magnesium.

Keywords: Biomaterials; Magnesium; Hydroxyapatite; Graphene oxide; Pulsed electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Dinâmica da interface entre os materiais à base de Magnésio e o ambiente fisiológico durante a degradação da superfície.....	5
Figura 2: Célula unitária de HA: (a) vista lateral e (b) vista superior.	8
Figura 3: Estrutura do Óxido de Grafeno proposta em 1998 com grupos funcionais: grupo epóxido (a), grupos hidroxilo (b) e grupos carboxílicos (c).	10
Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica com três eletrodos conectados a um potenciostato.....	13
Figura 5: Modelo para eletrodeposição.	14
Figura 6: Representação esquemática dos parâmetros que podem ser variados num processo de eletrodeposição.	15
Figura 7: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.	17
Figura 8: Espectro EDS do revestimento de HA com a adição de 10 g / L de talco no eletrólito.	19
Figura 9: Diagrama mostrando os principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão.	20
Figura 10: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica.	22
Figura 11: Esquema de funcionamento do AFM.....	23
Figura 12: Esquema de um tubo de raios X.....	25
Figura 13: Esquema da produção de raios X a nível atômico.	25
Figura 14: Relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.	26
Figura 15: Esquema representativo da geometria descrita pela Lei de Bragg para $n=2$	27
Figura 16: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T= fonte de raios X, S= amostra, C= detector e O= o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.	28
Figura 17: Difratograma do revestimento de hidroxiapatita eletrodepositado sobre substrato de titânio.	29
Figura 18: Representação do processo de difração de raios X com incidência de ângulo rasante.	29
Figura 19: Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.	30
Figura 20: Componentes básicos de um espectrômetro FTIR.....	31

Figura 21: Esquema óptico de um interferômetro de Michelson.	31
Figura 22: Espectro FTIR de hidroxiapatita.	32
Figura 23: Espalhamento da luz. (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico.....	33
Figura 24: Representação esquemática de um espectrômetro Raman: (a) configuração de um monocromador simples e (b) configuração de um monocromador triplo.	34
Figura 25: Espectro Raman de hidroxiapatita sobre substrato compósito de carbono/carbono.	35
Figura 26: Representação de cubo de dados obtido sobre uma região da amostra por Espectroscopia Raman de Imagem. Os eixos x e y são as dimensões espaciais da análise e o λ a dimensão espectral.....	36
Figura 27: Sistema utilizado para obtenção das curvas de polarização, sendo ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência e CE: contra-eletrodo.	36
Figura 28:Esquema de curva típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão; Ecorr: potencial de início da passivação; Etras: potencial de início da região anódica transpassiva.....	37
Figura 29: Representação do método de extrapolação das retas de Tafel.	38
Figura 30: Representação do ensaio de Riscamento.	39
Figura 31: Representação do risco no ensaio de riscamento com carregamento progressivo..	40
Figura 32: Esquema dos modos de falha no ensaio de riscamento em função da dureza do revestimento e do substrato.	40
Figura 33: Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgastes.	41
Figura 34: Princípio de funcionamento de um tribômetro pino-chapa.....	42
Figura 35: Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada durante o processo de eletrodeposição.	45
Figura 36: Imagem de TEM do Óxido de Grafeno.	50
Figura 37:Difratograma de raios X do grafite e o óxido de grafeno.	51
Figura 38: Espectro FTIR do Óxido de Grafeno.	52
Figura 39: Espectro Raman representativo do Óxido de Grafeno.....	52
Figura 40: Imagens ao AFM da rugosidade da superfície do substrato da liga de magnésio AZ31: (a), (b) e (c) sem tratamento; (d), (e) e (f) com tratamento em HF; (g), (h) e (i) com tratamento em NaOH.....	54
Figura 41: Imagens dos revestimentos de HA eletrodepositado com o potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de 65 °C, pH igual a 4,62 e	

2% de H ₂ O ₂ e tempo de 40 minutos sobre o substrato de liga de magnésio: (a) sem tratamento; (b) tratamento com HF e (c) tratamento térmico alcalino.	55
Figura 42: Micrografias das amostras HAHF30 e HANA30 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.	58
Figura 43: Micrografias das amostras HAHF40 e HANA40 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.	58
Figura 44: Micrografias das amostras HAHF60 e HANA60 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.	59
Figura 45: Espectro EDS mostrando os elementos químicos identificados na amostra de HA.	60
Figura 46: Microanálise EDS por mapeamento da amostra de HA.	60
Figura 47: Micrografia da seção transversal de amostra de HA. HANA40.	61
Figura 48: Microanálise EDS por mapeamento da seção transversal da amostra de HA.	61
Figura 49: Difratograma de raios X do pó de hidroxiapatita pura.	62
Figura 50: Espectro Raman representativo da amostra de HA.	63
Figura 51: Representação da cristalização da fase HA nas folhas GO durante o processo de eletrodeposição.	65
Figura 52: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento compósito HA + 0,001 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 20000x, respectivamente.	66
Figura 53: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento compósito HA + 0,01 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 20000x, respectivamente.	67
Figura 54: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento compósito HA + 0,1 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 25000x, respectivamente.	68
Figura 55: Espectro Raman representativo dos revestimentos compósitos de HA/GO com as concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L.	69
Figura 56: I, II e III apresentam imagens Raman do revestimento compósito de HA + 0,1 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,1 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.	70
Figura 57: II, II e III apresentam imagens Raman do revestimento compósito de HA + 0,01 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,01 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.	71

Figura 58: I, II e III imagens Raman do revestimento composto de HA + 0,001 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,001 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.	72
Figura 59: Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga de magnésio e dos revestimentos de HA e HA/GO.	72
Figura 60: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de liga de magnésio e do revestimento de HA.	75
Figura 61: Imagem ao MO da trilha de desgaste do substrato de liga de magnésio.	76
Figura 62: Imagem ao MO da trilha de desgaste do revestimento de HA.	76
Figura 63: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de liga de magnésio e dos revestimentos compostos de HA/GO nas concentrações de 0,1 g/L; 0,01 g/L e 0,001 g/L.	78
Figura 64: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compostos de HA/GO nas concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da Liga AZ31.....	6
Tabela 2: Propriedades Mecânicas da Liga AZ31.....	6
Tabela 3: Valores da carga crítica dos revestimentos de HA eletrodepositado com o potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de 65 °C, pH igual a 4,62 e 2% de H ₂ O ₂ e tempo de 40 minutos sobre o substrato de liga de magnésio sem tratamento superficial e com tratamento de HF 40% e tratamento térmico alcalino.	56
Tabela 4: Amostras obtidas a partir de diferentes tempos de eletrodeposição e diferentes tipos de tratamento de superfície.....	57
Tabela 5: Posicionamento dos picos obtidos e seus modos vibracionais.	63
Tabela 6: Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão da liga de magnésio e dos revestimentos de HA e HA/GO.....	73

LISTAS DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ALP	Fosfatase alcalina
AsO ₄ ³⁻	Íon arsenato
Au	Ouro
AZ31	Liga de Magnésio contendo 3% de alumínio e 1% de zinco
AZ91	Liga de Magnésio contendo 9% de alumínio e 1% de zinco
Be	Berílio
BF	<i>Bright Field</i>
C	Carbono
Ca (NO ₃) ₂	Nitrato de cálcio
Ca (NO ₃).4H ₂ O	Nitrato de Cálcio tetra hidratado
Ca (OH) ₂	Hidróxido de cálcio
Ca/P	Razão molar de cálcio e fosforo
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	Hidroxiapatita
Ca ²⁺	Íon de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CCK	<i>Cell counting kit</i>
CE	Contra eletrodo
Cl ⁻	Íon cloreto
CO ₃ ²⁻	Íon carbonato
C-O-C	Grupo epóxi
C-O-H	Grupo alcóxi
COO ⁻	Íon carboxílico
COOH	Ácido carboxílico
Cu	Cobre
DF	<i>Dark Field</i>
DNA	Ácido desoxirribonucleico

DRX	Difração de raios X
E	Potencial
e^-	Elétron
E_{corr}	Potencial de corrosão
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
F^-	Íon fluoreto
Fe	Ferro
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
Ge	Germânio
GIXRD	<i>Grazing Incidence X-ray Diffraction</i>
GO	<i>Graphene oxide</i>
H	Hidrogênio
H^+	Íon de hidrogênio
H_2	Gás hidrogênio
H_2O	Água
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
$H_2PO_3^-$	Íon hidrogenofosfita
H_2PO_4	Ácido sulfúrico
$H_2PO_4^-$	Íon dihidrogenofosfato
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HA	Hidroxiapatita
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark Field</i>
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HPO_4^{2-}	Íons hidrogenofosfato
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
ICEB	Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
ICEX	Instituto de Ciências Exatas
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial
K^+ ,	Íon de potássio

KCl	Cloreto de potássio
KH_2PO_4	Fosfato de potássio
KMnO_4	Permanganato de potássio
LaB_6	Hexaboreto de lantânio
LAE442	Liga de magnésio com 4 % de lítio e alumínio e 2 % de elementos terra raros
LC	Carga crítica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
MgF_2	Fluoreto de magnésio
Mg(OH)_2	Hidróxido de magnésio
Mg^{2+}	Íon de magnésio
Mn	Manganês
MTT	Brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil tetrazolium
N_2O_4	Tetróxido de nitrogênio
Na^+	Íon de sódio
Na_2PO_4	Fosfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaNO_3	Nitrato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Fosfato de amônio monobásico
Ni	Níquel
Ni^{2+}	Íon de níquel
Ni_3Al	Alumineto de níquel
NO_2	Dióxido de nitrogênio
NO_2^-	Íon nitrito
NO_3^-	Íon nitrato
NP	Nanopartícula
O	Oxigênio
OH^-	Íon hidroxilo
P	Fósforo
PBS	Solução salina tamponada com fosfato
PCL	Policaprolactona
pH	Potencial de hidrogênio

PO_4^{3-}	Íon fosfato
Pt	Platina
RNA	Ácido ribonucleico
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Si	Silício
SO_4^{2-}	Íon sulfato
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
Ti	Titânio
TiO_2	Óxido de titânio
t_{off}	Tempo de relaxamento
t_{on}	Tempo de deposição
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VO_4^{3-}	Íon vanadato
W	Tungstênio
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometer</i>
WE43	Liga de magnésio com 4% de ítrio e 3% de elementos de terras raras
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
ZrO_2	Óxido de zircônio
θ	Ângulo de espalhamento
λ	Comprimento de onda
ν	Modo vibracional
2D	Bidimensional
2θ	Ângulo de difração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Magnésio e suas ligas	3
3.1.1 Liga de Magnésio AZ31.....	6
3.2 Hidroxiapatita.....	7
3.3 Óxido de Grafeno.....	9
3.3.1 Métodos de síntese de Óxido de Grafeno.....	11
3.4 Eletrodeposição.....	13
3.4.1 Reação de eletrodeposição da Hidroxiapatita.....	16
4. Técnicas de Caracterização.....	17
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	17
4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	20
4.3 Microscopia de Força Atômica.....	22
4.4 Difração de Raios X.....	24
4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	30
4.6 Espectroscopia Raman	33
4.7 Polarização Potenciodinâmica.....	36
4.8 Ensaio de Riscamento.....	39
4.9 Ensaio de Desgaste	41
5. METODOLOGIA DA PESQUISA.....	43
5.1 Síntese de Óxido de Grafeno.....	43
5.1.1 Metodologia de Hummers modificada.....	43
5.2 Preparação dos substratos de Liga de Magnésio AZ31	43
5.3 Preparação da Solução Eletrolítica.....	44

5.4 Procedimento para eletrodeposição de Hidroxiapatita.....	44
5.5 Procedimento para eletrodeposição de Hidroxiapatita com incorporação de Óxido de Grafeno.....	46
5.6 Seção transversal das amostras de Hidroxiapatita.....	46
5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	47
5.8 Difração de Raios X.....	47
5.9 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	47
5.10 Espectroscopia Raman	47
5.11 Microscopia de Força Atômica.....	48
5.12 Ensaio de Riscamento.....	48
5.13 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	48
5.14 Polarização potenciodinâmica	49
5.15 Ensaio de Desgaste.....	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1 Óxido de Grafeno.....	50
<i>6.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....</i>	<i>50</i>
<i>6.1.2 Difração de raios X.....</i>	<i>50</i>
<i>6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier.....</i>	<i>51</i>
<i>6.1.4 Espectroscopia Raman.....</i>	<i>52</i>
6.2 Revestimentos de Hidroxiapatita	53
<i>6.2.1 Microscopia de Força Atômica.....</i>	<i>53</i>
<i>6.2.2 Análise Visual e Ensaio de Riscamento.....</i>	<i>54</i>
<i>6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....</i>	<i>57</i>
<i>6.2.4 Difração de raios X.....</i>	<i>62</i>
<i>6.2.5 Espectroscopia Raman.....</i>	<i>63</i>
6.3 Revestimentos compósitos de Hidroxiapatita/Óxido de Grafeno.....	64
<i>6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	<i>64</i>
<i>6.3.2 Espectroscopia Raman.....</i>	<i>69</i>

6.4 Polarização Potenciodinâmica.....	72
6.5 Ensaio de Desgaste.....	74
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais compreendem uma representativa fração dos produtos utilizados na área de saúde nos últimos 10 anos, com estimativa de 300 mil aplicações no Brasil [1]. Dentre elas, podem ser citadas: (i) dispositivos biomédicos, como biossensores [2] e tubos de circulação [3]; (ii) materiais implantáveis [4] e (iii) dispositivos para a liberação de medicamentos [5].

Os biomateriais podem ser definidos como qualquer substância (que não seja droga ou fármaco) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente, como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo [6]. Eles são classificados segundo duas vertentes: (i) a sua composição química e (ii) o seu comportamento biológico [7].

Em relação à composição química, os biomateriais são subdivididos em 4 classes: (a) metais e ligas metálicas; (b) cerâmicos; (c) polímeros e (d) compósitos. A classificação segundo o comportamento biológico é baseada na resposta do tecido ao hospedeiro [7], [8], sendo eles:

1. Bioinertes - são aqueles que não provocam reação de corpo estranho no organismo, a formação de envoltório fibroso mínimo, praticamente inexistente entre o biomaterial e o tecido receptor. Exemplos: titânio, zircônia e alumina [7], [8].
2. Biotolerados - são moderadamente aceitos pelo tecido receptor, sendo geralmente envolvidos por uma cápsula fibrosa. Exemplos: aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto e o polimetilmetacrilato [7], [8].
3. Bioativos – são aqueles que estabelecem uma série de reações biofísicas e bioquímicas na interface implante-tecido [9], [10], uma vez que apresentam semelhança química com a parte mineral óssea. Exemplos: biovidros, vitrocerâmicas e a hidroxiapatita [7], [8].
4. Reabsorvíveis – aqueles que são lentamente degradáveis e gradualmente substituídos pelos tecidos onde são implantados. Exemplos: fosfato tricálcico, poli (ácido lático) e magnésio e suas ligas [7], [8].

Os requisitos gerais dos biomateriais para aplicações médicas são: biocompatibilidade, biofuncionalidade, resposta à ação corrosiva, propriedades físico-químicas adequadas ao tecido ou sistema biológico que se pretende avizinhar, substituir ou restaurar, facilidade de obtenção, e a esterilidade [11], [12]. Entre estes requisitos, a biocompatibilidade é fundamental, uma vez que o biomaterial não deve reagir com o meio biológico de forma a provocar reação carcinogênica e

mutagênica, induzir as respostas inflamatórias e alérgicas, assim como morte celular e tecidual (citotoxicidade) [11].

O intenso crescimento do mercado de biomateriais na área da saúde é atribuído a três motivos principais: a elevação da expectativa de vida; o aumento do poder aquisitivo e do padrão de vida dos países em desenvolvimento, que facilitam o acesso ao tratamento de diversos tipos de enfermidades; e as melhorias tecnológicas na abordagem de doenças anteriormente vistas como não tratáveis [1].

O aspecto do envelhecimento populacional demanda particular atenção, uma vez que o número de pessoas com mais de 60 anos está aumentando gradativamente na sociedade [1]. Por esse motivo, as doenças ou distúrbios osteomusculares, como artrite, osteoporose, fratura óssea, tumor ósseo, degeneração óssea e outras doenças graves relacionadas ao osso, exigirá a intervenção médica e, algumas vezes, procedimentos cirúrgicos, tais como o reparo ou a reconstrução de partes esqueléticas [13], [14].

Pensando nisso, há cada vez mais a necessidade de estudar e desenvolver implantes metálicos biodegradáveis com propriedades mecânicas e biológicas próximas a do osso humano [15]. Nesse contexto, o magnésio e suas ligas ganham destaque nas aplicações biomédicas, uma vez que possuem propriedades adequadas, tais como: baixa densidade e módulo de elasticidade próximo ao do osso humano, biocompatibilidade, além da capacidade de biodegradação no meio biológico [16]. Entretanto, a alta taxa de corrosão do magnésio em condições fisiológicas impossibilita sua utilização sem um revestimento de proteção no organismo [17].

Logo, revestir o magnésio torna-o mais atrativo do ponto de vista de aplicação e permite uma degradação mais lenta com a possibilidade de formar superfícies biocompatíveis e funcionais. O revestimento de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um dos fosfatos de cálcio mais utilizados por apresentar semelhança química com a matriz inorgânica dos tecidos duros (dentes e ossos) [18], assim como propriedades bioativas que permitem uma ligação direta com os tecidos e a proliferação das células ósseas [19].

Embora a hidroxiapatita apresente vantagens importantes para sua utilização como revestimento em implantes metálicos, por ser uma cerâmica, não suporta grandes cargas devido sua fragilidade, baixa resistência ao impacto, ser suscetível a fraturas por fadiga e apresentar resistência ao desgaste relativamente baixa [20]. Por esses motivos, diferentes tipos de reforços estão sendo incorporados na matriz de hidroxiapatita, tais como: alumineto de níquel (Ni_3Al) e óxido de alumínio (Al_2O_3) [21]; talco de pedra-sabão [22]; óxido de titânio (TiO_2), óxido de zircônio (ZrO_2) e nanotubo de carbono [23], a fim de melhorar as suas propriedades mecânicas.

Neste trabalho, propõe-se a incorporação de óxido de grafeno na matriz de hidroxiapatita, uma vez que possuem propriedades mecânicas excelentes, tais como o módulo de Young variando entre 32-42 GPa e resistência à tração em torno de 125 GPa. Além de apresentar alta hidrofiliabilidade, o óxido de grafeno é biocompatível, possui baixa citotoxicidade, quando incorporado à uma matriz, e propriedades antibacterianas [24], [25].

No presente trabalho, será utilizada a eletrodeposição pulsada por favorecer o aumento da adesão do revestimento ao substrato e levar à formação de depósitos mais uniformes e cristalinos [26]. Desse modo, propõe-se a eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de óxido de grafeno sobre o substrato de liga de magnésio através da técnica de eletrodeposição pulsada. Os revestimentos serão avaliados quanto à sua morfologia, cristalinidade, composição química, resistência ao desgaste e a resistência à corrosão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar revestimentos de hidroxiapatita com incorporação de óxido de grafeno sobre o substrato de liga de magnésio.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar morfologicamente e estruturalmente o óxido de grafeno;

Avaliar a aderência do revestimento de hidroxiapatita sobre o substrato de liga de magnésio com tratamentos superficiais distintos;

Determinar os parâmetros para eletrodeposição do revestimento de hidroxiapatita sobre o substrato de liga de magnésio;

Incorporar óxido de grafeno na matriz de hidroxiapatita sobre o substrato de liga de magnésio a fim de aprimorar as suas propriedades mecânicas;

Caracterizar o biomaterial produzido em relação à morfologia, cristalinidade, composição química, resistência ao desgaste e resistência à corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Magnésio e suas ligas

Os biomateriais metálicos são empregados como implantes ortopédicos, uma vez que auxiliam na reparação ou substituição de tecido ósseo danificado ou doente. Esses materiais são

mais adequados para aplicações de suporte de carga em comparação com materiais cerâmicos ou poliméricos devido à combinação da alta resistência mecânica e tenacidade à fratura [27].

Os biomateriais metálicos atualmente aprovados e comumente usados na aplicação médica incluem aços inoxidáveis, titânio e ligas à base de cobalto e cromo. Porém, uma das limitações desses biomateriais é a possível liberação de íons metálicos tóxicos e/ou partículas através de processos de corrosão e/ou desgaste, que levam a ações inflamatórias reduzindo a biocompatibilidade e promovendo a perda óssea na região em contato com o material [27].

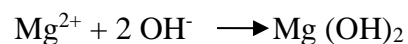
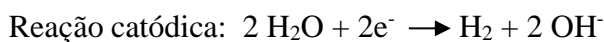
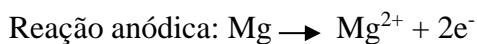
Além disso, o módulo de elasticidade dos biometais atuais varia entre 120 e 250 GPa, sendo muito superior ao módulo de elasticidade do osso (20-30 GPa). Como consequência, a transferência de carga do implante para o osso adjacente é evitada, levando ao chamado “efeito protetor contra o estresse”, que pode causar reabsorção óssea, morte celular e afrouxamento do implante [28]. Por esses motivos, metais biodegradáveis ganharam destaque nas aplicações biomédicas, uma vez que possuem a capacidade de ser gradualmente degradado e eliminado pelo próprio organismo sem promoção de danos [29], além de atender aos requisitos: (i) boa biocompatibilidade e não toxicidade dos produtos gerados na degradação; (ii) propriedades mecânicas apropriadas e (iii) uma taxa de degradação moderada adaptada ao processo de cicatrização [30].

Entre os metais biodegradáveis, o magnésio e suas ligas têm atraído grande atenção devido às suas propriedades mecânicas e biológicas [15]. Suas propriedades mecânicas, tais como: (i) densidade variando de 1,74 a 2 g/cm³ (ii) módulo de elasticidade entre 41-45 GPa e (iii) resistência à compressão de 65 a 100 MPa, são mais próximas às do osso humano com densidade entre 1,8 - 2,1 g/cm³, módulo elástico de 20 – 30 GPa e resistência à compressão de 130 – 180 MPa [27], [30], [31]. Essas propriedades mecânicas minimizam o efeito de proteção contra o estresse, causado pela incompatibilidade do módulo de elasticidade entre o implante e o osso humano [15].

Além disso, o magnésio é um elemento essencial para o corpo humano, uma vez que está envolvido em uma série de processos metabólicos, tais como reações enzimáticas, síntese e replicação de RNA e DNA e o metabolismo ósseo. É o quarto cátion mais abundante no corpo humano, cerca de 20 - 28 g de magnésio está armazenado no corpo, sendo que a metade do conteúdo total se encontra no tecido ósseo. Por isso é recomendável a ingestão diária de aproximadamente 380 mg de magnésio para um indivíduo adulto, o excesso de magnésio pode ser excretados na urina [30], [32], mas diante de superdoses, podem causar sintomas gastrointestinais, incluindo náuseas, vômitos e diarreia. Além disso, a overdose de magnésio

pode causar sede, hipotensão, sonolência, fraqueza muscular depressão respiratória, arritmia cardíaca, coma e morte [33].

A principal limitação da aplicação de magnésio e suas ligas como material para implantes médicos está relacionado às altas taxas de corrosão em condições fisiológicas [17], na qual resulta em uma diminuição de suas propriedades mecânicas antes da cicatrização do novo tecido ósseo [34]. Nos fluidos fisiológicos, o magnésio e suas ligas degradam-se de acordo com as seguintes reações [30]:



Durante a corrosão do magnésio ocorre a emissão de gás hidrogênio e a alcalinização da solução, ou seja, aumento do pH [30]. As bolhas de hidrogênio formadas podem acumular-se e formar bolsas de gás junto ao implante, provocando o atraso da recuperação da região cirúrgica e conduzindo à necrose dos tecidos (Figura 1).

Além disso, o processo de corrosão modifica a interface Mg/ambiente fisiológico (Figura 1), provocando mudanças na morfologia, microestrutura e composição da superfície. Essas mudanças desempenham papéis fundamentais para a eficácia dos implantes, uma vez que podem causar alterações na absorção de proteínas que atuam na adesão de células desejáveis e indesejáveis durante a cicatrização do tecido [32], [35].

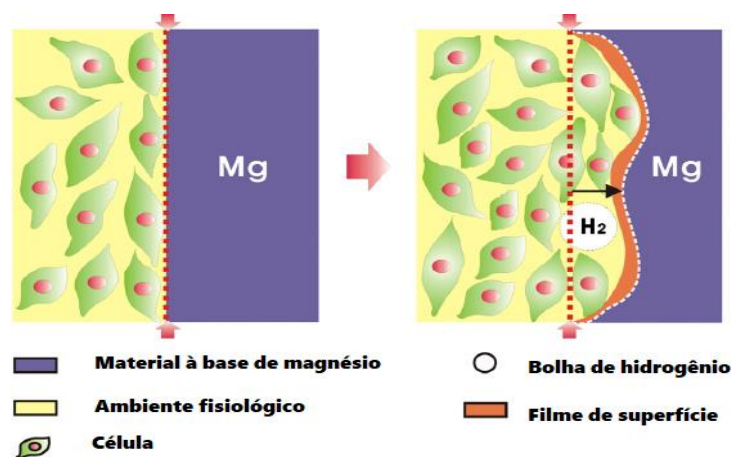


Figura 1: Dinâmica da interface entre os materiais à base de Magnésio e o ambiente fisiológico durante a degradação da superfície.

Fonte: Adaptado de [35].

Em geral, existem duas maneiras possíveis para controlar a corrosão/degradação do magnésio e suas ligas: (i) adaptar a composição e microestrutura, incluindo o tamanho do grão e

a textura do material de base, ou desenvolver métodos de fabricação otimizados e (ii) realizar tratamentos de superfície ou aplicar revestimentos cerâmico, polimérico ou compósito [36].

Neste trabalho, o método de eletrodeposição pulsada será utilizado para produzir revestimentos compósitos de hidroxiapatita e óxido de grafeno sobre a superfície da liga de magnésio AZ31, uma vez que favorece a formação de revestimentos mais uniformes e cristalinos [26]. Esse método será discutido no tópico 3.4.

3.1.1 Liga de Magnésio AZ31

Os elementos de liga majoritários encontrados na liga de magnésio AZ31 são o alumínio e zinco, os quais conferem ao material boa resistência mecânica. A possível presença de teores de cobre, níquel e ferro assegura uma boa resistência à corrosão, enquanto que a redução do teor de manganês (tipicamente 0,2%) ocasiona ligeiro aumento da resistência à tração, assim como a remoção de elementos pesados, o que evita a formação de compostos intermetálicos que interferem nas propriedades mecânicas do material [37], esses elementos químicos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da Liga AZ31 [38].

Elemento químico (% em peso)	Al	Zn	Mn	Cu	Si	Ni	Fe	Outros
Mínimo	2,5	0,6	0,2	-	-	-	-	-
Máximo	3,5	1,34	1,0	0,054	0,10	0,005	0,005	0,3

As propriedades mecânicas da liga de magnésio AZ31 são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas da Liga AZ31[31].

Densidade (g.cm ⁻³)	1,78
Resistência à compressão (MPa)	60-70
Resistência à tração (MPa)	235
Módulo de elasticidade (GPa)	45

As ligas de magnésio comerciais AZ31, AZ91 e WE43 são empregadas em estudos como material de implante biodegradável [39]. A diferença entre essas ligas é a sua composição

química, uma vez que a liga AZ31 contém 3% em peso de alumínio e 1% em peso de zinco, a liga AZ91 contém 9% em peso de alumínio e 1% em peso de zinco e a liga WE43 apresenta 4% em peso de ítrio e 3% em peso de uma mistura de metais de terras raras (neodímio, cério e disprósio) [27]. Essas ligas comerciais exibem boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, no entanto possuem elementos de ligas que apresentam toxicidade no organismo vivo. O acúmulo de alumínio pode estar associado a vários distúrbios neurológicos, uma vez que é conhecido como neurotóxico. Além disso, a hepatotoxicidade grave foi detectada após a administração de cério, praseodímio e ítrio [39]. Por esses motivos, a liga AZ31 é mais adequada na aplicação médica por apresentar uma quantidade relativamente pequena de alumínio potencialmente tóxico [40].

Até o momento, existem relativamente poucas publicações descrevendo ligas de magnésio como um biomaterial. Estudos preliminares em animais demonstraram que as ligas de magnésio (AZ31, AZ91, WE43 e LAE442) implantadas no fêmur de porquinhos-da-índia foi completamente substituída por uma nova formação óssea dentro de 18 semanas. Durante o processo de degradação a superfície dos implantes foi revestida por uma fase mineral que estava em contato direto com o osso circundante. Além disso, o material corroído das ligas foi substituído por uma camada espessa composta principalmente por fosfatos de cálcio. Isso indica que as ligas de magnésio podem ser utilizadas como material de implante em cirurgia óssea [41].

Estudos de biocompatibilidade *in vitro* (ensaio MTT (abreviação de brometo de [3-(4,5-dimetiltiazol-2yl)-2,5-difenil tetrazolium), ensaio ALP (fosfatase alcalina), ensaio CCK (*cell counting kit*)) demonstraram que a liga AZ31 não induz efeitos tóxicos, mas promove pouca proliferação celular, devido a liberação descontrolada de hidrogênio durante o processo de corrosão. Nesses estudos, as ligas AZ31 foram comparadas com as ligas AZ31 revestidas (silano/Mg(OH)₂; hidroxiapatita; hidroxiapatita/fosfato de magnésio/fosfato de zinco; NP PCL/ZnO), mostrando que os revestimentos melhoram fixação e proliferação celular [42]–[45].

Diante disso, a liga de magnésio AZ31 foi escolhida como o substrato neste trabalho, por apresentar uma boa biodegradação *in vivo* e favorecer a neoformação óssea.

3.2 Hidroxiapatita

As biocerâmicas de fosfato de cálcio vêm sendo amplamente pesquisadas e empregadas nas áreas médica e odontológica devido a sua biocompatibilidade, osteocondutibilidade que indica o caminho para o crescimento ósseo que pode ocorrer sobre a superfície ou através dos poros [19], ausência de toxicidade e taxas de degradação variáveis, além de apresentar

características físico-químicas, microestruturais similares aos tecidos ósseos e dentários [12], [19], [34], [47], [48].

Os fosfatos de cálcio compreendem uma gama de compostos com diferentes estequiometrias dos elementos químicos cálcio e fósforo, de modo que uma de suas classificações levam em consideração a razão molar entre os átomos de cálcio e fósforo [19] [49]. Essa razão varia de 0,5 a 2,0 e tem relação direta com algumas propriedades do composto, tais como a solubilidade em água, que diminui quando se aumenta a razão [14], [19].

O composto de fosfato de cálcio mais empregado atualmente é a hidroxiapatita (HA) de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com a razão molar Ca/P igual a 1,67 [18]. Sua ampla aplicação é justificada por sua semelhança química com a matriz inorgânica dos tecidos duros (dentes e ossos) [18], [48], [50], assim como suas propriedades bioativas, que permitem uma ligação direta com os tecidos e a proliferação das células ósseas [19].

A HA é encontrada no sistema cristalino monoclinico e hexagonal. O sistema monoclinico apresenta grupo espacial (grupo cristalografico) $\text{P2}_1/\text{b}$ com os parâmetros de rede $a = 9,421 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ e $\gamma = 120^\circ$, sendo esse formato mais ordenado e termodinamicamente mais estável em temperatura ambiente. No entanto, essa estrutura só é alcançada em processos que envolvem altas temperaturas, em torno de 900 a 1200 °C [50], [51].

Por outro lado, o sistema hexagonal é encontrado com mais frequência nos tecidos duros. Essa estrutura cristalina possui grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ e o parâmetro de rede $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ e $\gamma = 120^\circ$ [49], [50]. Sua célula unitária apresenta uma matriz de tetraedros de PO_4^{3-} que são mantidos juntos com os íons de Ca, conforme ilustrado na Figura 2.

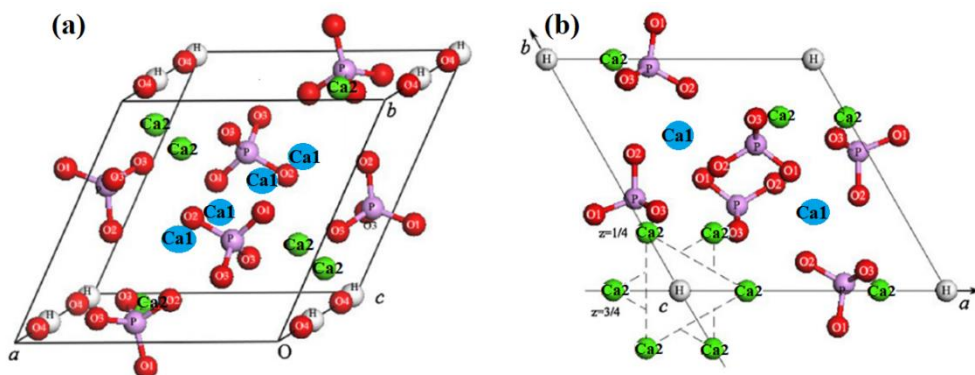


Figura 2: Célula unitária de HA: (a) vista lateral e (b) vista superior.

Fonte: Adaptado de [52].

Os íons de Ca^{2+} são ilustrados por esferas azuis e verdes e estão representados em dois diferentes sítios, denotados como Ca1 e Ca2. O sítio Ca1 é coordenado para nove átomos de

oxigênio de seis grupos de fosfatos diferentes (esferas roxas e vermelhas) e o sítio Ca2 é coordenado para seis átomos de oxigênio de cinco grupos diferentes de fosfatos [19], [52].

A estrutura cristalina hexagonal da HA possibilita substituições catiônicas e aniônicas. Os íons de Ca^{2+} podem ser substituídos por cátions metálicos mono e bivalentes, tais como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , enquanto os íons de PO_4^{3-} podem ser substituídos por íons AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{4-} , VO_4^{3-} e os íons de OH^- por íons de F^- , Cl^- , CO_3^{2-} . Essas substituições conferem mudanças na cristalinidade, nos parâmetros de rede, na estabilidade e na solubilidade, que pode alterar a degradação e o comportamento *in vivo* [19], [53].

A HA é um material cerâmico, que não suporta grandes cargas devido sua fragilidade, baixa resistência ao impacto, ser suscetível a fraturas por fadiga e resistência ao desgaste relativamente baixa [20], [54]. Sendo assim, é necessário a incorporação de outros materiais na matriz de HA para melhorar suas propriedades mecânicas.

Choi e colaboradores [21] demonstram que adição partículas Ni_3Al e Al_2O_3 na matriz de HA melhora significativamente a tenacidade à fratura de $1,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e o limite de resistência a flexão de 100 MPa para 200 MPa. Mota e colaboradores [22], ao incorporar 10 g/L de talco de pedra sabão no revestimento de HA, obtiveram uma redução de aproximadamente 20% no coeficiente de atrito e 30% na largura da trilha de desgaste melhorando significativamente a resistência ao desgaste de HA pura.

Os materiais a base de carbono estão sendo utilizados para modificar as características mecânicas de HA. Chen e colaboradores [55] observaram que 20% de nanotubo de carbono como reforço na matriz de HA aumenta a dureza de 9,35 GPa para 13,34 GPa e o módulo de elasticidade de 157,22 GPa para 189,53 GPa. Recentemente, folhas de óxido de grafeno foram incorporadas à matriz de HA para atuarem como reforços mecânicos na matriz. Os resultados apresentados por Zeng e colaboradores [25] evidenciaram o aumento da adesão dos revestimentos de 13,7 MPa (HA pura) para 25,4 MPa (GO/HA). Além disso, Fathyunes e colaboradores [23] observaram um aumento da nanodureza de 0,94 GPa (HA pura) para 1,52 GPa (GO/HA) e do módulo de elasticidade de 12,63 GPa (HA pura) para 23,42 GPa dos revestimentos compósitos de GO/HA.

3.3 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (GO do inglês *graphene oxide*) pode ser produzido a partir de uma redução química ou térmica do grafeno [56]. O grafeno é um material bidimensional, com espessura monoatômica, formado por átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 e

organizados em células hexagonais em uma estrutura similar à de uma colmeia [57], [58]. Sua estrutura exibe propriedades únicas, tais como: altas condutividades elétricas e térmicas, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade inerente e grande área superficial [59]. Esse material pode ser quimicamente modificado para aplicações como compósitos, poliméricos, cerâmicos, materiais relacionados à energia, sensores e aplicações biomédicas [60].

O GO é constituído por átomos de carbono de camada única, que apresenta grupos de ácidos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxilos e epóxidos nos planos basais [61]. Os grupos carboxílicos e hidroxílicos presentes na bordas e nos planos das folhas de GO (Figura 3) estabilizam a dispersão em água e solvente orgânico e melhoram a ligação interfacial com a matriz polimérica ou inorgânica [61], [62].

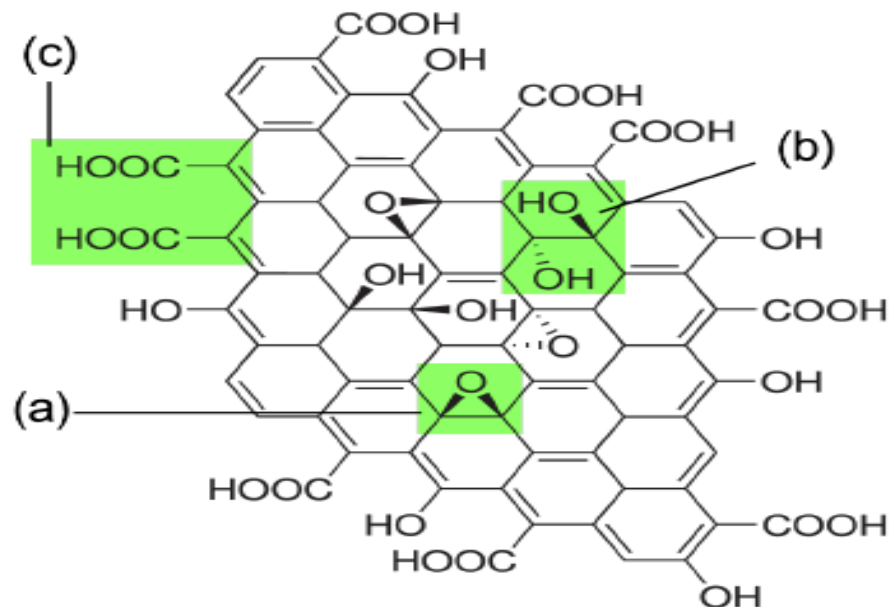


Figura 3: Estrutura do Óxido de Grafeno proposta em 1998 com grupos funcionais: grupo epóxido (a), grupos hidroxilos (b) e grupos carboxílicos (c).

Fonte: Retirado de [63].

As folhas de GO possuem propriedades importantes para aplicações promissoras na área biomédica devido a sua biocompatibilidade, bioestabilidade, propriedades elétricas e óticas e propriedades antibacterianas [61], [62], dentre as possíveis aplicações destacam-se a sondagem celular [64], biossensor [65], administração de medicamentos e terapias contra câncer [66]. Além disso, as folhas de GO podem ser utilizadas como reforço mecânico em materiais biocompósitos devido a suas propriedades mecânicas, tais como: resistência à tração (125 GPa), módulo de Young médio entre 32-42 GPa [63], [67].

Pesquisadores evidenciaram que GO e seus derivados em compósitos de HA aumentam a proliferação e a atividade do fosfato alcalino no osteoblasto humano. Além disso, observa-se uma significativa melhora das propriedades mecânicas, entre as quais é possível destacar: aumento na dureza (25,8%); aumento no módulo de elasticidade (47,6%) e aumento na tenacidade à fratura (203%) [61], [62].

Li e colaboradores [62] empregaram o óxido de grafeno como cargas de reforço em revestimentos de hidroxiapatita por um processo de deposição eletroforética catódica sobre o substrato de titânio. Neste estudo verificou-se que o de revestimento de HA/GO aumenta a força de adesão do revestimento de 1,55 MPa (HA pura) para 2,75 MPa (2% em peso de GO/HA) e 3.3 MPa (5% em peso de GO/HA), respectivamente. Além disso, os revestimentos de HA/GO exibiram maior resistência à corrosão ao se comparar a HA pura, bem como uma biocompatibilidade *in vitro* superior (cerca de 95% da viabilidade celular para 2% em peso de GO/HA). Quando esse revestimento foi aplicado ao substrato de Mg por deposição eletroforética, observou-se que o processo de degradação é mais lento em soluções fisiológicas e houve a formação de uma camada de apatita na superfície do substrato, o que sugere uma melhora na bioatividade e na osteointegração [68].

3.3.1 Métodos de síntese de Óxido de Grafeno

Os procedimentos mais comuns para a síntese de óxido de grafeno foram desenvolvidos por Brodie, Staudenmaier e Hummer e estão sendo utilizados atualmente com algumas modificações [69]–[73].

O método de Brodie é geralmente realizado usando várias etapas de oxidação, o que resulta em materiais com um grau diferente de oxidação após cada etapa [70]. Nessa síntese, uma porção de grafite é misturada com uma porção de três vezes o seu peso de clorato de potássio e em seguida é adicionado ácido nítrico fumegante. A mistura é colocada em banho-maria por três ou quatro dias a uma temperatura de 60 °C até que os vapores amarelos (NO_2 e/ou N_2O_4) deixem de ser emitidos. A substância então é lavada com água para que fique livre dos ácidos e sais. Esse processo de oxidação é repetido até que nenhuma modificação seja observada. Por fim, a substância é seca em vácuo à 100 °C [71].

Em 1898, Staudenmaier propôs uma variação do método de Brodie, onde o grafite é oxidado em uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico concentrados com clorato de potássio. Nesse método, adiciona-se 10 g de grafite em pó a uma mistura de 400 mL de ácido sulfúrico (95-97%) e 200 mL de ácido nítrico (65%), enquanto é feito um resfriamento em banho de gelo. Em seguida, 200 g de clorato de potássio são adicionados em pequenas porções à mistura que é

agitada e resfriada. Após 18 horas, a mistura é colocada em água destilada e o produto da oxidação é lavado até que o pH atinja 6 [72].

Trabalhos no campo como Hofmann, Frenzels e Hamdi [74], [75], usando o método de Staudenmaier, consideraram esse processo demorado e perigoso, o que os levaram a modificar esse método. A modificação consiste na adição lenta e cuidadosa de clorato de potássio em uma mistura contendo ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico concentrado (63%) e grafite durante um período de uma semana com arrefecimento. Nesse processo, o dióxido de cloro é removido com um gás inerte, como dióxido de carbono ou nitrogênio. Além disso, são necessário mais de 10 g de clorato de potássio para cada grama de grafite tratada e o risco de explosão é constante. Esse método foi nomeado como método Staudenmaier-Hofmann-Hamdi [73].

Por fim, no método de Hummer, a oxidação do grafite é realizada pelo tratamento com uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio, permanganato de potássio e sem a presença de água. Todo o processo requer duas horas para ser concluído em temperaturas abaixo de 45 °C, além de ser relativamente mais seguro que os métodos anteriores. O óxido de grafeno é preparado misturando 100 g de grafite em pó e 50 g de nitrato de sódio em 2,3 litros de ácido sulfúrico, sendo que essa mistura é mantida a 0 °C em banho de gelo como medida de segurança. Em seguida, adiciona-se 300 g de permanganato de potássio, de forma controlada, a fim de prevenir que a temperatura exceda 20 °C. Depois de um tempo ocorre a formação de uma substância pastosa de cor cinza acastanhado e adiciona-se 4,6 litros de água, o que eleva a temperatura para 98 °C e conduz a formação de uma suspensão diluída de cor marrom. Essa suspensão é diluída com 14 litros de água quente contendo 3% v/v de peróxido de hidrogênio para reduzir o permanganato e dióxido de manganês residual [73].

Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, a suspensão torna-se amarelo brilhante e é filtrada formando um material pastoso de cor marrom amarelada. Essa substância pastosa é lavada três vezes com um total de 14 litros de água quente. Dessa maneira, o resíduo de óxido de grafeno estará disperso na água e a parte sólida representa, aproximadamente, 0,5% do total. As impurezas de sais remanescentes são removidas por um tratamento com resina aniônica e trocadores de cátions. A forma seca de óxido de grafeno é obtida por centrifugação, seguida de desidratação a 40 °C sobre pentóxido de fósforo em vácuo [73].

Neste trabalho será utilizado óxido de grafeno que foi sintetizado pelo método de Hummer modificado, no qual ocorre a substituição de nitrato de sódio (NaNO_3) por uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4) para eliminar a produção de gases tóxicos, além de aumentar em dois terços a quantidade de permanganato de potássio (KMnO_4) para

acelerar o processo de oxidação do grafite. Esse método oferece outras vantagens, como material a base de carbono mais hidrofílico, grande quantidade de material sintetizado em poucas horas e não emitir nenhum tipo de gás tóxico [76].

3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a formação de depósitos sólidos na superfície de materiais condutores. Essa técnica é utilizada industrialmente para cobrir a superfície de vários tipos de objetos metálicos com revestimentos para proteção contra corrosão e fins decorativos [77].

Esse processo eletroquímico envolve estímulos elétricos externos, promovendo a transferência de carga elétrica através da interface eletrodo/eletrólito [77], [78]. As reações eletroquímicas podem ser redutoras ou oxidantes, de modo que nas reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para eletrólito, denominado reação catódica e nas reações oxidantes ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para eletrodo, reação anódica [77]–[79].

A eletrodeposição ocorre geralmente em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo), que estão imersos em uma solução eletrolítica e conectado em um aparelho eletrônico, o potenciostato, conforme a Figura 4.

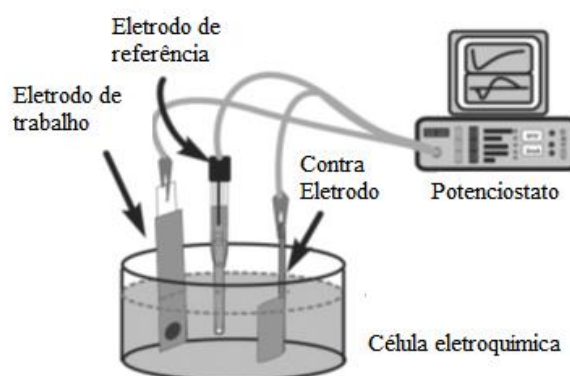


Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica com três eletrodos conectados a um potenciostato.

Fonte: Adaptado de [77].

A reação química de interesse ocorre no eletrodo de trabalho, ou seja, nesse eletrodo tem-se a formação do depósito. O contra eletrodo é necessário para fechar o circuito elétrico, sendo constituído geralmente por um material inerte que pode ser a platina ou grafite e o terceiro eletrodo é adicionado à célula eletroquímica para exercer a função específica de servir como

eletrodo de referência, utilizado como ponto de referência para o controle e medida do potencial elétrico aplicado na célula, aceito como potencial zero. O eletrólito é geralmente uma solução aquosa que contém os sais dissolvidos do material a ser depositado [77]–[79].

O outro item indispensável ao processo de eletrodeposição é o potenciostato, que é um aparelho eletrônico que controla precisamente, num processo de eletrodeposição potenciostática, a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência [77].

Um modelo para o processo de eletrodeposição pode ser descrito como [77], [80]:

- I. Difusão dos íons solvatados da solução para perto da superfície do eletrodo;
- II. Transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
- III. Adsorção e perda da solvatação dos átomos na superfície do eletrodo formando “adátomos” (adátomo é um estado intermediário entre o estado iônico da solução e o estado metálico depositado);
- IV. Difusão do “adátomo” pela superfície do eletrodo;
- V. Fixação do “adátomo” a um núcleo já formado ou a um defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo;
- VI. Incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato [77], [80].

Estas etapas estão esquematicamente representadas na Figura 5:



Figura 5: Modelo para eletrodeposição.

Fonte: Adaptado de [77].

A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição, sendo eles: (i) concentração das espécies a

serem reduzidas/oxidadas, (ii) pH da solução, (iii) temperatura da solução, e (iv) potencial ou corrente de deposição [79]. Esses depósitos podem ser obtidos por técnicas de eletrodeposição diversas, tais como: eletrodeposição potencioestática, a galvanostática e a pulsada [77].

No método de eletrodeposição potencioestática o potencial elétrico medido entre o eletrodo de trabalho e o de referência é mantido constante e a variação da corrente elétrica que ocorre durante o processo informa a taxa com que acontecem as reações eletroquímicas. Por outro lado, no método de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo é mantida constante e o potencial pode assumir qualquer valor para a manutenção da corrente imposta ao sistema [81].

Outro método é a eletrodeposição pulsada, na qual se aplica pulsos de corrente ou tensão elétrica que são controlados pelo potencioestato [82]. Nesse método, os equipamentos oferecem pulsos elétricos com forma de onda quadrada [83].

Os pulsos de onda quadrada são distanciados entre si por potenciais de circuito aberto, ou seja, um período sem a passagem de corrente elétrica. Esse gerador permite a variação de quatro parâmetros independentes. A figura 6 mostra detalhadamente os parâmetros variáveis da onda quadrada:

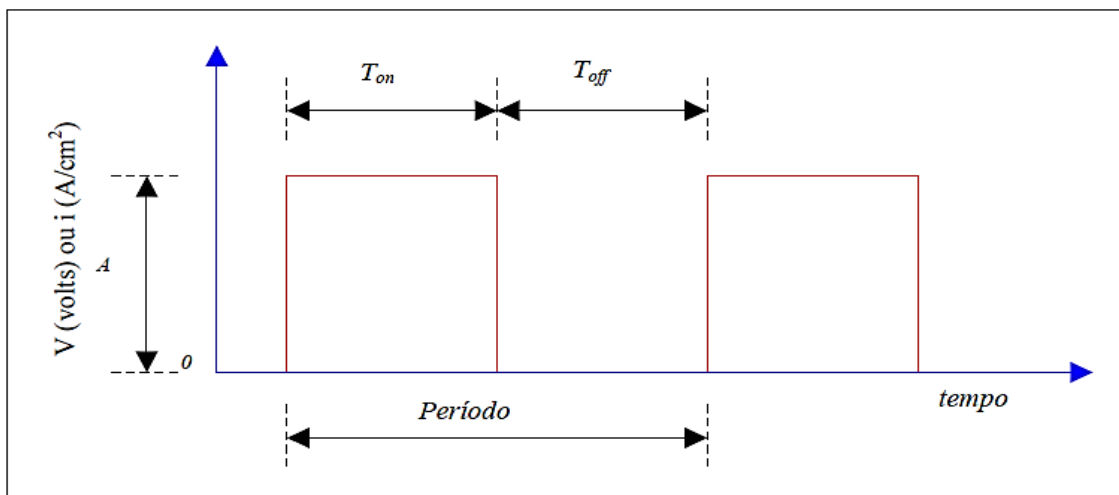


Figura 6: Representação esquemática dos parâmetros que podem ser variados num processo de eletrodeposição.

Fonte: Adaptado de [83].

Onde:

- T_{on} : tempo durante o qual se aplica corrente catódica ou potencial catódico;
- T_{off} : intervalo onde não há a passagem de corrente elétrica ou aplicação de potencial;
- I : intensidade de corrente elétrica aplicada durante o pulso;

- Período: é composto pela somatória do tempo “*on*” e tempo “*off*” aplicados num processo [83].

Os depósitos obtidos por corrente ou tensão pulsada geralmente possuem menor quantidade de hidrogênio adsorvido à superfície, pois o hidrogênio tem a possibilidade de esvair no tempo “*off*”, o que diminui a tensão interna dos revestimentos quando comparados aos obtidos por corrente/tensão contínua [83]. Além disso, é possível a formação de camadas de depósitos com composições distintas [80]. Quando duas fases distintas são depositadas simultaneamente em um substrato, a técnica é denominada codeposição. Essa técnica consiste em adicionar ao eletrólito partículas condutoras, semicondutoras ou não-condutoras durante o processo de eletrodeposição, levando à obtenção de revestimentos compósitos [84].

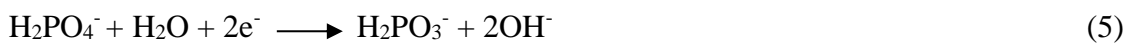
Pesquisas apontam que a utilização de eletrodeposição pulsada para formação de revestimentos à base de HA favorece o aumento da adesão do revestimento ao substrato, levando a formação de depósitos mais uniformes e cristalinos. Além disso, permite o escape de gás hidrogênio (H₂), que é formado durante as reações eletroquímicas [26], [69].

Neste trabalho, empregou-se a eletrodeposição pulsada pois, segundo a literatura, favorece a formação de revestimentos mais uniformes cristalinos e com maior adesão ao substrato de liga de magnésio [26], [69].

3.4.1 Reação de eletrodeposição da Hidroxiapatita

O nitrato de cálcio hidratado (Ca (NO₃)₂) e o fosfato de amônio monobásico (NH₄H₂PO₄) são os principais sais iônicos utilizados na solução eletrolítica para a eletrodeposição [86], [87]. Os íons H₂PO₄⁻ e Ca²⁺ são uns dos precursores para a formação da hidroxiapatita.

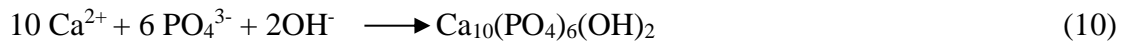
As reações que podem ocorrer ao aplicar uma corrente catódica durante a eletrodeposição [86]–[88] são:



As reações de (1) a (5) levam ao aumento local do pH nas proximidades da superfície do eletrodo de trabalho. Esse aumento na concentração de íons hidroxila (OH^-) resulta em um aumento na concentração de íons de hidrogênio fosfato e íons de fosfato pelas reações (8) e (9):



À medida que o pH do eletrólito aumenta, os íons hidrogênio fosfato (HPO_4^{2-}) são efetivamente transformados em íons fosfato (PO_4^{3-}), que se combinam com os íons de cálcio (Ca^{2+}), formando o revestimento de HA na superfície do eletrodo de trabalho:



4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica empregada para caracterizar materiais a partir das suas propriedades, tais como: micromorfológica, na qual inclui estudos de fraturas e morfologia; análises de texturas e quantificação de fases com números atômicos distintos e identificação da composição química das fases presentes em uma amostra [89]. O microscópio convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptadas a uma câmara com porta amostra aterrado, um sistema eletrônico e um sistema de vácuo [90], conforme a ilustração esquemática na Figura 7:

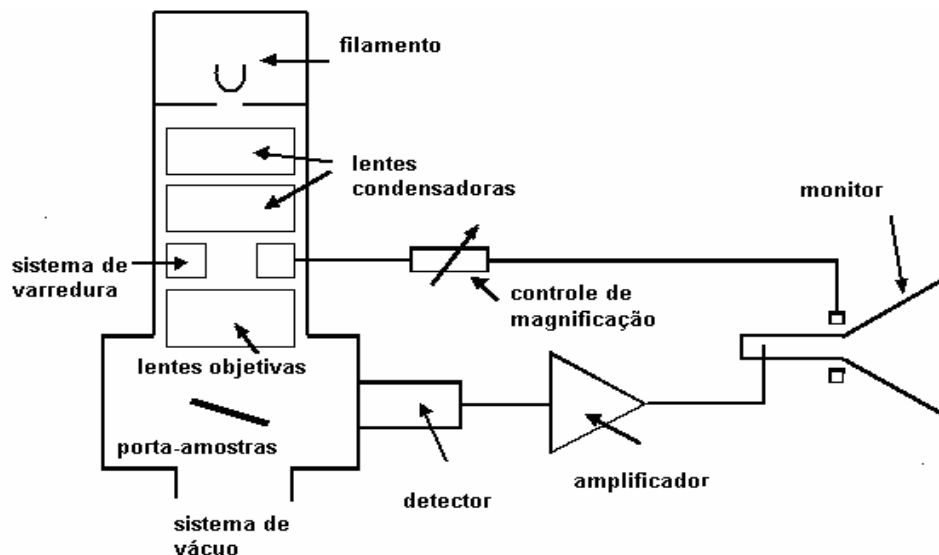


Figura 7: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.

Fonte: Adaptado de [90].

A coluna é mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, onde contém em sua porção superior um canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes condensadoras para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra [89]. O canhão de elétrons é composto basicamente por três elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6), cátodo (cilindro de Whenelt) e ânodo. O filamento mais usual é o de W, o qual é aquecido a 2500°C , o que causa uma emissão termiônica de elétrons. Os elétrons são atraídos para o ânodo e mantidos em potencial positivo em relação ao filamento na faixa de 1 a 30 kV. Esse filamento é percorrido por uma corrente elétrica que emite espontaneamente os elétrons e são acelerados por um campo elétrico que lhes confere energia suficiente para atingir a amostra que está localizada na câmara. Durante o percurso do feixe de elétrons até amostra, existem dispositivos eletromagnéticos cuja a função é direcionar o feixe para o ponto de análise [90].

A câmara de amostras conta com diferentes tipos de detectores para captar os sinais gerados na interação elétrons-amostras e um suporte, motorizado ou não, que possibilita a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além de rotação e inclinação lateral [89].

Os detectores coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra, sendo essas: elétrons secundários ou retroespalhados, raios X contínuo ou característico, elétrons Auger e catodoluminescência. Esses detectores ficam ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens [90].

O detector de raios X característicos emprega dois tipos diferentes de espectrômetros que permite a realização de microanálise qualitativas e quantitativas, sendo eles: o espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS do inglês *wavelength dispersive spectrometer*), no qual cristais analisadores e difração são empregados para a discriminação dos raios X segundo o comprimento de onda da radiação e o espectrômetro de energia dispersiva (EDS do inglês *energy dispersive spectrometer*), com discriminação de todo o espectro de energia através de um detector de estado sólido de silício (Si) ou germânio (Ge) [89].

O EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h\nu$, onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase simultaneamente, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons a partir de um espectro de energia (KeV) *versus* o número de fótons recebidos (contagens) (Figura 8). Vale ressaltar que os elementos químicos em quantidade inferior a 0,2% em massa não são detectados, logo os elementos hidrogênio (H), lítio (Li) e berílio (Be) não poderão ser detectados por essa técnica [90].

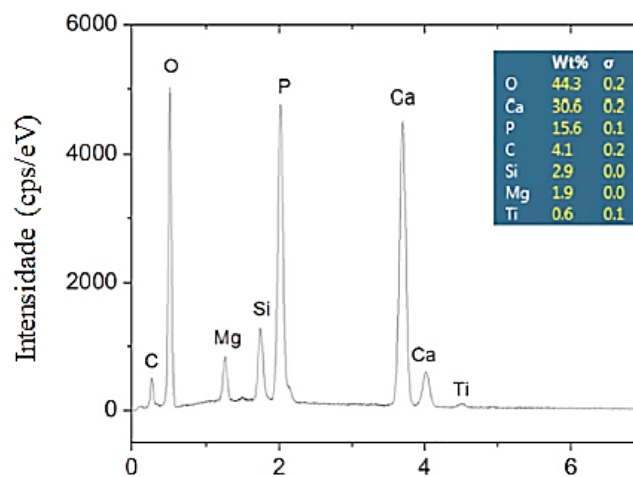


Figura 8: Espectro EDS do revestimento de HA com a adição de 10 g / L de talco no eletrólito.

Fonte: Adaptado de [22].

Esses detectores permitem a análise da composição química pontual da amostra, bem como análises segundo uma dada direção da amostra (linhas) ou a geração de imagens de raios X de múltiplos elementos [89].

O sistema de vácuo utilizado no microscópio é um conjunto de bombas operando com uma bomba mecânica para o vácuo primário, em torno de 10^{-3} Torr e a outra para o vácuo secundário, em torno de 10^{-6} Torr [90].

Para a aquisição de imagens no microscópio é necessário que a amostra seja condutora por causa da interação do feixe eletrônico com a amostra. Caso isto não ocorra é possível torná-las condutora a partir de vários processos físicos como evaporação ou recobrimento de íons metálicos, sendo o mais empregado o método de recobrimento com íons metálicos, tais como ouro (Au), platina (Pt) ou o recobrimento com o carbono (C). Além disso, esse método de

recobrimento de amostras pode melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem [90].

4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM do inglês *Transmission Electron Microscopy*) é uma ferramenta importante para caracterização de materiais, uma vez que fornece informações sobre a estrutura cristalina, morfologia e composição química [91], [92]. Os principais componentes do microscópio são: canhão de emissão de elétrons, lentes eletromagnéticas (condensadoras, objetiva, intermediária e projetora), suportes de abertura física, porta amostra e um sistema de detecção (Figura 9).

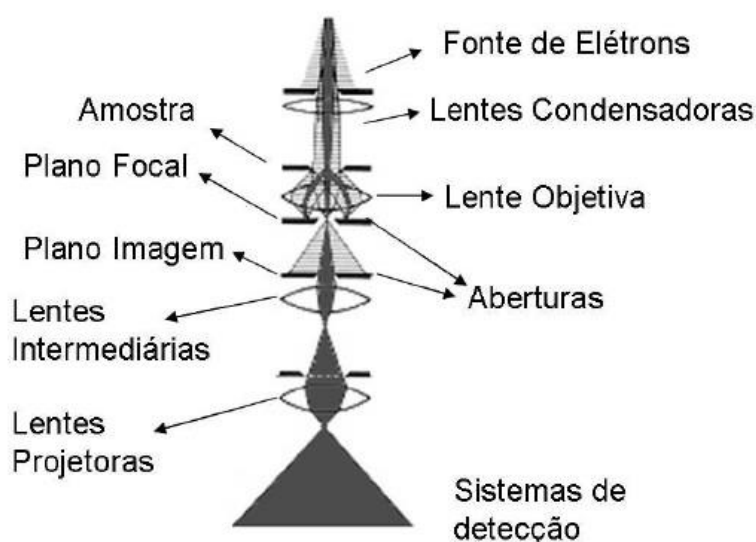


Figura 9: Diagrama mostrando os principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: Retirado de [93].

O princípio de funcionamento da TEM consiste na geração de um feixe de elétrons sob alta tensão emitido por uma coluna de elétrons, que pode ser termiônico (filamento de W ou LaB₆) ou emissão *Schottky*, durante a geração do feixe a coluna deve estar em vácuo de aproximadamente 10^{-5} mbar. Esse feixe de elétrons é acelerado por meio de uma diferença de potencial (de 80 a 400 keV) que passa através das lentes condensadoras, que realiza a colimação do feixe. Uma parte desse feixe atravessa a amostra que será difratada e outra parte será transmitida. A lente objetiva tem a função de captar os feixes de elétrons que atravessam a amostra e focalizá-los no ponto focal. A abertura de área selecionada, define a área de análise. Em seguida o feixe de elétrons passa pela lente intermediária, na qual projeta o ponto focal

(projeta a difração) ou o ponto imagem (projeta a imagem). Por fim, a lente projetora tem a função de ampliar a imagem e projetá-lo em um sistema de detecção (placa fotográfica, tela fluorescente e câmera CCD) [92], [93].

A imagem formada pode ser gravada pela exposição direta de uma emulsão fotográfica ou de uma placa de imagem dentro do vácuo, ou digitalmente através de uma tela fluorescente acoplada por uma placa de fibra óptica a uma câmera CCD (do inglês *Charge Coupled Device*) [93].

Para aquisição de imagem existem quatro tipos de contrastes na TEM: (i) contraste de massa-espessura (ii) contraste por número atômico (Z); (iii) contraste por difração; e (iv) contraste de fase [92].

O contraste de massa-espessura, ocorre porque regiões da amostra com maior densidade de massa ou com maior espessura espalham mais o feixe de elétrons. Esse feixe é espalhado a maiores ângulos e são bloqueados pela abertura da objetiva, acarretando em menor intensidade de contraste na imagem referente a região. O contraste por número atômico ocorre em níveis atômicos, o qual é observado em análises de alto ângulo. Esse contraste é utilizado em uma técnica de obtenção de imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Nesta técnica, anéis detectores de alto ângulo (HAADF do inglês *High-Angle Annular Dark Field*) são inseridos para captar elétrons espalhados a altos ângulos. Com o uso destes detectores é possível observar o arranjo estrutural dos átomos e uma imagem de alta resolução [92], [94].

O contraste por difração permite criar imagens somente com o feixe difratado (imagens de campo escuro - DF do inglês *Dark Field*) e outras somente com o feixe transmitido (imagens de campo claro – BF do inglês *Bright Field*). Esse tipo de contraste tem maior aplicabilidade no estudo de discordâncias e defeitos nas estruturas. O contraste de fase utiliza uma técnica específica do TEM denominada Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), na qual tem a formação de imagens com resoluções espaciais da ordem de 1 Å, mostrando diretamente a rede cristalina do material [91], [92].

A etapa mais crítica da análise por TEM é a preparação da amostra, pois para o sucesso da análise a principal exigência é o contraste e a espessura do filme ao feixe de elétrons, isto é, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar alterações microestruturais, ou danos na amostra decorrentes de dosagem excessiva de radiação. A espessura da amostra deve ser uma função da energia do elétron e da densidade ou número atômico da amostra. Alguns exemplos

típicos de espessuras de filmes pra TEM incluem desde 1 mm para alumínio, alguns nanômetros para aço e de 50 – 100 nm para polímeros. As amostras para TEM podem ser divididas em três classes distintas: amostras brutas (in bulk), materiais particulados ou filmes em geral [95].

A análise por TEM deve ser utilizada como uma técnica complementar e não isoladamente, uma vez que, embora ela permita observar detalhes microestruturais em nível atômico, existem limitações quanto ao tamanho da amostra e geração de artefatos durante a preparação e análise [95].

4.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM do inglês *Scanning Probe Microscopy*) é uma classe de microscópios que utiliza uma sonda mecânica como forma de detecção de algumas grandezas físicas para estudar propriedades de superfícies [96], [97]. As técnicas dessa classe fornecem informações como morfologia, dureza, visco-elasticidade, propriedades elétricas e magnéticas [96], [98].

Os microscópios de varredura por sonda são ilustrados na Figura 10, sendo seus elementos principais: (A) sonda mecânica; (B) posicionador piezoelétrico; (C) mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra; (D) sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra e (E) computador que controla todo o sistema [98].

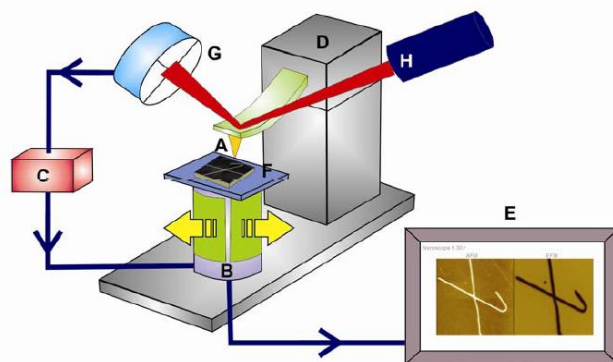


Figura 10: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica.

Fonte: Retirado de [96].

O princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato ou muito próxima da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre elas. O scanner piezoelétrico (B) movimenta lateralmente a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração (C) detecta a variação da interação sonda-amostra, durante a

varredura, por meio da mudança de posição do laser (H) em um fotodetector (G), de modo que esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E) que movimenta o scanner, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação manual (D) [96], [98].

O primeiro da linha do SPM é o Microscópio de Força Atômica (AFM do inglês *Atomic Force Microscopy*), uma técnica bastante utilizada para o estudo de propriedades mecânicas e tribológicas de superfícies na escala nanométrica, da ordem de 10^{-9} m. As principais vantagens desse microscópio, ao se comparar aos outros microscópios, são: maior resolução, imagens em 3 dimensões, não há necessidade de recobrir a amostra com material condutor, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, além da medida da espessura de filmes ultrafinos sobre substratos e análise por fractal. É possível fazer imagens da superfície imersa em líquidos [97], [99].

Nesse microscópio, quando a sonda se aproxima da amostra, a uma distância da ordem de alguns angstroms, os primeiros átomos que compõem a sonda interagem com os átomos que compõem a superfície da amostra. Ao longo da varredura, o cantilever sofre deflexões por causa da interação atômica, desviando o laser que incide sobre o cantilever [97], conforme a ilustração da Figura 11:

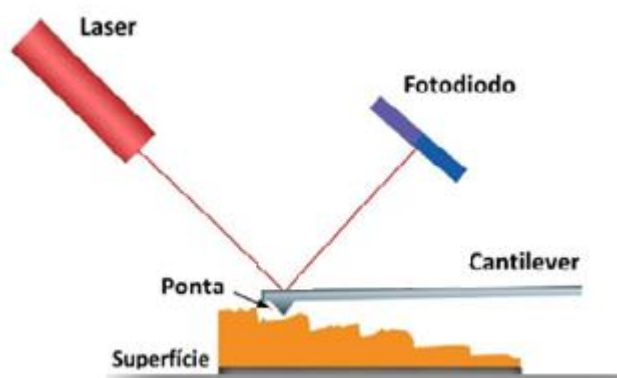


Figura 11: Esquema de funcionamento do AFM.

Fonte: Adaptado de [97].

Conforme apresentado na Figura 11, o laser é detectado por um fotodiodo que envia essas informações de desvio do cantilever para o controle de realimentação, que ajusta a posição da amostra e/ou da sonda para o computador onde é construída a topografia digitalizada da superfície da amostras [96], [97].

As interações entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância entre as duas. À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam atuar entre elas, resultando em diferentes tipos de forças, como exemplo: (i) força eletrostática; (ii) forças de Van der Waals; (iii) forças químicas e (iv) força capilar [96], [97], [99].

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir os modos de operação do AFM como: modo contato, modo não contato e modo contato intermitente. No modo contato, a sonda é colocada em contato físico com a amostra, sendo recomendável usá-lo, de preferência, em amostras parcialmente duras. Por outro lado, no modo não-contato a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo é utilizado para a realização de imagens de amostras muito moles [96], [97]. Por fim, no modo contato intermitente a sonda oscila sobre a superfície da amostra tocando-a periodicamente. Esse modo vem sendo utilizado para o estudo de polímeros e materiais biológicos, pois evita danos a amostra [96], [97].

Logo, a técnica AFM, fornece resultados com boa precisão no estudo de propriedades como elasticidade, atrito e desgaste, que dependem da morfologia da superfície em estudo, no que influencia diretamente na construção de materiais nanoestruturados [97].

4.4 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) e receberam esse nome porque sua natureza era desconhecida na época. Ao contrário da luz visível, esses raios eram invisíveis, mas viajavam em linhas retas e afetavam o filme fotográfico da mesma maneira que a luz. Além disso, os raios X eram penetrantes em objetos, diferentemente da luz visível [100]. Atualmente sabemos que os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda compreendidos entre 10^{-8} m e 10^{-11} m e apresentam propriedades típicas da luz visível e de todas as outras radiações, como polarização, interferência e difração [100].

Os raios X podem ser produzidos por um tubo de raios X (Figura 12) ou através de aceleradores *sincrotron*. Os equipamentos convencionais utilizam um tubo de raios X e a produção desses raios ocorre com a desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia (gerada por uma diferença de potencial no cátodo) ao colidir com um material metálico (ânodo) [101], [102].

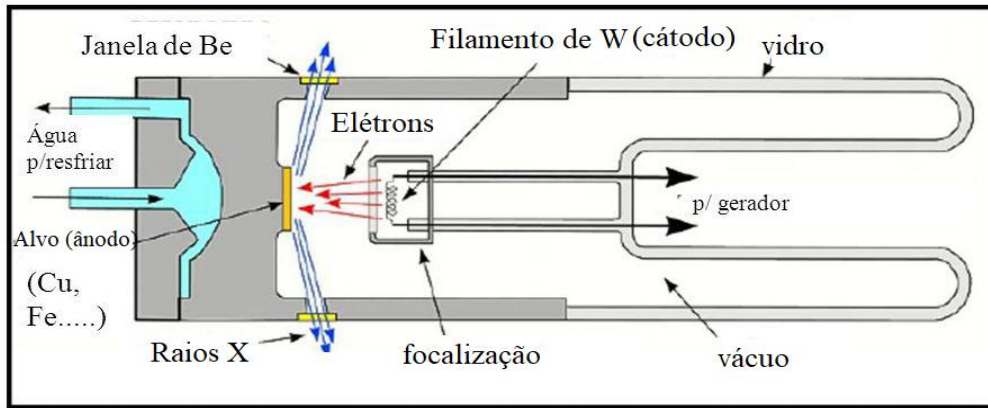


Figura 12: Esquema de um tubo de raios X.

Fonte: Adaptado de [102].

A representação esquemática da produção de raios X no nível atômico é apresentada na Figura 13. Quando um elétron incidente atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa para a camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre duas camadas, e é característico de cada elemento químico [101].

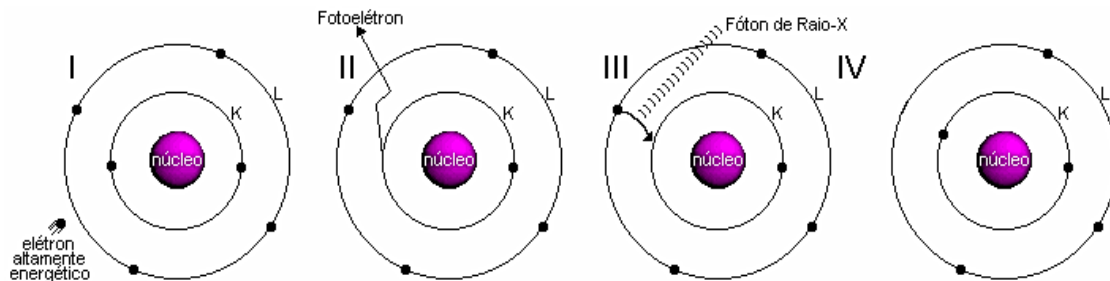


Figura 13: Esquema da produção de raios X a nível atômico.

Fonte: Retirado de [101].

Quando se aumenta a diferença de potencial entre os terminais do cátodo e do ânodo, aumenta-se a intensidade de energia do fóton de raio X e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo [101], como mostra na Figura 14.

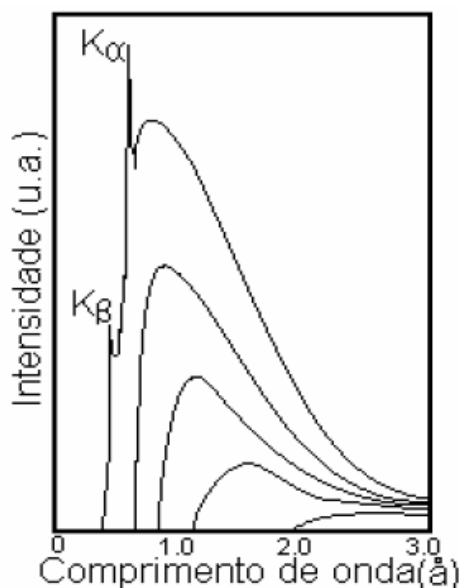


Figura 14: Relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.

Fonte: Retirado de [101].

Analisando o espectro apresentado na Figura 14, observa-se que potenciais mais altos, produzem-se comprimento de onda com intensidades mais altas. É a chamada radiação característica do ânodo e é composta por picos discretos. Os demais comprimentos de onda são chamados de radiação branca formada por vários comprimentos de onda. Usa-se também o termo *bremsstrahlung*, de origem alemã (*bremsen*=frear e *Strahlung*=radiação). Quanto mais se aumenta a diferença de potencial, mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, o que possibilita a utilização de um comprimento de onda pré-determinado [101].

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para descrever a estrutura cristalina de materiais sólidos, fornecendo as dimensões da cela unitária, a coordenação dos átomos que constituem o material, além de detalhar as distâncias interatômicas, o empacotamento cristalino e a caracterização de fases [103],[104]. Essa técnica destaca-se pela simplicidade do método, além da confiabilidade dos resultados obtidos, uma vez que o perfil de difração é característico para cada fase cristalina e possibilita análises quantitativas de materiais compostos por uma mistura de fases [105].

O princípio da técnica de DRX consiste num processo de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material [106]. Essa interação ocorre quando o comprimento de onda de raios X possui a mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares de materiais cristalinos que possuem uma ordenação espacial dos átomos de longo alcance [105].

Para uma rede cristalina simples, a condição para difração é apresentada na Figura 15.

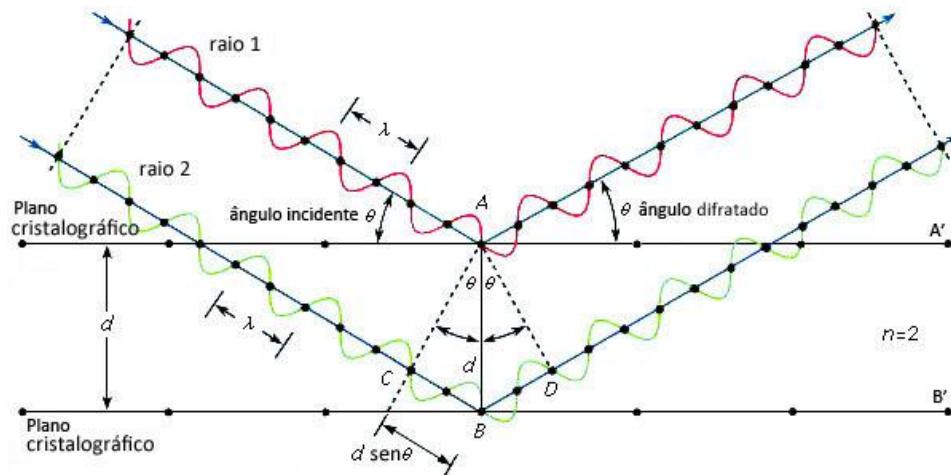


Figura 15: Esquema representativo da geometria descrita pela Lei de Bragg para $n=2$.

Fonte: Adaptado de [107].

Observa-se planos cristalinos adjacentes, os quais são designados pelos índices de Miller (hkl) e separados por uma distância interplanar d . Um feixe de raios X (em fase), com comprimento de onda λ , é incidido sobre os planos segundo um ângulo θ . Os raios 1 e 2 são espalhados pelos átomos A e B, respectivamente. A condição para que os raios 1 e 2 permaneçam em fase após a reflexão é quando a diferença $\overline{CB} + \overline{BD}$ for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ) ou $n\lambda$ [107], conforme apresentado na equação 1.

$$\overline{CB} + \overline{BD} = n\lambda \quad (1)$$

Geometricamente \overline{CB} e \overline{BD} são iguais entre si e equivale à distância d vezes o seno do ângulo θ (ângulo de espalhamento, conhecido com ângulo de Bragg), temos portanto a lei de Bragg (equação 2), onde n representa a ordem da reflexão [107].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

A lei de Bragg é uma condição necessária, mas não suficiente, para a difração. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias primitivas que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula, como a cúbica e a tetragonal simples. Contudo, as

estruturas cristalinas com células unitárias não-primitivas que possuem átomos em locais adicionais da rede, localizados ao longo de uma aresta, dentro de uma face ou no interior da célula unitária atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg. Logo a difração prevista pela lei não ocorre [108], [109].

O difratômetro é o equipamento empregado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas [109], suas características estão representadas esquematicamente na Figura 16.

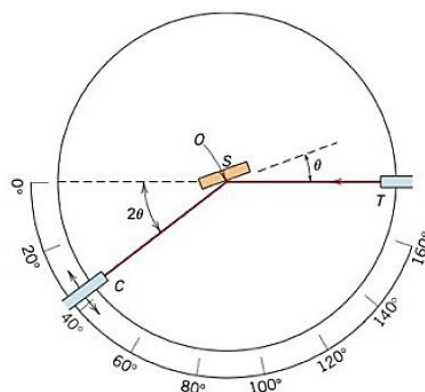


Figura 16: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T= fonte de raios X, S= amostra, C= detector e O= o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.

Fonte: Retirado de [109].

No difratômetro, uma amostra S é posicionada de forma que são possíveis rotações ao redor do eixo O, esse eixo é perpendicular ao plano da página. O feixe monocromático de raios X é gerado no ponto T e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador (C). Esse contador está montado sobre uma plataforma móvel que também pode ser girada ao redor do eixo O, sua posição angular em termos de 2θ . A plataforma e a amostra são acopladas mecanicamente, de forma que a rotação da amostra e acompanhada de uma rotação 2θ do contador, assegurando que os ângulos incidente e de reflexão são mantidos igual um ao outro. Colimadores são incorporados na trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A medida que o contador se move a uma distância angular de 2θ , um registrador plota automaticamente as diferentes intensidades do feixe difratado em função de 2θ (conhecido como ângulo de difração e é medido experimentalmente) que são lançadas em um gráfico denominado difratograma. O difratograma é o gráfico que representa a intensidade do raios X detectado

versus ângulo de difração dos átomos que constituem a amostra [104], como ilustrado na Figura 17:

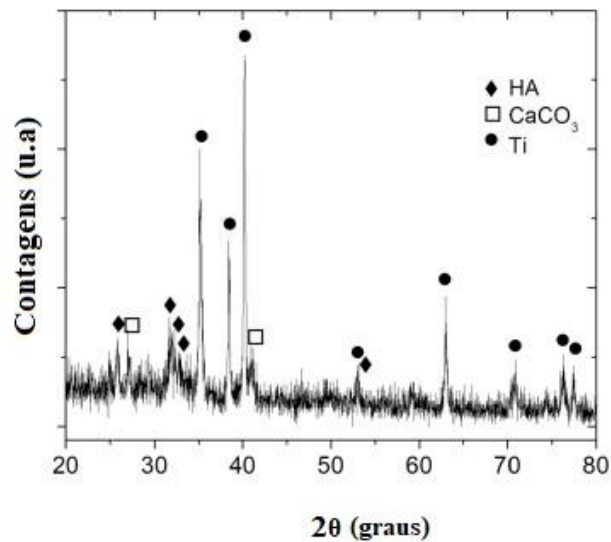


Figura 17: Difratograma do revestimento de hidroxiapatita eletrodepositado sobre substrato de titânio.

Fonte: Adaptado de [22].

Outra técnica que pode ser utilizada para análise de filmes finos é a difração de raios X com incidência de ângulo rasante (GIXRD do inglês *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) [110], [111]. Nessa técnica, o feixe de raios X fixo vai incidir na amostra a baixos ângulos enquanto o contador se move a uma distância angular de 2θ (Figura 18) [112]. A variação no ângulo de incidência altera a profundidade da região em que os raios X são difratados, assim variando os ângulos incidente de $0,5^\circ$ a 6° , varia-se a profundidade de análise de aproximadamente de $0,25\ \mu\text{m}$ a $3,0\ \mu\text{m}$, respectivamente [113], possibilitando a melhor análise de filmes superficiais.

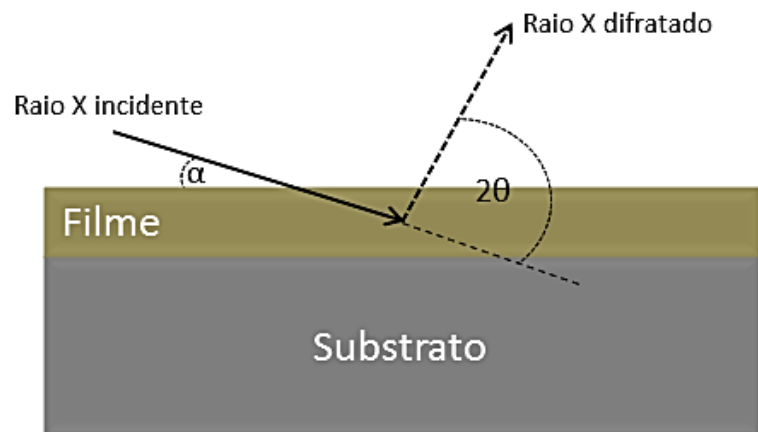


Figura 18: Representação do processo de difração de raios X com incidência de ângulo rasante.

Fonte: Retirado de [112].

4.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR do inglês *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica para a caracterização química de materiais, pois fornece informações fundamentais sobre a estrutura molecular, que possibilita a identificação das ligações químicas e, portanto, dos grupos funcionais presentes em um material [114], [115]. Essa técnica é bastante utilizada devido a disponibilidade de bibliotecas de espectros de infravermelho para a identificação exclusiva de amostras e a precisão com que as análises quantitativas podem ser realizadas [116].

A FTIR fundamenta-se nas mudanças de estados energéticos vibracionais causadas pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}) [117]. Para que uma molécula apresente absorção no infravermelho, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração no momento dipolar. Essa alteração do momento dipolar está associada as transições vibracionais e rotacionais. As transições vibracionais podem envolver uma alteração da distância interatômicas dos átomos envolvidos (estiramento) ou no ângulo de ligação (deformação angular) [117], [118]. Na Figura 19 são apresentadas as vibrações de estiramento e deformação angular.

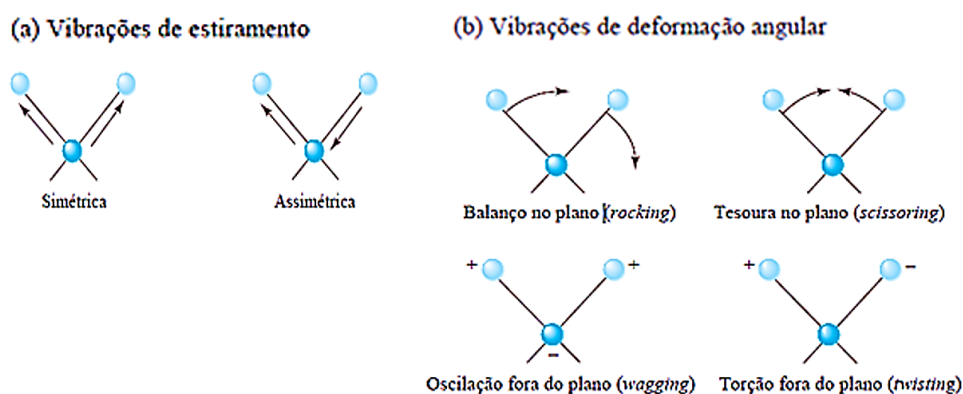


Figura 19: Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.

Fonte: Adaptado de [118].

Os componentes básicos de um espectrômetro FTIR são: fonte de radiação, interferômetro, compartimento de amostra, detector, amplificador, conversor analógico-digital e um computador [119], conforme apresentado esquematicamente na Figura 20.

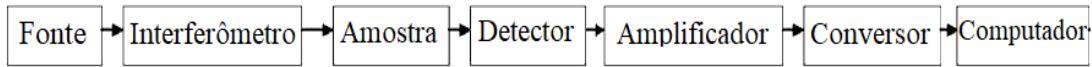


Figura 20: Componentes básicos de um espectrômetro FTIR.

Fonte: Adaptado de [119].

O princípio de funcionamento do espectrômetro FTIR consiste na incidência da radiação derivada de uma fonte que passa por um interferômetro antes de atingir a amostra e o detector. Após a amplificação do sinal, no qual as contribuições de alta frequência são eliminadas por um filtro, os dados são convertidos em formato digital por um conversor analógico-digital e transferidos para o computador para a transformação de Fourier [117], [119].

A unidade interferométrica comumente utilizada nos espectrômetros com transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson [95], apresentado na Figura 21.

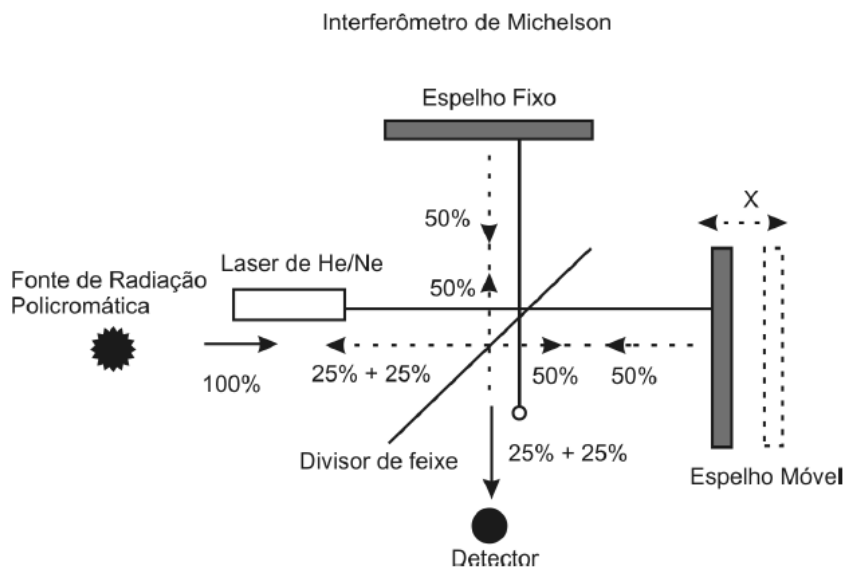


Figura 21: Esquema óptico de um interferômetro de Michelson.

Fonte: Retirado de [95].

No interferômetro de Michelson (Figura 21), um feixe de radiação infravermelho incide em um espelho côncavo e é convertido em raios paralelos cilíndricos. Em seguida, esses raios são dirigidos a um divisor de feixe de área circular que está posicionado a um dado ângulo de

incidência (normalmente 45°), que divide o feixe paralelo em duas partes iguais, de modo que a primeira metade é refletida na direção perpendicular à incidência, em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade é transmitida na direção de incidência a um espelho plano móvel. O espelho fixo está a uma distância fixa (l) do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável ($l+X$) do divisor de feixe, onde X representa a distância que o espelho móvel percorrerá durante a varredura. A radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe. O mesmo acontece com a radiação dirigida ao espelho móvel, que reflete totalmente a radiação incidente em direção ao divisor de feixe. Metade será refletida na direção perpendicular à incidência e metade será transmitida pelo divisor de feixe [95]. Os componentes de radiação utilizada pelo interferômetro são a metade vinda do espelho fixo e transmitida pelo divisor de feixe e a outra metade vinda do espelho móvel e refletida pelo divisor de feixe. Estes dois componentes sofrem recombinação no divisor de feixe, ocorrendo interferências construtivas ou destrutivas. A radiação resultante no divisor de feixe passará pelo compartimento de amostra e será dirigida a um espelho côncavo, e deste focalizado no detector [95].

O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, a partir deste, pela operação de transformada de Fourier realizada pelo computador, obtém-se o espectro de infravermelho, que é o perfil espectral de absorbância/transmitância versus número de onda (cm^{-1}) [95], conforme apresentado na Figura 22.

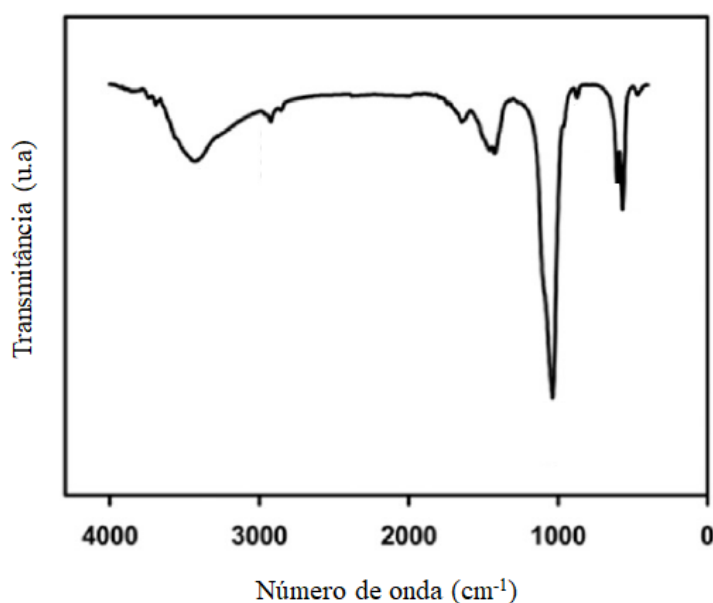


Figura 22: Espectro FTIR de hidroxiapatita.

Fonte: Adaptado de [120].

4.6 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de moléculas e compostos, bem como no monitoramento e controle de reações químicas [120]. Essa técnica fornece informações detalhadas sobre os níveis de energia vibracionais das amostras em estudo [121]. Vale destacar que trata-se de uma técnica não destrutiva que requer um preparo mínimo da amostra [120].

O princípio físico da espectroscopia Raman está baseado no espalhamento da luz e esse espalhamento ocorre através da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula, que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental, para um estado vibracional mais energético [120].

Existem duas formas distintas no processo de espalhamento da luz: (i) elástico e (ii) inelástico. No espalhamento elástico a molécula, ao retornar ao seu estado fundamental, emite fótons com a mesma energia do fóton incidente. Esse espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh e é ilustrado na Figura 23 (a) [120], [121].

Por outro lado, no espalhamento inelástico a molécula, ao retornar ao seu estado fundamental, adquire níveis energéticos mais altos ou mais baixos quando comparado ao seu nível inicial [120], uma vez que os fótons emitidos podem possuir maior ou menor energia que a do fóton incidente. Quando o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente, o espalhamento recebe o nome de espalhamento Stokes (Figura 23 (b)) e quando o fóton espalhado apresenta energia maior que o fóton incidente, o espalhamento recebe o nome de anti-Stokes (Figura 23 (c)) [120], [121].

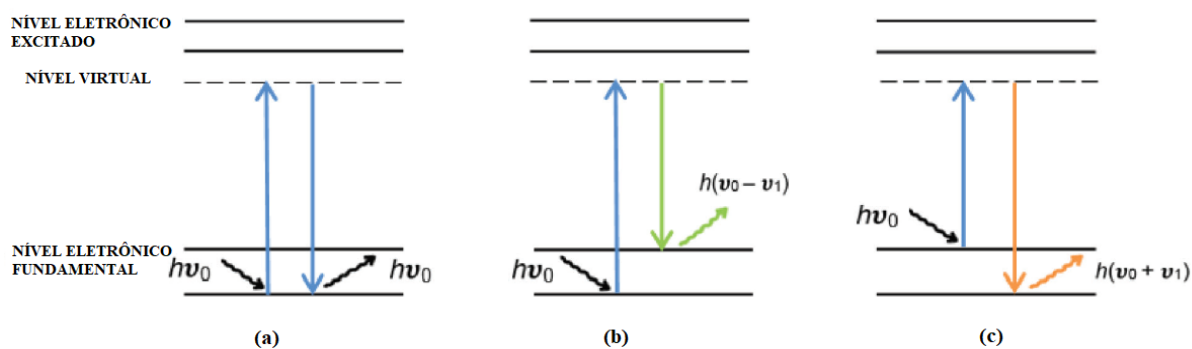


Figura 23: Espalhamento da luz. (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

Fonte: Adaptado de [120].

Um sistema Raman é formado basicamente por laser, microscópio, espectrômetro, detectores e computador. Um espectrômetro Raman típico é composto principalmente de quatro partes principais: grades de difração, um detector, espelhos e fendas. Nesse trabalho será utilizado os espectrômetros T64000 e o LabRAM HR ambos da marca Horiba, na qual a configuração do LabRAM HR opera com o modo monocromador simples e o T64000 opera no modo monocromador simples e triplo, como demonstrado na Figura 24. O modo monocromador simples é formado por uma grade de difração (G_1), uma fenda (S_1) e um detector. A luz dispersa de uma amostra é focada em S_1 , dispersa G_1 , e detectado pelo detector, Figura 24 (a) [122], [123].

E o outro modo de operação consiste em um sistema com três monocromadores mostrado na Figura 24 (b). Nesse modo utiliza três grades de difração (G_1 , G_2 e G_3), três fendas (S_1 , S_2 e S_3) e um detector. As duas primeiras grades G_1 e G_2 podem ser usadas para rejeitar a luz Rayleigh da fonte do laser, e essa configuração é chamada de modo subtrativo. Nesse caso, a grade G_1 dispersa a luz que passa em uma fenda S_2 e, ajustando o tamanho de S_2 , é possível rejeitar quase completamente a luz Rayleigh. Então a luz é focada por G_2 na fenda S_3 , passando por G_3 e sendo dispersada novamente no detector [122], [123].

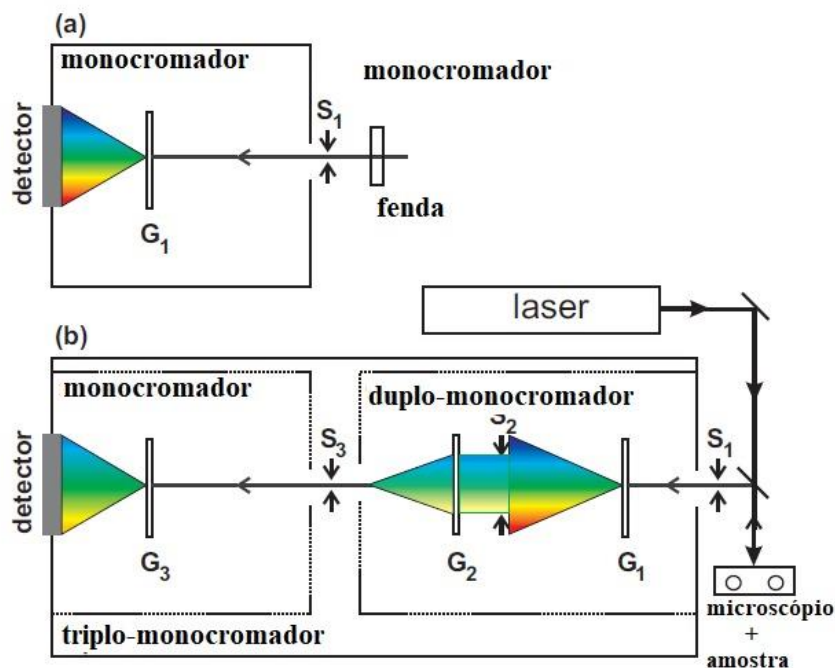


Figura 24: Representação esquemática de um espectrômetro Raman: (a) configuração de um monocromador simples e (b) configuração de um monocromador triplo.

Fonte: Retirado de [122].

A resolução do espectrômetro é dada pelo número de ranhuras/mm da grade de difração, o tamanho da fenda S1 e a distância entre a grade e o detector. Quanto maior o número de ranhuras/mm, menor tamanho de fenda e maior percurso de luz, maior a resolução do espectrômetro [122], [123].

O sistema de detecção do espectrômetro é composto por uma câmera CCD que faz a conversão dos fônons em sinais elétricos. Essa conversão possibilita o registro do espectro Raman. O espectrômetro é controlado por um computador que armazena automaticamente os dados obtidos na análise Raman [124].

Um espectro Raman apresenta, no eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, denominada como deslocamento Raman, cuja unidade é convencionalmente expressa em unidades de inverso de centímetros (cm^{-1}) e no eixo das ordenadas, a intensidade espectral, que é usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.), dependentes de parâmetros experimentais [125]. Exemplo de um espectro Raman é ilustrado na Figura 25.

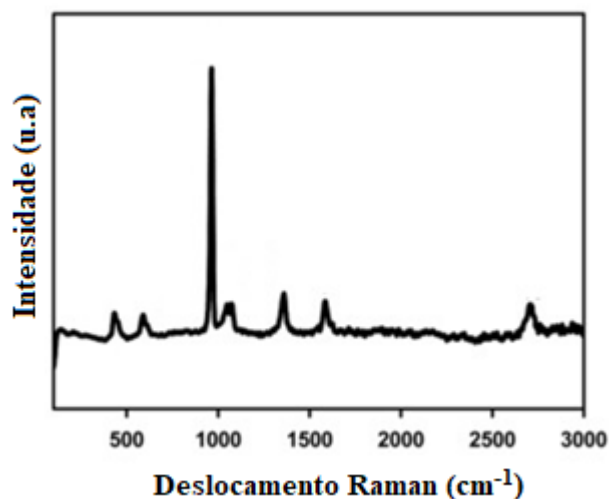


Figura 25: Espectro Raman de hidroxiapatita sobre substrato compósito de carbono/carbono.

Fonte: Adaptado de [120].

A espectroscopia Raman combinada com a microscopia óptica é uma ferramenta analítica que permite avaliar a distribuição espacial da composição química e a estrutura molecular com base em seus espectros Raman, fundamentais para o entendimento das características e propriedades químicas e/ou físicas relacionadas à amostra [126]–[128].

Na espectroscopia Raman de Imagem os dados gerados são chamados de imagem espectral. Cada quadrado dentro do cubo representa um pixel expresso pelas coordenadas XY

em que fornece um espectro da amostra, enquanto que λ corresponde ao deslocamento Raman do espectro [127],[129], Figura 26.

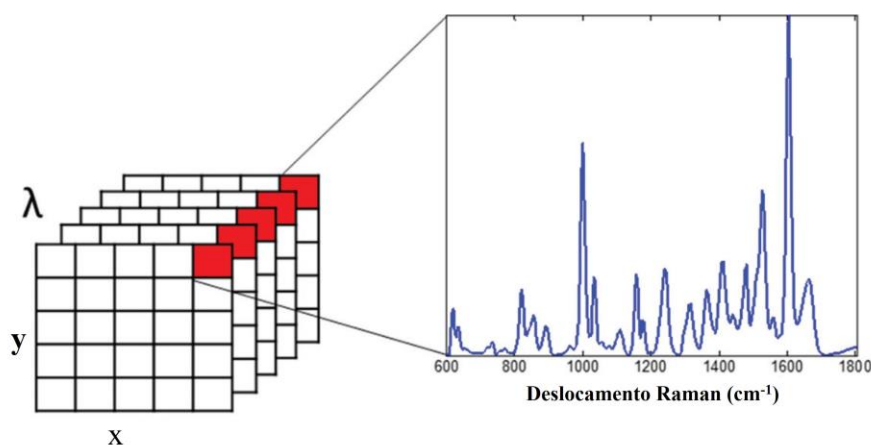


Figura 26: Representação de cubo de dados obtido sobre uma região da amostra por Espectroscopia Raman de Imagem. Os eixos x e y são as dimensões espaciais da análise e o λ a dimensão espectral.

Fonte: Retirado de [127].

4.7 Polarização Potenciodinâmica

O estudo das reações químicas e eletroquímicas que podem ocorrer na interface de uma amostra pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações químicas que se desenvolvem (anódicas e catódicas) [130]. O controle desse potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, assim como a medição e registro da corrente de polarização gerada é conseguido através da utilização de um potenciostato, um registrador, um eletrodo de trabalho (ET), um contra eletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER) [130], [131], de acordo com a configuração apresentada na Figura 27. Neste arranjo, o eletrodo de referência encontra-se dentro de um capilar de Luggin cuja a extremidade capilar é mantida o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, enquanto um fluxo de corrente é estabelecido entre o eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo [132].

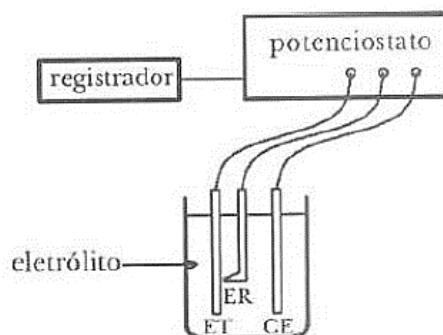


Figura 27: Sistema utilizado para obtenção das curvas de polarização, sendo ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência e CE: contra-eletrodo.

Fonte: Retirado de [131].

Na configuração apresentada na Figura 27, o potenciostato possibilita manter uma diferença de potencial constante entre o ET e o CE, ao mesmo tempo em que permite a leitura do potencial entre o ER e o ET. Através das correntes e potenciais registrados no potenciostato é possível avaliar o comportamento eletroquímico dos materiais para um estudo de corrosão [130], [131].

Os dados para esse estudo podem ser obtidos através da técnica de polarização potenciodinâmica, que consiste em realizar a varredura contínua do potencial de um eletrodo, a partir do potencial de corrosão (potencial do eletrodo trabalho quando o mesmo é imerso em uma solução eletrolítica) ou a partir de reações onde predominam reações catódicas (potenciais menores que o de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante, a fim de obter curvas de polarização [130], [131].

A forma básica da curva de polarização é ilustrada na Figura 28 e pode ser influenciada por alguns parâmetros, tais como: velocidade de varredura, composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura do potencial e a temperatura da solução eletrolítica [130], [131].

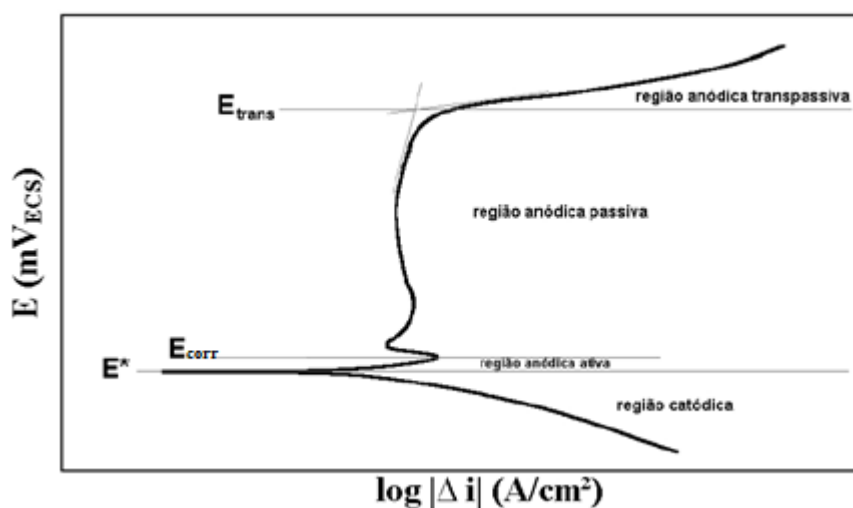


Figura 28: Esquema de curva típica de aço inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão; E_{corr} : potencial de início da passivação; E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.

Fonte: Retirado de [131].

Observa-se duas regiões na curva apresentada na Figura 28: (i) região catódica e (ii) região anódica. A Região Anódica do gráfico apresentado pode ser dividida em: Região Anódica Ativa, Região Anódica Passiva e Região Anódica Transpassiva.

Na Região Catódica o potencial está abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), que representa o potencial a partir do qual ocorre um decréscimo de corrente [131]. Nessa região, a taxa de dissolução do metal (corrosão) é baixa devido à predominância de reações catódicas. Por

outro lado, na Região Anódica os potenciais estão acima do potencial de corrosão (E_{corr}) e nessa faixa de potenciais pode ocorrer a corrosão do metal [130], [131].

Para a curva apresentada na Figura 28, a região anódica ativa mostra um acréscimo na densidade de corrente e do potencial, o que indica que nessa região haverá corrosão do material. Em contrapartida, na região anódica passiva - limitada pelo potencial de corrosão (E_{corr}) - há uma redução da densidade de corrente ou estabilização da densidade de corrente, gerando uma baixa taxa de corrosão. Por fim, acima da região anódica passiva, encontra-se a região anódica transpassiva, onde ocorre o aumento do potencial e a elevação da densidade de corrente no processo, podendo resultar em corrosões puntiformes [130], [131].

O método de extrapolação de Tafel é utilizada para estimar a taxa de corrosão a partir de curvas de polarização [133]. Por esse método, obtêm-se os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) derivado do gráfico E vs $\log(i)$. Um modo de determinar esses valores é traçando uma linha reta ao longo da porção linear da curva anódica entre 50 mV e 250 mV acima do E_{corr} ou a porção linear da curva catódica, que ocorre entre -50 mV e -250 mV abaixo do E_{corr} , até interceptar o eixo das ordenadas (E) (Figura 29). Além disso, é possível estimar a inclinação de Tafel (b) que corresponde a inclinação da linha reta que se ajusta aos dados de Tafel. A determinação da inclinação de Tafel anódica (b_a) e a inclinação de Tafel catódica (b_c) é mediante ao ajuste da região linear anódica e catódica [134], conforme observado na Figura 29.

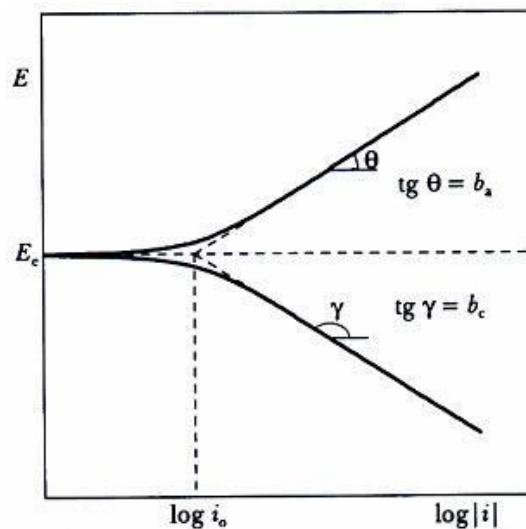


Figura 29: Representação do método de extrapolação das retas de Tafel.

Fonte: Retirado de [134].

4.8 Ensaio de Riscamento

O ensaio de riscamento é uma técnica que analisa a adesão e os modos de falha de revestimentos depositados sobre substrato metálicos ou cerâmicos [135]. Esse ensaio é comumente utilizado para estudar revestimentos duros (dureza ≥ 5 GPa) e finos (≤ 30 μm) [136], [137].

O princípio de funcionamento do equipamento consiste no contato de um penetrador como de diamante Rockwell 'C' (elemento cônico de ângulo de abertura de 120° e ponta esférica de raio de 200 μm) sobre a superfície de um sistema revestido. O penetrador desloca em velocidade constante sob ação de uma força normal (constante ou progressiva) ao longo de uma distância pré-definida [137], Figura 30.

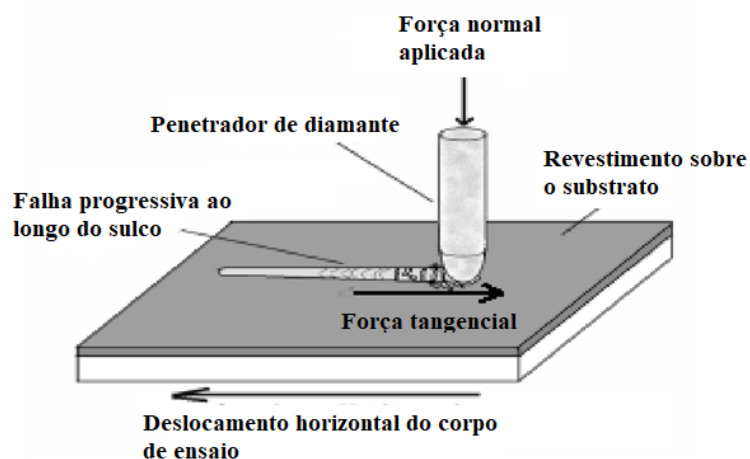


Figura 30: Representação do ensaio de
Fonte: Adaptado de [137].

Durante o ensaio ocorre o aumento da força normal aplicada (carga) no penetrador, de forma que alguma falha bem definida ocorra no revestimento, denominada de carga crítica (LC) desta falha [138]. Após o ensaio pode-se avaliar os valores das cargas críticas LC_1 , LC_2 e LC_3 [139], Figura 31, onde:

- LC_1 está relacionado ao aparecimento da primeira trinca no revestimento;
- LC_2 está relacionado ao primeiro ponto de exposição do substrato;
- LC_3 está relacionado a delaminação total do revestimento [139].

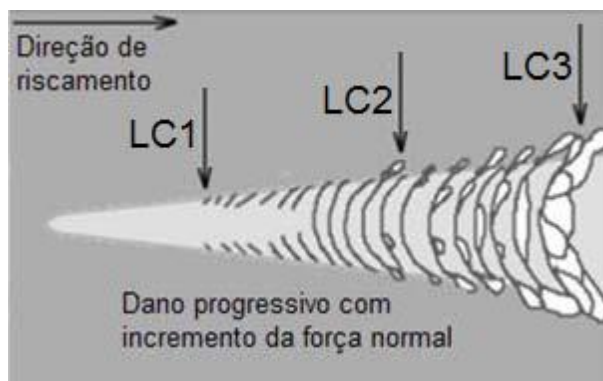


Figura 31: Representação do risco no ensaio de riscamento com carregamento progressivo.

Fonte: Adaptado de [137].

Os modos de falha incluem o descolamento do revestimento, trincas ou fratura ao longo da espessura do revestimento e deformação plástica. Esses modos de falha podem ser caracterizados em termos da dureza do revestimento e do substrato [138], Figura 32.

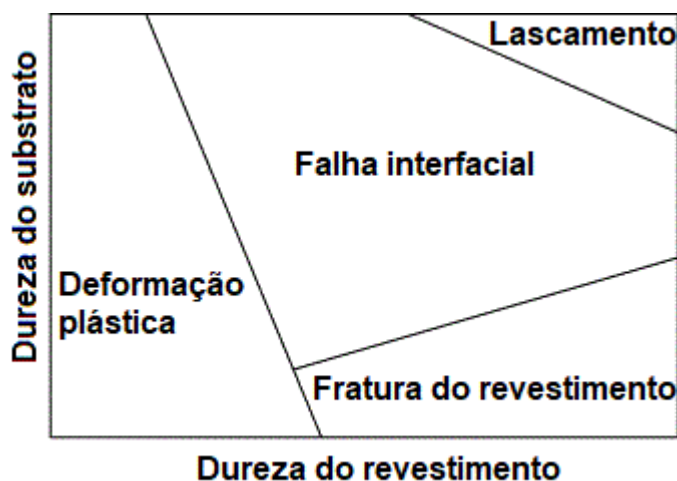


Figura 32: Esquema dos modos de falha no ensaio de riscamento em função da dureza do revestimento e do substrato.

Fonte: Adaptado de [138].

De acordo com o esquema apresentado na Figura 32, a deformação plástica ocorre em revestimentos macios sobre substratos macios, nesse caso pouca ou nenhuma rachadura é observada, exceto em cargas elevadas. Para revestimentos duros sobre substratos macios os modos de falha por flambagem e fragmentação são gerados até a descolagem interfacial. O fenômeno de lascamento é observado em revestimentos duros depositados sobre substratos duros [137], [138].

O emprego do ensaio de riscamento na determinação da aderência de um revestimento é mais útil para revestimentos duros depositados em substratos macios, principalmente pelos

mecanismos de destacamento e fraturas seguidos de falha interfacial [138], [139]. Os parâmetros do ensaio de adesão por riscamento depende das propriedades e geometria do penetrador, taxa de carregamento, taxa de deslocamento e das propriedades do sistema revestimento/substrato, tais como: dureza, módulo de elasticidade, rugosidade e espessura do revestimento [135].

As medidas experimentais durante o ensaio de riscamento são a força normal aplicada e a identificação e análise ótica das características da falha deixado na superfície riscada. Duas outras medidas também são usadas como variáveis dependentes no ensaio de adesão por riscamento são a força tangencial (força que se opõe ao movimento relativo entre a ponta do penetrador em movimento e a superfície riscada) e análise de emissão acústica [137].

4.9 Ensaio de Desgaste

O desgaste é definido como o dano causado a uma superfície sólida pela remoção ou deslocamento de material devido à ação mecânica de um sólido, líquido ou gás. Os modos de desgastes mais comuns são: o desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por fadiga e o desgaste corrosivo [140], conforme desenho esquemático apresentado na Figura 33.

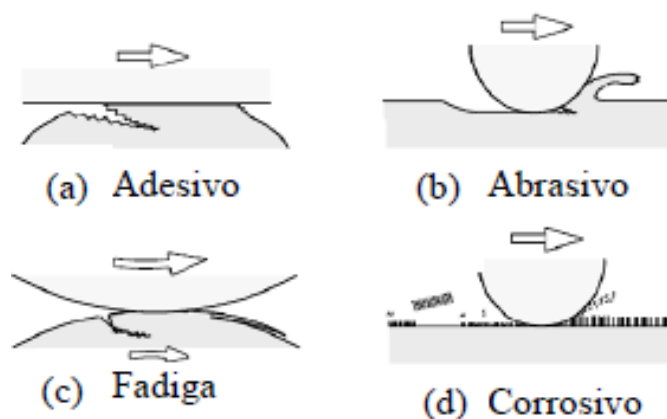


Figura 33: Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgastes.

Fonte: Adaptado de [140].

O desgaste adesivo (Figura 33. a) ocorre quando o contato entre duas superfícies sólidas apresenta uma ligação localizada suficientemente forte para resistir ao deslizamento, o que leva à transferência de material entre as duas superfícies. Por outro lado, o desgaste abrasivo (Figura 33. b) ocorre devido à presença de partículas duras que são forçadas contra uma superfície sólida durante o deslocamento relativo entre os corpos, fazendo com que parte do material seja removido da superfície em função do formato e da natureza dos dois corpos em contato [141], [142]. O desgaste por fadiga (Figura 33. c) ocorre devido a um deslizamento cíclico repetitivo

entre duas superfícies carregadas, fazendo com que as áreas de contato carreguem e descarreguem ciclicamente. Esse carregamento cíclico provoca deformações plásticas de um lado para o outro na superfície, o que leva ao surgimento de fissuras e deterioração da peça à medida que as trincas se propagam. Por fim, o desgaste corrosivo (Figura 33. d) ocorre quando há reações químicas ou eletroquímicas significativas com o meio corrosivo ao qual está imerso, o que o leva a uma degradação gradual do material [141], [142].

O tribômetro é o equipamento utilizado para estudar o desgaste por deslizamento e medir o coeficiente de atrito. A medida da força de atrito em um processo de desgaste abrasivo (Figura 33.b) fornece informações relevantes sobre o comportamento do desgaste na superfície da amostra analisada [143]. Esse equipamento simula, em um tempo relativamente curto, como o material se comportaria após longos períodos de utilização [142]. Nesse trabalho terá como base o ensaio de desgaste pino-chapa que consiste em um movimento linear de vai e vem entre o pino e a chapa [144], conforme apresentado na Figura 34.

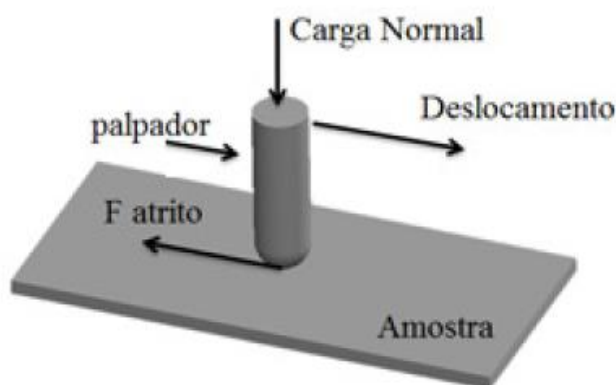


Figura 34: Princípio de funcionamento de um tribômetro pino-chapa.

Fonte: Retirado de [144].

No tribômetro pino-chapa (Figura 34) a amostra (chapa) é carregada axialmente pelo palpador (pino) e realiza-se um movimento linear alternativo entre eles. Como consequência desenvolve-se uma força de atrito contrária ao deslocamento do palpador como exemplificado na Figura 34. Neste método pode-se obter a força de atrito de duas maneiras distintas: (i) a força de atrito pode ser obtida pelo contato entre o pino e a chapa (amostra), sendo que a chapa que efetua o movimento linear ou (ii) a força de atrito é resultante do arrastamento do palpador sobre a chapa, neste caso o palpador tem de ser fabricado ou revestido pelos materiais que se quer realizar o ensaio [144].

Alguns parâmetros variáveis importantes nesse ensaio são: a força aplicada, a velocidade de deslizamento, a distância percorrida, o meio em que o teste é realizado e as propriedades do material [140].

5. METODOLOGIA DA PESQUISA

5.1 Síntese de Óxido de Grafeno

A síntese e caracterização do óxido de grafeno foram realizadas pela Professora colaboradora Cláudia Vasconcelos do Departamento de Física e Química da PUC-MG.

5.1.1 Metodologia de Hummers modificada

Para a preparação do óxido de grafeno utilizou-se a metodologia Hummers modificada cujas etapas são descritas abaixo:

1º etapa: Inicialmente, pesou-se 50 mg de grafite e preparou-se 20 mL de uma solução de H_2SO_4 e H_3PO_4 . Em um balão de 100 mL, adicionou-se o grafite e a solução ácida, e posteriormente colocou-se em refluxo utilizando um banho de glicerina a $100^\circ C$, com a duração de 2 horas. A mistura foi resfriada até atingir a temperatura ambiente.

2º etapa: Colocou-se a mistura em banho de gelo durante 20 minutos, a fim de manter a temperatura abaixo de $10^\circ C$ para iniciar a adição de 250 mg de $KMnO_4$. Após a adição, a mistura é agitada por 1 hora para promover a homogeneização do meio reacional. Logo em seguida, a mistura é submetida a um refluxo utilizando um banho de água a $50^\circ C$ durante 1 hora. A mistura é resfriada até atingir a temperatura ambiente.

3º etapa: Adicionou-se 50 mL de água destilada e o material é levado para o banho de ultrassom durante 2 horas. Adicionou-se 20 mL de H_2O_2 (30% v/v). Posteriormente o material é centrifugado a fim de sedimentar as partículas. Adicionou-se ao material uma solução de HCl (10% m/v) e centrifugou-se para retirar os metais presentes.

4º etapa: Utilizando água destilada e a centrífuga, o material é lavado até atingir o pH da água destilada (pH~5).

5º etapa: O material é liofilizado para a remoção das moléculas de água.

5.2 Preparação dos substratos de Liga de Magnésio AZ31

Tarugos de liga de magnésio AZ31 extrudado (fornecedor: GoodFellow), com o diâmetro de 11,20 mm, foram cortadas utilizando a máquina de corte Buehler (IsoMet 1000) para obter discos com a espessura aproximada de 1,4 mm. Após o corte, esses discos passaram pelo

processo de lixamento manual com lixas de carbetto de silício grana 400 e 600. Nesse processo adicionou-se água e detergente comercial sobre as lixas para reduzir o atrito entre os discos de AZ31 e a superfície das lixas.

Em seguida, os substratos foram limpos com acetona, álcool etílico e água destilada, respectivamente, por 10 minutos em um banho ultrassônico para cada solvente. Posteriormente, realizou-se dois tratamentos superficiais em diferentes ligas de magnésio para definir qual tratamento favorece a formação de revestimentos mais uniformes, com melhor compacidade e maior aderência à superfície sendo eles: (i) tratamento ácido utilizando ácido fluorídrico (HF) e (ii) Tratamento térmico alcalino.

Os tratamentos são descritos a seguir:

(i) Ativação com ácido fluorídrico (HF):

Os substratos foram ativados com 40% de HF por 10 minutos [145]. Em seguida, os substratos foram limpos com água destilada e secos.

(ii) Tratamento térmico alcalino:

Nesse tratamento, os substratos são imersos a uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 1 mol/L e colocadas em um banho Maria a 80° C por 1 hora. Após o tratamento, os substratos foram limpos com água destilada e secos.

5.3 Preparação da Solução Eletrolítica

A solução eletrolítica utilizada para a eletrodeposição foi preparada por dissolução de 5×10^{-3} mol/L de Nitrato de Cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e 3×10^{-3} mol/L de Fosfato de Amônio Monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [81]. A fim de reduzir a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato, adicionou-se à solução 2% em volume de Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [81]. Esse procedimento foi adotado para evitar a formação de bolhas de hidrogênio e consequente defeitos no revestimento de HA e no revestimento compósito de HA/GO [146]. O peróxido de hidrogênio é um forte reagente oxidante que promove a seguinte reação: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ [146], a qual favorece a deposição de hidroxiapatita (favor verificar seção 3.4.1 equações (8),(9) e (10)) e restringe a evolução de gás hidrogênio devido ao aumento do pH segundo a equação de Nernst $E = -0,059 \text{ pH}$ [147].

5.4 Procedimento para eletrodeposição de Hidroxiapatita

Os revestimentos de HA foram depositados a partir da eletrodeposição potencioestática pulsada sob constante agitação. Esse método permite o transporte de massa para a superfície do

eletrodo de trabalho durante o tempo de deposição (t_{on}) e promove o tempo necessário para o escape de gás hidrogênio durante o tempo de relaxamento (t_{off}), resultando em melhorias nas propriedades físico-químicas e aumento da adesão do revestimento [26], [85].

Os parâmetros utilizados na eletrodeposição foram: (i) potencial superior de -5 V e inferior de 0 V; (ii) frequência dos pulsos de 0,2 Hz; (iii) pH da solução eletrolítica obtida naturalmente com o valor de 4,62; (iv) temperatura constante de 65 °C [81]. Os tempos de eletrodeposição utilizados foram de 30, 40 e 60 minutos.

Nesse processo de eletrodeposição foi utilizada uma célula eletroquímica (Figura 35) que possui três eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho (substrato de liga de magnésio), o contra eletrodo (grafite) e o eletrodo de referência (calomelano). Para agitação foi utilizado um agitador magnético (marca: Biomixer; modelo: 78HW-1) operando à velocidade constante, além de um banho ultratermostático (marca: Quimis; modelo: 0214S2) para manter a temperatura da solução eletrolítica constante em 65° C e um potenciostato (marca: Microquímica Automação Ltda; modelo: MQPG-1) para controlar os potenciais aplicados, a frequência e o tempo de deposição.

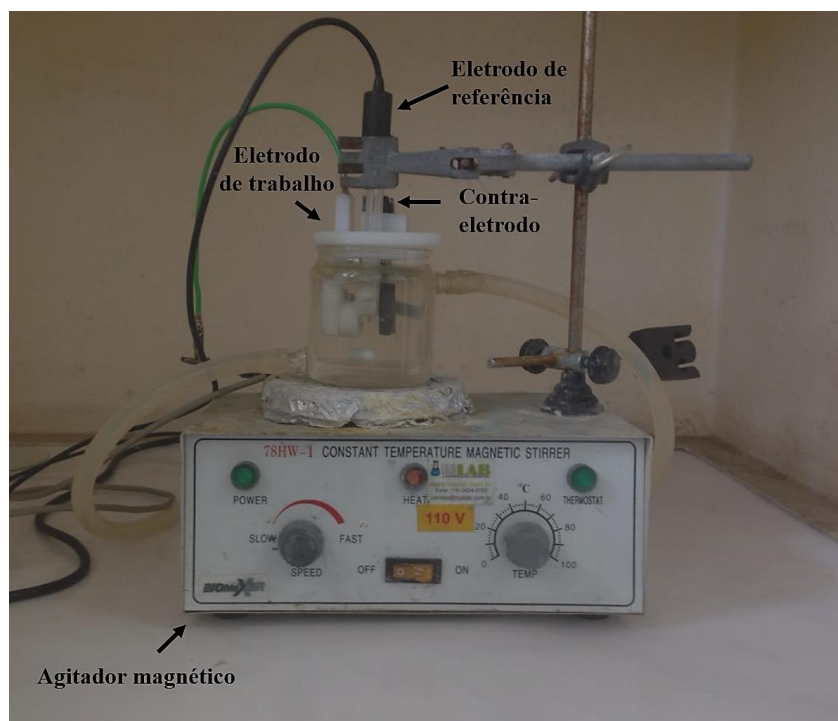


Figura 35: Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada durante o processo de eletrodeposição.

Fonte: Adaptado de [81].

5.5 Procedimento para eletrodeposição de Hidroxiapatita com incorporação de Óxido de Grafeno

Na eletrodeposição dos revestimentos compósitos de hidroxiapatita e óxido de grafeno foram realizados os seguintes procedimentos:

- (i) Adicionou-se na solução eletrolítica às concentrações de 0,1 g/L, 0,01 g/L e 0,001 g/L de óxido de grafeno;
- (ii) A solução eletrolítica contendo óxido de grafeno foi colocada em banho ultrassônico por 4 horas, para que o óxido de grafeno ficasse em suspensão na solução;
- (iii) Realizou-se a eletrodeposição pulsada a um potencial superior de -5 V e inferior de 0 V; Frequência dos pulsos de 0,2 Hz; pH da solução eletrolítica obtida naturalmente com o valor de 4,62; temperatura constante de 65 °C [81]; e tempo de deposição de 40 minutos.

5.6 Seção transversal das amostras de Hidroxiapatita

Para mensurar a espessura do revestimento de hidroxiapatita é necessário que as amostras sejam cortadas em seções transversais. Para isso é necessário seguir os procedimentos:

- I. Inicialmente, foram separadas duas amostras distintas, uma de substrato de liga de magnésio apenas lixado e outro de substrato de liga de magnésio com revestimento de HA.
- II. Posteriormente, para se obter seções transversais das amostras, ambas foram cortadas na máquina de corte Isomet 1000 - Precision Saw (Buehler).
- III. As duas seções das amostras de liga de magnésio puro e com revestimento de HA foram coladas com cianoacrilato (Superbond) de forma que o revestimento de HA estivesse entre os dois substratos formando um "sanduíche".
- IV. As seções foram embutidas em resina com o auxílio de um molde plástico. A resina foi preparada pela mistura de 2,5 partes do copolímero metiletilmetacrilato + 1 parte do monômero metilmetacrilato usando o dosador que acompanha o produto, segundo indicações do fabricante (Jet) e posta para secar durante 24 horas.
- V. As amostras embutidas foram retiradas do molde, lixadas manualmente utilizando lixas de carvão de silício grana de 200, 600, 800, 1.200 e 2.000 com o auxílio de água e detergente comum visando reduzir o atrito.

- VI. Por fim, foi realizado o polimento das amostras utilizando pasta de diamante 6 μm , 3 μm e 1 μm , respectivamente.

5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão do GO foi realizada utilizando o equipamento FEI TECNAI G2-20 com tensão de 200kV, na UFMG. O óxido de grafeno foi disperso em isopropanol e posteriormente depositados em uma grade para a realização da análise.

5.8 Difração de Raios X

O difratograma do GO foi obtido com o equipamento SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($k= 1,5404 \text{ \AA}$), no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios X do Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da UFMG. O óxido de grafeno foi analisado após o processo de liofilização do material.

A análise de DRX do pó de HA pura foi realizada no equipamento *Bruker D8 Advance* com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($k= 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 1600W e detector LINXEYE_XE (192 canais) do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS. Para essa análise utilizou-se o GIXRD (*Grazing Incidence X-ray Diffraction*) com ângulo de incidência de 1 grau, passo de 0.02 graus, 10 a 80 graus e tempo de 2 segundos por ponto. O difratograma corresponde ao pó de HA que foi obtido através da raspagem do revestimento eletrodepositado sobre o substrato de liga de magnésio. A raspagem do revestimento de HA foi necessária pois os picos do magnésio estavam mascarando os picos da HA.

5.9 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do GO foi realizada pelo espectrômetro SHIMADZU, modelo IRAffinity-1 no Laboratório de Análises Químicas da PUC Minas – unidade Coração Eucarístico. O espectrômetro operou entre 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

5.10 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de GO, HA e HA/GO foram obtidos utilizando os espectrômetros T64000 e LabRAM HR (Horiba) no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física - ICEEx da UFMG. No espectrômetro T64000 utilizou-se o laser Ar-Kr

(514,5 nm). No espectrômetro LabRAM utilizou-se o laser He-Ne (633 nm). E em ambos sistemas as medidas foram realizadas com uma lente objetiva com ampliação de 50x.

5.11 Microscopia de Força Atômica

Análises de microscopia de força atômica da rugosidade superficial, após a realização dos tratamentos superficiais da liga de magnésio AZ31 em NaOH e HF, foram realizadas com o microscópio *Bruker MultiMode 8 SPM*. Para tais medidas operou-se o equipamento no modo contato intermitente com a sonda de silício (NSC35/AIBS- Micromash), $k=5 - 15 \text{ Nm}^{-1}$ $R\sim 10$ nm no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física – ICEX da UFMG coordenado pelo professor Bernardo Neves.

5.12 Ensaio de Riscamento

A adesão dos revestimentos de HA sobre o substrato de AZ31, com e sem tratamento superficial, foi determinada através do ensaio de riscamento no setor de Engenharia de Superfícies do SENAI - Belo Horizonte. A realização do ensaio ocorreu segundo a norma ASTM C1624 utilizando o equipamento Scratch Tester Anton-Paar RST com penetrador Rockwell com 200 μm de diâmetro de ponta. Foram efetuados riscos de 8mm de comprimento, com carga progressiva de 2N até 8N e velocidade de 10mm/min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

5.13 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A análise morfológica do GO foi obtida pelo equipamento Jeol, modelo JSM IT 300, no Laboratório da Metalurgia da PUC Minas - unidade do Coração Eucarístico. O óxido de grafeno foi analisado após o processo de liofilização do material. Não houve nenhuma preparação da amostra para a realização da análise, somente a fixação do GO em fitas de carbono no suporte de amostras do equipamento.

A análise morfológica e composição química das amostras de HA e HA/GO foram obtidas em microscópio de varredura no modelo JEOLJSM-6360LV e no modelo de feixe Duplo – FEI Quanta 3D FEG do Centro de Microscopia da UFMG. Antes da análise, as amostras de HA passaram pelo processo de recobrimento com uma fina camada de ouro e as amostras de HA/GO e HA (das seções transversais) foram recobertas com uma camada de carbono para se obter uma superfície condutora. As imagens foram geradas a partir de feixes de elétrons acelerados por tensão de 5, 10 e 11 kV.

5.14 Polarização potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras de liga de magnésio AZ31 e revestimentos de HA e HA/GO depositados sobre a referida liga foram realizados com o potenciostato da Metrohm, modelo Autolab PGSTAT128N do Laboratório de Eletroquímica e Difusão do Departamento de Física -ICEB da UFOP. Para esses ensaios, utilizou-se uma célula eletroquímica composta por um contra-eletródo (fio de platina), um eletródo de referência (calomelano) e o eletródo de trabalho (as amostras em análise) que estavam imersos a uma solução salina tamponada com fosfato (solução PBS) aproximadamente a 25°C. A solução PBS (pH = 7,72) foi preparada com a dissolução de 8 g/L de NaCl, 0,2 g/L KCl, 0,594 g/L de Na₂PO₄ e 0,2 g/L de KH₂PO₄.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas a uma taxa de varredura de 0,167 mV/s e faixa de potencial de -2000 mV até o sistema apresentar sobrecorrente. Antes de inicializar os ensaios, a célula eletroquímica foi mantida 1 hora em solução PSB para estabilizar o potencial de corrosão.

5.15 Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste do substrato de liga de magnésio foram realizados por um tribômetro universal UMT marca Bruker do Laboratório de tribologia pelo setor ISI – Engenharia de Superfícies – Serviço de Aprendizagem Industrial (SENAI) em Belo Horizonte – MG. Para os ensaios dos revestimentos de HA e HA/GO utilizou-se o tribômetro CETR modelo UMT3 do Núcleo de Laboratório de Biomateriais e Tribologia no Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO. Todos os ensaios de desgaste realizados foram do tipo recíproco, com aparato tipo pino sobre chapa, operando a condições ambiente e ausência de lubrificante. Os parâmetros de desgaste foram os seguintes: carga normal de 2 N, velocidade de deslizamento de 2 mm/s, comprimento da trilha de 2mm e tempo total de 10 min. Como contracorpo utilizou-se esfera de alumina com diâmetro de 6,35 mm. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. As imagens das trilhas foram registradas pelo microscópio óptico Olympus BX51 em colaboração com a professora Ive Silvestre de Almeida do Departamento de Física - UFOP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Óxido de Grafeno

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Observa-se na Figura 36 que a morfologia do óxido de grafeno produzido por nossos colaboradores é semelhante a uma folha com diferentes níveis de empilhamento, com áreas planas e com diferentes transparências. As áreas mais escuras indicam uma nanoestrutura com um maior empilhamento de camadas de óxido de grafeno. Enquanto que as áreas de maior transparência indicam regiões com menor quantidade de camadas de óxido de grafeno [148], [149], [150]. Além disso, é possível observar a presença de desordens estruturais com reflexo de perda de simetria de longo alcance da rede [151].

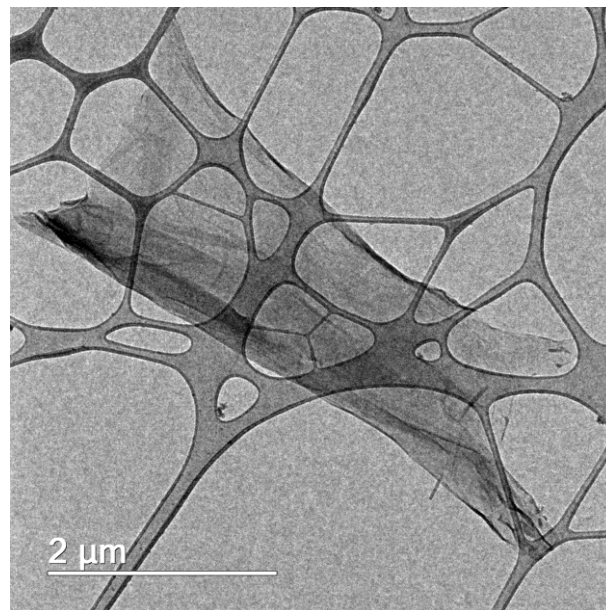


Figura 36: Imagem de TEM do Óxido de Grafeno.

6.1.2 Difração de raios X

A Figura 37 mostra os padrões de DRX das amostras de grafite e óxido de grafeno.

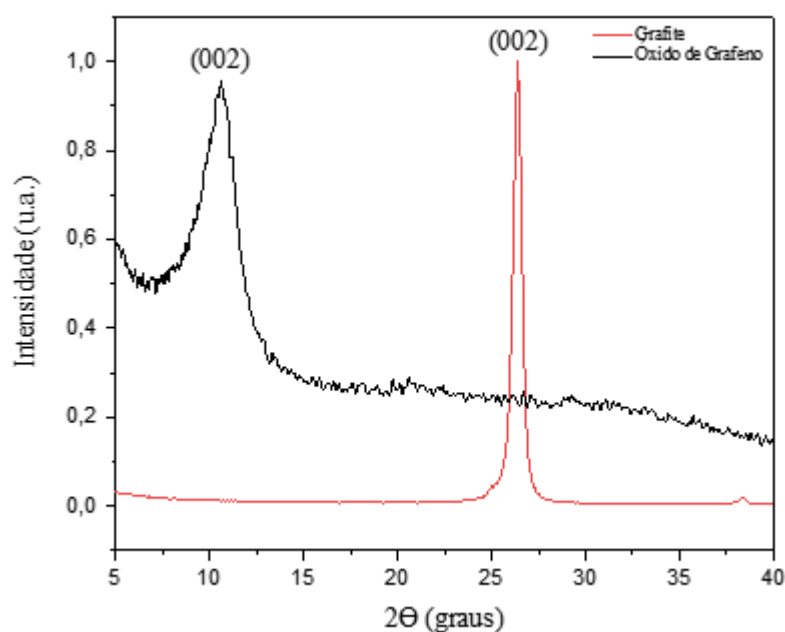


Figura 37: Difratoograma de raios X do grafite e o óxido de grafeno.

Verifica-se que o grafite apresenta um fino e intenso pico (002) devida à alta cristalinidade do material. A distância entre as camadas de carbono constituintes do grafite foi calculada segundo a lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), em cerca de 0,34 nm.

No caso do óxido de grafeno, o pico (002) apresenta-se mais alargado, quando comparado ao pico do grafite, devido às suas dimensões nanoestruturadas que não permitem periodicidade de longo alcance tal como no caso do grafite. A distância entre camadas das folhas de GO foi calculado em cerca de 0,83 nm [149], [152]–[155]. Esse aumento está relacionado com a grande porcentagem de grupos funcionais que contêm oxigênio nas bordas e na área superficial das folhas de GO [154]–[157].

6.1.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

A análise do Espectro FTIR foi realizada para investigar a estrutura e os grupos funcionais do óxido de grafeno (Figura 38). Observa-se a presença de uma banda larga com centro em 3280 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento do grupo O-H do ácido carboxílico (COOH). As bandas 2920 e 2850 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 . A banda em torno de 1733 cm^{-1} é atribuída as vibrações de estiramento do grupo C=O derivado do ácido carboxílico. A banda em 1630 cm^{-1} refere-se às vibrações de estiramento do grupo C=C dos anéis aromáticos da estrutura gráfitica que não foram oxidados. As bandas em 1220 e 1040 cm^{-1} correspondem as vibrações de estiramento dos grupos epóxi (C-O-C) e alcóxi (C-O-H), respectivamente e a região de 900 a 400 cm^{-1} apresentam os modos de

flexão do grupo =C-H. Os grupos funcionais contendo oxigênio, como C=O e C-O, confirmam que o grafite foi oxidado em óxido de grafeno e é consistente com a literatura [156]–[164].

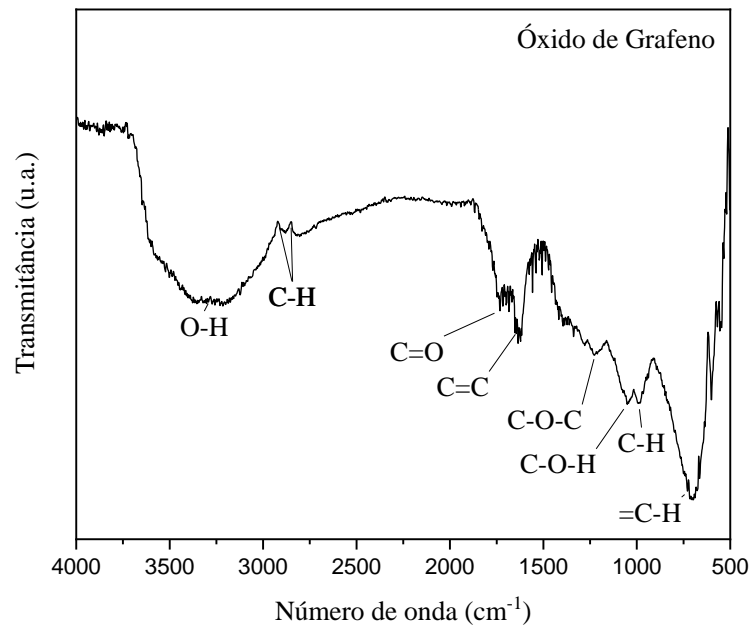


Figura 38: Espectro FTIR do Óxido de Grafeno.

6.1.4 Espectroscopia Raman

O espectro Raman representativo do óxido de grafeno utilizado na presente pesquisa é apresentado na Figura 39. A partir das medidas realizadas nas amostras observou-se que os espectros obtidos apresentam a mesma configuração indicando homogeneidade do material.

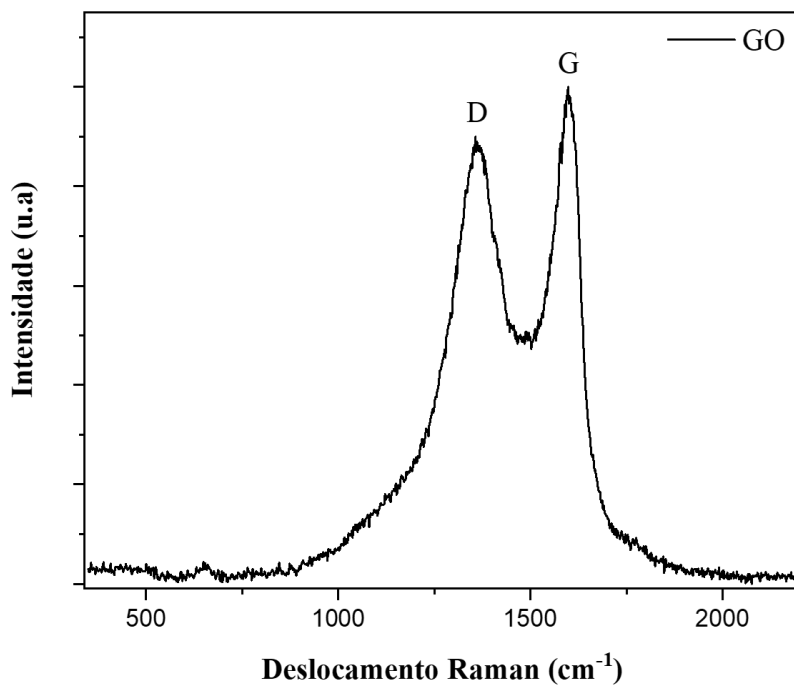


Figura 39: Espectro Raman representativo do Óxido de Grafeno.

O espectro Raman da Figura 39 apresenta dois picos característicos do óxido de grafeno, sendo um em 1364 cm^{-1} correspondente a banda D e o outro em 1595 cm^{-1} correspondente a banda G [165]–[169]. A banda G é atribuída às formações de carbono sp^2 (carbono com ligação dupla do tipo C=C), que expressam estruturas regulares e aromáticas, enquanto a banda D é atribuída a sp^3 (carbono com ligação simples do tipo C-COOH ou C-OH), que se refere às irregularidades da estrutura do carbono, estruturas amorfas e estruturas resultantes de oxidação [167], [170]. As bandas D e G confirmam a formação de óxido de grafeno a partir do grafite pelo método Hummer modificado conforme apresentado na literatura.

6.2 Revestimentos de Hidroxiapatita

Inicialmente, com o intuito de definir os padrões para a obtenção de revestimentos de hidroxiapatita mais uniformes, com melhor compacidade e maior aderência à superfície do substrato da liga de magnésio AZ31, foram propostos dois tipos de tratamento para a superfície da liga: (i) tratamento ácido utilizando ácido fluorídrico (HF) 40% e (ii) tratamento térmico alcalino. Também foi sugerido diferentes tempos de eletrodeposição: 30, 40 e 60 minutos. Os demais parâmetros foram mantidos constante durante a eletrodeposição sendo eles: potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$, pH igual a 4,62 e 2% de H_2O_2 [81].

Para definição de tal tratamento, técnicas de microscopia de força atômica, análise visual dos filmes, ensaio de riscamento e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas.

6.2.1 Microscopia de Força Atômica

A adesão é considerada como a força de união implica na capacidade de um adesivo ou revestimento aderir à superfície e subsequentemente unir as duas superfícies [171]. As características de superfície importantes que podem contribuir para a força de união são: (i) a existência de grupos químicos polares ou agentes de acoplamento nas superfícies que estão disponíveis para ligação; (ii) aumento da rugosidade da superfície, dando origem a um melhor intertravamento mecânico [172].

Com o objetivo de verificar mudanças na rugosidade da superfície do substrato de liga de magnésio após o tratamento superficial em 40% HF e tratamento térmico alcalino (NaOH), medidas de AFM foram realizadas nas amostras segundo apresentado na Figura 40, sendo (a), (b) e (c) amostra sem tratamento; (d), (e) e (f) amostra com tratamento em HF; e (g), (h) e (i)

amostra com tratamento NaOH. Com estes tratamentos superficiais é esperado uma melhor adesão do revestimento de HA ao substrato, seja ela por ancoragem química ou física. Isso porque o aprimoramento da resistência de união entre o substrato metálico e o revestimento cerâmico é primordial para evitar a fragmentação do revestimento que resulta em respostas clínicas adversas aos implantes e ao tecido circundante [173].

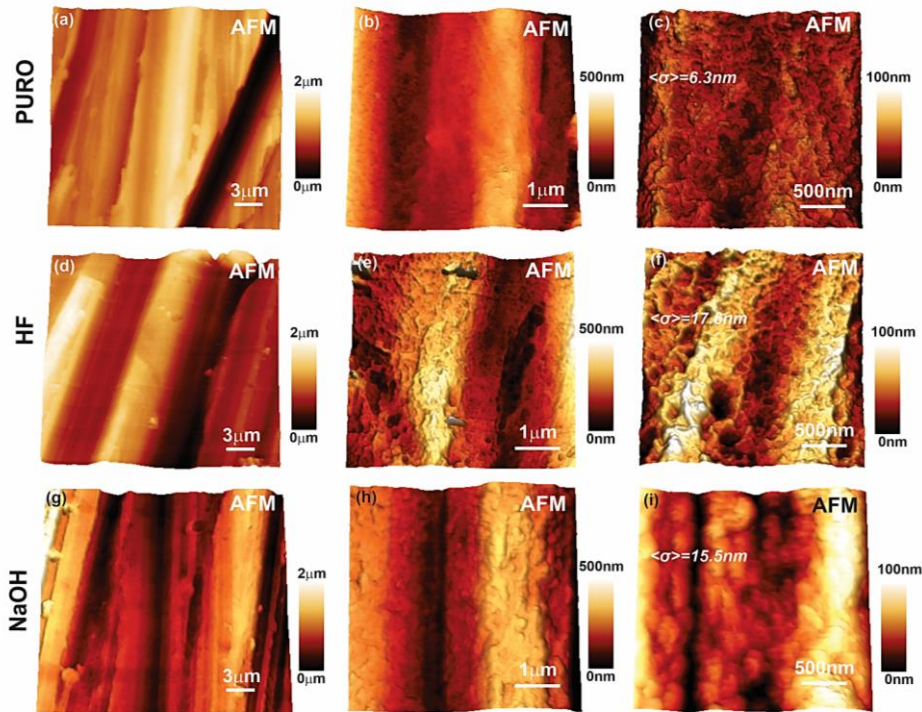


Figura 40: Imagens ao AFM da rugosidade da superfície do substrato da liga de magnésio AZ31: (a), (b) e (c) sem tratamento; (d), (e) e (f) com tratamento em HF; (g), (h) e (i) com tratamento em NaOH.

Das imagens obtidas ao microscópio de força atômica apresentadas na Figura 40 estimou-se a rugosidade da superfície sem tratamento em $\langle\sigma\rangle = 6,27 \text{ nm}$ (Figura 40 (c)). Após os tratamentos superficiais em HF (Figura 40 (f)) e NaOH (Figura 40 (i)) observa-se um aumento dos valores de rugosidade para $\langle\sigma\rangle = 17,6 \text{ nm}$ e $\langle\sigma\rangle = 15,5 \text{ nm}$, respectivamente. O aumento nos valores, quando comparados com o valor da superfície sem tratamento, indicam que ambos os tratamentos superficiais possuem potencial para promover melhoria no intertravamento mecânico do revestimento HA na superfície do substrato da liga de magnésio.

6.2.2 Análise Visual e Ensaio de Riscamento

A Figura 41 mostra os revestimentos de hidroxiapatita depositados sobre o substrato de liga de magnésio sem tratamento (a), com tratamento em 40% de HF (b) e tratamento térmico alcalino (c), respectivamente.

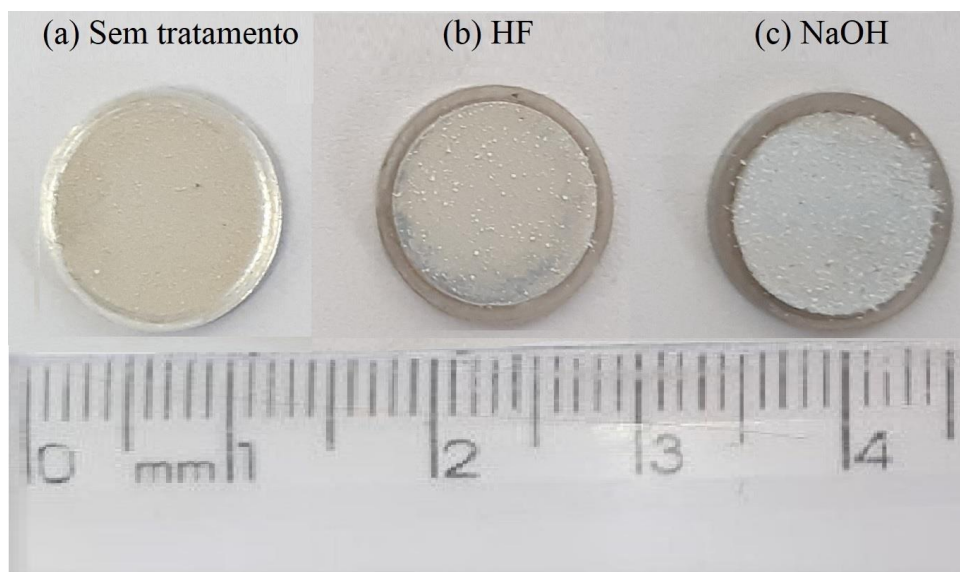


Figura 41: Imagens dos revestimentos de HA eletrodepositado com o potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de 65 °C, pH igual a 4,62 e 2% de H₂O₂ e tempo de 40 minutos sobre o substrato de liga de magnésio: (a) sem tratamento; (b) tratamento com HF e (c) tratamento térmico alcalino.

Visualmente observa-se que o tratamento térmico alcalino proporcionou revestimento de HA mais uniforme, mais claro e homogêneo.

Para avaliar a adesão dos revestimentos realizou-se o ensaio de riscamento, uma técnica tradicionalmente usada para caracterização mecânica de sistemas revestidos que permite a análise do comportamento adesivo entre o revestimento e o substrato. O objetivo desta análise concentra-se em avaliar a carga crítica no momento da falha dos revestimentos depositados, uma vez que a carga crítica é considerada como uma estimativa da força de adesão do revestimento ao substrato [174].

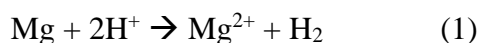
A Tabela 3 apresenta os valores médios de carga crítica dos revestimentos de HA depositados em substrato sem tratamento e nos substratos submetidos ao tratamento em 40% de HF e tratamento térmico alcalino:

Tabela 3: Valores da carga crítica dos revestimentos de HA eletrodepositado com o potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de 65 °C, pH igual a 4,62 e 2% de H₂O₂ e tempo de 40 minutos sobre o substrato de liga de magnésio sem tratamento superficial e com tratamento de HF 40% e tratamento térmico alcalino.

Tratamento superficial da liga de magnésio AZ31	Carga Crítica (N)
Sem tratamento	3,296
Tratamento com 40% de HF	3,274
Tratamento térmico alcalino	3,668

De acordo com os valores de carga crítica, constata-se que os revestimentos de HA depositados sobre o substrato sem tratamento superficial e com tratamento em HF falharam antecipadamente comparados ao revestimento depositado em substrato com tratamento térmico alcalino, ou seja, quanto maior a carga crítica mais adesivo é o revestimento ao substrato.

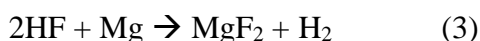
Destes resultados, nota-se que a aderência do revestimento de HA não está relacionada apenas com o aumento da rugosidade, mas também com a possível formação de uma camada com grupos químicos ativos. Zhao e colaboradores [175] propõem que quando a liga de magnésio AZ31 é submetida ao tratamento térmico alcalino, duas reações químicas podem acontecer (Eqs. (1) e (2)), dentre elas a formação de uma camada de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) [175]:



Em solução alcalina, a formação de íons de Mg²⁺ e bolhas de hidrogênio (H₂) (Eq. (1)) é mais lento do que a formação da camada de Mg(OH)₂ (Eq. (2)). Isso significa que a taxa de crescimento da camada está relacionada com a concentração de íons de OH⁻ [175]. Guan e colaboradores [176] argumentam que os íons de OH⁻ da camada de Mg(OH)₂ se ligam facilmente aos íons de Ca²⁺, favorecendo uma melhoria da aderência do revestimento de HA ao substrato, além de promover uma elevação na taxa de crescimento do tecido ósseo sobre a superfície da liga e aumentar significativamente a resistência à corrosão da liga no fluido corporal simulado.

Chiu e colaboradores [177] apontam que o tratamento superficial da liga de magnésio AZ31 em HF pode promover a formação de uma camada de fluoreto de magnésio (MgF₂) quimicamente inerte que atua como barreira para proteção contra corrosão, além de não apresentar toxicidade. Quando o substrato de liga de magnésio AZ31 é imerso em HF observa-

se a evolução de gás na fase inicial do tratamento. Essa evolução de gases pode estar relacionada à formação de gás hidrogênio durante a reação de HF com Mg [178], conforme a Eq. (3):



A reação entre Mg e HF é lenta e são observadas poucas bolhas de hidrogênio durante a imersão, a variação da espessura da camada de MgF₂ formada depende da unidade de área e o tempo de imersão [177]. Ren e colaboradores [178] observaram que a camada de MgF₂ melhora a força de adesão entre revestimento de CaP e o substrato, devido ao aumento da rugosidade do substrato.

As possíveis formações das camadas de Mg(OH)₂ e MgF₂ provenientes do tratamento térmico alcalino e o tratamento em HF, respectivamente, estão sob investigação e estão sendo realizadas análises de DRX e XPS.

6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Na Tabela 4 são apresentadas as amostras de liga de magnésio AZ31 revestidas com HA que foram submetidas ao tratamento superficial com HF 40% e ao tratamento térmico alcalino em diferentes tempos de eletrodeposição.

Tabela 4: Amostras obtidas a partir de diferentes tempos de eletrodeposição e diferentes tipos de tratamento de superfície.

Tempo de eletrodeposição (minutos)	Amostra submetida a tratamento de HF 40%	Amostra submetida a tratamento térmico alcalino
30	HAHF30	HANa30
40	HAHF40	HANa40
60	HAHF60	HANa60

Amostras depositadas por um tempo de 30 minutos sobre os dois diferentes substratos tratados (tratamento ácido e alcalino) estão apresentadas na Figura 42. Observa-se um grande número de trincas nos revestimentos, sendo que nos revestimentos depositados sobre substrato tratado em meio alcalino apresentam uma menor incidência de trincas e, de forma geral, as trincas são aparentemente mais finas.

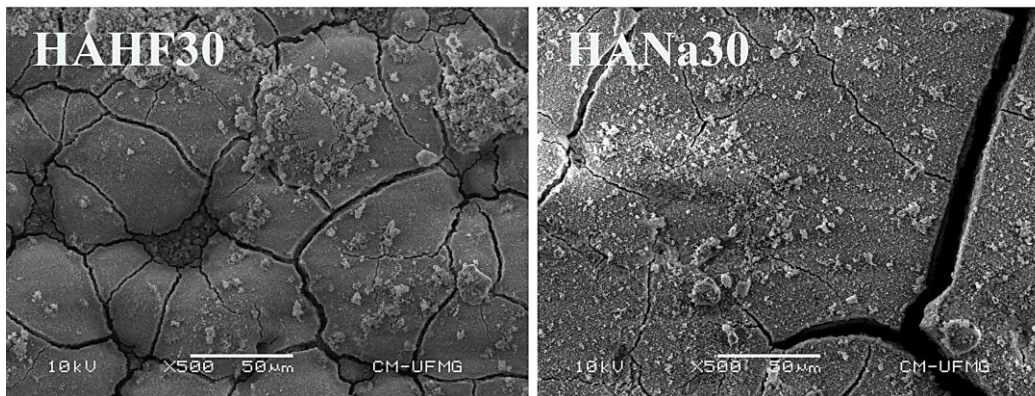


Figura 42: Micrografias das amostras HAHF30 e HANA30 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.

Imagens ao MEV de depósitos de HA obtidos durante 40 min sobre magnésio com os dois diferentes tipos de tratamento superficial são apresentadas na Figura 43. Novamente, uma grande incidência de trincas em ambos os depósitos. Nas Figuras 43 (a) e 43 (c) é possível observar uma maior incidência de trincas para o tratamento ácido. Por outro lado, as Figuras 43 (b) e 43 (d) mostram que os depósitos obtidos sobre substrato tratado alcalinamente as trincas apresenta-se mais superficiais e em menor quantidade.

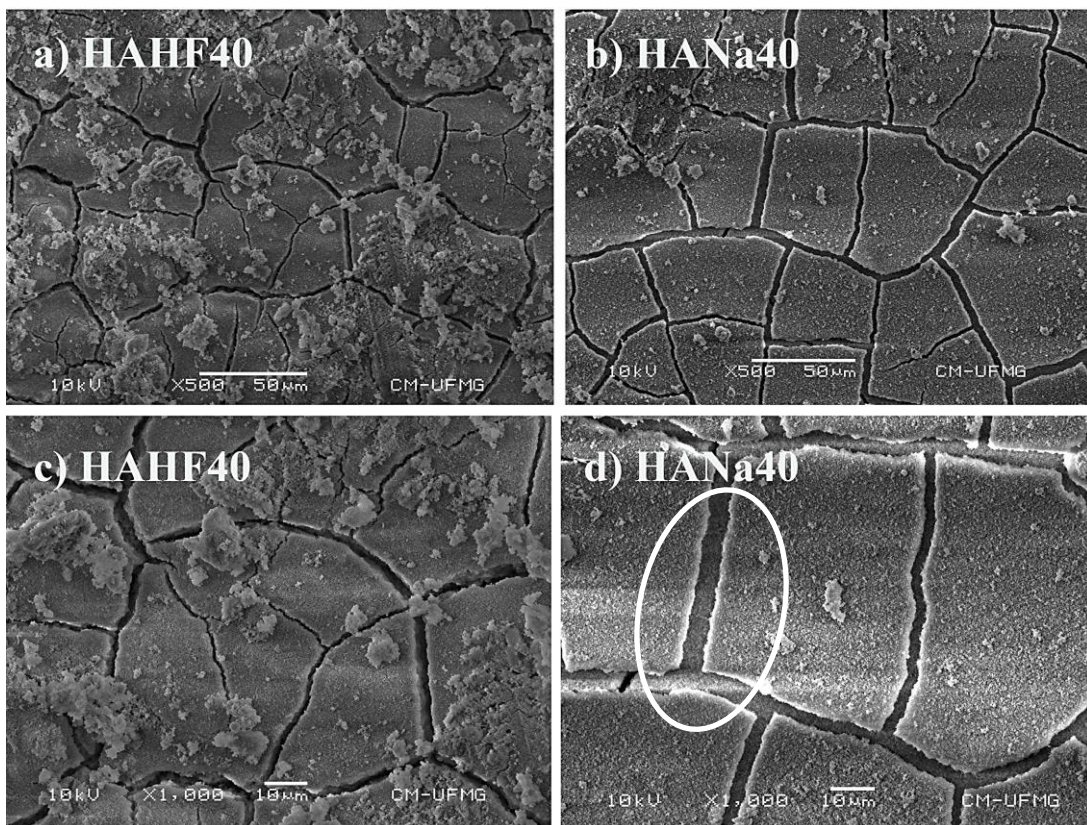


Figura 43: Micrografias das amostras HAHF40 e HANA40 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.

Ampliando a imagem (Figura 43.d) é possível observar trincas mais rasas no tratamento alcalino e a formação de placas de HA cobrindo trincas mais finas situadas abaixo das placas (em destaque na Figura 43.d).

Os depósitos obtidos durante um tempo de 60 minutos apresentaram visualmente uma camada mais espessa de revestimento. Algumas dessas amostras estavam descamando devido à alta tensão interna dos revestimentos que aumenta com o aumento da espessura do revestimento. Isso pode ser explicado pela a diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o revestimento de HA (coeficiente de dilatação térmica igual a $14,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) o substrato da liga de magnésio AZ31 (coeficiente de dilatação térmica igual a $2,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Essa diferença de coeficiente é responsável pelo surgimento de trincas e diminuição da adesão do revestimento [179], [180], [181]. À medida que se aumenta a espessura de um revestimento, a tensão interna aumenta e, por consequência a adesão ao substrato é prejudicada. As imagens ao MEV de depósitos obtidos por 60 min são apresentadas na Figura 44. Mais uma vez é possível observar que o tratamento térmico alcalino é mais eficaz na obtenção de revestimentos com menor incidência de trincas, isto se compararmos com o tratamento em HF. Além disso, o tratamento alcalino favoreceu a formação de placas de HA abaixo das trincas.

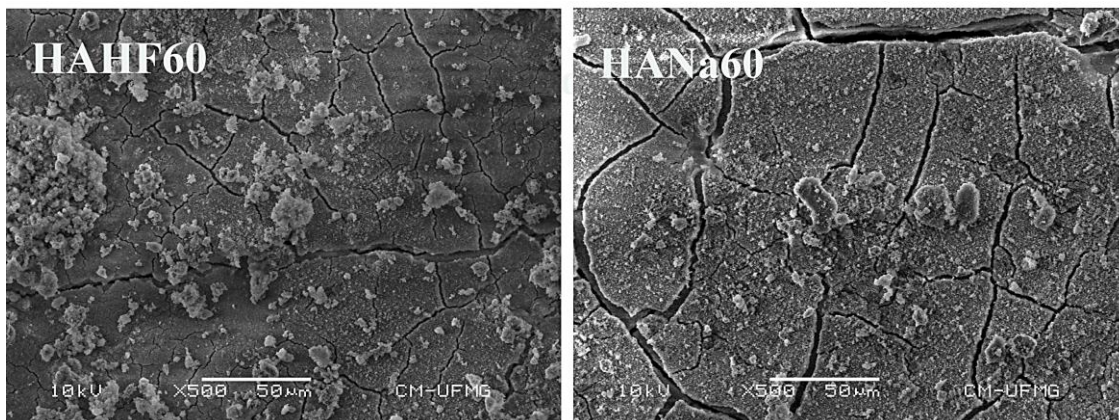


Figura 44: Micrografias das amostras HAHF60 e HANa60 submetidas, respectivamente ao tratamento com HF e tratamento térmico alcalino.

Da análise dos revestimentos supracitados, análises AFM e ensaio de riscamento, optou-se pela obtenção de revestimentos de HA sobre substrato tratado termicamente em meio alcalino, com deposições de 40 minutos para a incorporação de nanoestruturas já que, devido à formação de placas sobre trincas inferiores, as mesmas podem auxiliar na prevenção da corrosão do substrato.

Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva pontual e por mapeamento foi realizada na amostra HANa40 a fim de identificar a composição química e mapear a distribuição dos elementos químicos presentes na amostra conforme apresentado nas Figuras 45 e 46.

Como pode ser visto na Figura 45, elementos típicos da HA foram identificados, mais precisamente Ca, P e O. A razão Ca/P foi estimada como sendo em torno de 1,89, valor maior que valor padrão de 1,67 da hidroxiapatita estequiométrica citado na literatura [18], [48], [182]. Esse aumento pode estar relacionado com a formação de CaO e/ou Ca(OH)₂ durante o processo de eletrodeposição [183], [184].

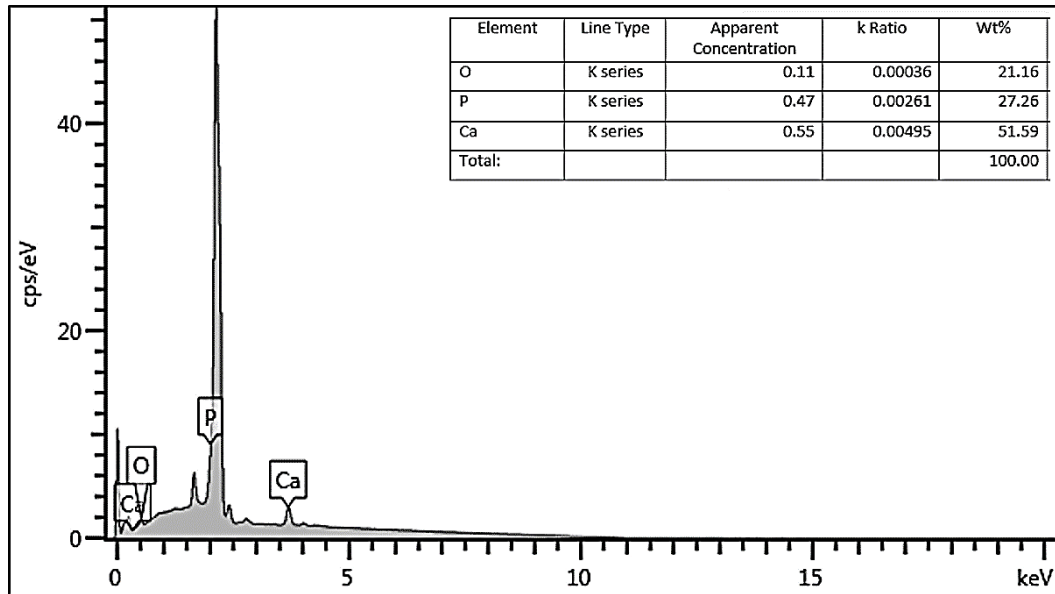


Figura 45: Espectro EDS mostrando os elementos químicos identificados na amostra de HA.

A Figura 46 mostra o mapeamento dos elementos identificados. É possível observar uma distribuição bastante homogênea dos elementos fósforo e oxigênio com pequena exceção do cálcio que tende a concentrar na borda das trincas.

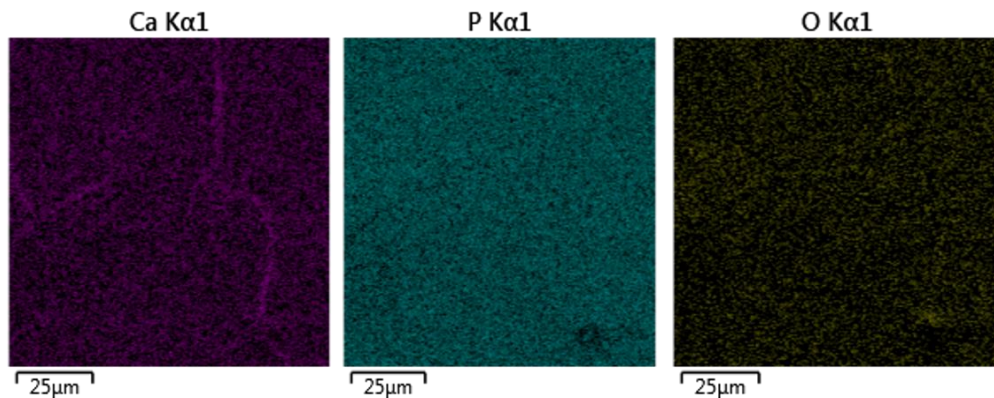


Figura 46: Microanálise EDS por mapeamento da amostra de HA.

Imagens ao MEV de seção transversal das amostras foi realizado para estimativa da espessura dos revestimentos. A amostra HANa40 apresenta espessura média do revestimento de aproximadamente 28,25 μm , Figura 47. Aparentemente, na imagem supracitada o revestimento aparenta ser bastante denso e sem incidência de trincas.

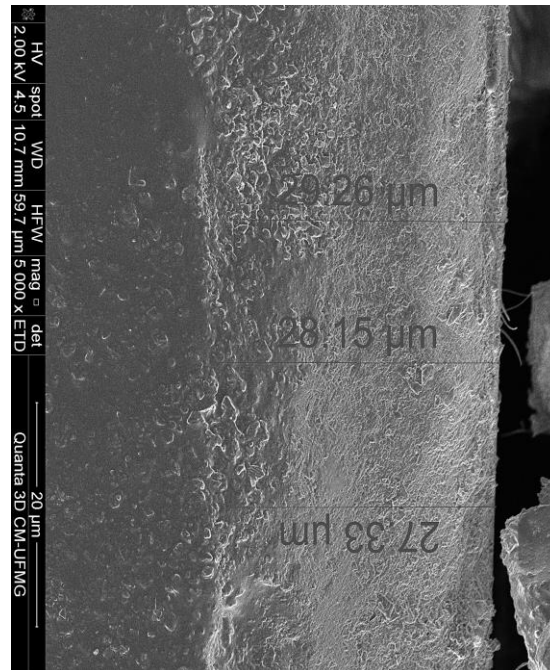


Figura 47: Micrografia da seção transversal de amostra de HANa40.

Devido à falta de definição na interface substrato/revestimento realizou-se a microanálise EDS por mapeamento (Figura 48).

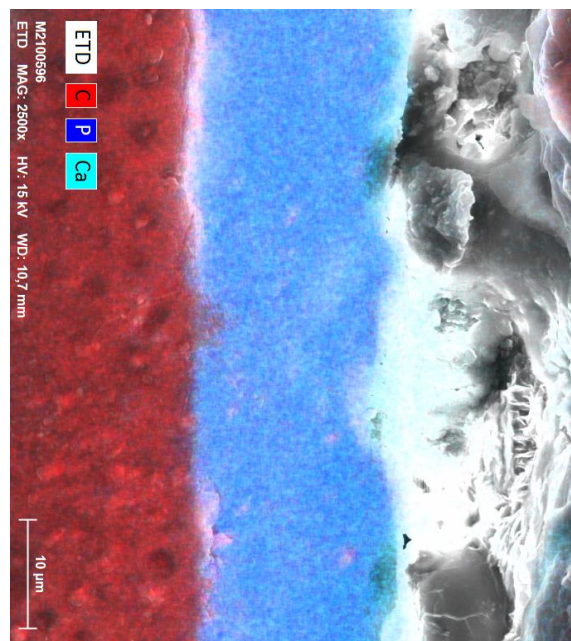


Figura 48: Microanálise EDS por mapeamento da seção transversal da amostra de HANa40.

A microanálise detectou a presença dos elementos químicos fósforo (P) e cálcio (Ca) confirmando que a espessura analisada trata-se do revestimento de HA.

6.2.4 Difração de raios X

A análise de difração de raios X das amostras não pode ser realizada nos filmes depositados sobre os substratos de liga de magnésio pois os picos principais do magnésio se sobrepunham aos da hidroxiapatita, ocultando os resultados para o revestimento. A saber, o pico mais intenso da HA em $2\Theta=32,33^\circ$ (plano 211), correspondia ao pico do plano (010) do magnésio. Como solução, amostras pó de HA foram analisadas, Figura 49. O difratograma exhibe picos os característicos da HA em acordo com a ficha PDF 00-009-0432.

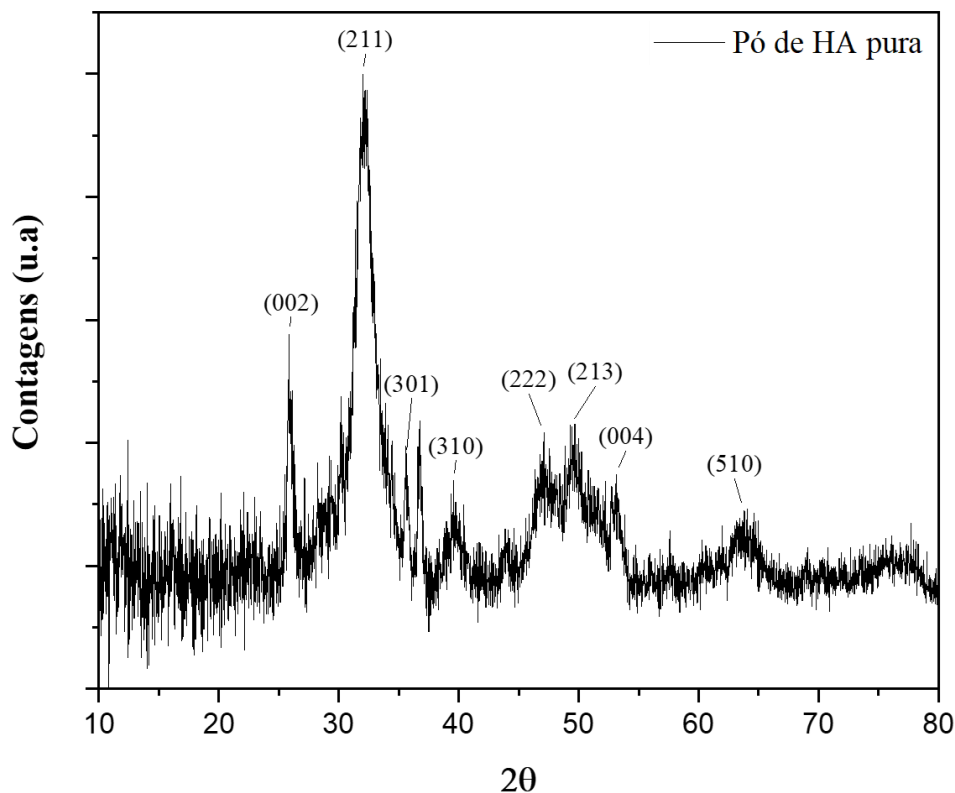


Figura 49: Difratograma de raios X do pó de hidroxiapatita

O difratograma corresponde à HA com estrutura cristalina no sistema hexagonal (grupo espacial P63/m, parâmetros de rede $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ e $c = 6,884 \text{ \AA}$). Verificou-se que a amostra apresenta os picos típicos de HA encontrados em torno de 2θ de $31,77^\circ$ (211) e $25,88^\circ$ (002) [29], [185], [186]. Não se observa picos oriundos de contaminantes dentro dos limites de detecção da técnica.

6.2.5 Espectroscopia Raman

O espectro Raman, apresentado na Figura 50, refere-se a uma amostra de hidroxiapatita pura (HA). Realizou-se medidas em pontos distintos da amostra e observou-se que os espectros obtidos apresentavam a mesma configuração indicando que a amostra é homogênea.

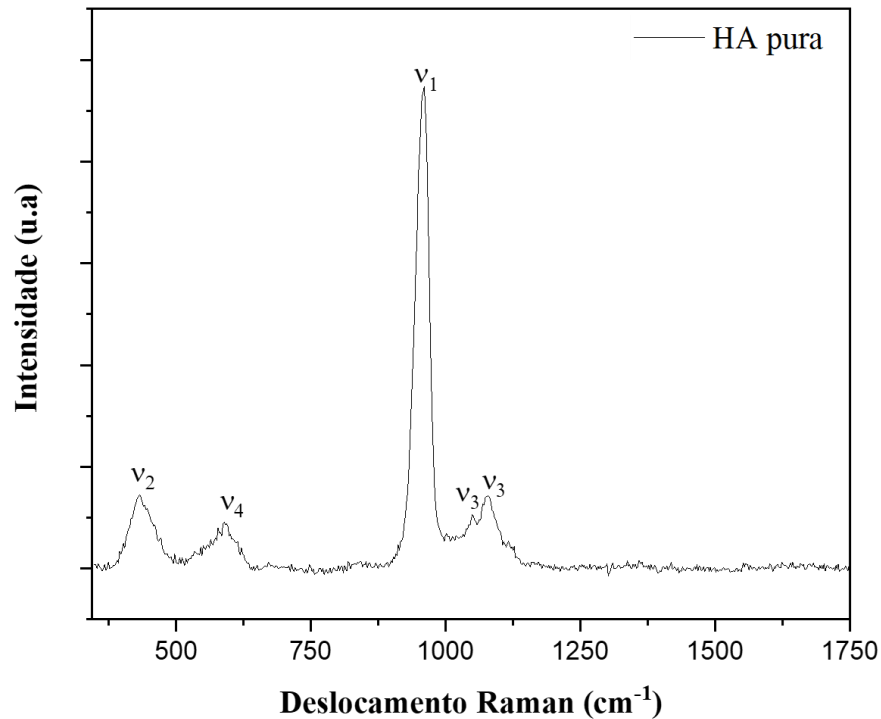


Figura 50: Espectro Raman representativo da amostra de HA.

O posicionamento dos picos obtidos da amostra de HA pura com seus respectivos modos vibracionais é apresentado na Tabela 5:

Tabela 5: Posicionamento dos picos obtidos e seus modos vibracionais.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modos vibracionais
960	Modo de alongamento totalmente simétrico (v_1) do grupo PO_4 tetraédrico (ligação P-O) [187]–[193].
437	Modo de flexão duplamente degenerado (v_2) do grupo PO_4 (ligação O-P-O) [187]–[193].
1048	Modo de alongamento assimétrico triplamente degenerado (v_3) do grupo PO_4 (ligação P-O) [187]–[193].

1078	Modo de alongamento assimétrico triplamente degenerado (v_3) do grupo PO_4 (ligação P-O) [187]–[193].
591	Modo de flexão triplamente degenerado (v_4) do grupo PO_4 (ligação O-P-O) [187]–[193].

De acordo com a tabela 5, as amostras apresentam os picos referentes ao grupo fosfato que confirmam a eletrodeposição de HA e está de acordo com a literatura [187]–[193]. Este resultado corrobora com a análise de DRX que também não infere a presença de contaminantes no revestimento eletrodepositado.

6.3 Revestimentos compósitos de Hidroxiapatita/Óxido de Grafeno

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de reduzir trincas e aprimorar as propriedades mecânicas dos revestimentos de HA foi proposto a incorporação de um material 2D, em específico, o óxido de grafeno. Para a produção dos revestimentos compósitos, os substratos receberam o tratamento térmico alcalino e foi utilizado o tempo de eletrodeposição de 40 minutos, parâmetros definidos anteriormente para a eletrodeposição de HA pura. Os demais parâmetros foram mantidos na eletrodeposição sendo eles: potencial superior de -5 V e inferior de 0 V, frequência de pulsos de 0,2 Hz, temperatura de 65 °C, pH igual a 4,62 e 2% de H_2O_2 .

O GO foi adicionado à solução eletrolítica em diferentes concentrações: 0,001 g/L, 0,01 g/L e 0,1 g/L. A adição desse material pode viabilizar um grande número de sítios de nucleação de HA, causando uma maior compactação do revestimento compósito, segundo Fathynes e colaboradores [194]. Isso se deve ao fato de existir uma interação eletrostática favorável entre os íons de COO^- e OH^- e os íons de Ca^{2+} incitando a adsorção de HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} que são produzidos a partir das reações eletroquímicas [194], [195], conforme apresentado na Figura 51:

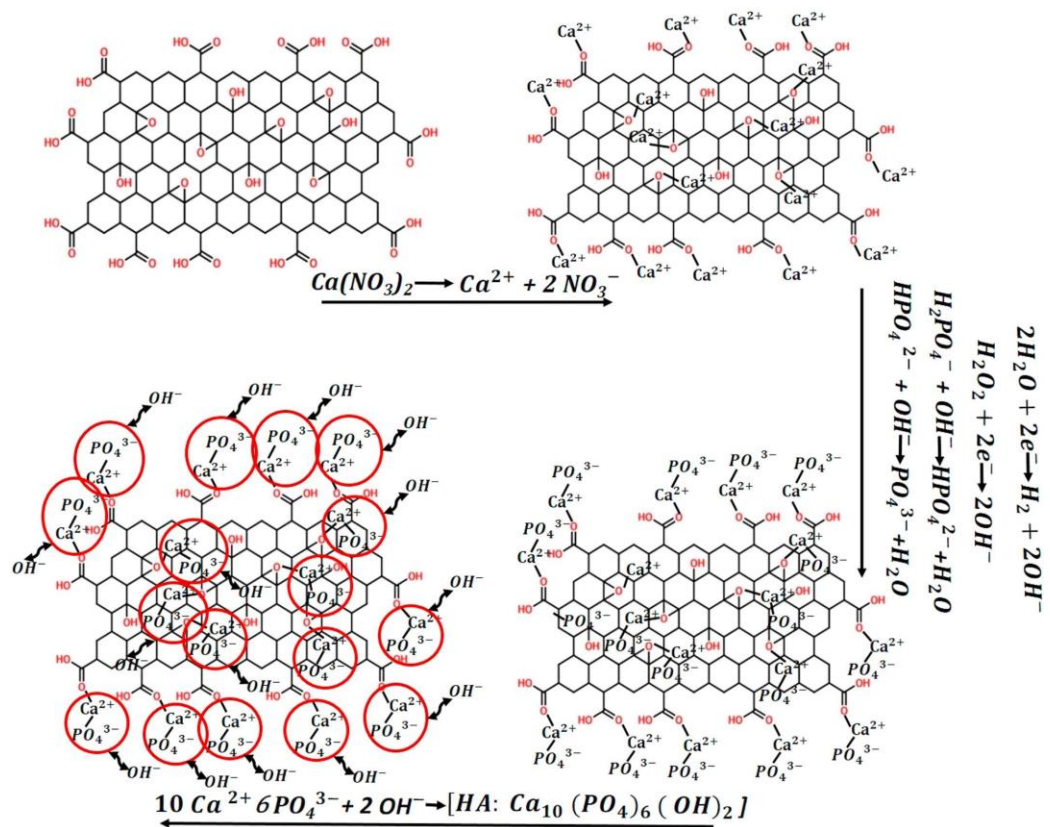


Figura 51: Representação da cristalização da fase HA nas folhas GO durante o processo de eletrodeposição.

Fonte: Retirado de [194].

Ainda, de acordo com Roueini e colaboradores [196], as folhas 2D de GO favorecem uma melhora da resistência mecânica e dificuldade de propagação e formação de trincas devido à formação de uma rede de reforço eficaz na matriz de HA. O GO é responsável por promover uma interligação da matriz e das trincas além de aumentar a eficiência de transferência de carga entre a matriz e o GO [196].

Os revestimentos compósitos de HA/GO nas concentrações citadas, foram analisadas no MEV e estão apresentadas nas Figuras 52, 53 e 54.

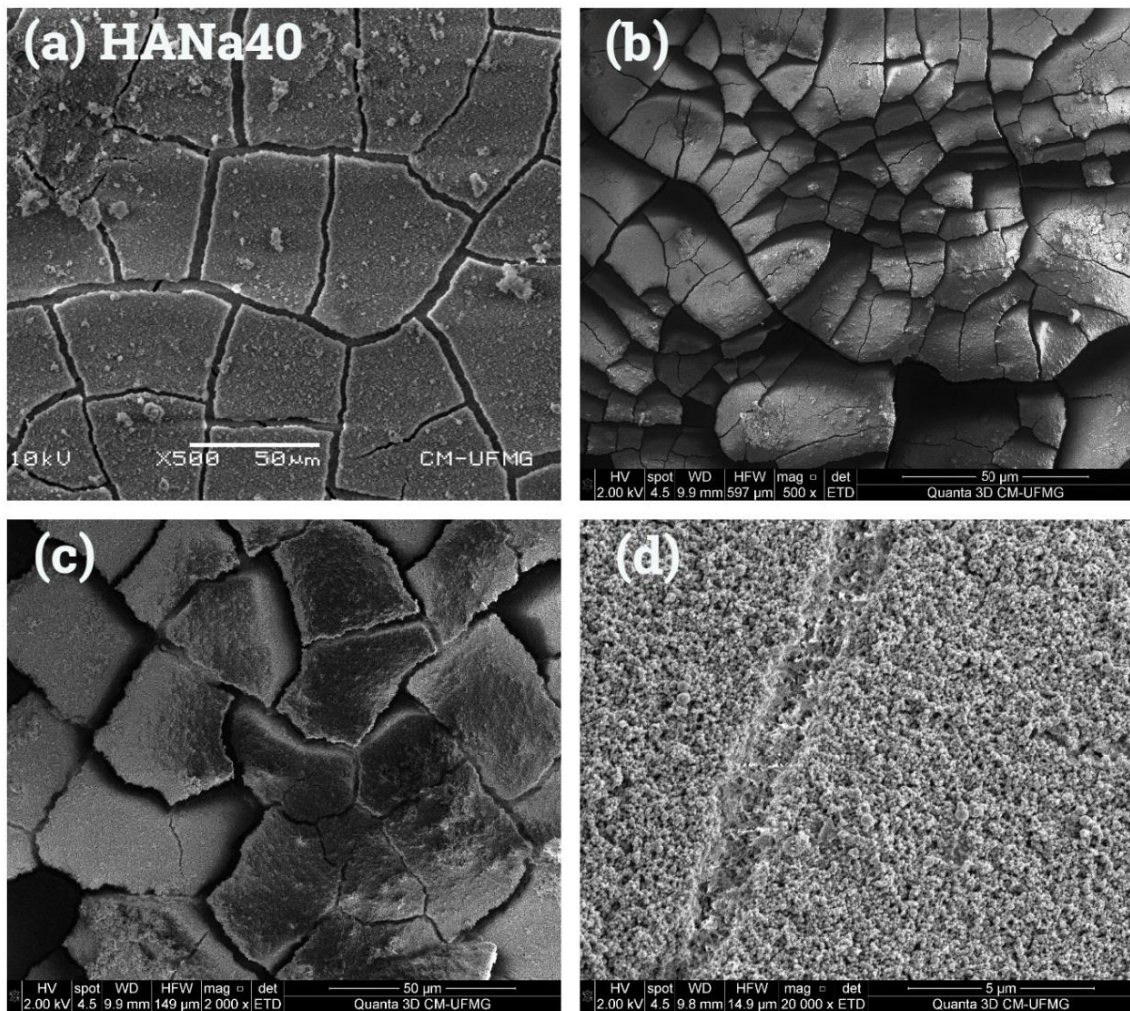


Figura 52: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento composto HA + 0,001 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 20000x, respectivamente.

As Figuras 52 (a) e (b) mostram os revestimentos de HA e HA com incorporação de 0,001 g/L de GO, ambos com aumento de 500x. Observa-se que os revestimentos apresentam morfologias bastante diferenciadas. No revestimento de HA pura ocorre a formação de placas sobrepostas enquanto que para o revestimento de HA/GO não se verifica essa ocorrência, indicando que a nucleação de HA ocorre de forma distintas nos dois revestimentos. Pelas Figuras 52 (b) e (c) nota-se um aumento significativo na formação de trincas em relação ao revestimento de HA pura, Figura 52 (a). Segundo Fathynes e colaboradores [194], uma possibilidade é que com a adição desta pequena quantidade de GO a HA esteja preferindo nuclear no material 2D do que na superfície do substrato, essa quantidade ainda não é suficiente para promover a eficiente interligação da matriz.

A Figura 53 (a) mostra a micrografia do revestimento de HA e as Figuras 53 (b), (c) e (d) apresentam as micrografias do revestimento composto de HA com incorporação de 0,01 g/L de GO.

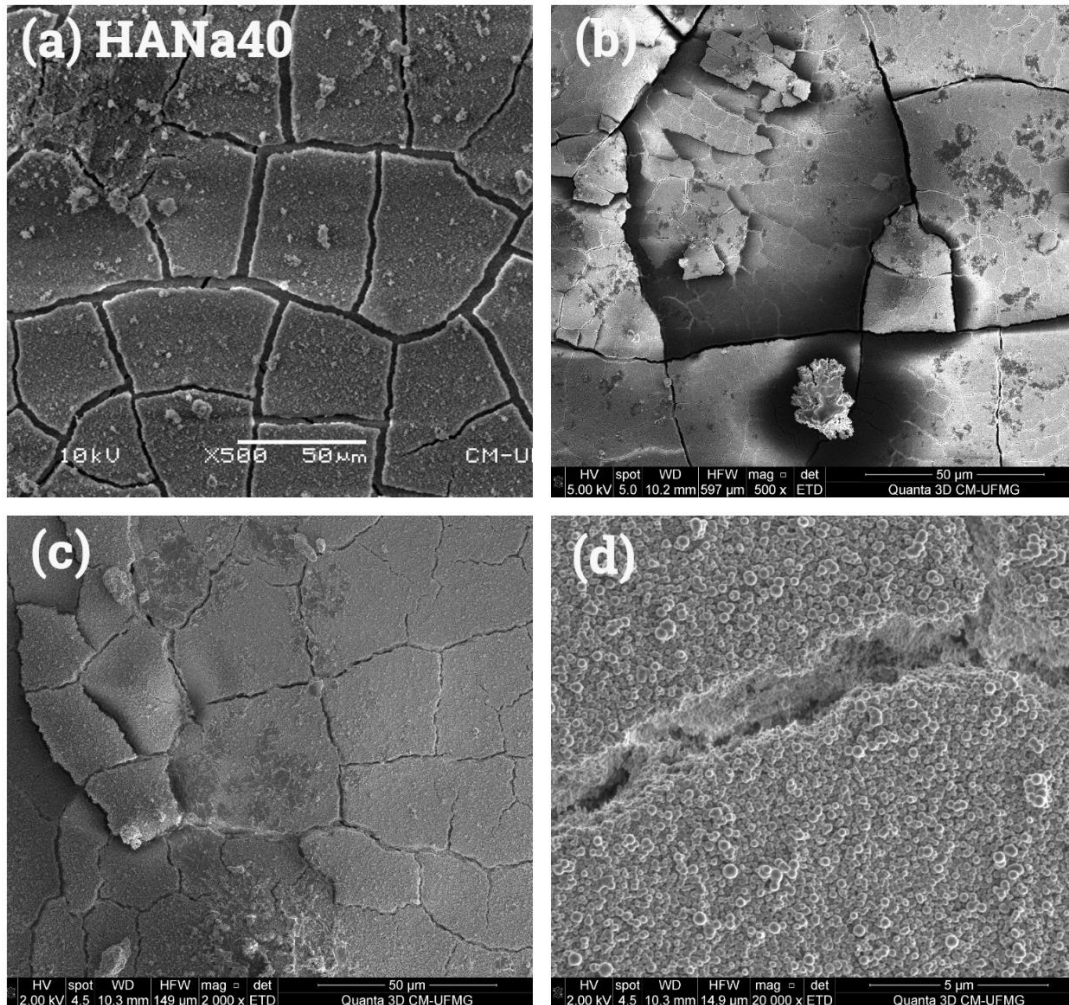


Figura 53: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento composto HA + 0,01 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 20000x, respectivamente.

Ao comparar o revestimento composto HA/GO em relação ao revestimento HA (Figuras 53 (a) e (b)), percebe-se uma redução na incidência de trincas e uma maior interligação da matriz. Isso sugere que o aumento da concentração de GO promove quantidade de fase secundária suficiente para promover a interligação mais efetiva da matriz. Da adição de 0,1 g/L de GO, verifica-se que uma maior quantidade de GO ainda possibilitou uma melhora na redução da incidência de trincas (Figuras 54 (b), (c) e (d)).

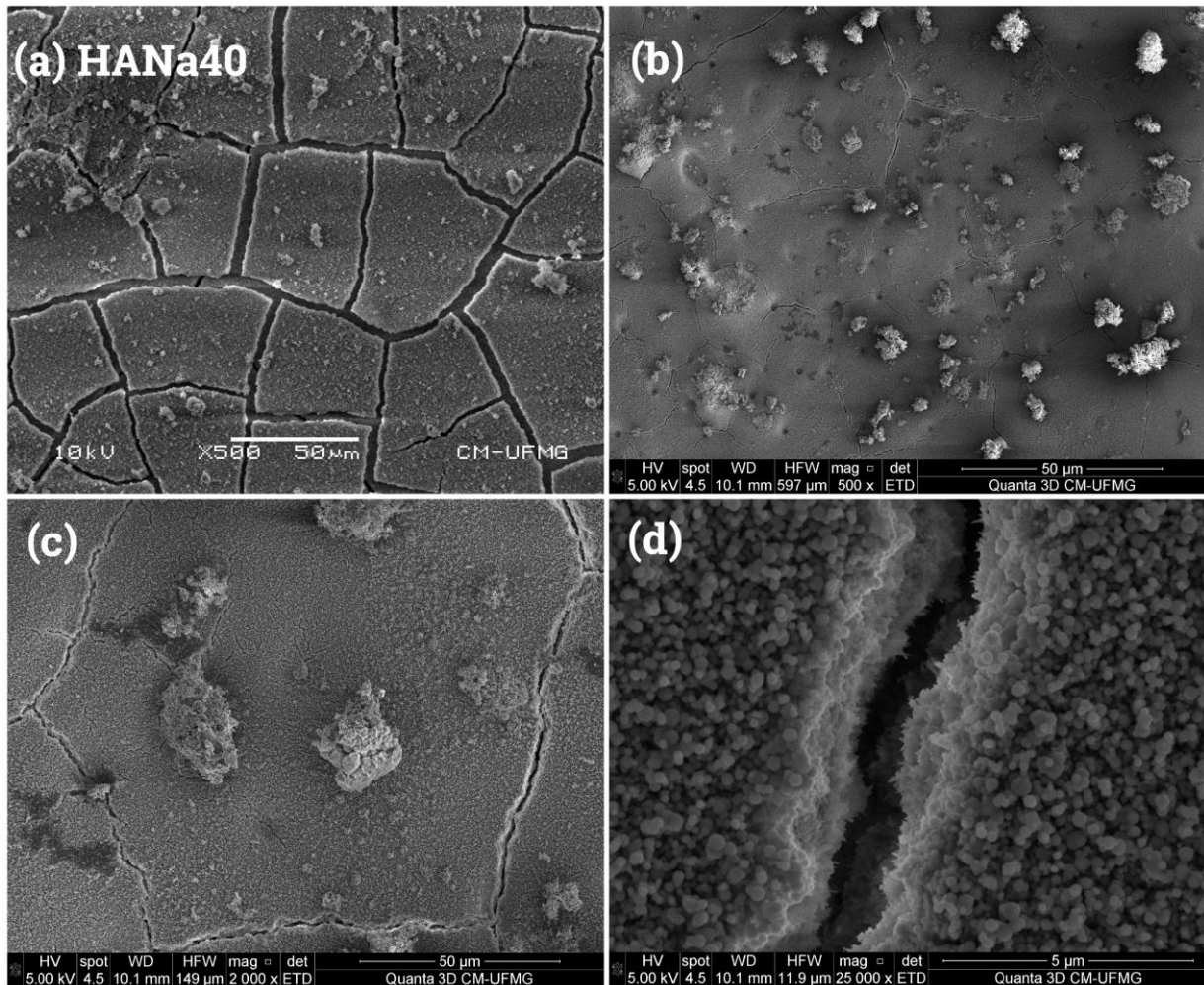


Figura 54: Micrografias: (a) Revestimento de HA pura com ampliação de 500x e revestimento composto HA + 0,1 g/L de GO com ampliação: (b) 500x, (c) 2000x e (d) 25000x, respectivamente.

Para todos os revestimentos HA/GO analisados constata-se que a concentração de 0,1 g/L de GO foi a mais eficaz uma vez que proporcionou uma menor ocorrência de trincas no revestimento composto e maior interligação da matriz em comparação ao revestimento de HA (Figura 54 (a)). Verifica-se pela Figura 54 (c), uma redução expressiva do tamanho e comprimento das trincas para esse revestimento.

A análise das micrografias apresentadas nas Figuras 53 e 54 corroboram com os resultados obtidos por Ming e colaboradores [62]. Esses autores relatam que os revestimentos compostos de GO/HA apresentaram menos quantidade de trincas com comprimentos menores em comparação com o revestimento de HA pura. Ming e colaboradores [62] observaram que a adição de GO poderia efetivamente inibir a criação e a propagação de trincas.

6.3.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman apresentado na Figura 55 corresponde as amostras de hidroxiapatita com incorporação de (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L de óxido de grafeno. A análise foi realizada em pontos distintos das amostras e os dados obtidos apresentam semelhança para os picos de HA (pico em 960 cm^{-1}) e GO (bandas D e G, em 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , respectivamente).

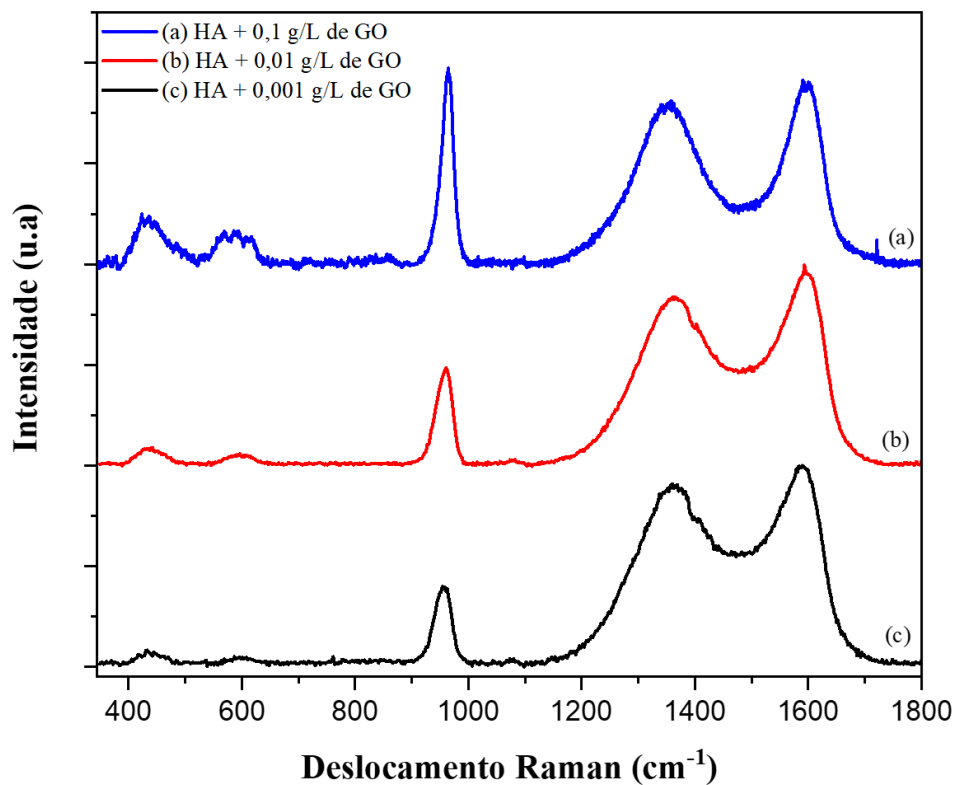


Figura 55: Espectro Raman representativo dos revestimentos compósitos de HA/GO com as concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L.

Com o intuito de investigar o grau de distribuição das folhas de GO na matriz de HA realizou-se a análise de espectroscopia Raman de imagem dos revestimentos compósitos. A Figura 56 mostra a imagem Raman do revestimento de HA com a incorporação de 0,1 g/L de GO e os espectros Raman representativo das amostras de HA pura, GO puro e HA + 0,1 g/L de GO.

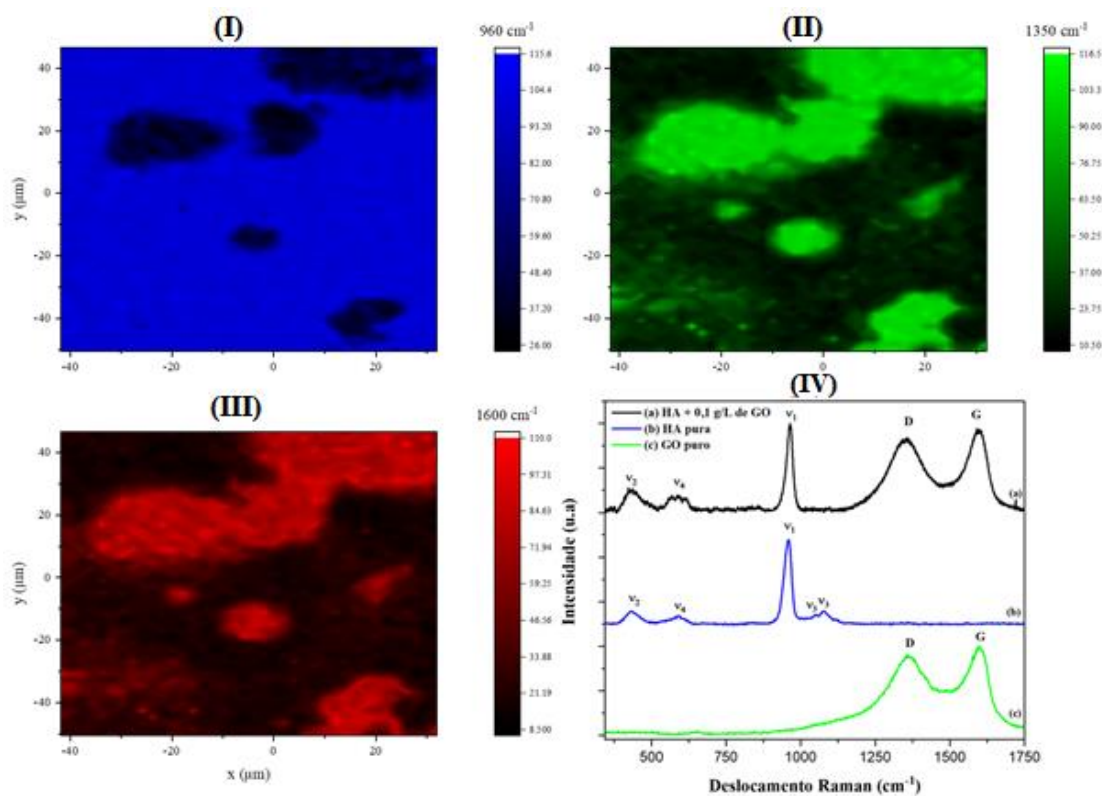


Figura 56: I, II e III apresentam imagens Raman do revestimento composto de HA + 0,1 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,1 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.

Na Figura 56 (I) verifica-se pela imagem Raman a identificação do pico de maior intensidade derivado do grupo PO_4^{3-} , com o modo vibracional ν_1 que apresenta o deslocamento Raman em torno de 960 cm^{-1} (em azul). Nas Figuras 56 (II) e (III) duas bandas adicionais de D (1350 cm^{-1}) e G (1600 cm^{-1}) que são características do GO, representadas pelas cores verde e vermelho, respectivamente. Esses resultados podem ser confirmados a partir da análise do espectro de HA/GO da Figura 56 (IV), que também exibe os modos vibracionais em ν_2 e ν_4 correspondentes aos deslocamentos Raman de 432 e 590 cm^{-1} , respectivamente (espectro (a)) [23], [25], [61], [170], [197]. Esse espectro é o somatório do espectro de HA pura (espectro (b)) e GO puro (espectro (c)), o que confirma a incorporação bem-sucedida do GO na matriz.

Observa-se pela imagem Raman da Figura 56 que o revestimento composto de HA/GO (0,1 g/L) aparentemente não está totalmente homogêneo, uma vez que é possível notar pontos de aglomeração de folhas de GO na matriz (Figuras 56 (II) e (III)). Já na Figura 57 podemos observar os resultados de espectroscopia Raman para o revestimento de HA com a incorporação de 0,01 g/L de GO. Novamente podemos observar as imagens das bandas características da HA (Figura 57 (I)) e do GO (Figuras (II) e (III)), bem como os espectros correspondentes ao revestimento composto (Figura 57 (IV - (a))), à HA (Figura 57 (IV - (b))) e ao GO (Figura 57

(IV - (c))). Ao se comparar com o revestimento com a incorporação de 0,1 g/L de GO (Figura 56), constata-se uma maior dispersão das folhas de GO (Figuras 57 (II) e (III)) com a concentração de 0,01 g/L, revelando uma maior homogeneidade na matriz de HA.

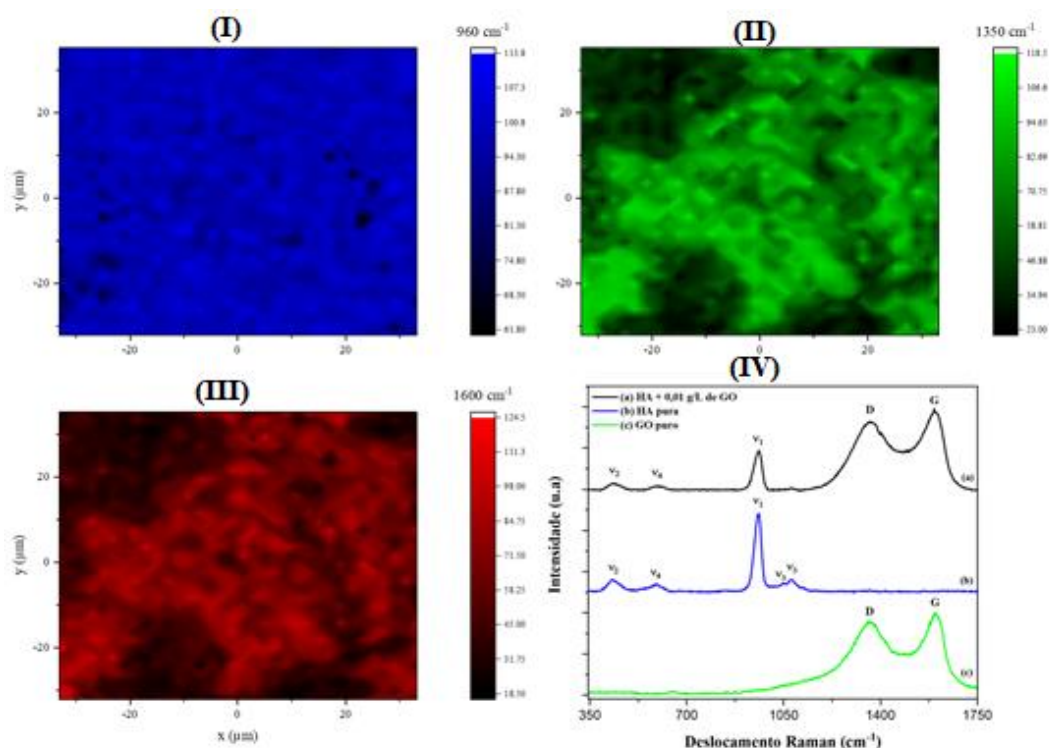


Figura 57: I, II e III apresentam imagens Raman do revestimento compósito de HA + 0,01 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,01 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.

E na Figura 58 podemos observar os resultados de espectroscopia Raman para o revestimento de HÁ com incorporação de 0,001 g/L de GO. Também podemos observar as imagens das bandas características da HA (Figura 58 (I)) e do GO (Figura 58 (II) e (III)), bem como os espectros correspondentes ao revestimento compósito (Figura 58 (IV - (a))), à HA (Figura 58 (IV - (b))) e ao GO (Figura 58 (IV - (c))). Para todas as três concentrações foi possível confirmar a incorporação do GO ao revestimento de HA. No entanto, identifica-se pela Figura 58 que o revestimento compósito de HA com 0,001 g/L de GO incorporou-se uma menor quantidade de folhas de GO (Figuras 58 (II) e (III)) em relação aos demais revestimentos (Figuras 56 e 57).

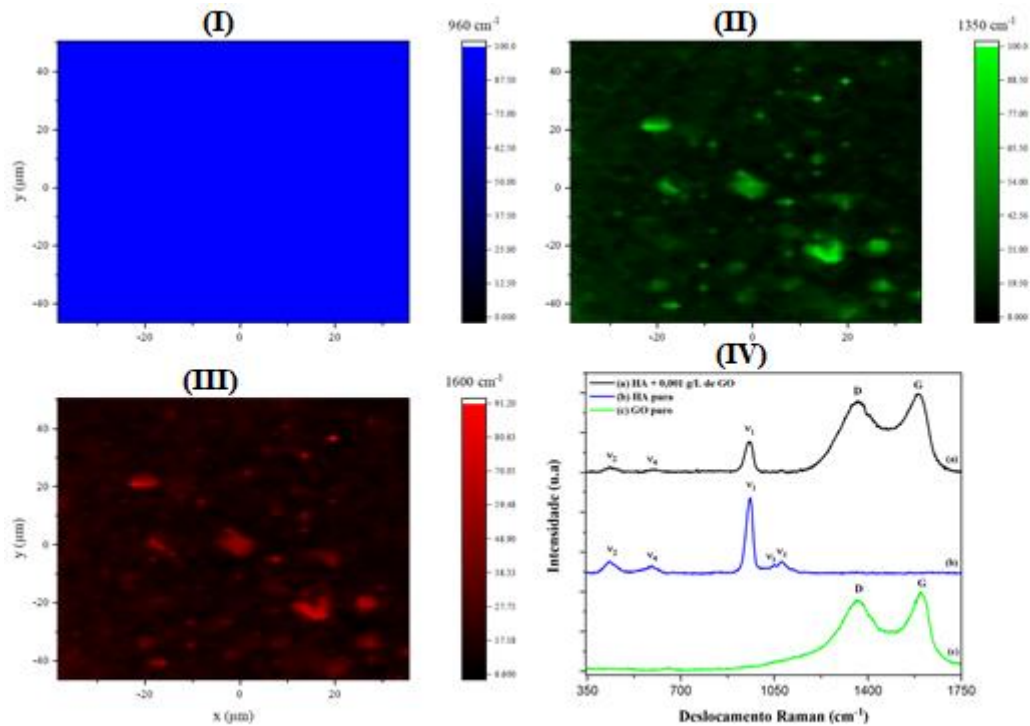


Figura 58: I, II e III imagens Raman do revestimento composto de HA + 0,001 g/L de GO e IV os espectros Raman representativo de: (a) HA + 0,001 g/L de GO; (b) HA pura e (c) GO puro.

6.4 Polarização Potenciodinâmica

A Figura 59 ilustra as curvas de polarização da liga de magnésio AZ31, do revestimento de HA e dos revestimentos compostos de HA/GO em solução PBS. As curvas mostram o potencial de eletrodo aplicado em função do logaritmo da corrente (densidade de corrente), em A/cm^2 .

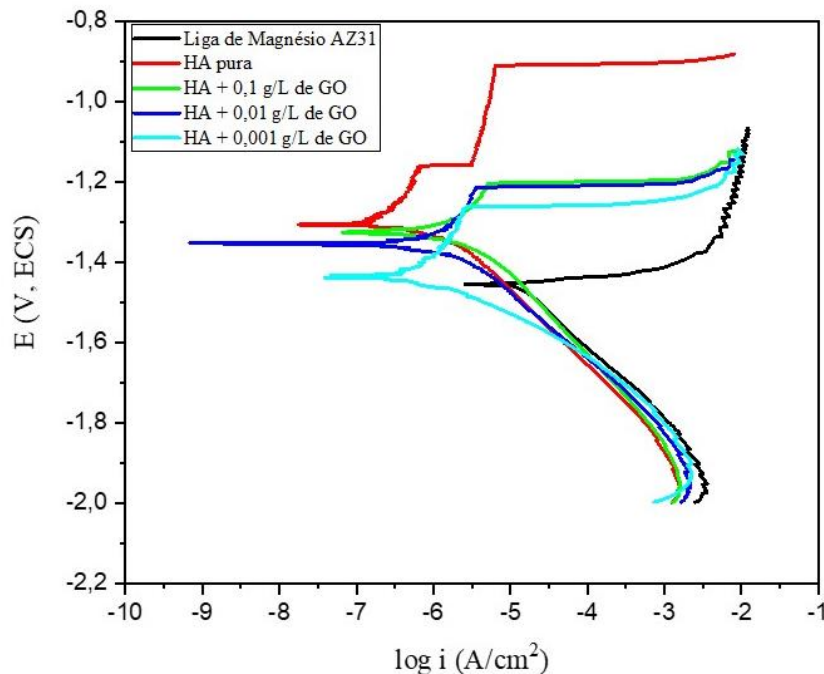


Figura 59: Curvas de Polarização potenciodinâmica da liga de magnésio e dos revestimentos de HA e HA/GO.

Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) podem ser extraídos diretamente da curva de polarização por extrapolação da região de Tafel, conforme apresentado na Tabela 6:

Tabela 6: Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão da liga de magnésio e dos revestimentos de HA e HA/GO.

	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Liga de magnésio AZ31	-1,45	7,44
HA pura	-1,31	1,54
HA + 0,1 g/L de GO	-1,31	2,32
HA + 0,01 g/ L de GO	-1,35	1,04
HA + 0,001 g/ L de GO	-1,44	2,49

De acordo com a Tabela 6, constata-se que o substrato de liga de magnésio apresenta E_{corr} de -1,45 V, após o procedimento de eletrodeposição do revestimento de HA obteve um aumento significativo do E_{corr} para -1,31 V, esses valores estão condizentes aos encontrados por Du e colaboradores [198]. Do mesmo modo, identifica-se que o i_{corr} do substrato revestido diminuiu de $7,44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $1,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ indicando uma melhora importante na resistência à corrosão.

Analisando a curva de polarização do revestimento de HA pura é possível notar a presença de dois degraus nos potenciais de -1,2 V e -0,9 V, respectivamente. O potencial em -1,2 V apresenta um pequeno decréscimo nos valores de densidade de corrente que pode estar relacionado à falha do revestimento de HA. Porém, esta falha não foi o suficiente para atingir o substrato uma vez que possivelmente exista a formação de placas sobrepostas de revestimento como evidenciado no MEV (Figura 43 (b)). No potencial de -0,9 V observa-se um aumento abrupto das densidades de corrente anódica que indica a ruptura do revestimento de HA e o início da corrosão por pite, que é característico das ligas de magnésio como discutido por Su e colaboradores [199].

Os revestimentos compósitos de HA/GO nas concentrações de 0,1 g/L e 0,01 g/L apresentaram E_{corr} próximos ao valor encontrado para o revestimento de HA pura e variação nas i_{corr} , apesar de não apresentar uma melhora na resistência à corrosão em relação ao revestimento de HA, ainda assim são superiores ao valor encontrado para o substrato de liga de magnésio indicando que esses revestimentos compósitos são mais resistentes a elementos corrosivos. Para o revestimento de HA com incorporação de 0,001 g/L de GO, observa-se que o E_{corr} está próximo

ao encontrado para substrato, demonstrando que não ocorreu uma melhora no potencial de corrosão reforçando a hipótese de que a menor concentração de GO não promove uma redução do número de trincas no revestimento de HA (Figura 39), inferindo que a solução eletrolítica pode estar atingindo o substrato. Estes resultados de curvas de polarização corroboram bastante com a morfologia ao MEV apresentada pelos revestimentos.

Os revestimentos compósitos de HA/GO nas concentrações de 0,1 g/L, 0,01 g/L e 0,001 g/L apresentam potenciais de pite em torno de -1,20 V, -1,21 V e -1,26 V, respectivamente. Inferindo que estes revestimentos iniciaram antecipadamente o processo de ruptura em relação ao revestimento de HA ratificando com a ideia que a adição de GO na matriz de HA afeta negativamente a resistência à corrosão, esse fato está relacionado com a mudança expressiva no processo de nucleação de HA. Nota-se com a adição de GO a nucleação possivelmente ocorre sobre as nanofolhas que possibilitam a interconexão da matriz, enquanto que a nucleação de HA pura ocorre com a sobreposição de placas. Com a dada morfologia dos revestimentos compósitos houve a possibilidade de que a solução eletrolítica atingisse o substrato promovendo o pite a potenciais em torno de -1,20 V.

Em termos de resistência à corrosão, os revestimentos de HA pura, com a morfologia formada de placas sobrepostas, apresentaram os melhores resultados.

6.5 Ensaio de Desgaste

O estudo da taxa de desgaste permite análises sobre a confiabilidade dos biomateriais como implantes ortopédicos e dentários. Por esse motivo, a investigação da tribologia dos biomateriais é necessária, o desgaste um parâmetro importante para avaliar a eficiência e a vida útil dos materiais ao deslizarem uns contra os outros [200]. A Figura 60 mostra o coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para o substrato de liga de magnésio e o revestimento de HA.

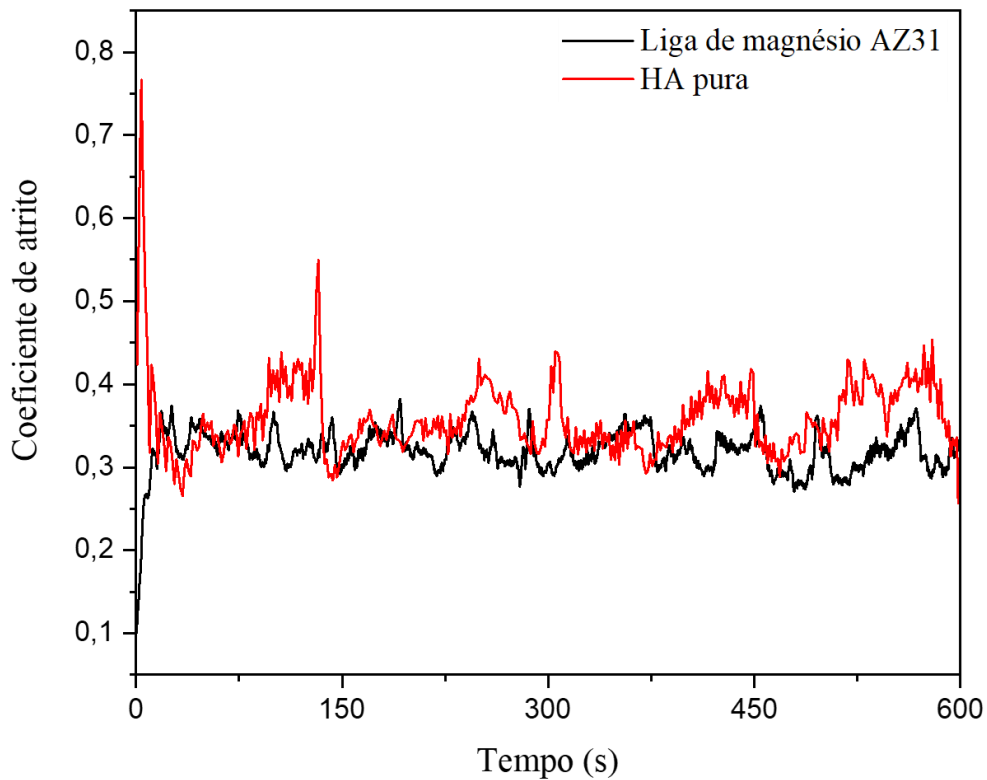


Figura 60: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de liga de magnésio e do revestimento de HA.

Verifica-se que o coeficiente de atrito médio é de 0,34 para o substrato de liga de magnésio [201]. Para o revestimento de HA o valor de coeficiente de atrito médio é de 0,35 e está próximo ao encontrado por Kumar e colaboradores [202]. Observa-se que ambos gráficos apresentam oscilações em torno do valor médio de coeficiente, ocasionadas pela introdução e aprisionamento de uma grande quantidade de partículas (terceiro corpo) na região de contato como consequência de maiores taxas de desgaste [203].

Outro fator importante para análise da resistência ao desgaste dos materiais é a largura das trilhas obtidas durante o ensaio. As morfologias das trilhas de desgaste do substrato de liga de magnésio e do revestimento de HA foram registradas por meio de MO e são apresentados nas Figuras 61 e 62.

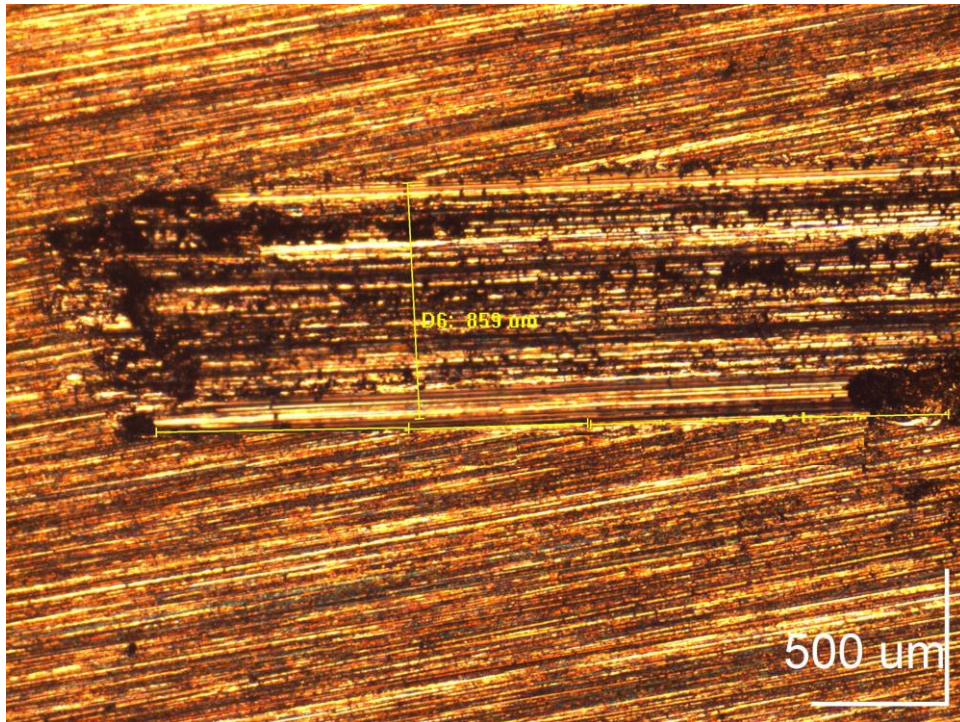


Figura 61: Imagem ao MO da trilha de desgaste do substrato de liga de magnésio.

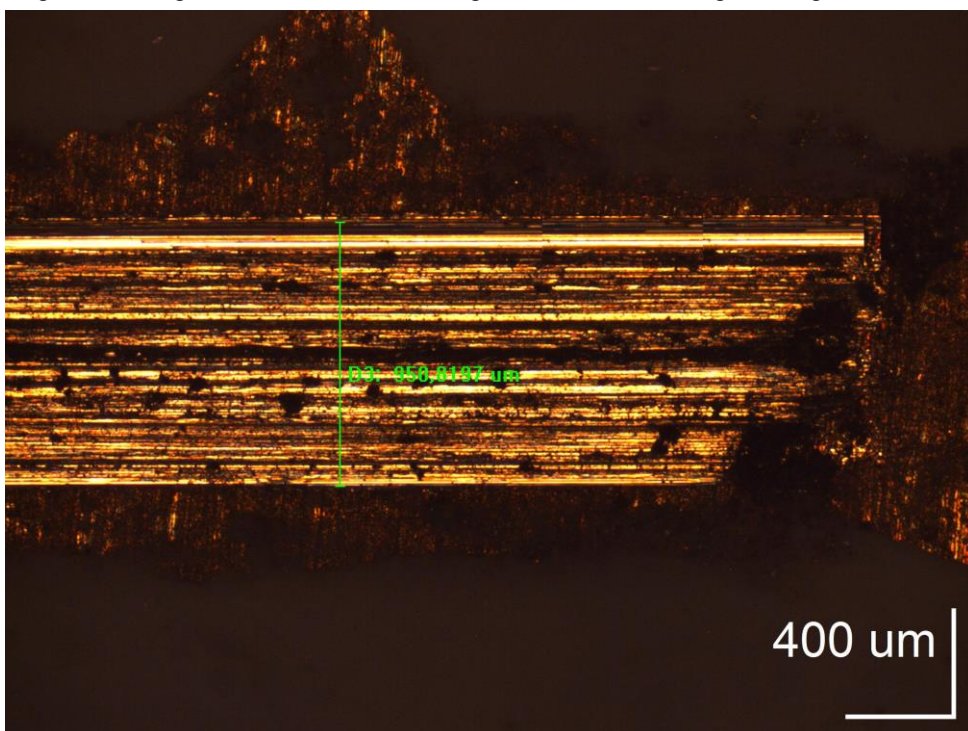


Figura 62: Imagem ao MO da trilha de desgaste do revestimento de HA.

A largura média das trilhas de desgaste para o substrato de liga de magnésio e para o revestimento de HA são 891 μm e 922 μm , respectivamente. Nota-se que o revestimento de HA apresenta um valor superior em relação ao substrato, essa ocorrência pode ser explicada devido à presença de trincas no revestimento de HA (Figura 43 (b)), o que pode acarretar na falha do revestimento e o desprendimento de partículas de terceiro corpo, que por sua vez atuam desgastando o substrato de liga de magnésio como pode ser observado na figura 8. A capacidade das partículas de terceiro corpo também desgastar o substrato de liga de magnésio deve-se ao fato da HA apresentar maior dureza que o substrato [204], [205], o que provavelmente influencia na largura da trilha de desgaste de HA.

O GO foi adicionado à matriz de HA com o intuito de promover melhorias em suas propriedades mecânicas. O desempenho tribológico dos revestimentos compósitos de HA/GO foram analisados a partir do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento apresentado na Figura 63.

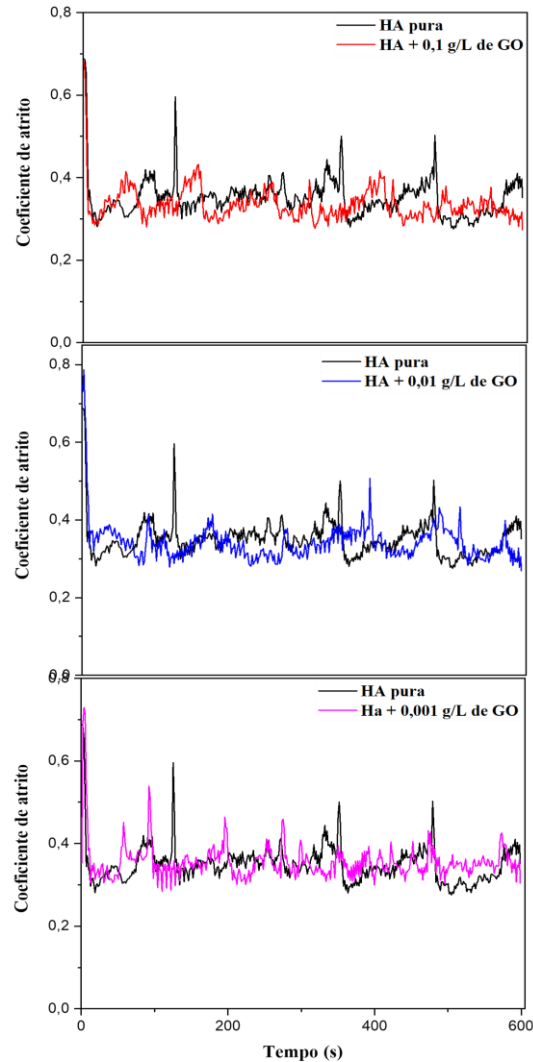


Figura 63: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de liga de magnésio e dos revestimentos compósitos de HA/GO nas concentrações de 0,1 g/L; 0,01 g/L e 0,001 g/L.

De acordo com a Figura 63, observa-se que os revestimentos compósitos de HA/GO em diferentes concentrações apresentaram o coeficiente de atrito médio em torno de 0,35 que é análogo ao coeficiente de atrito médio encontrado para o revestimento de HA pura (Figura 60). A morfologia das trilhas de desgaste dos revestimentos pode fornecer informações adicionais acerca do comportamento tribológico dos revestimentos compósitos de HA/GO, a Figura 64 apresenta a largura média das trilhas obtidas após o ensaio de desgaste.

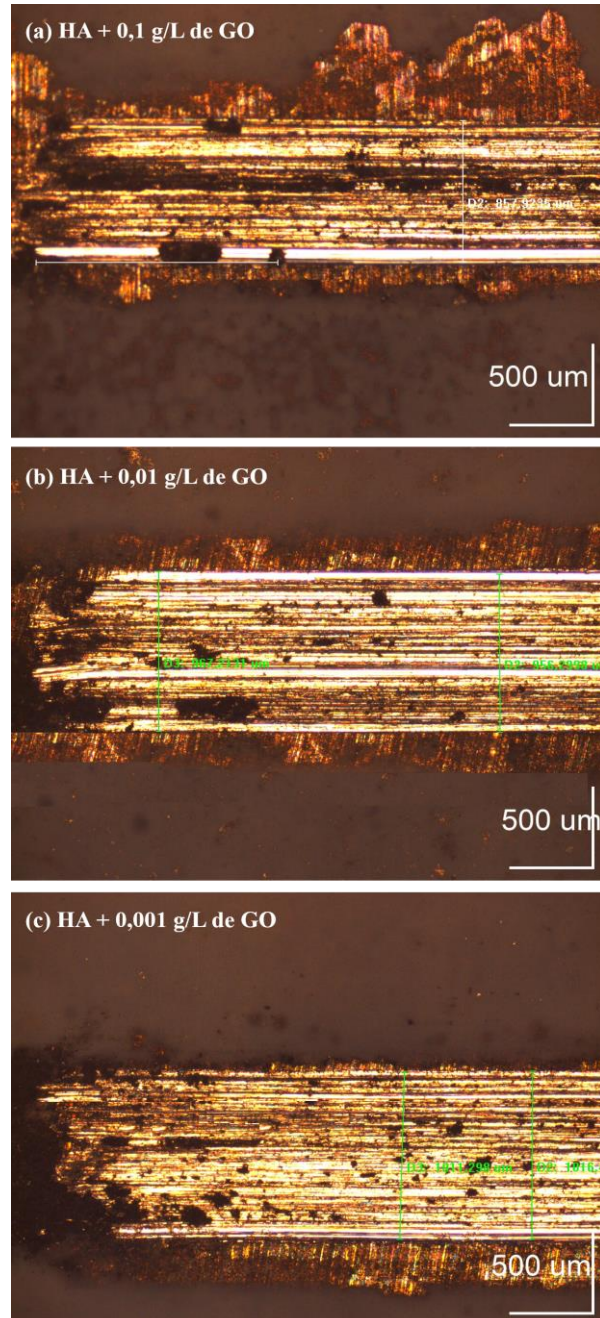


Figura 64: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos de HA/GO nas concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L.

Ao adicionar 0,1 g/L de GO na matriz de HA a trilha de desgaste apresentou largura média de 839,7 μm (Figura 64 (a)), o que representa uma redução de 10% no valor encontrado para o revestimento de HA (Figura 60), isto significa que nessa concentração obteve-se uma melhora na resistência ao desgaste do revestimento. Este resultado indica um aprimoramento das propriedades mecânicas de HA devido à adição GO que favorece maior compactação do revestimento, corroborando com os resultados obtidos pelo MEV. A largura média das trilhas de desgaste com a adição de 0,01 g/L e 0,001 g/L de GO são, respectivamente, 942,6 μm e

1008,7 μ m (Figura 64 (b) e (c)). Para essas concentrações não se obteve um aperfeiçoamento das propriedades tribológicas, uma vez que não se observa a redução na largura das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os parâmetros pré-estabelecidos para a eletrodeposição pulsada de hidroxiapatita [81], este trabalho apresenta os resultados de estudos investigativos para a produção de revestimentos de HA pura e revestimentos compósitos de HA/GO sobre o substrato da liga de magnésio AZ31.

Deste estudo, concluiu-se que o tratamento mais efetivo para aumentar a ancoragem dos revestimentos de HA, bem como a produção de filmes com menor incidência de trincas, foi o tratamento térmico alcalino, que promoveu melhor intertravamento mecânico e possível interação química (sob investigação).

Análises ao MEV indicam que os revestimentos de HA, eletrodepositados por 40 minutos sobre o substrato de liga de magnésio tratado alcalinamente, apresentam morfologia com menor incidência de trincas, além de placas sobrepostas de HA que auxiliam na prevenção da corrosão do substrato, sendo este o parâmetro estabelecido para a produção dos revestimentos compósitos de HA/GO. A espectroscopia Raman e DRX confirmaram a formação de revestimentos cristalinos de HA, sem a necessidade de posterior tratamento térmico.

Conclui-se que o processo de nucleação de HA foi alterado com a adição de nanofolhas de óxido de grafeno (GO). Os resultados obtidos pelo MEV demonstram que os depósitos de HA puros que se formavam em placas sobrepostas foram preferencialmente interligados na matriz de HA pelas nanofolhas, com ausência de formação de placas sobrepostas. O aumento na concentração de GO promoveu uma diminuição na incidência de trincas. Além disso, com base nos espectros Raman foi possível confirmar a incorporação bem sucedida de GO na matriz de HA.

Em acordo com a incidência de trincas e largura das mesmas, ensaios de polarização potenciodinâmica indicaram que revestimentos com maior concentração de GO apresentaram maior resistência à corrosão dentre os revestimentos compósitos, apesar de esta resistência ser inferior à HA pura. A HA pura possivelmente apresentou melhor resistência à corrosão devido à formação das placas sobrepostas que impediram a permeação de solução eletrolítica através das trincas. Os ensaios de desgaste indicaram que o revestimento compósito de HA com maior concentração de GO promoveu uma redução no dano de desgaste de 10%.

Diante dos resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica e de desgaste não é possível afirmar que a incorporação de nanofolhas de GO na matriz de HA seja viável economicamente para o desenvolvimento de implantes ortopédicos, visto que é necessário fazer um estudo econômico e ainda empregar outros ensaios que possibilitam analisar as propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura dos revestimentos.

Para dar prosseguimento a essa pesquisa acadêmica serão realizadas análises de DRX e XPS para caracterizar estruturalmente e quimicamente os tratamentos superficiais em HF e tratamento térmico alcalino do substrato de liga de magnésio AZ31 com o intuito de identificar a formação das camadas de MgF_2 e $Mg(OH)_2$. Diante dos resultados obtidos nessa pesquisa e os que estão sendo investigados será submetido um artigo sobre tratamento de superfície da liga de magnésio. Além disso, está em andamento as análises de biocompatibilidade das amostras de HA e de HA/GO que atrasaram devido a pandemia do COVID-19.

REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. L. R. Pires, A. C. K. Bierhalz, and Â. M. Moraes, “Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado,” *Quim. Nova*, vol. 38, pp. 957–971, 2015.
- [2] X. Lu, Z. Wen, and J. Li, “Hydroxyl-containing antimony oxide bromide nanorods combined with chitosan for biosensors,” *Biomaterials*, vol. 27, pp. 5740–5747, 2006.
- [3] P. D. L. Moreira, P. R. Marreco, A. M. Moraes, M. L. F. Wada, and S. C. Genari, “Analysis of Cellular Morphology, Adhesion, and Proliferation on Uncoated and Differently Coated PVC Tubes Used in Extracorporeal Circulation (ECC),” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 69, pp. 38–45, 2004.
- [4] P. A. Mouthuy *et al.*, “Biocompatibility of implantable materials: An oxidative stress viewpoint,” *Biomaterials*, vol. 109, pp. 55–68, 2016.
- [5] W. Friess, “Collagen - Biomaterial for drug delivery,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 45, pp. 113–136, 1998.
- [6] V. V. Silva, “Aplicação de Biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo,” *Rev. Saúde e Meio Ambient.*, vol. 5, pp. 14–27, 2017.
- [7] M. Gutierrez, M. Ascensão Lopes, N. Sooraj Hussain, A. Trigo Cabral, L. Almeida, and J. Domingos Santos, “Substitutos ósseos: Conceitos gerais e estado actual,” *Arq. Med.*, vol. 19, pp. 153–162, 2005.
- [8] L. L. Hench, “An introduction to bioceramics,” World scientific, 1993.
- [9] W. Cao and L. L. Hench, “Bioactive materials,” *Ceram. Int.*, vol. 22, pp. 493–507, 1996.
- [10] L. L. Hench, J. M. Polak, I. D. Xynos, and L. D. K. Buttery, “Bioactive materials to control cell cycle,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 3, pp. 313–323, 2000.
- [11] Q. Chen, S. Liang, and G. A. Thouas, “Elastomeric biomaterials for tissue engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 584–671, 2013.

- [12] F. J. C. Braga, “Materiais aplicados à medicina e odontologia,” São Paulo: Artliber Editora, 2015.
- [13] S. Bose, D. Banerjee, and A. Bandyopadhyay, “Introduction to Biomaterials and Devices for Bone Disorders,” in *Materials and Devices for Bone Disorders*, Academic Press, 2017, pp. 1–27.
- [14] M. Vallet-Regí and J. M. González-Calbet, “Calcium phosphates as substitution of bone tissues,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, pp. 1–31, 2004.
- [15] Y. Wang, M. J. Tan, J. Pang, Z. Wang, and A. W. E. Jarfors, “In vitro corrosion behaviors of Mg 67Zn 28Ca 5 alloy: From amorphous to crystalline,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, pp. 1079–1087, 2012.
- [16] F. Witte, “The history of biodegradable magnesium implants: A review,” *Acta Biomater.*, vol. 6, pp. 1680–1692, 2010.
- [17] H. R. Bakhsheshi-Rad *et al.*, “In-vitro degradation behavior of Mg alloy coated by fluorine doped hydroxyapatite and calcium deficient hydroxyapatite,” *Oral Oncol.*, vol. 50, pp. 2516–2528, 2014.
- [18] S. Bose and S. Tarafder, “Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: A review,” *Acta Biomater.*, vol. 8, pp. 1401–1421, 2012.
- [19] A. C. Guastaldi and A. H. Aparecida, “Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos,” *Quim. Nova*, vol. 33, pp. 1352–1358, 2010.
- [20] I. Ono, T. Tateshita, and T. Nakajima, “Evaluation of a high density polyethylene fixing system for hydroxyapatite ceramic implants,” *Biomaterials*, vol. 21, pp. 143–151, 2000.
- [21] J. Choi, Y. Kong, H. Kim, and Lee, “Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramic by Addition of Ni₃Al and Al₂O₃,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 48, pp. 1743–1748, 1998.
- [22] L. M. Mota *et al.*, “Soapstone reinforced hydroxyapatite coatings for biomedical applications,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 397, pp. 1–10, 2020.
- [23] L. Fathyunes and J. Khalil-Allafi, “Characterization and corrosion behavior of graphene oxide-hydroxyapatite composite coating applied by ultrasound-assisted pulse electrodeposition,” *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. 13885–13894, 2017.
- [24] M. Kalbacova, A. Broz, J. Kong, and M. Kalbac, “Graphene substrates promote adherence of human osteoblasts and mesenchymal stromal cells,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, pp. 4323–4329, 2010.
- [25] Y. Zeng *et al.*, “Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrochemical deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 286, pp. 72–79, 2016.
- [26] D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, “A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, pp. 2859–2869, 2012.
- [27] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, “Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review,” *Biomaterials*, vol. 27, pp. 1728–1734, 2006.
- [28] S. González *et al.*, “Improved mechanical performance and delayed corrosion phenomena in biodegradable Mg-Zn-Ca alloys through Pd-alloying,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 6, pp. 53–62, 2012.

- [29] Y. W. Song, D. Y. Shan, and E. H. Han, "Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 3276–3279, 2008.
- [30] H. Waizy *et al.*, "Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 39–50, 2013.
- [31] X. N. Gu and Y. F. Zheng, "A review on magnesium alloys as biodegradable materials," *Front. Mater. Sci. China*, vol. 4, pp. 111–115, 2010.
- [32] G. Song, "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 49, pp. 1696–1701, 2007.
- [33] M. . Guerrero, S. . Volpe, and J. . Mao, "Therapeutic Uses of Magnesium," *Am. Fam. Physician*, vol. 80, pp. 157–162, 2009, [Online]. Available: <http://www.aafp.org/afp/2009/0715/p157.html>.
- [34] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, and L. G. Wang, "In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process," *Acta Biomater.*, vol. 6, pp. 1743–1748, 2010.
- [35] G. Wu, J. M. Ibrahim, and P. K. Chu, "Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 233, pp. 2–12, 2013.
- [36] H. Hornberger, S. Virtanen, and A. R. Boccaccini, "Biomedical coatings on magnesium alloys - A review," *Acta Biomater.*, vol. 8, pp. 2442–2455, 2012.
- [37] H. Avedesian, M; Baker, *Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM Specialty Handbook, 1999.
- [38] H. Avedesian, M; Baker, "Magnesium and Magnesium Alloys," ASM Specialty Handbook, 1999.
- [39] N. Li and Y. Zheng, "Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 489–502, 2013.
- [40] J. E. Gray-Munro and M. Strong, "The mechanism of deposition of calcium phosphate coatings from solution onto magnesium alloy AZ31," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 90, pp. 339–350, 2009.
- [41] F. Witte *et al.*, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 3557–3563, 2005.
- [42] C. Wang, J. Shen, X. Zhang, B. Duan, and J. Sang, "In vitro degradation and cytocompatibility of a silane/Mg(OH)₂ composite coating on AZ31 alloy by spin coating," *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 186–193, 2017.
- [43] B. Lin *et al.*, "Preparation and characterization of dopamine-induced biomimetic hydroxyapatite coatings on the AZ31 magnesium alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 281, pp. 82–88, 2015.
- [44] J. Kim, H. M. Mousa, C. H. Park, and C. S. Kim, "Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of AZ31 Mg alloy using PCL/ZnO NPs via electrospinning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 249–258, 2017.
- [45] W. Huang *et al.*, "Corrosion behavior and biocompatibility of hydroxyapatite/magnesium phosphate/zinc phosphate composite coating deposited on AZ31 alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 326, pp. 270–280, 2017.
- [46] E. D. A. Filho *et al.*, "Biomateriais: Deposição de Hidroxiapatita sobre superfície de Ti-

- CP modificada por aspersão térmica,” *Quim. Nova*, vol. 30, pp. 1229–1232, 2007.
- [47] G. Daculsi, P. Weiss, J. M. Bouler, O. Gauthier, F. Millot, and E. Aguado, “Biphasic calcium phosphate/hydrosoluble polymer composites: A new concept for bone and dental substitution biomaterials,” *Bone*, vol. 25, pp. 99–101, 1999.
- [48] F. S. Lacerda, Kassio Andre; Lameiras, “Avaliação da biodegradação de matrizes porosas à base de Hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia,” *Quim. Nova*, vol. 32, pp. 1216–1221, 2009.
- [49] M. R. Etminanfar, J. Khalil-Allafi, and A. B. Parsa, “On the electrocrystallization of pure hydroxyapatite nanowalls on Nitinol alloy using a bipolar pulsed current,” *J. Alloys Compd.*, vol. 678, pp. 549–555, 2016.
- [50] G. Ma and X. Y. Liu, “Hydroxyapatite: Hexagonal or monoclinic?,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, pp. 2991–2994, 2009.
- [51] H. Morgan, R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. P. Dowker, and P. Anderson, “Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate,” *Biomaterials*, vol. 21, pp. 617–627, 2000.
- [52] Z. Lou *et al.*, “First-principles study of the adsorption of lysine on hydroxyapatite (1 0 0) surface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, pp. 4911–4916, 2012.
- [53] I. Uysal, F. Severcan, and Z. Evis, “Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of hydroxyapatite co-doped with zinc and fluoride,” *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 7727–7733, 2013.
- [54] K. M. R. Nuss and B. von Rechenberg, “Biocompatibility Issues with Modern Implants in Bone - A Review for Clinical Orthopedics,” *Open Orthop. J.*, vol. 2, pp. 66–78, 2008.
- [55] Y. Chen, Y. Q. Zhang, T. H. Zhang, C. H. Gan, C. Y. Zheng, and G. Yu, “Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, pp. 37–45, 2006.
- [56] L. Zhang, X. Li, Y. Huang, Y. Ma, X. Wan, and Y. Chen, “Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, pp. 2367–2371, 2010.
- [57] R. S. Edwards and K. S. Coleman, “Graphene synthesis: Relationship to applications,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 38–51, 2013.
- [58] H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues, and A. J. G. Zarbin, “Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite,” *Quim. Nova*, vol. 37, pp. 1639–1645, 2014.
- [59] Y. Sun, Q. Wu, and G. Shi, “Graphene based new energy materials,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 1113–1132, 2011.
- [60] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 228–240, 2010.
- [61] M. Li *et al.*, “Electrophoretic deposition and electrochemical behavior of novel graphene oxide-hyaluronic acid-hydroxyapatite nanocomposite coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 804–810, 2013.
- [62] M. Li *et al.*, “Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 185–197, 2014.

- [63] O. C. Compton *et al.*, “Tuning the mechanical properties of graphene oxide paper and its associated polymer nanocomposites by controlling cooperative intersheet hydrogen bonding,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 2008–2019, 2012.
- [64] X. Liu and K. L. Chen, “Interactions of graphene oxide with model cell membranes: Probing nanoparticle attachment and lipid bilayer disruption,” *Langmuir*, vol. 31, pp. 12076–12086, 2015.
- [65] N. Mohanty and V. Berry, “Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents,” *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 4469–4476, 2008.
- [66] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, and H. Dai, “PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 10876–10877, 2008.
- [67] D. A. Dikin *et al.*, “Preparation and characterization of graphene oxide paper,” *Nature*, vol. 448, pp. 457–460, 2007.
- [68] C. Santos, C. Piedade, P. J. Uggowitzer, M. F. Montemor, and M. J. Carmezim, “Parallel nano-assembling of a multifunctional GO/HapNP coating on ultrahigh-purity magnesium for biodegradable implants,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 345, pp. 387–393, 2015.
- [69] S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, and A. V. Talyzin, “Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 171–180, 2013.
- [70] A. V. Talyzin *et al.*, “Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 115, pp. 430–440, 2017.
- [71] P. Brodie, “On the atomic weight of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc.*, vol. 149, pp. 249–259, 1859.
- [72] L. Staudenmaier, “Method for the preparation of the graphite acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, pp. 1481–1487, 1898.
- [73] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [74] A. Hofmann, U. Frenzel, “Synthesis of graphene oxide,” *Bct*, vol. 898, p. 1248, 1930.
- [75] H. Hamdi, “Kolloid Briheffc,” vol. 64, p. 654, 1943.
- [76] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, and C. H. Voon, “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence,” *Procedia Eng.*, vol. 184, pp. 469–477, 2017.
- [77] M. L. Pasa, A. A., Munford, “Electrodeposition,” *Encycl. Chem. Process.*, pp. 821–832, 2006.
- [78] M. L. Munford, “Eletrdeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino,” Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- [79] V. Stenger, “Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre,” Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [80] R. C. Silva, “Ligas amorfas de CoP Eletrodepositadas: Propriedades magnéticas e morfológicas,” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- [81] A. B. BATISTA, “Eletrdeposição de hidroxiapatita com incorporação de nanocamadas de talco pedra-sabão obtidas por esfoliação em fase líquida,” Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, 2019.

- [82] M. L. Munford, “Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino,” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- [83] C. S. C. Aoki, “Eletrodeposição de NiP e NiP + partículas por corrente pulsada,” Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- [84] R. Toledano, R. Okner, and D. Mandler, “Electrochemical Codeposition of Ceramic Nanocomposite Films,” *Eur. Nano Syst.*, pp. 3–4, 2007.
- [85] D. J. Blackwood and K. H. W. Seah, “Galvanostatic pulse deposition of hydroxyapatite for adhesion to titanium for biomedical purposes,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, pp. 561–565, 2010.
- [86] D. Y. Lin and X. X. Wang, “Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, pp. 3205–3213, 2010.
- [87] J. Wang, Y. Chao, Q. Wan, Z. Zhu, and H. Yu, “Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition,” *Acta Biomater.*, vol. 5, pp. 1798–1807, 2009.
- [88] A. Kar, K. S. Raja, and M. Misra, “Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 3723–3731, 2006.
- [89] J. Goldstein, “Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials, and geologists,” Plenum Publishing Corporation, 1992.
- [90] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, “Microscopia eletônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores,” Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [91] A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair, and N. Kalarikkal, “Morphological characterization of nanomaterials,” in *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*, Elsevier Ltd., 2018, pp. 335–364.
- [92] C. B. Williams, D. B; Carter, “Transmission Electron Microscopy,” in *A Textbook for Materials Science*, Springer, 2009.
- [93] L. Reimer, “Transmission Electron Microscopy,” in *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer, 2013.
- [94] L. H. G. Tizei, “Análise Quantitativa de Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Resolução Atômica : Aplicação ao Estudo da Rugosidade e Interdifusão em Interfaces de Poços Quânticos de InGaP / GaAs,” Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [95] S. V. Canevarolo, “Técnicas de Caracterização de Polímeros,” São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- [96] A. P. M. Barboza, “Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda,” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [97] E. P. Pinto, G. Quaresma, H. Duarte, and F. Filho, “O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica,” *Estação Científica*, vol. 3, pp. 41–50, 2013.
- [98] M. S. Neves, B. R. A; Vilela, J. M.C.; Andrade, “Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução,” *Cerâmica*, vol. 44, pp. 212–219, 1998.

- [99] P. S. P. Herrmann *et al.*, “Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros,” *Polímeros*, vol. 7, pp. 51–61, 1997.
- [100] B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction,” Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [101] J. M. Bleicher, Lucas; Sasaki, “Introdução à Difração de Raios-X em cristais,” *Univ. Fed. do Ceará*, pp. 1–20, 2000.
- [102] T. R. G. Silva, “Efeito do tratamento térmico no processo de calcinação da selenita em escala nanométrica,” Tese (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 2020.
- [103] I. Vencato, “Estruturas cristalinas por difração de Raios-x,” *Cad. Bras. Ensino Física*, vol. 5, pp. 168–171, 1988.
- [104] H. D. F. Filho and G. A. C. Lopes, “Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X,” *Estação Científica*, vol. 3, pp. 31–45, 2013.
- [105] A. P. F. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo, and A. O. Boschi, “Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X,” *Cerâmica*, vol. 48, pp. 34–37, 2002.
- [106] L. A. Gobbo, “Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland,” Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2009.
- [107] “Bragg law,” in *Encyclopaedia Britannica*, 2016.
- [108] J. F. Shackelford, “Ciência dos Materiais,” 6^a edição., São Paulo: Pearson, 2008.
- [109] J. Willian D., Callister and D. G. Rethwisch, “Ciência e Engenharia de materiais: Uma introdução,” Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [110] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caer, and J. F. Béar, “Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers,” *Thin Solid Films*, vol. 530, pp. 9–13, 2013.
- [111] S. Stepanov, E. Kondrashkina, R. Köhler, D. Novikov, and G. Materlik, “Dynamical x-ray diffraction of multilayers and superlattices: Recursion matrix extension to grazing angles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 57, pp. 4829–4841, 1998.
- [112] R. G. Carvalho, “Deposição e Caracterização de Filmes Finos de NbAlN por Magnetron Sputtering Reativo,” Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- [113] N. F. DAUDT, “Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica,” 2012.
- [114] Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway, and X. Tao, “Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—A Review,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, pp. 30223–30250, 2015.
- [115] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, pp. 157–170, 2009.
- [116] R. Griffiths, P. R., Foskett, C. T., Curbelo, “Rapid-Scan Infrared Fourier Transform spectroscopy,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 6, pp. 31–77, 1972.
- [117] B. Stuart, “Infrared spectroscopy,” *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, vol. 14, pp. 1–20, 2005.

- [118] D. M. H. Skoog, D.A; West, “Fundamentos de Química Analítica,” Editora Thomson, 2006.
- [119] Y. Burgula *et al.*, “Review of mid-infrared fourier transform-infrared spectroscopy applications for bacterial detection,” *J. Rapid Methods Autom. Microbiol.*, vol. 15, pp. 146–175, 2007.
- [120] M. B. Santos, A. R; Menezes, D. B., Ellena J., Andrade, “Aplicação da Espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção,” *Quim. Nova*, vol. 42, pp. 489–496, 2019.
- [121] D. L. A. Faria, L. G. C. Santos, and N. S. Gonçalves, “Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman,” *Quim. Nova*, vol. 20, pp. 319–323, 1997.
- [122] B. R. Carvalho, “Raman Spectroscopy in MoS₂-Type transition-Metal Dichalcogenides,” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- [123] L. M. Moreira, “Raman spectroscopy of graphene : probing phonons , electrons and electron-phonon interactions,” Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [124] M. A. Z. Hinrichs, R and Vasconcellos, “Espectroscopia micro-Raman,” in *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.
- [125] A. D. G. Rodrigues and J. C. Galzerani, “Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades,” *Rev. Bras. Ensino Fis.*, vol. 34, pp. 1–9, 2012.
- [126] S. Stewart, R. J. Priore, M. P. Nelson, and P. J. Treado, “Raman imaging,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 5, pp. 337–360, 2012.
- [127] H. Mitsutake, R. J. Poppi, and M. C. Breitreitz, “Raman Raman imaging imaging spectroscopy: Spectroscopy: History, history, fundamentals fundamentals and current and current scenario scenario of the oftechnique the technique,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 30, pp. 2243–2258, 2019.
- [128] L. Opilik, T. Schmid, and R. Zenobi, “Modern raman imaging: Vibrational spectroscopy on the micrometer and nanometer scales,” *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 6, pp. 379–398, 2013.
- [129] C. A. Teixeira, “Análise de documentos questionados por Espectroscopia Raman de Imagem e análise de componentes independentes,” Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [130] R. Magnabosco, “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).,” Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2001.
- [131] G. A. S. Gonçalves, “Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 em soluções detergentes e sanitizantes da indústria de refrigerantes,” Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [132] L. M. Mota, “Deposição e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita com incorporação de talco de pedra-sabão,” Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, 2017.

- [133] Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, "Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation," *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 579–588, 2010.
- [134] S. Wolyneć, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da. São Paulo, 2003.
- [135] E. A. P. Ruiz, "Comportamento Mecânico de sistemas revestidos submetidos a esforços de contato normais e tangenciais," 2016.
- [136] A. J. Perry, "SCRATCH ADHESION TESTING OF HARD COATINGS," *Thin Solid Films*, vol. 107, pp. 167–180, 1983.
- [137] "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing," *ASTM C1624-05 Standards*, 2010. .
- [138] S. J. Bull and E. G. Berasetegui, "An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing," *Tribol. Int.*, vol. 39, pp. 99–114, 2006.
- [139] F. de A. Gonçalves, "Caracterização de Revestimento de Titânia Aplicado por Aspersão Térmica a Plasma em Liga Ti-6Al-4V para Aplicação em Implantes," Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [140] R. G. Bayer, "Mechanical Wear Fundamentals and Testing," Second Edi., Marcel Dekker, 2004.
- [141] É. P. Kolton, "Comportamento tribológico do par stellite 6 e colmonoy 56 utilizado em revestimento de mancal de extrusora monorosca," Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [142] J. Verdi, "Dispositivo pino-disco para análise de desgaste na presença de diesel e biodiesel," Dissertação (Mestrado), Potifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011.
- [143] E. Isaías *et al.*, "Medição do coeficiente de atrito e de desgaste para o aço 1000 DP utilizando um tribômetro com princípio basculante através da técnica de extensometria," *Rev. Ciência e Tecnol.*, vol. 20, pp. 19–25, 2017.
- [144] A. J. Neto, "Projeto de melhoria de bancada para estudo tribológico," Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Universidade Tecnológico Federal do Paraná, 2019.
- [145] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, and Z. Hu, "Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 6433–6438, 2009.
- [146] X. yu CHEN, Z. wei ZHAO, A. liang CHEN, and H. gui LI, "Pulsed electrodeposition of hydroxyapatite on titanium substrate in solution containing hydrogen peroxide," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 17, pp. 617–621, 2007.
- [147] C. P. Samaranyake and S. K. Sastry, "Electrode and pH effects on electrochemical reactions during ohmic heating," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 577, pp. 125–135, 2005.
- [148] L. Stobinski *et al.*, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, 2014.
- [149] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, 2015.
- [150] B. D. Ossoonon and D. Bélanger, "Synthesis and characterization of sulfophenyl-

- functionalized reduced graphene oxide sheets,” *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 27224–27234, 2017.
- [151] D. S. Silva, “Estudo de redução térmica, efusão de espécies e alterações estruturais em filmes finos multicamadas de óxido de grafeno,” Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [152] J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li, and G. Shi, “High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process,” *Carbon N. Y.*, vol. 81, pp. 826–834, 2015.
- [153] M. Yadav, K. Y. Rhee, and S. J. Park, “Synthesis and characterization of graphene oxide/carboxymethylcellulose/ alginate composite blend films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 110, pp. 18–25, 2014.
- [154] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, S. O. R. Sheykholeslami, and M. Moosavifar, “Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 87, pp. 10–21, 2018.
- [155] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 225–229, 2013.
- [156] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Romero, “Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, pp. 3195–3203, 2017.
- [157] A. Romero, M. P. Lavin-Lopez, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Paton-Carrero, “Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 284–292, 2018.
- [158] C. T. Song, J., Wang, X., and Chang, “Preparation And Characterization Of Graphene Oxide,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [159] E. M. Deemer *et al.*, “Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 224, pp. 150–157, 2017.
- [160] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, “FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, pp. 502–520, 2016.
- [161] A. C. Obreja *et al.*, “Isocyanate functionalized graphene/P3HT based nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 458–467, 2013.
- [162] Chhabra, A. Deep, R. Kaur, and R. Kumar, “Functionalization of Graphene using Carboxylation process,” *Int. J. Sci. Emerg. Technol. with Latest Trends*, vol. 4, pp. 13–19, 2012.
- [163] E. S. Orth, J. E. S. Fonsaca, S. H. Domingues, H. Mehl, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, “Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 543–550, 2013.
- [164] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, and H. S. Kim, “Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015.
- [165] M. Baraket, S. G. Walton, Z. Wei, E. H. Lock, J. T. Robinson, and P. Sheehan, “Reduction of graphene oxide by electron beam generated plasmas produced in methane/argon mixtures,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, pp. 3382–3390, 2010.
- [166] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,” *Nano Lett.*, vol. 8,

- pp. 36–41, 2008.
- [167] S. Perumbilavil, P. Sankar, T. Priya Rose, and R. Philip, “White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, pp. 10–15, 2015.
- [168] W. Chen and L. Yan, “Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 559–563, 2010.
- [169] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, pp. 1558–1565, 2007.
- [170] E. Yılmaz *et al.*, “Novel hydroxyapatite/graphene oxide/collagen bioactive composite coating on Ti16Nb alloys by electrodeposition,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 101, pp. 292–305, 2019.
- [171] W. S. W. Harun *et al.*, “A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials,” *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. 1250–1268, 2018.
- [172] H. C. Man, N. Q. Zhao, and Z. D. Cui, “Surface morphology of a laser surface nitrided and etched Ti-6Al-4V alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 192, pp. 341–346, 2005.
- [173] E. Mohseni, E. Zalnezhad, and A. R. Bushroa, “Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 48, pp. 238–257, 2014.
- [174] P. Lu, X. Xiao, M. Lukitsch, A. Sachdev, and Y. K. Chou, “Interface characterizations of diamond-coated tools by scratch testing and simulations,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, pp. 1860–1866, 2011.
- [175] H. Zhao *et al.*, “The influence of alkali pretreatments of AZ31 magnesium alloys on bonding of bioglass-ceramic coatings and corrosion resistance for biomedical applications,” *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 4590–4600, 2015.
- [176] R. G. Guan *et al.*, “Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg-4.0Zn-1.0Ca-0.6Zr alloy and in vitro evaluation of degradation, hemolysis, and cytotoxicity,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, pp. 999–1015, 2012.
- [177] K. Y. Chiu, M. H. Wong, F. T. Cheng, and H. C. Man, “Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, pp. 590–598, 2007.
- [178] M. Ren *et al.*, “Calcium phosphate glass / MgF₂ double layered composite coating for improving the corrosion resistance of magnesium alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 591, pp. 34–40, 2014.
- [179] S. Shen, S. Cai, G. Xu, H. Zhao, S. Niu, and R. Zhang, “Influence of heat treatment on bond strength and corrosion resistance of sol-gel derived bioglass-ceramic coatings on magnesium alloy,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 45, pp. 166–174, 2015.
- [180] M. We, A. J. Ruys, M. V. Swain, B. K. Milthorpe, and C. C. Sorrell, “Hydroxyapatite-coated metals: Interfacial reactions during sintering,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 16, pp. 101–106, 2005.
- [181] J. Breme, Y. Zhou, and L. Groh, “Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite,” *Biomaterials*, vol. 16, pp. 239–244, 1995.
- [182] C. Ergun, H. Liu, T. J. Webster, E. Olcay, Ş. Yılmaz, and F. C. Sahin, “Increased osteoblast adhesion on nanoparticulate calcium phosphates with higher Ca/P ratios,” *J.*

- Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 85, pp. 236–241, 2008.
- [183] M. Catauro, F. Papale, L. Sapio, and S. Naviglio, “Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 65, pp. 188–193, 2016.
- [184] I. S. Lee, C. N. Whang, H. E. Kim, J. C. Park, J. H. Song, and S. R. Kim, “Various Ca/P ratios of thin calcium phosphate films,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 22, pp. 15–20, 2002.
- [185] R. Kumar, K. H. Prakash, P. Cheang, and K. A. Khor, “Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 20, pp. 5196–5200, 2004.
- [186] J. H. Kim, S. H. Kim, H. K. Kim, T. Akaike, and S. C. Kim, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 62, pp. 600–612, 2002.
- [187] C. Gao, B. Yang, H. Hu, J. Liu, C. Shuai, and S. Peng, “Enhanced sintering ability of biphasic calcium phosphate by polymers used for bone scaffold fabrication,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, pp. 3802–3810, 2013.
- [188] H. Tsuda and J. Arends, “Orientational Micro-Raman Spectroscopy on Hydroxyapatite Single Crystals and Human Enamel Crystallites,” *J. Dent. Res.*, vol. 73, pp. 1703–1710, 1994.
- [189] K. C. BLAKESLEE and R. A. CONDRATE, “Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 559–563, 1971.
- [190] D. Yamini, G. Devanand Venkatasubbu, J. Kumar, and V. Ramakrishnan, “Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 117, pp. 299–303, 2014.
- [191] J. H. Kim, S. H. Kim, H. K. Kim, T. Akaike, and S. C. Kim, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 62, pp. 600–612, 2002.
- [192] Z. Leilei, L. Hejun, L. Kezhi, F. Qiangang, Z. Yulei, and L. Shoujie, “Synthesis and characterization of nanobelt-shaped Na, F and carbonate multi-substituted hydroxyapatite,” *Mater. Lett.*, vol. 138, pp. 48–51, 2015.
- [193] A. Jillavenkatesa and R. A. Condrate, “Sol-gel processing of hydroxyapatite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 4111–4119, 1998.
- [194] L. Fathyunes and J. Khalil-alla, “Characterization and corrosion behavior of graphene oxide-hydroxyapatite composite coating applied by ultrasound-assisted pulse electrodeposition,” *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. 13885–13894, 2017.
- [195] F. Peng, D. Zhang, D. Wang, L. Liu, Y. Zhang, and X. Liu, “Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloy by hydroxyapatite / graphene oxide bilayer coating,” *Mater. Lett.*, vol. 264, p. 127322, 2020.
- [196] S. Roueini, R. Askarnia, R. Pardehkhorrām, and E. Adabi, “Improvement of biomedical functionality of titanium by ultrasound-assisted electrophoretic deposition of hydroxyapatite-graphene oxide nanocomposites,” *Ceram. Int.*, vol. 46, pp. 18297–18307, 2020.
- [197] Y. Y. Shi *et al.*, “Electrophoretic deposition of graphene oxide reinforced chitosan–hydroxyapatite nanocomposite coatings on Ti substrate,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol.

- 27, pp. 1–13, 2016.
- [198] H. Du *et al.*, “Hydroxyapatite (HA) Modified Nanocoating Enhancement on AZ31 Mg Alloy by Combined Surface Mechanical Attrition Treatment and Electrochemical Deposition Approach,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 19, pp. 810–818, 2018.
- [199] Y. Su, G. Li, and J. Lian, “A chemical conversion hydroxyapatite coating on AZ60 magnesium alloy and its electrochemical corrosion behaviour,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 11497–11511, 2012.
- [200] B. Vinod and M. Anandajothi, “Dry Sliding Wear Mechanisms of Incorporated Hydroxyapatite Waste Materials: Synthesis and Characterization of Magnesium Hybrid Composites,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 73, pp. 3037–3057, 2020.
- [201] P. Li, M. K. Lei, and X. P. Zhu, “Dry sliding tribological behavior of AZ31 magnesium alloy irradiated by high-intensity pulsed ion beam,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 72–81, 2010.
- [202] A. Kumar, K. Biswas, and B. Basu, “Fretting wear behaviour of hydroxyapatite-titanium composites in simulated body fluid, supplemented with 5 g l⁻¹ bovine serum albumin,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, 2013.
- [203] T. M. Manhabosco, S. M. Tamborim, C. B. dos Santos, and I. L. Müller, “Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution,” *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 1786–1793, 2011.
- [204] R. A. Ismail, E. T. Salim, and W. K. Hamoudi, “Characterization of nanostructured hydroxyapatite prepared by Nd:YAG laser deposition,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, pp. 47–52, 2013.
- [205] J. W. Park *et al.*, “Effect of electric current on recrystallization kinetics in interstitial free steel and AZ31 magnesium alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 133, pp. 70–76, 2017.

