

Programa de Pós-Graduação em Ciências Física de Materiais

Dissertação

Eletrodeposição de Hidroxiapatita com Incorporação de Nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal

Juliana Maria Silva Teles



Ouro Preto 2021



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP Instituto de Ciências Exatas e Biológicas - ICEB Departamento de Física - DEFIS Mestrado Acadêmico em Ciências - Física de Materiais - FIMAT



# JULIANA MARIA SILVA TELES

# ELETRODEPOSIÇÃO DE HIDROXIAPATITA COM INCORPORAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL

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.<sup>a</sup> Dra. Taíse Matte Manhabosco Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Edésia Martins Barros de Sousa

> OURO PRETO – MG 2021

# SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

T269e	Teles, Juliana Maria Silva. Eletrodeposição de Hidroxiapatita com Incorporação de Nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal. [manuscrito] / Juliana Maria Silva Teles 2021. 132 f.: il.: color., gráf., tab
	Orientadora: Profa. Dra. Taíse Matte Manhabosco. Coorientadora: Profa. Dra. Edésia Martins Barros de Sousa. Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciencias. Área de Concentração: Física de Materiais.
	<ol> <li>Biomateriais. 2. Hidroxiapatita. 3. Nitreto de Boro Hexagonal. 4. Eletrodeposição. I. Manhabosco, Taíse Matte. II. de Sousa, Edésia Martins Barros. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.</li> </ol>
	CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO REITORIA INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM CIENCIAS/FISICA DE MATERIAIS



### FOLHA DE APROVAÇÃO

Juliana Maria Silva Teles

Eletrodeposição de Hidroxiapatita com Incorporação de Nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal

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

Aprovada em 10 de dezembro de 2021.

Membros da banca

Dra. Taíse Matte Manhabosco - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto) Dra. Ariete Righi - (Universidade Federal de Minas Gerais) Dra. Érika Lorena Fonseca Costa de Alvarenga - (Universidade Federal de São João del Rei)

Taíse Matte Manhabosco, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 17/05/2022.



Documento assinado eletronicamente por Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO, em 17/05/2022, às 08:39, 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 **Taise Matte Manhabosco, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/05/2022, às 09:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.ufop.br/sei/controlador\_externo.php?</u> acao=documento\_conferir&id\_orgao\_acesso\_externo=0, informando o código verificador **0326941** e o código CRC **B5C8DC5E**.

Referência: Caso responda este documento, indicar expressamente o Processo nº 23109.006144/2022-81

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35400-000 Telefone: - www.ufop.br

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter me dado forças para seguir em frente mesmo diante das dificuldades.

À minha orientadora, Prof. Dra. Taíse Matte Manhabosco pela paciência, dedicação e por sua contribuição durante o desenvolvimento deste trabalho. Seus ensinamentos foram fundamentais para meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal. À minha co-orientadora, Prof. Dra. Edésia Martins de Barros Sousa por estar sempre disponível e disposta a ajudar.

Aos meus pais, José e Francisca, por todo amor, dedicação e compreensão nos momentos de ausência. Agradeço imensamente por sempre me incentivarem e não medirem esforços para a realização dos meus sonhos.

Aos meus irmãos, Juliedson e José Jaime, e à minha cunhada Raqueline pelo carinho e por sempre acreditarem no meu potencial. Ao meu sobrinho, Túlio, por trazer leveza à vida e tonar meus dias mais alegres que a cada sorriso.

Às amigas, Adriana, Alana, Eliza, Fernanda e Talia por todo apoio e por compartilharem comigo as alegrias e dificuldades do dia-a-dia.

Aos amigos do FIMAT, Larissa, Lucas e Renata Maria por todos os momentos de descontração, pela ajuda e incentivo essenciais durante minha caminhada no mestrado. Agradeço, em especial, à Larissa pela amizade, companheirismo e pela colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Ana Paula Barbosa e ao Laboratório de Nanoscopia da UFMG pelas medidas no equipamento SPM.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman da UFOP, à prof. <sup>a</sup> Dra. Ariete Righi e o aluno de pós-doutorado Rafael Nunes Gontijo pela realização das análises Raman e ajuda na discussão dos resultados. Em especial, à professora Jaqueline por sua contribuição fundamental na discussão dos resultados.

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

A UFOP e ao FIMAT pelo ensino de qualidade e pela grande contribuição ao meu crescimento acadêmico e profissional.

As agências de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo auxílio financeiro e pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho o meu muito obrigada.

"Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, um menino colocado à frente de fenômenos naturais que impressionam como se de um conto de fadas se tratasse".

Marie Curie

### RESUMO

A hidroxiapatita (HA) é o principal constituinte da fase inorgânica do osso e responsável pela rigidez da matriz óssea. Diante disso, a hidroxiapatita é um biomaterial clinicamente aceito em implantes ortopédicos e dentários. Entretanto, por ser um material cerâmico, sua fragilidade e propensão ao desgaste limita seu uso nestes tipos de aplicações. Pesquisas recentes mostram que a incorporação de uma segunda fase nanoestruturada é capaz de proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas da matriz (HA). Neste contexto, este trabalho propõe aprimorar as propriedades mecânicas da HA incorporando nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal (h-BN), tais como nanotubos (BNNT) e nanofolhas (BNNS) sem detrimento às propriedades anticorrosivas. Revestimentos de HA pura e de HA com incorporação das nanoestruturas de h-BN foram obtidas através de eletrodeposição pulsada sobre substrato de liga de magnésio AZ31. Foram empregadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia por transformada de Fourier na região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Polarização Potenciodinâmica e Ensaio de Desgaste. As imagens ao microscópio eletrônico de varredura revelaram que os revestimentos de HA depositados por 40 minutos sobre substrato alcalinamente tratado apresentam uma morfologia mais adequada e com placas de revestimento sobrepostas. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman confirmam que as nanoestruturas de h-BN foram incorporadas com sucesso aos revestimentos de HA. Revestimentos com incorporação de 0,01 g/l de nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT) apresentaram resultados promissores quanto à resistência à corrosão e ao desgaste quando comparados aos revestimentos sem incorporação de nanoestruturas. Desta forma, a incorporação de BNNT como uma segunda fase de reforço apresentam potencial para proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas e anticorrosivas dos revestimentos de HA.

Palavras-Chave: Biomateriais, Hidroxiapatita, Nitreto de Boro hexagonal, Eletrodeposição.

# ABSTRACT

Hydroxyapatite (HA) is the main constituent of the inorganic phase of bone and is responsible for the rigidity of the bone matrix. Therefore, hydroxyapatite is a clinically accepted biomaterial in orthopedic and dental implants. However, HA its fragility and propensity to wear limits its use in these types of applications. Recent research shows that the incorporation of a second nanostructured phase improves the mechanical properties of the HA matrix. This work developed HA composites by incorporating hexagonal boron nitrides (h-BN) nanostructures, such as nanotubes (BNNT) and nanosheets (BNNS). Coatings were obtained through pulsed electrodeposition on a magnesium alloy substrate AZ31. Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Spectroscopy in the Infrared Region (FTIR), Raman Spectroscopy, Potentiodynamic Polarization, and Wear were performed. The scanning electron microscope images revealed that the HA coatings deposited for 40 minutes on alkaline treated substrate present a more adequate morphology with overlapping coating plates. The results obtained by Raman spectroscopy confirm that h-BN nanostructures were successfully incorporated into the HA matrix. Coatings with the incorporation of 0.01 g/l of hexagonal boron nitride nanotubes (BNNT) showed promising results regarding corrosion and wear resistance when compared to coatings without the incorporation of nanostructures. We have shown that the incorporation of BNNT has the potential to provide improvements in the mechanical and anticorrosive properties of HA coatings.

Key words: Biomaterials, Hydroxyapatite, Hexagonal Boron Nitride, electrodeposition.

# LISTAS DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ASTM	Sociedade Americana para Testes de Materiais
Au	Ouro
AZ31	Liga de Magnésio contendo 3% de alumínio e 1% de zinco
AZ61	Liga de Magnésio contendo 6% de alumínio e 1% de zinco
AZ91	Liga de Magnésio contendo 9% de alumínio e 1% de zinco
В	Boro
BN	Nitreto de boro
BNNS	Nanofolhas de nitreto de boro hexagonal
BNNT	Nanotubo de nitreto de boro hexagonal
С	Carbono
Ca	Cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de cálcio
Ca (OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
Ca/P	Razão molar de Cálcio e fosforo
Ca10(PO4)6(OH)2	Hidroxiapatita
Ca <sup>2+</sup>	Íon de cálcio
c-BN	Nitreto de boro cúbico
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
$Cd^{2+}$	Íon de cádmio
CE	Contraeletrodo
CNT	Nanotubo de Carbono
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto

Co	Cobalto
Co <sup>2+</sup>	Íon de cobalto
$CO_{3}^{2-}$	Íon carbonato
Cr	Cromo
Cu <sup>2+</sup>	Íon de cobre
CVD	Deposição de vapor químico
DRX	Difração de raios X
E	Potencial
e	Elétron
Ecorr	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
Ecorr	Potencial de corrosão
E <sub>p</sub>	Potencial de pite
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
eV	Elétron-volt
F	Íon fluoreto
Fe <sup>2+</sup>	Íon de ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transfomada de Fourier
GIXRD	Grazzing Incidence X-ray Diffraction
GO	Graphene oxide
GPa	Gigapascal
Н	Hidrogênio
$\mathrm{H}^+$	Íon de hidrogênio
$H_2$	Gás hidrogênio
h-BN	Nitreto de boro hexagonal
HF	Ácido fluorídrico
H <sub>2</sub> O	Água

$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
$H_2PO_3^-$	Íon hidrogenofosfito
$H_2PO_4^-$	Íon dihidrogenofosfato
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
HA	Hidroxiapatita
HPO4 <sup>2-</sup>	Íons hidrogenofosfato
HV	Dureza Vickers
Hz	Hertz
ICEB	Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
icorr	Densidade de corrente de corrosão
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial
IRS	Espectroscopia no infravermelho
KCl	Cloreto de potássio
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato de potássio
LAE442	Liga de magnésio 4 % de lítio, 4 % de alumínio, 2 % de elementos terra raras
LC	Carga crítica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
Mg	Magnésio
MgCl <sub>2</sub>	Cloreto de magnésio
$MgF_2$	Fluoreto de magnésio
MgO	Óxido de magnésio
Mg (OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnésio
$Mg^{2+}$	Íon de magnésio
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Ν	Nitrogênio
Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato de amônio monobásico
nm	Nanômetro
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
NO <sup>2-</sup>	Íon nitrito
NO <sub>3</sub> -	Íon nitrato
0	Oxigênio
OH-	Íon hidroxilo
Р	Fósforo
Pb <sup>2+</sup>	Íon de chumbo
PBS	Solução salina tamponada com fosfato
pН	Potencial de hidrogênio
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Íon fosfato
r-BN	Nitreto de boro romboédrico
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SiC	Carbeto de silício
$Sr^{2+}$	Íon de estrôncio
Ti	Titânio
t <sub>off</sub>	Tempo de relaxamento
ton	Tempo de deposição
TPa	Terapascal
u.a.	Unidade arbitraria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
W	Tungstênio
w-BN	Nitreto de boro wurtizítico
WE43	4% de ítrio e 3% de elementos de terras raras
Z	Número atômico
$Zn^{2+}$	Íon de zinco
θ	Ângulo de espalhamento

λ Comprimento de onda
ν Modo vibracional
1D Unidimensional
2D Bidimensional
2θ Ângulo de Bragg
3D Tridimensional

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama mostrando estatísticas comparativas de títulos de artigos publicados nos
últimos 40 anos que continham as palavras nitreto de boro hexagonal (h-BN), nanotubos de
nitreto de boro hexagonal, Hidroxiapatita nitreto de boro hexagonal; hidroxiapatita e nanotubos
de nitreto de boro hexagonal
Figura 2: Estrutura da hidroxiapatita9
Figura 3: Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (h-BN)10
Figura 4: Estrutura bidimensional do nitreto de boro hexagonal (h-BN 2D)11
Figura 5: Estrutura de um nanotubo de nitreto de boro hexagonal
Figura 6: Célula eletroquímica conectada ao potenciostato14
Figura 7: Pulsos de tensão ou corrente
Figura 8: Interface magnésio e ambiente fisiológico durante a degradação19
Figura 9: Componentes de um microscópio eletrônico de varredura21
Figura 10: Variedade de sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrons e uma amostra
fina24
Figura 11: Diagrama básico estrutural de um MET24
Figura 12: Diagrama esquemático de espectrofotômetros de transformada de Fourier27
Figura 13: Formas de espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elático
(Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região de Stokes), (c) espalhamento inelástico (região
anti Stokes)
Figura 14: Espectro Raman da Hidroxiapatita
Figura 15: Difração de raios X por um conjunto de planos cristalográficos a uma distância
interplanar d
Figura 16: Esquematização do difratõmetro de raios X
Figura 17: Esquematização do microscópio de força atômica32
Figura 18: Esquematização do ensaio de desgaste pino sobre chapa
Figura 19: Esquema do ensaio de riscamento (ASTM 1624/05)
Figura 20: Esquema do equipamento utilizado no ensaio de riscamento
Figura 21: Aparato para obtenção das curvas de polarização
Figura 22: Curva de polarização potenciodinâmica para a liga de magnésio AZ31
Figura 23: Processo de preparação dos substratos40
Figura 24: Tratamentos superficiais empregados ao substrato de liga de magnésio AZ3141

Figura 25: Esquema de embutimento de amostras43
Figura 26: Fluxograma de apresentação dos resultados
Figura 27: Micrografias ao MET da amostra BNNT-OH (a) baixa resolução, (b) alta resolução
e (c) espaçamento interplanar médio48
Figura 28: Imagens da amostra de BNNS-OH após o processo de purificação50
Figura 29: Micrografias ao MEV da amostra sintetizada em 2019 (a) BNNT sem purificar com
aumento de 2000x (b)BNNT sem purificar com aumento de 4000x (c) BNNT-OH com aumento
de 2000x (d) BNNT-OH com aumento de 5000x51
Figura 30: Espectro EDS da amostra BNNT52
Figura 31: Espectro EDS da amostra BNNT-OH53
Figura 32: Composição química das amostras de BNNT e BNNT-OH53
Figura 33: Micrografias ao MEV da amostra de BNNT-OH sintetizada em 202054
Figura 34: Imagens de MEV da amostra de h-BN, sintetizada em 2019, em diferentes
ampliações
Figura 35: Sobreposição de nanofolhas de h-BN55
Figura 36: Imagens de MEV da amostra de BNNS-OH, sintetizada em 201956
Figura 37: Espectros infravermelho do BNNT e BNNT-OH56
Figura 38: Espectro do h-BN após o processo de purificação58
Figura 39: Espectros Raman dos nanomateriais (a) BNNS-OH sintetizado em 2019, (b) BNNS-
OH sintetizado em 2020, (c) BNNT-OH sintetizado em 2019, (d) BNNT-OH sintetizado em
2020
Figura 40: Micrografias com ampliação de 500x das amostras HAHF30 e HANa30 submetidas
a tratamento com HF e tratamento térmico alcalino, respectivamente
Figura 41: Micrografias das amostras HAHF40 e HANa40 (a) Tratamento com HF e ampliação
de 500x (b) tratamento térmico alcalino e ampliação de 500x (c) Tratamento com HF e
ampliação de 1000x (d) tratamento térmico alcalino e ampliação de 1000x62
Figura 42: Micrografias com ampliação de 500x das amostras HAHF60 e HANa60 submetidas
a tratamento com HF e tratamento térmico alcalino, respectivamente
Figura 43: Espectro EDS mostrando os elementos químicos identificados na amostra de HA
pura64
Figura 44: Microanálise EDS por mapeamento da revestimento de HA64
Figura 45: Espessura do filme de hidroxiapatita visualizado ao MEV65
Figura 46: Mapeamento EDS da seção transversal do revestimento de hidroxiapatita

Figura 47: Rugosidade dos substratos de liga de magnésio AZ31 com e sem tratamento
superficial67
Figura 48: Imagens dos revestimentos de hidroxiapatita eletrodepositadas por um período de
40 minutos sobre substrato de magnésio: (a) sem tratamento (b) tratamento com HF (40%) (c)
tratamento térmico alcalino NaOH)67
Figura 49: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,001 g/L de
BNNS (a) revestimento de HA pura com ampliação de 500x (b) revestimento compósito
HA/BNNS com ampliação de 500x (c) revestimento compósito HA/BNNS com ampliação de
2000x (d) revestimento compósito HA/BNNS com ampliação de 20.000x70
Figura 50: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,001 g/L de
BNNT (a) HA pura com ampliação de 500x (b) revestimento compósito HA/BNNT com
ampliação de 500x (c) revestimento compósito HA/BNNT com ampliação de 2000x (d)
revestimento compósito HA/BNNT com ampliação de 20000x71
Figura 51: Processo de nucleação da hidroxiapatita influenciado pela presença de
nanoestruturas de h-BN
Figura 52: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNS (a) HA
pura (b) HA com incorporação de BNNS e ampliação de 500x (c) HA com incorporação de
BNNS e ampliação de 1000x (d) HA com incorporação de BNNS e ampliação de 2000x73
Figura 53: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNT (a) HA
pura (b) HA com incorporação de BNNT e ampliação de 500x (c) HA com incorporação de
BNNT e ampliação de 1000x (d) HA com incorporação de BNNT e ampliação de 10.000x. 74
Figura 54: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNS (a) HA
pura, (b), (c) e (d) HA com incorporação de 0, 1 g/L de BNNS em diferentes aumentos75
Figura 55: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNT (a) HA
pura, (b), (c) e (d) HA com incorporação de 0, 1 g/L de BNNT em diferentes aumentos76
Figura 56: Difratograma de raios X do pó da Hidroxiapatita pura77
Figura 57; Espectro Raman da Hidroxiapatita pura78
Figura 58: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,001
g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b)
Figura 59: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,01
g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b)80
Figura 60: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,1
g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b)81

Figura 61: Comparação das curvas de polarização obtidas para o substrato de liga de magnésio
AZ31, revestimento de HÁ pura e revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT com
incorporação de: (a) 0,1 g/L de nanoestrururas (b) 0,01 g/L de nanoestrururas (c) 0,001 g/L de
nanoestrururas
Figura 62: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de
liga de magnésio e do revestimento de HA
Figura 63: Imagens ao MO das trilhas de desgaste (a) liga de magnésio AZ31 (b) HA
Figura 64: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de
liga de magnésio e dos revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT nas concentrações
de 0,1 g/L; 0,01 g/L e 0,001 g/L
Figura 65: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos de HA/BNNS
nas concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L90
Figura 66: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos de HA/BNNT
nas concentrações de: (a) 0,1 g/L; (b) 0,01 g/L e (c) 0,001 g/L91

# LISTA DE TABELAS

# SUMÁRIO

1.	INT	ſRODUÇÃO	1
2.	OB	JETIVOS	4
2	2.1- C	bjetivo Geral	4
2	2.2- C	bjetivos específicos	5
3.	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3	8.1.	Estado da arte	5
3	8.2.	Hidroxiapatita	8
3	8.3.	Nitreto de boro hexagonal	10
	3.3.	1. Folhas de nitreto de boro hexagonal (BNNS)	11
	3.3.	2. Nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT)	12
3	8.4.	Eletrodeposição	13
3	8.5.	Magnésio e suas ligas	16
	3.5.	1. Liga de magnésio AZ31	19
4.	ΤÉ	CNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	20
4	l.1. EDS)	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispe	rsiva 20
4	l.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
4	.3.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	25
4	l.4.	Espectroscopia Raman	27
4	.5.	Difração de Raios X (DRX)	29
4	.6.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	31
4	I.7.	Ensaios de desgaste	33
4	.8.	Ensaio de Riscamento	35
4	.9.	Polarização potenciodinâmica	37
5.	ME	TODOLOGIA DA PESQUISA	39
5	5.1.	Preparação dos substratos	39
5	5.2.	Preparação do eletrólito	41
5	5.3.	Procedimento para a eletrodeposição de hidroxiapatita	42
5	5.4.	Procedimento para a eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de	
n	anoe	struturas de nitreto de boro hexagonal	42
5	5 5	Medida da espessura do revestimento de hidroxianatita	43
5	5.6	Caracterização dos filmes	43
0	5.6.	1. Análise de rugosidade	43

	5.6.2.	Ensaio de riscamento	
	5.6.3. dispersi	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de va	energia
	(EDS)		44
	5.6.4.	Microscopia eletrônica de transmissão	
	5.6.5.	Difração de raios X de ângulo rasante	
	5.6.6.	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.	
	5.6.7.	Caracterização por Espectroscopia Raman	
	5.6.8.	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	
	5.5.9. E	nsaio de Desgaste	
6.	RESUL	LTADOS E DISCUSSÕES	47
(	5.1. Carac	terização dos nanomateriais	48
	6.1.1. M	licroscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos (MET)	
	6.1.2 . N	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	a (MEV
		s)	
	0.1.3. E	spectroscopia do infravermento por transformada de Fourier	
	6.1.4. E	spectroscopia Raman	
(	5.2. Anális	se mortológica, química e de adesão dos revestimentos	60
	6.2.1. M	IEV e EDS dos revestimentos de hidroxiapatita pura	
	6.2.2. E	nsaio de Adesão	
	6.2.3. N	IEV e EDS dos revestimentos compósitos	
(	5.3. Difraç	ção de raios X do revestimento de Hidroxiapatita	77
(	6.4. Espec	ctroscopia Raman	
(	6.5. Propri	iedades anticorrosivas e mecânicas	
	6.5.1. P	Polarização Potenciodinâmica	
	6.5.2. E	Ensaio de desgaste	
7.	CONCI	LUSÃO	92
8.	TRABA	ALHOS FUTUROS	93
9.	REFE	RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

# 1. INTRODUÇÃO

Problemas de fragilidade óssea e fraturas também estão se tornando mais frequentes, resultando na multiplicação do número de procedimentos cirúrgicos ortopédicos. A cada ano, 2,2 milhões de procedimentos de enxerto ósseo são realizados em todo o mundo [1]. Deste modo, muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o propósito de criar e aprimorar novas terapias e/ou desenvolver novos biomateriais que restaurem, melhorem ou impeçam o agravamento da função tecidual comprometida [2].

Biomateriais são usados na fabricação de dispositivos que substituem uma parte ou função do corpo humano de maneira segura, confiável e fisiologicamente aceitável. Ao longo dos anos, várias definições do termo biomateriais foram propostas. Um biomaterial pode ser simplesmente definido como um material natural ou sintético usado para substituir parte de um sistema vivo ou para funcionar em contato íntimo com o tecido vivo [3].

A escolha de um material para ser usado como biomaterial depende da análise de uma série de fatores. Sendo assim, a biocompatibilidade (efeito do ambiente orgânico no material e efeito do material no organismo), a biodegradabilidade (fenômeno em que o material é degradado ou solubilizado em fluidos corporais, desaparecendo do sítio de implantação) do material e sua toxicidade ao ser metabolizado no organismo, bem como a velocidade de degradação do material são características desafiadoras para o desenvolvimento e escolha de um biomaterial [4].

A função dos biomateriais converge da relação entre o material e o corpo e, mais especificamente, o efeito do material no ambiente corporal e vice- versa [5]. Os biomateriais são classificados segundo duas vertentes: composição química e comportamento biológico. A classificação, segundo o comportamento biológico, é baseada na resposta do tecido hospedeiro [6]:

Bioativo: esses biomateriais permitem a formação de tecido ósseo em sua superfície através de ligações químicas entre o material de implante e o microambiente ósseo (osteointegração). Os principais materiais dessa classe são os vidros bioativos e os fosfatos de cálcio [6][7].

Bioinerte: Não provocam reação de corpo estranho uma vez que possui reatividade química mínima com o organismo, são considerados estáveis e permitem a formação de tecido ósseo em sua superfície. Tem-se como exemplo o titânio, zircônia e alumina [6][7].

Biotolerável: são razoavelmente tolerados pelo meio biológico sendo isolados dos tecidos adjacentes através da formação de tecido fibroso. Quanto maior a espessura da camada fibrosa, menor a tolerância dos tecidos ao material. Os materiais biotoleraveis são praticamente todos os polímeros sintéticos, aços inoxidáveis e ligas de cromo-cobalto [6][7].

Biodegradável: após certo tempo em contato com tecidos biológicos estes materiais são degradados e solubilizados. Os produtos de degradação não são tóxicos e são metabolizados e eliminados normalmente pelo organismo. Como exemplos tem-se o magnésio e suas ligas, os fosfatos tricálcicos, e os polímeros poli (ácido lático) [6][8].

Em relação à composição química, os biomateriais se dividem em: biometálicos, biopoliméricos e biocompósitos [6].

Biometais: a classe dos metais destaca-se por apresentar excelente desempenho mecânico, como alta resistência à fadiga e à fratura. Devido a estas características, os metais têm sido amplamente utilizados como componentes estruturais visando à substituição, reforço ou estabilização de tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão. Neste âmbito, as aplicações mais comuns incluem fios, parafusos e placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações [9].

Biopolímeros: Os biomateriais poliméricos estão dentre os mais empregados no âmbito médico. As principais vantagens dos biomateriais poliméricos em comparação aos materiais cerâmicos ou metálicos incluem a facilidade de fabricação, produção de formas variadas (partículas, filmes, fios, dentre outros), custo razoável e disponibilidade em encontrar materiais com propriedades mecânicas e físicas desejadas para aplicações bastante específicas [9].

Biocompósitos: Os compósitos são uma classe de materiais constituídos por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (componente de reforço ou modificador) separadas por interfaces, cujas características podem incorporar propriedades combinadas dos constituintes individuais. O material de reforço ou modificador pode ser utilizado na forma de fibras ou partículas e é adicionado com diversos objetivos, como, por exemplo, melhorar propriedades mecânicas, diminuir a taxa de degradação, melhorar a biocompatibilidade e bioatividade ou até mesmo, controlar o perfil de liberação de fármacos ou fatores de crescimento incorporados aos dispositivos.

Biocerâmicos: As cerâmicas incluem uma ampla gama de compostos que tiveram papel essencial no desenvolvimento dos biomateriais. As aplicações englobam as mais diversas áreas, como instrumentos de diagnóstico (termômetros, fibras para endoscopia), próteses ortopédicas, dispositivos para a reconstrução odontológica e maxilo-facial, válvulas cardíacas, traqueias artificiais e preenchimentos ósseos. O vasto campo de aplicação se deve, em grande parte, à superior compatibilidade química das cerâmicas com o meio fisiológico e com tecidos rígidos, como ossos e dentes [9].

Dentre os materiais cerâmicos utilizados em implantes destaca-se a hidroxiapatita (HA), a qual é o principal constituinte da fase inorgânica do osso, o que a torna clinicamente aceita como material para implantes ortopédicos. A HA é responsável pela rigidez óssea, é considerada um material bioativo por formar ligações químicas com a proteínas da matriz óssea promovendo a osteoindução e reparo acelerado do membro danificado. Entretanto, por ser um material cerâmico, sua fragilidade e alta propensão ao desgaste a limita em aplicações de fins ortopédicos e dentários [10][11]. Frente a esta limitação, alguns materiais são utilizados como materiais de reforço, como por exemplo, alumina, titânia, nanotubos de carbono (CNT) dentre outros [12][13][14]. Apesar de apresentarem resultados positivos no que tange à resistência mecânica, a atividade biológica pode ficar comprometida. Os resultados disponíveis sobre a citoxicidade dos CNT's ainda são controversos, exigindo a busca de reforço alternativo à HA [15].

Nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal h-BN são materiais promissores na área de bioengenharia de implantes uma vez que são biocompatíveis, eficazes na recuperação óssea e não tóxicos [16][17][18][19][20]. O uso de implantes que envolvem revestimentos contendo h-BN mostram que o biomaterial é capaz de promover um menor período de cicatrização e menores índices de infecção durante o período de adaptação de próteses ortopédicas [13] [18] [21]. Os nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNTs) também foram propostos como agentes de reforço em materiais de implantes ortopédicos [15] [22]. Suas propriedades são exploradas buscando melhorar a limitação mecânica e tribológica da HA [15].

O magnésio (Mg) e suas ligas foram amplamente pesquisados para aplicações ortopédicas recentemente [23][24][25]. As ligas de magnésio são materiais biodegradáveis, ou seja, produtos oriundos da sua degradação não apresentam malefícios ao organismo sendo metabolizado pelos rins e excretado normalmente pela urina [23]. Infelizmente, as ligas de magnésio apresentam baixa resistência a corrosão [26][27]. Essa característica é intrínseca do material quando está em ambiente que apresentam soluções de cloreto como o fluido corporal e o plasma sanguíneo [26][28]. A corrosão das ligas de magnésio leva à degradação descontrolada, o que limita sua aplicação clínica para fins ortopédicos pois enfraquece significativamente sua integridade, causando falha dos implantes de liga de Mg antes do período adequado de cicatrização [24][25]. Para superar esta desvantagem, adição de elementos de liga,

técnicas de processamento e de alteração de superfície são estratégias utilizadas para melhorar a resistência à corrosão [29]. Métodos de modificação de superfície, como o revestimento das ligas de magnésio, é uma abordagem eficaz para melhorar a propriedade de corrosão [30]. O revestimento fornece uma barreira que isola a superfície da liga da penetração da solução ou fluido corporal [23]

Neste contexto, a confecção de revestimentos à base de HA é capaz de reduzir as taxas de corrosão e retardar a degradação das ligas de magnésio [31]. Além disso, o revestimento de HA pode melhorar a biocompatibilidade dos implantes metálicos e fornecer um ambiente propicio para a regeneração óssea promovendo a osteoindução [32]. Embora a utilização da HA como revestimentos seja promissora, este biomaterial apresenta desvantagens como fragilidade, baixa resistência a tração e tenacidade à fratura o que limita seu uso em aplicações de suporte de cargas [33][34]. Diante dessas limitações, a introdução de reforço de segunda fase pode promover melhoria no desenvolvimento mecânico dos compósitos a base de HA [35][36]. Citações na literatura apontam que o h-BN é um material adequado para aplicações em implantes ortopédicos e dentários devido a suas propriedades mecânicas desejáveis tais como alta resistência à tração (35 GPa), módulo de elasticidade entre 700 e 900 GPa chegando a 1,18 TPA para a nanoestrutura tubular deste composto [37].

Sendo assim, este trabalho se desenvolveu a partir do estudo das propriedades de biomateriais com o intuito de fabricar e comparar revestimentos compósitos a base de hidroxiapatita com incorporação de nitreto de boro hexagonal em diferentes formas, as quais são: nanotubos de nitreto de boro hexagonal e nanofolhas de nitreto de boro hexagonal. O objetivo de incorporar o nitreto de boro é obter a melhora das propriedades mecânicas da hidroxiapatita. Os revestimentos compósitos foram pela técnica de eletrodeposição pulsada que propicia a formação de revestimentos uniformes e adesivos, com isto espera-se a diminuição da propensão à corrosão do substrato (liga de Magnésio) e boa atividade biológica (biocompatibilidade).

# 2. OBJETIVOS

# 2.1- Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste em produzir e caracterizar de revestimentos de hidroxiapatita com incorporação de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal sobre substrato de liga de magnésio visando assim, melhorar suas propriedades mecânicas e anticorrosivas.

# 2.2- Objetivos específicos

- Estudar e definir processos de tratamentos superficiais que proporcionem ao substrato de liga de magnésio uma melhor adesão do revestimento de HA;
- Depositar revestimentos de HA sobre substrato de liga de magnésio através da técnica eletrodeposição;
- Determinar os melhores parâmetros de eletrodeposição para obtenção de revestimentos de boa qualidade;
- Incorporar ao revestimento nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT) e nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (BNNS) com intuito de obter melhorias nas propriedades mecânicas dos revestimentos;
- Caracterizar os substratos revestidos e analisá-los quanto à sua morfologia, cristalinidade, propensão ao desgaste e resistência à corrosão.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma contextualização do comportamento biológico dos biomateriais, uma breve descrição das características e propriedades da hidroxiapatita (HA), bem como os procedimentos e equipamentos necessários no processo de deposição de revestimentos de HA. Em adição, será apresentada uma revisão sobre a fase secundária a ser adicionada à HA, o nitreto de boro. Uma breve revisão a respeito do substrato sobre o qual a HA será depositada também será abordado.

## 3.1. Estado da arte

O entendimento das propriedades, tais como mecânicas, anticorrosivas e biocompatibidade, dos revestimentos compósitos de hidroxiapatita (HA) com incorporação de diferentes nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) são de suma importância para viabilização da aplicação deste material em projetos de implantes ortopédicos e dentários. Em âmbito geral, o h-BN é adicionado em revestimentos de HA visando melhorias de suas propriedades mecânicas sem o comprometimento de suas características intrínsecas e benéficas, tais como bioatividade e osteoindução.

Experimentos *in-vitro* e *in-vivo*, em animais e seres humanos, evidenciam que o boro é um elemento bioativo, que quando taxado nas quantidades corretas é benéfico para o crescimento e manutenção óssea, tratamento e prevenção da artrite [38][39]. Devido a estes efeitos, um grande número de estudos tem sido desenvolvido com o intuito de investigar os níveis séricos de boro no sangue a partir de materiais derivados deste elemento [40][41]. Em especial, um estudo realizado em ratos utilizando implantes com revestimentos compósitos de HA, revelaram que nanopartículas de h-BN se mostram apropriadas para confecção de compósitos não transita para a circulação sistêmica e não modifica os níveis séricos de boro no sangue dos ratos transplantados, Testes realizados por um período de 1 a 4 semanas em ratos correspondem de 2 a 4 anos em humanos [42].

Estudos revelam que o método de produção dos revestimentos compósitos de HA e a concentração em massa de h-BN presente nestes revestimentos influenciam em suas propriedades mecânicas [34][43]. Compósitos de HA (sintetizada a partir de agentes biológicos de origem bovina) e h-BN bidimensional foram obtidos por sinterização em diferentes temperaturas (entre 1000 e 1300°C), e alguns resultados de avaliação de propriedades mecânicas destes compósitos evidenciaram que a resistência à compressão e microdureza Vickers atingiram valores de 155 MPa e 716 HV, respectivamente, com adição de diferentes proporções de h-BN [34]. Esses valores são significativamente superiores aos revestimentos de HA que apresentam 30 MPa e 145 HV, respectivamente [34]. Testes biológicos também sugerem que os compósitos de h-BN/HA aumentam a cicatrização do tecido ósseo, induzem a formação óssea e podem ter bom desempenho anti-inflamatório e antibacteriano quando expostos à situações próximas a infecções reais [44][45]. Além disso, testes de viabilidade celular não indicam morte celular nas condições estudadas, implicando que este material não representa toxicidade ao meio fisiológico [34]. Estes resultados comprovam que este composto é um material promissor e seguro em aplicações biomédicas.

O nanotubo de nitreto de boro (BNNT), formado por uma folha de h-BN em forma tubular, exprime excelentes propriedades mecânicas como módulo de elasticidade (750-1200 GPa) e resistência à tração (>24 GPa) [15]. Segundo estudos realizado por Debrupa e colaboradores, quando incorporados a 4% em peso aos revestimentos de HA, os compósitos obtidos mostram um incremento de 120% no módulo de elasticidade, 86% na tenacidade à fratura e dureza 129% maior [15]. Resultados deste mesmo estudo mostram que o composto HA/BNNT também mostra melhoria em 75% na resistência ao desgaste e que este compósito não provoca efeito adverso na proliferação dos osteoblastos e viabilidade celular [15]. O compósito é, portanto, considerado um material potencial para aplicações ortopédicas.

A Figura 1 refere-se a um levantamento de dados realizado no Portal Periódicos CAPES acerca de relatos na literatura sobre os compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT, inserindo uma busca por títulos de artigos que continham as palavras nitreto de boro hexagonal, nanotubos de nitreto de boro hexagonal, hidroxiapatita e nitreto de boro hexagonal, hidroxiapatita e nanotubos de nitreto de boro hexagonal.



Figura 1: Diagrama mostrando estatísticas comparativas de artigos publicados nos últimos 40 anos que continham as palavras nitreto de boro hexagonal (h-BN), nanotubos de nitreto de boro hexagonal, Hidroxiapatita nitreto de boro hexagonal; hidroxiapatita e ), nanotubos de nitreto de boro hexagonal.

Nos últimos 40 anos é notável o crescente interesse acerca dos materiais h-BN e BNNT em diversos tipos de aplicações, como mostra a Figura 1. Entretanto, é possível observar também que a literatura fornece poucos resultados sobre o potencial dos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT.

Tendo em vista que os nanotubos e nanofolhas de nitreto de boro hexagonal até o momento não apresentaram potencial citotoxicidade [16][17] e que possuem excelentes propriedades mecânicas [15], este trabalho propõe aprimorar a fragilidade dos revestimentos de hidroxiapatita incorporando nanoestruturas unidimensionais e bidimensionais de nitreto de boro hexagonal (BNNT e BNNS). Revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT serão depositados sobre a liga de magnésio AZ31 empregando a técnica de eletrodeposição pulsada. Não há relatos na literatura sobre a confecção destes revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA

na redução da propensão à corrosão da liga de magnésio AZ31, estudo ainda não realizado segundo a literatura. Estas características fazem deste um trabalho pioneiro, inovador e com amplo campo de investigação.

## 3.2. Hidroxiapatita

Materiais à base de fosfato de cálcio são de recente interesse em estudos para aplicações tecnológicas na área de saúde voltada ao uso clínico [11]. A grande aceitação das biocerâmicas à base de sais de fosfato de cálcio deve-se, principalmente, ao seu alto grau de biocompatibilidade que está relacionado com a sua similaridade química aos componentes do tecido ósseo. A hidroxiapatita (HA), um fosfato de cálcio, é um constituinte mineral natural encontrado nos ossos e dentes em uma proporção que varia entre 30 e 70%. A HA pode ser sintetizada por meio de diferentes técnicas e para diversos fins, porém ganha destaque na área médica como substituta do osso humano devido a sua bioatividade e alta capacidade de osteointegração que permite uma ancoragem estável a implantes e próteses promovendo a proliferação de tecido e auxiliando no processo de regeneração óssea após implantação [46][47][48].

As HA's sintetizadas a altas temperaturas, pelas técnicas plasma, *spray*, deposição eletroforética, e *gelcasting* geralmente apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes. Por outro lado, as HA's sintetizadas em baixas temperaturas, tal como pelas técnicas precipitação em solução aquosa, síntese hidrotérmica, eletrodeposição, dentre outros, geralmente apresentam baixa cristalinidade e tamanho de cristais pequenos [49].

Num âmbito geral, as HA's sintetizadas cristalizam-se no sistema hexagonal, no grupo espacial P63/m e seus parâmetros de rede são a = b = 0,9423 nm e c = 0,6875 nm [50]. A célula unitária do cristal estequiométrico ideal é formada por dez íons cálcio, seis íons fosfato e dois íons hidroxila. A estrutura da HA também é responsável pela sua natureza altamente dinâmica devido ao fato de adicionar e liberar íons facilmente [51]. A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, com razão Ca/P igual a 1,67, sendo o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos [49].

A Figura 2 mostra a célula unitária da hidroxiapatita que contém 10 íons de cálcio localizados em sítios não equivalentes, sendo quatro localizados no sítio I ([Ca(I)] e seis localizados no sítio II [Ca(II)]). Os íons de cálcio pertencentes ao sítio I estão alinhados em Colunas, enquanto que no sítio II, estão alinhados em triângulos equiláteros perpendiculares à direção "c" da estrutura. Os cátions Ca<sup>+2</sup> do sítio I estão coordenados por 6 átomos de oxigênio

pertencentes a diferentes tetraedros de  $PO_4^{3-}$  e também por outros 3 átomos de oxigênio relativamente distantes [52]. A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas isomorfas com grande facilidade. O Ca<sup>2+</sup> pode ser substituído por metais tais como o Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, etc., enquanto que os grupos fosfatos podem ser substituídos por carbonatos e vanadatos. Enquanto as hidroxilas podem ser substituídas por carbonatos, flúor e cloro. Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita e, consequentemente, as propriedades e aplicações da hidroxiapatita [53].



Figura 2: Estrutura da hidroxiapatita. Fonte: Extraído de [52]

Como citado anteriormente, devido à sua boa biocompatibilidade e bioatividade, revestimentos de HA são estudados para melhorar as propriedades da superfície e a eficácia biológica de implantes ortopédicos metálicos. Apesar de suas excelentes propriedades no que tange sua compatibilidade com os tecidos humanos, a HA apresenta algumas propriedades mecânicas inerentes (fragilidade, baixa resistência à tração e baixa resistência ao impacto) que restringem sua aplicação em muitas situações de carga tais como os implantes ortopédicos e dentários [13][54]. A fim de melhorar as propriedades mecânicas, pesquisadores vem adicionando nanomateriais como agentes de reforço. Investigações recentes mostram que revestimentos bio-compósitos de nanopartículas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) e hidroxiapatita apresentam grande contribuição no processo de cicatrização do tecido ósseo, bem como redução da taxa de corrosão de ligas metálicas e aumento significativo no módulo de elasticidade e dureza [13], [55][56].

## 3.3. Nitreto de boro hexagonal

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário, isoeletrônico e alotrópico. Apresenta 4 tipos de estruturas diferentes: cúbico (c-BN), wurtizítico (w-BN), hexagonal (h-BN) e romboédrico (r-BN). Cada uma com características e propriedades intrínsecas inerentes ao tipo da estrutura [57].

As fases c-BN e w-BN apresentam estruturas similares ao do diamante, com os átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) se ligando covalentemente e com hibridização sp<sup>3</sup>. Já as fases h-BN e r-BN possuem estruturas similares a do grafite, onde os átomos B e N fazem ligações covalentes e com hibridização sp<sup>2</sup>. As estruturas mais comuns na natureza são as hexagonais e as cúbicas, entretanto a forma cristalina mais estável é a hexagonal. [57][58].

A estrutura h-BN é análoga ao grafite, porém constituído por camadas bidimensionais (2D) com alternância de átomos de boro (B) e nitrogênio (N), onde cada átomo de boro é circundado por 3 átomos de nitrogênio e vice-versa, formando um arranjo tipo "colmeia". As camadas planas de átomos de boro e nitrogênio se ligam entre si por ligações do tipo de van der Walls formando uma estrutura tridimensional (3D), como pode ser observado na Figura 3 [59].

Átomos de nitrogênio Força de Van der Walls Átomos de boro

Estrutura do nitreto de boro hexagonal (h-BN)

Figura 3: Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (h-BN). Fonte: Adaptado de [59].

O h-BN é dito ser um material semicondutor de banda larga (5,955 eV) ou isolante a temperatura ambiente [60], possui baixa densidade (2,27 g/cm<sup>3</sup>), inércia química e alta estabilidade estrutural. Apresenta condutividade térmica elevada, baixa expansão térmica, alta resistência mecânica, dureza elevada e ponto de fusão próximo a 2600 °C [61][62]. Por ser inerte em soluções ácidas e básicas apresenta boa resistência à corrosão [63].

O nitreto de boro hexagonal pode se apresentar como material nanoestruturado, ou seja, apresentar dimensões inferiores a 100 nm. São exemplos de estruturas de h-BN os nanocones, nanorods, nanoesferas, nanotubos e nanofolhas [61].

## 3.3.1. Folhas de nitreto de boro hexagonal (BNNS)

Nos últimos anos as nanofolhas (*nanosheets*) de h-BN (BNNS), também conhecido como "grafeno branco", emergiram como um nanomaterial promissor devido às suas interessantes propriedades tais como, estabilidade térmica até 950 °C, alta resistência à tração (35 GPa), módulo de elasticidade entre 700 e 900 GPa e não apresentam citotoxicidade aos osteoblastos [64]. As BNNS são estruturas bidimensionais obtidas a partir da esfoliação do h-BN onde B e N estão arranjados covalentemente em uma estrutura hexagonal como mostra a Figura 4.



Figura 4: Estrutura bidimensional do nitreto de boro hexagonal (h-BN 2D).

Atualmente, as rotas preferenciais para a produção de camadas 2D de h-BN são a deposição de vapor químico (CVD) e esfoliação líquida. O método CVD é baseado em reações químicas, altas temperaturas e alto vácuo onde os precursores reagem em um substrato metálico. Este processo ocorre em quatro etapas distintas e envolve utilização de precursores, tais como BF<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/NH<sub>3</sub>, borazina, dentre outros, como fontes de boro e nitrogênio [65]. As quaro etapas podem ser enumeradas simplificadamente como:

- i) Adsorção de moléculas de um gás precursor na superfície do substrato;
- ii) Decomposição dos precursores em boro e nitrogênio entrando em contato com o substrato;
- iii) Difusão das espécies; ao se difundir na superfície, o boro pode combinar-se com o nitrogênio;

#### iv) Nucleação e/ou crescimento de monocamada uniforme ou ilhas de BNNS.

O método CVD é o mais eficiente para a produção de BNNS com maior dimensão lateral, espessura desejável e reduzido número de defeitos. A esfoliação em fase liquida é um método eficiente para a produção de quantidades apreciáveis de material 2D. Neste processo o micro pó de h-BN é adicionado a solventes ou soluções aquosas, onde é empregada sonicação de intensidade suficiente para quebrar as forças de van der Walls existentes entre as camadas. Além disso, a técnica oferece vantagens por apresentar baixo custo, simplicidade e qualidade do material obtido [66].

Além das técnicas preferenciais, que possibilitam a obtenção de uma maior quantidade de material, existe a esfoliação mecânica, técnica amplamente empregada para obtenção de grafeno. Porém, esta técnica é pouco utilizada no h-BN porque o material possui momentos de dipolos locais causados pela eletronegatividade dos átomos de B e N. Dessa forma, as ligações B-N possuem um caráter iônico significativo, acarretando em interações mais forte entre as camadas, consequentemente baixo rendimento do método (<9%) [67].

#### 3.3.2. Nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT)

O nanotubo de nitreto de boro hexagonal (BNNT), um material unidimensional (1D) [68], apresenta morfologia similar ao nanotubo de carbono. Apesar da semelhança estrutural, os BNNT's diferem em relação às propriedades químicas e físicas. Uma estrutura tubular de h-BN pode ser obtida enrolando uma folha de anéis hexagonais de nitreto de boro, Figura 5 [69]. É importante destacar que a inércia química e a estabilidade estrutural são mantidas no nanotubo de nitreto de boro hexagonal [70].



Figura 5: Estrutura de um nanotubo de nitreto de boro hexagonal. Fonte: Extraído de[71].

Os BNNT's ainda se destacam por apresentar alta resistência à corrosão, boa condutividade térmica, módulo de elasticidade 750-1200 GPa, resistência à tração maior que 24 GPa, biocompatibilidade, citocompatibilidade e ausência de citotoxicidade [11][72]. Em virtude da natureza polar de suas ligações N-N, preferencialmente a forma zig-zag [71], os BNNT's demonstraram possuir excelentes propriedades piezoelétricas. Além disso, existe a possibilidade de incorporar em sua superfície diversas moléculas e terras raras o que lhe confere propriedades especiais [73][74].

As técnicas para o crescimento de BNNT's podem ser divididas em duas grandes categorias: técnicas a baixa temperatura, (moagem em moinho de bolas em atmosfera de gás de amônia à temperatura ambiente seguido de recozimento em nitrogênio a 1400 °C [75] e deposição química por vapor (CVD) que envolve temperaturas entre 300 e 1200 °C, e técnicas a alta temperatura, superiores a 3000 °C (arco de descarga e aquecimento a laser ou ablação). Normalmente, BNNTs produzidos em baixa temperatura são de paredes múltiplas e possuem grandes diâmetros (~ 50 nm). Enquanto as técnicas de síntese de alta temperatura, produzem BNNTs de alta qualidade e muito finos (~ 5 nm). O método de deposição química de vapor é amplamente utilizado para a síntese de BNNTs de alta qualidade [76][77].

#### 3.4. Eletrodeposição

A eletroquímica tem o potencial de alterar a morfologia da superfície através de revestimentos promovendo a melhoria de suas propriedades, sejam elas mecânicas, resistência à corrosão ou estéticas. Os métodos eletroquímicos são altamente econômicos, exigindo baixo custo de capital além de pouco gasto de energia. Procedimentos eletroquímicos podem ser aplicados em escala nanométrica ou macrométrica, permitindo a fabricação de filmes finos/ultrafinos ou revestimentos [78].

A eletrodeposição é um mecanismo eletroquímico fundamentado em reações de oxiredução que ocorrem através de estímulos elétricos externos, promovendo a formação de depósitos sólidos sobre a superfície de um material condutor [79]. O procedimento de eletrodeposição normalmente ocorre em uma célula eletroquímica, que consiste em um recipiente que contém a solução eletrolítica, composta geralmente por íons, e eletrodos carregados [79]. É necessário um controle rigoroso dos potenciais e/ou correntes durante o processo de obtenção do revestimento. Para tal finalidade, utiliza-se um sistema de eletrodeposição, tal como o mostrado na Figura 6, composto por um eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência e, todos eles, conectados a um equipamento chamado potenciostato/galvanostato [79].



Figura 6: Célula eletroquímica conectada ao potenciostato. Fonte: Adaptado de [80].

O potenciostato é responsável por controlar a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto que uma corrente flui entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo. O galvanostato impõe uma corrente definida entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo, não sendo necessária a presença do eletrodo de referência, o qual é opcional. No eletrodo de trabalho ocorrem as reações químicas de interesse para obtenção dos revestimentos. A função do contra-eletrodo é promover a troca elétrica e, normalmente, é composto de um material inerte como platina ou grafite. O eletrodo de referência é um eletrodo auxiliar calibrado, com potencial conhecido, cuja função é o controle e a medida do potencial na célula eletroquímica [79]

Em reações de redução, a transferência de elétrons ocorre do eletrodo para o eletrólito, sendo denominada reação catódica. Nas reações de oxidação, a transferência de elétrons ocorre do eletrólito para o eletrodo, sendo chamadas de reação anódica. As reações catódicas ocorrem na superfície do eletrodo sólido imerso na solução eletrolítica onde os filmes depositados correspondem à incorporação das espécies oxidadas em equações do tipo [79][81][80]:

$$ox + ne^- = red$$

Onde: ox é o agente oxidante, ne  $\dot{}$  é o número de elétrons necessários para a redução e *red* é a espécie reduzida [81].

As técnicas de eletrodeposição são aplicadas de acordo com o sistema eletroquímico, bem como as propriedades desejadas para o depósito. As principais são a eletrodeposição potenciostática, a galvanostática, a pulsada, e a espontânea. Em todas as técnicas, o tempo de eletrodeposição é um fator importante no controle da espessura do revestimento obtido. Na eletrodeposição potenciostática, o potencial elétrico medido é mantido constante na célula eletroquímica. Por outro lado, na eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui entre os eletrodos é mantida constante. No processo de eletrodeposição espontânea não há a necessidade da aplicação de correntes ou tensão porque as reações eletroquímicas ocorrem de forma espontânea. A técnica de eletrodeposição pulsada consiste na aplicação de pulsos de tensão ou corrente aplicados à célula eletroquímica de forma que o sinal varie como uma onda quadrada, como pode ser observado na Figura 7 [79], [81][82].



Figura 7: Pulsos de tensão ou corrente. Fonte: Adaptado de [83].

Onde:

- T<sub>on</sub> é o tempo no qual se aplica o pulso de tensão ou corrente,
- T<sub>off</sub> é o intervalo onde não há aplicação de pulsos de corrente ou tensão,
- Período corresponde à soma dos tempos *on* e *off* dos pulsos aplicados.

Durante o processo de eletrodeposição, as reações eletroquímicas geram bolhas de hidrogênio, que podem se prender ao catodo impedindo a formação de um filme homogêneo e reduzindo a adesão do revestimento ao substrato [84]. A eletrodeposição pulsada pode ser usada para superar este problema. Geralmente, filmes provenientes deste método possuem menor dano causado pelo hidrogênio adsorvido à superfície devido ao fato de as bolhas de hidrogênio esvaírem no tempo em que não há aplicação de corrente ou tensão[85]. Além disso, eletrodeposição pulsada permite o depósito de múltiplas camadas, criando muitas condições de cristalização diferenciadas que refletem nas propriedades finais do depósito [86]. Tais propriedades são dependentes da composição química, da microestrutura do revestimento utilizado, e da topografia do metal tratado [86].

O processo de deposição eletroquímica, apesar de muito utilizado para obtenção de revestimentos metálicos, também pode ser utilizado para a obtenção de biocerâmicas tais como a Hidroxiapatita e outros fosfatos de cálcio. Como relatado por alguns pesquisadores [87] [31][88][12], filmes biocerâmicos eletrodepositados tem apresentado boas propriedades

mecânicas e aprimoramento da biocompatibilidade de ligas metálicas (substrato) [87] [31][88][12].

De acordo com a literatura, o preparo da solução eletrolítica para aquisição do revestimento de hidroxiapatita possui fontes distintas de cálcio e fosfato como por exemplo, cloreto de cálcio, nitrato de cálcio, fosfato dipotássico, fosfato de amônio monobásico dentre outros[89][90]. Durante o processo de deposição eletroquímica uma corrente flui através dos eletrodos imersos no eletrólito e uma série de reações químicas regem a formação da Hidroxiapatita, segundo proposto Ting et. al [91]:

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^{-1} \tag{1}$ 

 $H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$  (2)

 $H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$ (3)

$$HPO4^{2^{-}} + OH^{-} \rightarrow PO_4^{3^{-}} + H_2O$$
(4)

$$10Ca^{2+} + 6P04^{3-} + 2OH^{-} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)6(OH)_2$$
(5)

Ao implementar o processo de eletrodeposição é observado a formação de bolhas próximas ao catodo, o que fica evidente a partir da equação de eletrólise da água (1) que também fornece grupos hidroxilas favoráveis para a formação de HA. A geração de radicais hidroxílicos também é observada na equação 2. As equações 3 e 4 mostram um aumento de concentração dos íons de hidróxido, íons fosfato de hidrogênio e íons fosfato. Por fim, se observa na equação 5 que os íons cálcio interagem simultaneamente com os grupos fosfato e radicais hidroxila ao se aproximarem do catodo [91].

A formação de bolhas deve obter atenção especial, visto que a proximidade com o eletrodo de trabalho pode acarretar na formação de um deposito descontínuo e com presença de pites. Além do procedimento de eletrodeposição pulsada que reduz a formação destas bolhas, outra alternativa é adicionar peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , à solução eletrolítica. A adição direta de  $H_2O_2$  ao eletrólito pode alterar o mecanismo do processo de deposição porque fornece uma fonte alternativa de OH<sup>-</sup>. A abundância de íons OH<sup>-</sup> pode favorecer as reações químicas para formar íons fosfato. Portanto, espera-se que a formação de  $H_2$  seja minimizada, e a adesão da deposição de HAp certamente será melhorada[84] [92].

#### 3.5. Magnésio e suas ligas

Os materiais metálicos desempenham um papel essencial como biomateriais para auxiliar na reparação ou substituição de tecido ósseo que se tornou doente ou danificado [93].

Portanto, pesquisas sobre o desempenho de biometais tornou-se um assunto importante e de crescente interesse. Atualmente cresce a necessidade de uma nova geração de biometais para serem utilizados como implantes biodegradáveis, os quais não apresentem toxicidade ao organismo e com a capacidade de estimular as respostas de tratamento dos tecidos lesionados, a nível molecular [94]. Diante disso, as ligas de magnésio tem ganhado interesse em aplicações biomédicas devido às propriedades mecânicas muito semelhantes aos ossos humanos, e à capacidade de ser absorvida, não necessitando de etapas cirúrgicas adicionais após o implante [95].

Comparadas às outras ligas utilizadas em implantes, as ligas de magnésio são mais leves, com densidade variando entre 1,74 e 2,0 g/cm<sup>3</sup>. Este valores de densidade são muito próximos ao do osso humano 1,8-2,1 g/cm<sup>3</sup> e bem discrepante dos valores encontrados nas ligas de titânio e cromo-cobalto que possuem densidade de 4,4-4,5 g/cm<sup>3</sup> e 7,9-8,1 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente [96] [97] [94]. Além disso, o módulo de elasticidade das ligas de magnésio ( 41-45 GPa) é o mais próximo do osso natural (3-20 GPa) em comparação com as ligas convencionais usadas para fins ortopédicos como ligas de cobalto-cromo (189-205 GPa) e <u>ligas de titânio</u> (110-117 GPa) [98]. A incompatibilidade do módulo de elasticidade pode fazer com que o implante absorva mais carga durante impactos e causar blindagem de estresse no osso. Isso pode levar à perda óssea ao redor do implante devido à falta de estímulo para a remodelação contínua necessária à manutenção da massa óssea, resultando em problemas clínicos críticos como afrouxamento precoce do implante, danos ao processo de cicatrização, espessamento do esqueleto e inflamação crônica [29][99][100].

Além disso, características como biocompatibilidade e biodegradabilidade tornam as ligas de magnésio promissoras para aplicações em implantes ortopédicos [101]. A Tabela 1 faz uma comparação entre as características das ligas mais utilizadas em implantes ortopédicos e o osso humano.

Propriedades	Osso Humano	Ligas de Magnésio	Ligas de Titânio	Ligas de Co-Cr
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,8 -2,1	1,74 – 2	4,4 - 4,5	7,9-8,1
Módulo de elasticidade (GPa)	3-20	41 - 45	110 – 117	189-205

Tabela 1: Propriedades físicas e mecânicas de biomateriais metálicos e do osso humano.
Tensão de escoamento	130-180	65 - 100	758 - 1117	170-310			
(MPa)							
Resistência à fratura	3-6	15 - 40	55 - 115	50-200			
$(MPa /m^2)$							
Fonte: Adaptado de [98]							

Ligas de Titânio, aço inoxidável, ligas cobalto-cromo e níquel apesar de apresentarem benefícios como elevada resistência mecânica e biocompatibilidade, apresentam também, liberação de íons e produtos tóxicos provenientes da corrosão dos mesmos, o que torna o seu uso desvantajoso [102]. No caso do magnésio e suas ligas, apesar da baixa resistência à corrosão em ambientes salinos tais como o corpo humano, os produtos oriundos da degradação do magnésio não apresentam toxicidade. O magnésio é um material biodegradável, ou seja, pode ser inteiramente absorvido pelo organismo. Seu excesso é muito bem processado e excretado pelos rins, fazendo com que seja muito improvável que esse metal esteja presente no organismo em concentrações consideradas excessivas [3]. Desta forma, a capacidade de degradação o torna ainda mais oportuno em aplicações médicas. Entretanto, o magnésio tem uma taxa de corrosão um tanto elevada, durante a dissolução ocorre a formação de bolhas de hidrogênio e o aumento do pH na área próxima à superfície. As reações a seguir exprimem os mecanismos de corrosão que ocorrem quando o Mg é exposto a um ambiente fisiológico [103].

Reação catódica: Mg  $\rightarrow$  Mg<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> Reação anódica: 2H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + 2OH<sup>-</sup> Reação geral: Mg + 2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Mg(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>

Durante processo de dissolução, bolsas de gás podem se acumular provocando atraso no processo de cicatrização e levando o tecido da região à necrose, o que limita a aplicação do magnésio em aplicações para fins ortopédicos. Como pode ser observado na Figura 8, o processo de corrosão altera a interface entre os materiais a base de magnésio e o ambiente fisiológico [8], [10].



Figura 8: Interface magnésio e ambiente fisiológico durante a degradação. Fonte: adaptado de [8].

A formação de bolhas de hidrogênio e alcalinização da superfície também podem influenciar negativamente o crescimento do tecido. Além disso, a exposição do magnésio a altas concentrações de cloreto, como as observadas em um ambiente fisiológico, acarreta na formação da película de  $Mg(OH)_2$  reage com os íons cloreto produzindo  $MgCl_2$  que é altamente solúvel em água resultando em um aumento da taxa de corrosão[103][104].

A degradação do magnésio em meio fisiológico pode ser controlada alterando sua composição, adicionando elementos de liga no processo de produção. Porém, neste caso, a toxicidade dos elementos deve ser analisada. Outra opção é o recobrimento da superfície metálica com materiais que apresentem boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, biocompatibilidade e que não gere efeitos tóxicos no organismo. Uma boa alternativa para a diminuição da corrosão do magnésio e melhora da biocompatibilidade é a aplicação de revestimentos tais como a HA, como mencionado neste capítulo.

#### 3.5.1. Liga de magnésio AZ31

A liga de magnésio AZ31 apresenta uma composição em massa de 96% de magnésio, 3% de alumínio e 1% de zinco. O comportamento corrosivo e biodegradável desta e de outras ligas de magnésio está relacionado a diversos fatores tais como composição química, microestrutura da liga e meio no qual estarão inseridas. O zinco é adicionado para promover uma melhora das propriedades mecânicas através do endurecimento da liga [105][106]. Geralmente, a adição de alumínio melhora a resistência à corrosão das ligas de magnésio, em ambientes aquosos e com presença de cloretos [105]. Entretanto, altas concentrações de alumínio são prejudiciais aos neurônios e osteoblastos, pois os íons de alumínio podem ser facilmente combinados com os fosfatos inorgânicos, levando à falta de fosfato no corpo humano e induzindo à demência. Por este motivo, a quantidade de alumínio liberada pelas ligas de magnésio deve ser severamente controlada. Portanto, em comparação com as outras ligas de magnésio tais como AZ91 e AZ61, a liga AZ31, apresenta baixo teor de alumínio sendo, por este motivo considerada a mais adequada como material biodegradável [107] [106].

Experimentos *in vitro* e *in vivo* sobre o comportamento de degradação de implantes de liga de magnésio na interface óssea mostram que a liga de magnésio apresenta potencial para formação de novas células ósseas[108][109][110]. Parafusos de liga de magnésio AZ31, titânio e titânio com revestimento polimérico bioabsorvível são implantados nos ossos do quadril de ovelhas por meio de cirurgia. Após três meses, esses parafusos foram retirados e os resultados da análise EDS e de microtomografía computadorizada mostraram que as regiões de degradação da liga de magnésio foram substituídas por uma nova fase contendo Ca e P [108]. Este mesmo comportamento foi descrito em um estudo realizado após a inserção de implantes de 4 ligas diferentes de magnésio (AZ31, AZ91, WE43, LAE442) em membros fêmures de porquinhos-da-índia. Resultados de EDX confirmam que o implante degradado foi substituído por uma camada de conversão contendo principalmente Ca e P e a análise DRX também detecta padrões de fosfato de cálcio do osso da cobaia[109].

Com base nesses estudos, as liga de magnésio, especialmente a liga AZ31, apresentam potencial promissor para uso como material de implante em cirurgia óssea.

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo descreve os detalhes operacionais acerca das técnicas e equipamentos que serão empregados para a caracterização dos revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT depositados sobre o substrato da liga de magnésio AZ31.

## 4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite a análise microestrutural de materiais sólidos através da ampliação de superfícies. Além disso, é possível identificar e mapear os elementos químicos presentes na amostra através da microanálise de espectroscopia de energia dispersiva [111]. Outra característica importante da MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da profundidade de campo. Além disto, a MEV permite o exame de pequenos aumentos com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil

para aplicação em materiais, metalurgia, mineração, geociências, dentre outros [112].

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em incidir sobre a amostra um feixe de elétrons com pequeno diâmetro explorando a superfície da mesma ponto a ponto e por linhas sucessivas [111].

A interação entre o feixe de elétrons com a amostra resulta na produção elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. O sinal de imagem resulta dessas interações, onde os elétrons e fótons são captados por detectores adequados e convertidos em diferentes sinais que dão informações sobre composição, topografia, potencial elétrico, dentre outros. As interações entre os elétrons e a matéria estão divididas da seguinte forma [111]:

- Espalhamento elástico: A trajetória dos elétrons é afetada sem alterar sua energia cinética. Este fenômeno ocorre nos elétrons retroespalhados.
- Espalhamento não elástico: Propicia a formação dos elétrons secundários, elétrons de Auger, raios X e catodoluminescência através da a perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra.

Os sinais de maior interesse para a formação de imagens resultam dos elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem topográfica da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução da topografia da amostra com elevada profundidade de campo. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição e, por este motivo tem relação direta com o número atômico [113].



A Figura 9 mostra a esquematização de um microscópio eletrônico de varredura:

Figura 9: Componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

#### Fonte: Extraído de [111]

A fonte de elétrons é geralmente um filamento de tungstênio aquecido operando sob tensões de aceleração da ordem de 1 a 50kV. Esse feixe de elétrons é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas. O sistema de lentes é composto por três lentes condensadoras, sendo a última chamada de objetiva. As duas primeiras condensadoras atuam no sentido de colimar o feixe de elétrons primários o máximo possível demagnificando a imagem, enquanto que a objetiva atua no sentido de reduzir aberrações esféricas. Todas as lentes são controladas automática e simultaneamente [114].

Bobinas de exploração eletromagnética de dupla deflexão, posicionadas no interior da lente final, são alimentadas por um gerador de varredura e fazem com que o feixe explore a superfície da amostra [112].

As amostras são inseridas em uma câmara de alto vácuo para que as partículas suspensas no ar não interajam com o feixe levando a resultados errôneos. O compartimento onde são inseridas as amostras é chamado de câmara de amostras que permite deslocar as amostras segundo três direções (x,y,z) manualmente ou através de *softwares* [112].

Os detectores são responsáveis pela coleta dos sinais emitidos pela interação entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, etc) que ficam ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens [112].

Existe ainda, a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química, a partir da emissão característica de raios X, como na técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Na técnica de EDS, os elétrons emitidos pelo feixe de elétrons do MEV provocam espalhamentos eletrônicos na superfície dos materiais, em profundidades de até 1000 nm, com a emissão de fótons de raios X característicos dos elementos presentes. [112].

Os espectros são obtidos pela análise da energia versus intensidade dos fótons detectados, devido às diferenças de número atômico dos elementos presentes. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação [112][113].

Espectros de raios X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são

frequentemente determinados por estequiometria. A determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios X é uma operação possível no microscópio eletrônico, no entanto existem inúmeras dificuldades: identificar composições que apresentem elementos com porcentagem em massa inferior à 10%.

Amostras de diversos tipos de materiais podem ser analisadas ao microscópio eletrônico de varredura. Entretanto, amostras de materiais isolantes tendem a acumular a carga elétrica do feixe primário dificultando a formação da imagem. Deste modo, as amostras passam por processo de metalização, onde são recobertas com filmes metálicos de ouro ou carbono. Este procedimento melhora a emissão de elétrons e, consequentemente a formação de imagens.

## 4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi aplicada pela primeira vez no estudo dos materiais para obter informações sobre defeitos cristalinos não observáveis por microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura. Passados mais de 50 anos desde a primeira observação de discordâncias por MET, este tipo de estudo continua atual e muito utilizado[115] [116].

Com alto poder de ampliação, a microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta importante para a caracterização de nanomateriais capaz de realizar análise morfológica detalhada, identificação de defeitos, estrutura cristalina, relação de orientação entre as fases. Acoplado a técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios X (EDS) e perda de energia de elétrons (EELS) permite a identificação química qualitativa e quantitativa com alta resolução inclusive em escala atômica [116].

A utilização do MET requer o preparo adequado das amostras que devem apresentar as seguintes características: espessura de 500 a 5000 Å (dependendo do material e da tensão de aceleração utilizada) e superfície polida e limpa em ambos os lados [115].

O princípio de funcionamento desta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons em uma amostra suficientemente fina produzindo diversos tipos de interações, como pode ser observado na Figura 10 [116].



Figura 10: Variedade de sinais gerados a partir da interação do feixe de elétrons e uma amostra fina. Fonte: Extraído de [117]

Estruturalmente um MET (Figura 11) é constituído por um canhão de elétrons, uma coluna a alto vácuo que contém o sistema de lentes (condensadoras, objetiva, intermediária, e projetora), um sistema de aquisição de informações, porta amostras e detectores externos [116]. Microscópios modernos possuem entre 5 e 6 lentes magnéticas, além de bobinas eletromagnéticas e aberturas ao longo do caminho do feixe eletrônico [115][117].



Figura 11: Diagrama básico estrutural de um MET. Fonte: Extraído de [117].

As lentes condensadoras colimam e convergem o feixe que parte do canhão de elétrons na irradiação da amostra. A lente objetiva é a lente mais próxima da amostra responsável pela formação da imagem que será posteriormente magnificada pelas lentes intermediárias e projetoras. A imagem final é projetada em um anteparo fosforescente ou adquirida digitalmente em uma câmera CCD [117].

A formação da imagem em um MET está diretamente associada com a diferença de contraste (diferença de intensidade) dos elétrons ao atravessar a amostra. A diferença de contraste é baseada em quatro fenômenos distintos que podem ocorrer simultaneamente em uma única amostra: diferença de espessura, diferença de massa, constante de fase (estruturas distintas) e diferença entre o feixe difratado e o transmitido.

O contraste de densidade e o contraste de massa são provenientes de regiões da amostra com maior espessura ou densidade de massa. Estas regiões espalham a ângulos maiores o feixe de elétrons incidentes que são posteriormente bloqueados pela abertura da objetiva acarretando em menor contraste de imagem referentes a estas regiões[118].

Com o uso de detectores é possível captar elétrons espalhados a altos ângulos permitindo observar o arranjo dos átomos em alta resolução e diferenciá-los dentro da estrutura de acordo com seu número atômico Z. Quanto maior o Z do material maior será o espalhamento dos elétrons e mais escura esta região aparecerá na imagem. Em termos de espessura, quanto maior o caminho a ser percorrido mais os elétrons serão espalhados resultando em uma imagem mais escura de regiões mais espessas. O contraste por difração utiliza o feixe difratado permite criar imagens de campo escuro enquanto contraste por transmissão utiliza o feixe transmitido permitindo a criação de imagens de campo claro. É possível manipular as variáveis MET de forma a trabalhar com o mecanismo que for conveniente na análise do material [117] [118].

A imagem de alta resolução obtida em um MET é um padrão de interferência no espalhamento sofrido pelo feixe de elétrons após este atravessar uma estrutura cristalina com arranjos atômicos periodicamente espaçados. Um software computacional, é utilizado para simular imagens de alta resolução utilizando de informações do microscópio (aceleração, aberrações, distancia de câmera, entre outras) e da amostra em análise (estrutura, parâmetros estruturais, entre outras) [118].

#### 4.3. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectrometria no infravermelho (*Infrared Spectrometry*, IRS) baseia-se em mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm<sup>-1</sup>). Quando um material é exposto à radiação infravermelha, transições vibracionais e rotacionais podem ocorrer quando a frequência da radiação infravermelha incidente se iguala a frequência de vibração das moléculas que constituem o material. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações

que são intrínsecas de cada átomo e molécula. A principal função desta técnica é caracterização química e identificação de ligações químicas e grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas. Ainda, a técnica permite a quantificação, uma vez que a intensidade das bandas de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie [119][120].

A Espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR *Fourier-Transform Infrared Spectrometry*) trabalha na região do infravermelho compreendida entre 50 e 4000 cm <sup>-1</sup>. É uma variação da técnica de IRS onde utiliza-se dois feixes de radiação eletromagnética a fim de se obter um interferograma. Assim, através da mudança do caminho óptico entre os dois feixes um sinal é gerado. Através de cálculos matemáticos, da transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa. A utilização da transformada de Fourier garante a otimização das funções de um IRS, proporcionando maior sensibilidade e velocidade de análise à espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier [119].

O instrumento que registra o espectro de absorção de um composto é chamado de espectrômetro de infravermelho ou espectrofotômetro. Dois tipos de espectrômetro são amplamente utilizados: instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier. Ambos oferecem espectros na faixa de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup> e espectros praticamente idênticos porém, os que utilizam transformada de Fourier oferecem espectros mais rapidamente que instrumentos dispersivos [121].

A Figura 12 representa um diagrama esquemático da técnica FTIR que utiliza um interferômetro para mensurar a energia enviada para a amostra. No interferômetro, um divisor de feixes (espelho posicionado a 45° em relação em relação a radiação que entra) separa a energia proveniente da fonte em dois feixes perpendiculares, um dos feixes segue seu trajeto inicial e o outro é desviado em um ângulo de 90°. O feixe desviado segue para um espelho fixo onde é refletido novamente para o divisor de feixe. Já o feixe que não sofreu desvio segue para um espelho que se move a velocidade constante onde também é refletido de volta ao divisor de feixes, entretanto, o movimento do espelho varia a trajetória. Ao se encontrarem novamente no divisor de feixe se recombinam, mas as diferenças de caminhos óticos entre os dois feixes causam interferências construtivas e destrutivas. O feixe combinado contendo os padrões de interferência da origem ao interferograma que contém toda energia radiativa proveniente da fonte, além de uma ampla faixa de comprimentos de onda. Posteriormente o feixe combinado atravessa a amostra que absorve de forma simultânea todos os comprimentos de onda (frequências) encontrados em seu espectro infravermelho. O sinal modificado que chega ao

detector contém informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada número de onda [121].



Figura 12: Diagrama esquemático de espectrofotômetros de transformada de Fourier. Fonte: Extraído de [121].

O procedimento típico para se obter a absorbância ou transmitância de um material nesse tipo de equipamento é primeiramente se obter um interferograma de referência de um material ativo no infravermelho (normalmente dióxido de carbono ou vapor de água). O interferograma é submetido a transformada de Fourier e os dados armazenados no computador do instrumento. Posteriormente, a amostra que será analisada é inserida no instrumento e o processo é repetido obtendo-se um novo espectro. O *software* dividi automaticamente o espectro de referência e do espectro da amostra gerando o espectro do composto analisado [121]. Um espectro de infravermelho é uma apresentação em duas dimensões (absorbância/transmitância versus número de onda) das características de absorção de uma molécula que aparece como bandas ou picos [120].

### 4.4. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica fotônica baseada no espalhamento inelástico da luz que fornece informações eletrônicas e estruturais dos materiais, permitindo sua identificação a partir da detecção de modos vibracionais característicos do material em estudo. Esse efeito foi observado pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 e recebeu esse nome em sua homenagem [122].

A técnica consiste no estudo do espalhamento gerado ao incidir um feixe de luz monocromática sobre um material, gerando interações entre o campo elétrico da luz e o meio, onde parte da luz é absorvida, parte é transmitida e parte é respalhada Esse espalhamento se dá de duas formas [123]:

- Forma elástica, espalhamento de Rayleigh, baseado no princípio de conservação da energia, a frequência da radiação (v<sub>0</sub>) é a mesma antes e depois da interação do fóton com a matéria, consequentemente a energia do fóton é a mesma.
- Forma inelástica, também chamada de efeito Raman, onde o comprimento de onda espalhado é diferente do comprimento de onda incidente. Acontece quando o fóton, ao retornar ao estado fundamental, adquire um nível energético mais alto ou mais baixo quando comparado com seu nível inicial. Neste caso, a frequência do sistema oscilante é diminuída ou aumentada em (v<sub>1</sub>), esses processos são denominados, respectivamente, espalhamentos Stokes e anti-Stokes.



Figura 13: Formas de espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elático (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região de Stokes), (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes). Fonte: Extraído de [124].

A Figura 13 evidencia as formas de espalhamento provenientes da interação entre o Fóton e a matéria. A diferença entre a energia do fóton incidente ( $E = hv_0$ ) e a energia do fóton espalhado  $E = h(v_0 \pm v_1)$  corresponde à energia com que os átomos da amostra estão vibrando, o que permite descobrir como eles estão ligados [124].

A técnica permite obter outras informações tais como, a geometria molecular e a interação entre as espécies químicas presentes no material. Como resultados das medidas, obtém-se um espectro Raman que fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que dependem intrinsecamente da estrutura cristalina

do material. Assim, o espectro vibracional de um dado material será alterado significativamente se ocorrer alterações composicionais, o possibilita que a técnica seja empregada para obtenção de informações da geometria molecular e a interação entre os elementos químicos presentes no material. Em um espectro Raman, o eixo das abscissas registra a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, a unidade usual é cm<sup>-1</sup>. O eixo das ordenadas registra a intensidade espectral em unidades arbitrárias (u.a.) [125]. O espectro Raman característico da hidroxiapatita pode ser observado na Figura 14.



Figura 14: Espectro Raman da Hidroxiapatita. Fonte: Extraído de[126].

O espectro Raman apresenta vibrações característica intrínseca de cada material como uma "impressão digital", concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação [124].

## 4.5. Difração de Raios X (DRX)

Até o início do século XX o conhecimento que se tinha sobre estrutura cristalina era bem restrito ou especulativo. Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen, e se tornaram fundamentais no estudo da estrutura cristalina dos materiais, através da interação dos feixes de raios X coerentes com a matéria. A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, isto porque os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [127].

O fenômeno da difração de raios X ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente for da ordem de grandeza do espaçamento interplanar, onde a difração é o resultado de radiação espalhada. Para os raios X os átomos são centros de espalhamento. A Figura 15 mostra a condição de difração para uma rede cristalina simples. Na difração, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário, ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada [128].

A interferência construtiva do feixe difratado em determinadas direções constitui o padrão de difração do cristal e está relacionado tanto à periodicidade cristalina, através dos parâmetros de rede, quanto ao tipo e posição atômica dos átomos constituintes na célula unitária. Resolver uma estrutura cristalina consiste em, através das direções e das intensidades da radiação difratada, encontrar as posições dos átomos na célula unitária, bem com a sua natureza química (tipo de átomo e estado de ionização).



Figura 15: Difração de raios X por um conjunto de planos cristalográficos a uma distância interplanar d. Fonte: Extraído de [128].

Para que haja uma interferência construtiva é necessário que as condições definidas pela lei de Bragg sejam satisfeitas. A lei de Bragg, Equação (6), estabelece uma relação geométrica entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (intrínsecos para cada fase cristalina) [127].

$$\lambda = 2.d. \text{sen}\theta \tag{6}$$

Nesta expressão,  $\lambda$  é o comprimento da radiação, d é a distância interplanar, e  $\theta$  o ângulo de incidência. Define-se o ângulo de Bragg 2 $\theta$  como o ângulo entre as direções incidente e espalhada.

É importante ressaltar que a Lei de Bragg é uma condição necessária, mas não o suficiente para ocorrência do fenômeno difração, uma vez que define as condições de difração apenas para células unitárias primitivas onde os sítios estão localizados nos vértices da célula unitária. Células unitárias não primitivas apresentam átomos adicionais posicionados nas arestas, no interior de uma face ou uma célula unitária, que funcionam como centros de espalhamentos adicionais que podem resultar em difração fora de fase em determinados ângulos de Bragg [128].

A partir das interferências construtivas originadas do processo de difração pode-se obter espectros característicos do material, o espectro de raios X característico. Quando se trata de um composto com uma fase cristalina conhecida, o seu espectro pode ser comparado com um dos dados cristalográficos disponíveis para a comunidade científica, como por exemplo PDF (*Powder Diffraction File*), COD (*Crystallography Open Database*) ou *Qualx* [128].

O equipamento utilizado para obtenção de espectros de raios X é o difratômetro, Figura 16. Este equipamento é constituído principalmente por um tubo de raios X que incide um feixe de radiação em uma amostra; este feixe é difratado e coletado por um detector móvel responsável por sua conversão em pulso de tensão enviado para o computador.



Figura 16: Esquematização do difratômetro de raios X. Fonte: Extraído de [128].

Como consequência, o feixe difratado coletado pelo detector é expresso através de picos que se destacam na linha de base de gráficos de intensidade versus ângulo 2  $\theta$  (difratogramas). Os picos obtidos representam as reflexões do retículo cristalino com seus respectivos índices de Miller e retém informações como intensidade, posição angular 2  $\theta$ , distancia interplanar (d). Cada composto apresenta parâmetros físicos e difratogramas intrínsecas das fases dos componentes de um material, o que permite sua identificação através das posições angulares e intensidades dos picos refratados [129].

### 4.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica que fornece imagens de alta resolução em três dimensões possibilitando o estudo da morfologia superfície dos materiais, sejam eles condutores ou não, em escala nanométrica. Além disso, é uma técnica não destrutiva e que não exige preparação prévia da amostra possuindo apenas uma limitação no tamanho da mesma devido ao porta amostras [130].

Um microscópio de força atômica é composto basicamente por uma ponta ou sonda (cantiléver), que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da amostra. As forças podem ser atrativas ou repulsivas e dependem, em parte, da natureza da amostra e da ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira, e de qualquer contaminação que houver sobre a superfície da amostra [131].

Esta varredura é feita, por intermédio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com precisão de décimo de Angstrom, o que se dá através da variação da tensão aplicada no mesmo [132].

Um sistema ótico, com feixe a laser e um fotodetector, determina o quanto o cantiléver deflete devido à topografia da amostra. Nos locais onde ocorrem forças atrativas o suporte se curva na direção da amostra e nos locais de forças repulsivas ele se curva na direção contrária. O laser toca a parte superior do cantilever e sofre deflexões à medida que a topografia da amostra muda. Este laser incide sobre o fotodetector que, devido às variações, Reconstrói a imagem por intermédio de software [132]. Na Figura 17 está esquematizado o princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.



Figura 17: Esquematização do microscópio de força atômica. Fonte: Extraído de [132]

Quanto à geração de imagens no AFM, existem 3 modos de operação: o modo contato, o modo não contato e o modo *tapping*.

- Modo contato: Usado preferencialmente em amostras duras é o modo mais utilizada para a formação de imagens. A distância entre a agulha e a amostra é a menor possível, na faixa de distâncias interatômicas. As forças envolvidas são as forças de repulsão da ordem de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-9</sup> N. Neste caso, é de fundamental importância um sistema com boa sensibilidade para detectar a deflexão do cantiléver. A constante elástica do cantiléver deve ser a menor possível para que o mesmo possua boa flexão para que a agulha não danifique a amostra [133], [134].
- Modo não contato: Utilizado em amostras macias porque neste modo a agulha não toca a amostra. O cantiléver oscila na sua frequência de ressonância e baixa amplitude. Oferece imagens pouco detalhadas devido a amostra não estar em contato com a ponta ao longo da varredura [133], [134].
- Modo *tapping*: O cantiléver vibra, por intermédio de um sistema piezoelétrico, próximo a sua frequência de ressonância e com alta amplitude. A agulha oscila com a amplitude de vibração, tocando levemente a amostra. Durante uma varredura, a oscilação vertical da agulha entra em contato com a amostra por um curtíssimo período de tempo e salta para fora da amostra com uma frequência de 50.000 a 500.000 vezes por segundo. Este modo de operação é muito utilizado em amostras poliméricas e materiais biológicos.

A existência de sujeira na amostra, a umidade relativa do ar, os materiais que compõem a amostra e a ponta, e ainda a geometria da ponta podem influenciar na interação pontaamostra. A combinação desses critérios determinam a obtenção de uma boa imagem ou uma péssima imagem, pois em alguns casos eles dão origem aos chamados artefatos de imagem, isto é, traços falsos que escondem a verdadeira morfologia da superfície da amostra [134].

## 4.7. Ensaios de desgaste

O desgaste pode ser definido como "dano em uma superfície sólida envolvendo perda progressiva de massa, causado pelo movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material ou materiais" [135]. As formas de desgastes mais comuns são o desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste corrosivo e desgaste por fadiga.

- Desgaste adesivo: ocorre em superfícies fortemente ligadas e que resistem ao deslizamento. Como consequência, deformação plástica e possíveis trincas surgem na região de contato.
- Desgaste abrasivo: definido como o dano causado em uma superfície sólida, envolvendo perda progressiva de massa devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com um ou mais materiais, bem como o formato e a dureza dos materiais envolvidos no processo.
- Desgaste corrosivo: ocorre remoção de material devido a ação mecânica combinada a reações químicas ou eletroquímica no material submetido a meios corrosivos, líquidos ou gasosos. Pode ocorrer formação de produtos superficiais com composição diferente do material originais,
- Desgaste por fadiga: causado por repetições cíclicas do deslizamento entre duas superfícies.

Em um ensaio de desgaste parâmetros tais como a carga aplicada, a área de contato, a velocidade de deslizamento, o tempo de teste, a temperatura, as condições de lubrificação e a composição atmosférica devem ser considerados e controlados já que influenciam diretamente na perda de material [135]. A partir de um ensaio de desgaste podemos obter informações tais como coeficiente de atrito, quantidade e volume de material desgastado, taxa de desgaste. Estas informações são de grande importância para projetos sujeitos a ação de agentes mecânicos porque a partir deles é possível estimar o tempo de vida do material e fazer previsões a respeito de futuras falhas que poderão ocorrer [135].

Existem diferentes tipos de ensaios fenomenológicos de desgastes, dentre eles o teste de desgaste pino sobre chapa que receberá ênfase por se tratar do ensaio que será realizado nas amostras deste trabalho. O equipamento é composto por um pino com ponta arredondada ou esférica, o qual é pressionado contra uma chapa plana, como representado na Figura 18. O pino realiza um movimento linear e recíproco (vai e vem) sobre a chapa. Como consequência da inversão de direção do movimento uma trilha de desgaste é formada permitindo identificar

regiões de aceleração e desaceleração do movimento. Os parâmetros que podem variar incluem tamanho e forma do pino, carga e velocidade [136].



Figura 18: Esquematização do ensaio de desgaste pino sobre chapa. Fonte: Extraído de [135].

É possível mensurar a taxa de desgaste por meio da determinação do volume perdido pela chapa ou através da análise do perfil da trilha de desgaste [136].

#### 4.8. Ensaio de Riscamento

Várias técnicas são utilizadas para determinar as propriedades mecânicas dos materiais. Dentre elas o ensaio de riscamento, também conhecido como *scratch test*, é um ensaio muito utilizado no meio científico e industrial para avaliar a adesão em superfícies revestidas principalmente por ser um teste confiável e de fácil execução [137]. Segundo Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907-70) a adesão é definida como "o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais que podem por sua vez serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda de ambas". Estas forças de ligação podem ser do tipo van der Waals, eletrostáticas e/ou forças de ligação química (eficiente nas interfaces) [138]

A técnica baseia-se no contato e deslocamento de um indentador de diamante do tipo Rockwell C (elemento cônico de ângulo de abertura de 120° com ponta arredondada e raio de 200 μm) sobre a superfície de um sistema revestido. Durante o ensaio o indentador se desloca a uma velocidade, aplicando uma força normal (constante ou progressiva) ao longo de uma distância definida até que o destacamento do revestimento ou revelação do substrato ocorra, conforme demonstrado na Figura 19 [139].



Figura 19: Esquema do ensaio de riscamento (ASTM 1624/05) Fonte: Extraído de [137].

A carga correspondente a falha fornece uma referência quanto a adesão do revestimento ao substrato e é denominada carga crítica. Trata-se de um método semi-quantitativo que avalia o estado da adesão, onde o valor da carga crítica não é uma medida direta da adesão do filme ao substrato [137]. A utilização do ensaio de riscamento para a determinação da aderência é mais indicado em casos de revestimentos duros sobre substratos macios, onde os mecanismos de falha como destacamentos e trincas seguidos de fraturas interfaciais são ferramentas fundamentais para se obter informações sobre a aderência do filme ao substrato[7].

As trincas que ocorrem no filme são monitoradas utilizando-se um sensor de emissão acústica e a revelação do substrato é observada através de um microscópio óptico. Além desses sistemas o equipamento de ensaio de riscamento conta com sistemas de caneta e estilete de montagem, sistema de aplicação de força, sistema de aquisição dos dados e gravação e dentre outros sistemas de medição conforme mostrado na Figura 20[137].



Figura 20: Esquema do equipamento utilizado no ensaio de riscamento. Fonte: Extraído de [137].

Os resultados de ensaio de risco evidenciam que cada revestimento apresenta características distintas de resistência à adesão correlacionando esses resultados com diferentes características de cada revestimento. Além disso, o ensaio de riscamento se mostra uma excelente ferramenta para analise comportamental da adesão de camadas de revestimentos cerâmicos sobre substratos metálicos.

## 4.9. Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação de potencial em um sistema em equilíbrio a uma taxa específica. É muito comum a utilização de curvas de polarização para se obter as taxas de corrosão de sistemas metal/eletrólito [140]. Durante um ensaio de polarização potenciodinâmica o potencial é varrido a uma taxa constante, iniciando-se no potencial menor ou igual ao potencial de corrosão e terminando, geralmente, em potenciais acima do potencial de corrosão. Parâmetros tais como a composição da solução, a temperatura, velocidade de varredura do ensaio e o tempo de imersão do material na solução antes do início da varredura influenciam diretamente a forma das curvas. Os métodos de polarização estão baseados na variação do potencial de trabalho e o monitoramento da corrente que é produzida em função do tempo ou do potencial. Para apresentação dos resultados na forma de curvas costuma-se dividir a corrente pela área do metal exposto à solução, de modo a se trabalhar com o conceito de densidade de corrente. [92][141].

Através da utilização de um potenciostato é possível controlar adequadamente o potencial do eletrodo em relação ao eletrodo de referência, mensurar a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial com um registrador, como mostra o esquema representado na Figura 21, onde ET é o eletrodo de trabalho, ER é o eletrodo de referência e CE é o contraeletrodo. As curvas de polarização obtidas neste método exprimem relação entre o potencial do eletrodo e a corrente medida no potenciostato, geralmente na escala logarítmica [142].



Figura 21: Aparato para obtenção das curvas de polarização. Fonte: Extraído de [142].

A Figura 22 apresenta a curva de polarização típica para a liga de magnésio AZ31 em solução de NaCl. No desenvolver do ensaio de polarização, o metal se comporta como um cátodo quando potenciais abaixo do  $E_{corr}$  são aplicados. Neste caso, ocorrem reações de redução sobre o metal tais como a redução do hidrogênio. Quando da aplicação de potenciais acima do  $E_{corr}$ , o metal comporta-se como anodo e um acréscimo da densidade de corrente é observado devido à corrosão do metal. Deste tipo de ensaio é possível obter informações como o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial de pite ( $E_p$ ), potencial de passivação, densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), dentre outros [143]. A corrente de corrosão pode ser obtida extrapolando os referidos ramos lineares da porção catódica e anódica, atingindo um ponto de interseção onde os pares coordenados são o potencial de corrosão  $E_{corr}$  e a densidade de corrente de corrosão  $i_{corr}$ . Este método é conhecido como extrapolação de Tafel [142].



Figura 22: Curva de polarização potenciodinâmica para a liga de magnésio AZ31. Fonte: Extraído de [143].

## 5. METODOLOGIA DA PESQUISA

Este capítulo apresenta uma descrição sobre os métodos de preparação dos substratos da liga de magnésio AZ31, processo de confecção dos revestimentos de HA/BNNT e BNNS, e os detalhes sobre os modos operacionais dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras produzidas.

#### 5.1. Preparação dos substratos

Os substratos utilizados para os testes foram obtidos a partir do corte de lingotes da liga AZ31 (Goodfellow) Figura 23 (a). Com o auxílio de uma máquina de corte (marca Buehler, modelo IsoMet 1000), cuja composição de massa nominal é de 96% Mg, 3% Al e 1% Zn [144]. As amostras obtidas apresentam 11,20 mm de diâmetro e 1,4 mm de espessura, Figura 23 (b). Posteriormente, as superfícies foram lixadas com lixas de carbeto de sílicio (SiC) granas 400 e 600, utilizando água e detergente comum a fim de diminuir o atrito entre a superfície dos discos e as lixas. O procedimento de lixamento foi realizado até se obter uma superfície com riscos em uma única direção. O processo de polimento não foi aplicado pois deseja-se ancoramento mecânico do revestimento. Após o lixamento, as amostras passaram por um processo de

limpeza em banho ultrassônico (marca Unique, modelo UltraCleaner 1400). Figura 23 (c), onde ficaram submersas 10 minutos em acetona, álcool etílico e água, respectivamente.



Figura 23: Processo de preparação dos substratos. (a) lingote da liga de magnésio AZ31, (b) substrato (c) limpeza dos substratos.

Em seguida, realizou-se dois tipos de tratamentos químicos na superfície do substrato de liga de magnésio a fim de investigar qual tratamento propicia a deposição de revestimentos mais uniforme, com melhor compacidade e maior aderência à superfície, os quais seguem:

- i. Ativação com ácido fluorídrico (HF): os substratos foram imersos em solução de ácido fluorídrico (40%) por um período de 10 minutos e secagem com gás nitrogênio, Figura 24 (a). Este procedimento tem recebido muita atenção devido à formação de uma camada protetora contra a corrosão composta majoritariamente por fluoreto de magnésio (MgF<sub>2</sub>) e uma pequena quantidade de hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) decorrente de substituições de íons F<sup>-</sup> por íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) [145][146].
- Tratamento térmico alcalino: os substratos ficaram imersos em solução 1 M de NaOH por um período de 1 hora e uma temperatura de 80°C em banho maria, como na Figura 24 (b). Este procedimento forma uma camada de Mg(OH)<sub>2</sub> que se ligam aos íons de cálcio promovendo uma melhor aderência do revestimento de HA [98][147].



Figura 24: Tratamentos superficiais empregados ao substrato de liga de magnésio AZ31. (a) tratamento com ácido fluorídrico, (b) tratamento térmico alcalino.

## 5.2. Preparação do eletrólito

Foi preparada uma solução eletrolítica contendo  $5x10^{-3}$  M de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O e  $3x10^{-3}$  M de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, obtendo-se a relação estequiométrica de Ca/P é de 1,67 de acordo com o valor citado pela literatura [148]. A Tabela 2 mostra a quantidade de reagentes necessária para preparar 250 mL de solução.

Tabela 2: Quantidade de reagente utilizados na preparação de 250 mL de solução eletrolítica.

Reagente	Massa(g)
$Ca(NO_3)_2$	0,0860
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,295

Com o intuito de prevenir a formação de bolhas no cátodo durante o processo de eletrodeposição, foi adicionado à solução peróxido de hidrogênio  $(H_2O_2)$  a 2% v/v [149]. Este valor foi definido por Nicomedes [141] que comparou os resultados obtidos na adição de 2% e 6%, concluindo que os filmes depositados ao percentual de 2% v/v se apresentavam mais compactos e uniformes. Ainda, segundo Mota [92], ao adicionar  $H_2O_2$  na solução ocorre a diminuição da taxa de evolução do hidrogênio e, consequente, a diminuição da formação de bolhas na superfície do cátodo evitando defeitos no filme.

### 5.3. Procedimento para a eletrodeposição de hidroxiapatita

Os filmes de hidroxiapatita pura foram depositados sobre substratos da liga de magnésio AZ31, pré-tratados conforme descrito na seção 5.1, utilizando eletrodeposição pulsada com formada de onda quadrada. O potencial superior foi de –5 V e inferior de 0 V, com frequência de pulsos de 0,2 Hz [141]. Deposições variando o tempo de eletrodeposição em 30 minutos, 40 minutos e 1 hora foram realizadas com o intuito de, visualmente, observar filmes mais homogêneos e com menor propensão de descolamento do substrato. O processo de deposição ocorreu à temperatura de 65°C, através da utilização de um banho ultratermostático (marca Quimis, modelo 0214S2).

O processo de deposição foi realizado em uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho (catodo) onde foi fixado o substrato, um eletrodo de grafite que representa o contra-eletrodo (anodo) e um eletrodo de calomelano saturado, que corresponde ao eletrodo de referência. O processo conta ainda com um agitador magnético responsável por manter constante a concentração do eletrólito na superfície do substrato.

## 5.4. Procedimento para a eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal

Com o intuito de obter filmes de hidroxiapatita com melhores propriedades mecânicas, foram adicionados à solução eletrolítica, dois tipos diferentes de nanoestruturas: nanotubos nitreto de boro hexagonal (BNNT's) e nanofolhas nitreto de boro hexagonal (BNNS's), em concentrações variando de 0,1 g/L, 0,01 g/L e 0,001 g/L. As nanoestruturas foram dispersas na solução eletrolítica através de banho ultrassônico por um período de 8 a 24 horas, dependendo da concentração inserida, e mantidas em suspensão através da agitação magnética.

O processo de síntese e caracterização dos BNNT's e BNNS's são descritos em [74], [150][151]. Devido à presença indesejada de impurezas, ambos passaram pelo procedimento de purificação e oxidação descritos em [152]. Os materiais utilizados neste trabalho, segundo publicação em [151] e [152], apresentam a introdução do grupo hidroxila OH<sup>-</sup> em sua estrutura o que lhe permite maior interação com outros compostos.

Ambos nanomateriais utilizados neste trabalho, BNNT e BNNS, foram sintetizados em períodos seguidos de longa interrupção devido à pandemia mundial de Covid-19. As primeiras amostras de BNNT e BNNS foram recebidas em 2019 e com elas foram confeccionados os compósitos de HA para as concentrações 0,001 g/L e 0,01 g/L. A segunda

remessa de nanomateriais foi recebida em 2020 e com eles foram produzidos os revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,1g/L de BNNT e BNNS.

#### 5.5. Medida da espessura do revestimento de hidroxiapatita

Para mensurar a espessura do revestimento de hidroxiapatita as amostras foram cortadas em seções transversais e embutidas em moldes de resina, conforme demonstrado na Figura 25.

As amostras embutidas foram retiradas do molde, lixadas manualmente utilizando lixas de carbeto de silício grana de 200, 600, 800,1.200 e 2.000 com o auxílio de água e detergente comum visando reduzir o atrito.

Por fim, foi realizado o polimento das amostras utilizando pasta de diamante 6  $\mu m,$  3  $\mu m$  e 1  $\mu m.$ 



Figura 25: Esquema de embutimento de amostras.

## 5.6. Caracterização dos filmes

Este tópico apresenta uma breve descrição acerca das especificações dos equipamentos e parâmetros utilizados para caracterizar os substratos de liga de magnésio AZ31, os filmes de HA pura e compósitos (HA/h-BN) quanto a sua morfologia, propriedades anticorrosivas e mecânicas segundo as técnicas descritas a seguir.

## 5.6.1. Análise de rugosidade

A análise de rugosidade superficial, após realização dos tratamentos superficiais da liga de magnésio AZ31 em NaOH e HF, foi realizada utilizando um microscópio *Br*uker MultiMode 8 SPM. Para tais medidas operou-se o equipamento no modo de contato intermitente com a sonda de silício (NSC35/AIBS- Micromash), k=5 - 15 Nm<sup>-1</sup> R~10 nm no Laboratório de Nanoscopia - Departamento de Física da UFMG coordenado pelo professor Bernardo Neves.

#### 5.6.2. 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 do 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.

## 5.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia da superfície e a espessura dos filmes depositados, bem como a análise EDS para identificar a composição química dos mesmos.

Devido à hidroxiapatita ser um material cerâmico e, portanto, não condutor, as amostras passaram por um processo de metalização com ouro. Micrografias da superfície foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG utilizando os microscópios eletrônicos de varredura JEOL JSM – 6360LV e QUANTA 3D FEG e também no VEGA3 TESCAN do laboratório NANOLAB (Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFOP) utilizando um MEV modelo *Vega3Tescan*.

A fase secundária BNNT's e h-BN foi observada no MEV após recobrimento com material condutor (ouro). As imagens, cedidas pela professora Edésia Martins Barros de Sousa, foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura, modelo SIGMA VP do fabricante *Carl Zeiss Microscopy*, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e pelo

microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da UFMG.

#### 5.6.4. Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de identificar os tipos de nanoestruturas formadas, o número de camadas presentes, o diâmetro dos BNNTs e com o propósito de observar características estruturais como os planos cristalinos do h-BN e defeitos.

As imagens foram obtidas através do microscópico eletrônico de transmissão Tecnai-G2-20 – SuperTwin FEI a 200 kV, do Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram dispersas em acetona e gotejadas no suporte de carbono/cobre (*grid*), adequado para a técnica.

A técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) foi realizada utilizando um detector juntamente ao microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI do Centro de Microscopia da UFMG. Através da técnica avaliou-se a composição química elementar da amostra, uma vez que permite a identificação elementos de baixa energia, como boro e nitrogênio.

#### 5.6.5. Difração de raios X de ângulo rasante

A análise de DRX do pó de HA pura foi realizada no equipamento *Bruker* D8 *Advance* com radiação CuK $\alpha$  (k= 1,5418 Å), potência de 1600W e detector LINXEYE\_XE (192 canais) do Laoratório 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 intensos picos do magnésio estavam mascarando os picos da hidroxiapatita, menos proeminentes.

## 5.6.6. Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Em virtude de cada molécula exibir um espectro infravermelho característico e único, esta técnica é amplamente reconhecida como uma poderosa ferramenta na caracterização de

grupos funcionais de moléculas. Nesse sentido, tal técnica foi utilizada a fim de avaliar os grupos funcionais presentes nos BNNT's e BNNS's.

Os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras de nitreto de boro foram obtidos por meio do equipamento Nicolet 6700 da marca Termo Scientific no modo transmitância na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 128 varreduras. Também foi utilizado o equipamento Vertex 70v, do fabricante Bruker, operando no modo transmitância, na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 64 varreduras.

## 5.6.7. Caracterização por Espectroscopia Raman

Para investigar os modos de vibração das moléculas e assim confirmar a presença da HA e da fase secundária h-BN, as amostras foram avaliadas pela técnica de espectroscopia Raman. As medidas foram obtidas utilizando o equipamento T64000 da *Horiba*, pertencente ao laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal de Minas Gerais, operando com lasers de comprimentos de onda 514 nm e 633 nm e uma lente objetiva com amplificação de 100x e utilizando na amostra uma potência de 4,0 mW.

#### 5.6.8. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras de liga de magnésio AZ31 e revestimentos de HA, HA/BNNS e HA/BNNT depositados sobre a referida liga foram realizados com o potenciostado da Metrohm, modelo Autolab PGSTATI28N 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-eletrodo (fio de platina), um eletrodo de referência (calomelano) e o eletrodo 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 Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e 0,2 g/L de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [147].

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 [147]. Antes de inicializar os ensaios, a célula eletroquímica foi mantida 1 hora em solução PSB para estabilizar o potencial de corrosão.

#### **5.5.9.** 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, HA/BNNT e HA/BNNS 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 X em colaboração com a professora Ive Silvestre de Almeida do Departamento de Física - UFOP.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capitulo serão apresentados e discutidos os melhores parâmetros para a eletrodeposição de hidroxiapatita e sua adesão ao substrato assim como os obtidos a partir das técnicas de caracterização supracitadas para a análise das fases secundárias, dos parâmetros para a eletrodeposição de hidroxiapatita e das características morfológicas, propriedades anticorrosivas e mecânicas dos revestimentos de HA e compósitos HA/BNNT e HA/BNNS.

O fluxograma da Figura 26 ilustra a ideia de como serão abordados os resultados.



Figura 26: Fluxograma de apresentação dos resultados.

## 6.1. Caracterização dos nanomateriais

## 6.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com o intuito de analisar detalhadamente as microestruturas dos nanotubos de nitreto de boro hexagonal (BNNT) e nanofolhas de nitreto de boro hexagonal (BNNS). A micrografia da Figura 27 mostra os BNNT em alta e baixa resolução da amostra recebida em 2019.



Figura 27: Micrografias ao MET da amostra BNNT-OH (a) baixa resolução, (b) alta resolução e (c) espaçamento interplanar médio de amostras recebidas em 2019. Fonte: Extraído de [152]

Ao analisar as micrografias observa-se a presença de nanotubos retos e com estruturas ocas o que comprova que não se trata de fios. O diâmetro interno dos BNNT é da ordem de 60 nm e as paredes da estrutura aproximadamente 22 nm. As imagens também possibilitaram observar que o produto sintetizado apresentou variação na distribuição de seus diâmetros. É importante ressaltar que o diâmetro dos nanotubos são influenciados por fatores tais como temperatura e tempo de crescimento e também está associado ao tamanho das partículas do catalisador [152].

Como evidencia a imagem em alta resolução, Figura 27 (b), o material sintetizado apresenta padrões de franjas paralelas no sentido longitudinal do tubo, indicando que os nanotubos possuem paredes múltiplas. Nota-se que as paredes estão organizadas de forma relativamente uniforme e com espaçamento interplanar médio estimado em 3,4 Å, Figura 27 (c). Alguns estudos mostram que este valor indica alta cristalinidade da amostra no plano de h-BN [152][153][154].

A imagem em alta resolução também permite observar a presença de uma camada com coloração mais clara sob as paredes paralelas do tubo (região mais escura), o que pode ser indício da efetiva incorporação dos grupos OH durante o processo de purificação, já que se espera a interação da hidroxila com o boro presente na superfície do tubo [152]. Sendo assim, renomeamos nossos nanomateriais para BNNT-OH e BNNS-OH

A Figura 28 refere-se às imagens MET obtidas do BNNS-OH após o processo de purificação e evidencia que ocorreu sobreposição de inúmeras monocamadas de BN. Essa ocorrência deve-se ao fato das formas excepcionalmente finas, assim as camadas de BNNS-OH são altamente transparentes ao feixe de elétrons [151][155]. Sendo assim, as áreas mais claras e de maior transparência da Figura 28 correspondem a um menor empilhamento, ou seja, poucas camadas de folhas de BN enquanto as regiões mais escuras indicam um maior empilhamento de folhas [151].



Figura 28: Imagens de MET da amostra de BNNS-OH após o processo de purificação. Lote recebido em 2019

# 6.1.2 . Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV e EDS)

A Figura 29 refere-se às imagens de microscopia eletrônica de varredura dos BNNT-OH obtidos via CVD, e após o processo de purificação e oxidação no ano de 2019.



Figura 29: Micrografias ao MEV da amostra sintetizada em 2019 (a) BNNT sem purificar com aumento de 2000x (b) BNNT sem purificar com aumento de 4000x (c) BNNT-OH com aumento de 2000x (d) BNNT-OH com aumento de 5000x. Fonte: Extraído de [152]

As imagens evidenciam a formação de estruturas cilíndricas alongadas que sugerem a formação de tubos. Entretanto, observa-se que o produto sintetizado apresentou inconstâncias na distribuição de seus diâmetros sendo assim, um estudo estatístico utilizando o programa Quantikov foi realizado com o intuito de calcular o diâmetro médio dos BNNT's. Foram selecionados 85 pontos e diâmetro médio dos nanotubos foi estimado em 124±64 nm. As Figuras 29 (a) e (b) indicam a presença de partículas irregulares de BN sugerindo que o material não possui pureza elevada quanto as fases e morfologia. Neste sentido, pondera-se que fatores como temperatura e concentração dos reagentes implicam na qualidades e diâmetro dos tubos formado o que esclarece a presença de folhas de BN no material analisado [152].

Observa-se através da imagem da Figura 29 a presença de alternância de morfologias de tubos contorcidos e tubos retos. Esta variedade pode estar associada ao período de crescimento onde tempos maiores de crescimento promovem a alteração da estrutura curva para

a formação de tubos mais lineares [152][153]. Estudos mostram que outros fatores intimamente associados à morfologia dos nanotubos são a temperatura de crescimento e proporção molar dos precursores do BNNT. Os autores relatam que produtos sinterizados à 1200, 1300 e 1400 °C formavam tubos longos e retos enquanto baixas proporções molares dos óxidos metálicos favoreciam à formação de tubos emaranhados, o que é coerente com a proporção molar dos precursores de BNNT utilizados neste trabalho, onde a concentração de boro amorfo foi superior à dos catalisadores, próxima de 3 mols de boro amorfo : 1 mol de catalisadores [152][156].

As micrografias da Figura 29 (c) e (d) mostram que o procedimento de purificação e introdução do grupo hidroxila eliminou partículas diferentes aos BNNT's as quais são oriundas do processo de síntese. É importante ponderar que o BNNT-OH não apresenta alterações em sua morfologia após serem submetidos a processos térmicos e químicos, o que comprova que o procedimento de purificação não altera o formato cilíndrico dos BNNT's. As micrografias também evidenciam redução da presença de folhas de BN na amostra [152].

A análise de espectroscopia de energia dispersiva pontual (EDS) foi realizada a fim de identificar a composição química e avaliar a eficiência dos processos de purificação e funcionalização dos BNNT's sintetizados no ano de 2019. A Figura 30 e 31 mostram os espectros EDS obtidos para as amostras de BNNT e BNNT-OH, respectivamente.



Figura 30: Espectro EDS da amostra BNNT recebida em 2019 Fonte: Adaptado de [152]



Figura 31: Espectro EDS da amostra BNNT-OH recebida em 2019. Fonte: Adaptado de [152].

Amostra	Elemento (% atômica)					
	В	Ν	0	Fe	Mg	
BNNT	49,48	16,84	22,24	1,60	9,84	
<b>BNNT-OH</b>	55,00	42,13	2,53	0,03	0,31	

Figura 32: Composição química das amostras de BNNT e BNNT-OH recebidas em 2019. Fonte Extraído de [152].

Os espectros EDS obtidos das amostras de BNNT e BNNT-OH comprovam a presença dos elementos químicos nitrogênio e boro em ambos os materiais. Além destes, o espectro EDS para a amostra de BNNT, Figura 32, também detecta a presença de ferro e magnésio que são elementos químicos constituintes dos catalisadores utilizados na síntese dos nanotubos de nitreto de boro [152].

Como esperado, através do espectro da amostra de BNNT-OH, é possível verificar uma redução expressiva da intensidade do pico referente ao magnésio e ausência dos picos atribuídos ao ferro, o que evidencia que o processo de purificação ocorreu de forma eficiente. A presença do elemento químico oxigênio é observada de maneira mais intensa nos BNNT quando comparado aos BNNT-OH o que pode estar associado à presença de óxidos metálicos provenientes dos catalisadores não reduzido, principalmente MgO [152].

A presença de um pico intenso referente ao ouro nos dois espectros é proveniente do processo de metalização pelos quais passaram as amostras de BNNT e BNNT-OH. Os espectros
também detectaram a presença de alumínio possivelmente derivado do substrato de alumina utilizado na síntese, e silício material constituinte do porta amostra [117].

A Figura 33 refere-se às imagens de MEV da amostra de BNNT-OH sintetizada no ano de 2020. Identifica-se que a morfologia predominante é de material amorfo e que o crescimento dos tubos ocorre de forma escassa, como pode ser observado pelas indicações das setas nas Figuras 33 (a) e (b). Nas imagens de maior magnificação, Figuras 33(b) e (c), identifica-se também a presença de regiões com aglomerados de folhas de BN. De forma geral, as micrografias indicam que a síntese dos nanotubos realizada em 2020 foi pouco eficaz e que estudo e o aperfeiçoamento do processo de síntese são necessários para se obter maior rendimento e padronização da produção do BNNT.



Figura 33: Micrografias ao MEV da amostra de BNNT-OH sintetizada em 2020.

É importante ressaltar que a síntese dos BNNT's foi comprometida por diversos fatores tais como a interdição do forno devido a defeitos na resistência elétrica, problemas na rede de amônia e a falta de um rotâmetro específico para amônia impediram o controle de um dos parâmetros primordiais para a síntese. Além disso, o início da pandemia de Covid 19 e a adoção de medidas restritivas impediram o acesso aos laboratórios dificultando a busca de soluções que viabilizassem o aprimoramento da produção dos BNNT's.

A Figura 34 apresenta as imagens ao MEV da amostra de BNNS-OH, sintetizadas em 2019, onde é possível verificar, a partir das imagens em maior ampliação (Figura 34 (b), (c) e (d)), que ocorreu um empilhamento de várias folhas de BN; este resultado corrobora com as imagens visualizadas ao MET [151].



Figura 34: Imagens de MEV da amostra de h-BN, sintetizada em 2019, em diferentes ampliações.

A Figura 35 reforça a hipótese que as nanofolhas de h-BN estão empilhadas umas sobre as outras; as setas vermelhas, Figura 35 (b), apontam para as regiões onde é possível a identificação de várias camadas sobrepostas deste material [151].



Figura 35: Sobreposição de nanofolhas de h-BN, amostra sintetizada em 2019.

As Figuras 36 (a) e (b) apresentam as micrografias de MEV da amostra de BNNS-OH sintetizada no ano de 2020. As imagens evidenciam a formação de um material homogêneo composto pela sobreposição e empilhamento de várias camadas de folhas de h-BN, assim como observado nas amostras sintetizadas em 2019. Com maior ampliação, Figura 36 (b), observa-se novamente o empilhamento de camadas muito finas BN.



Figura 36: Imagens de MEV da amostra de BNNS-OH, sintetizada em 2020.

# 6.1.3. Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 37 mostra os espectros obtidos a partir da técnica FTIR, na região de número de onda compreendida entre 4000 e 300 cm<sup>-1</sup>, possibilitando a análise dos grupos funcionais pertencentes ao BNNT e BNNT-OH recebidos em 2019.



Figura 37: Espectros infravermelho do BNNT e BNNT-OH. Fonte: Adaptado de [152].

É possível observar nos dois materiais a presença de uma banda forte e assimétrica na região de 1382 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração de estiramento da ligação de B-N (v<sub>B-N</sub>) e de uma banda menos intensa, em 809 cm<sup>-1</sup>, referente à vibração da deformação angular B-N-B ( $\delta_{B-N-B}$ ). A literatura mostra valores de bandas próximos aos encontrados para os materiais utilizados neste trabalho [152][157][158].

É possível notar que a banda localizada em 1382 cm<sup>-1</sup> apresenta dois ombros, um deles em aproximadamente 1545 cm<sup>-1</sup> mais evidente no BNNT-OH e outro na região de 1000 cm<sup>-1</sup>. Lee e colaboradores observaram a presença de duas bandas intensas localizadas em aproximadamente 1369 cm<sup>-1</sup> e 1545 cm<sup>-1</sup>. Os autores sugerem que estas bandas estão associadas à dobra da folha de BN para formar o tubo. A banda mais forte, em 1369 cm<sup>-1</sup> atribuída vibração longitudinal da folha ou ao longo do eixo do tubo pertence ao modo óptico transversal (TO). Por sua vez, a banda localizada em 1545 cm<sup>-1</sup> é referente ao estiramento da rede h-BN ao longo das direções tangenciais e ocorre apenas em BNNT's com alta cristalinidade. Sendo assim, o modo vibracional localizado nesta região sugere que as amostras apresentam um bom grau de cristalinidade, principalmente a amostra de BNNT-OH onde este braço apresenta maior evidência. Esta análise corrobora com os resultados encontrados na microscopia eletrônica de alta resolução para os BNNT-OH. Este mesmo estudo aponta para a presença de uma banda em 809 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração radial dos átomos de nitrogênio e boro [152][157].

Além das bandas já mencionadas características do h-BN, é possível observar nos espectros do BNNT e BNNT-OH uma banda na região de 3419 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento do grupo funcional OH. Entretanto é possível observar a presença dessa banda antes mesmo da funcionalização dos BNNT. O espectro do BNNT também apresenta bandas inferiores a 700 cm<sup>-1</sup>. Esta região é característica de banda associadas a óxidos metálicos e metais o que sugere a presença dos catalisadores MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e produtos oriundos de sua redução utilizados na síntese do BNNT [152].

A Figura 38 apresenta o espectro FTIR obtido para a amostra de BNNS-OH após o processo de purificação.



Figura 38: Espectro do h-BN após o processo de purificação.

Na literatura a presença as bandas nas regiões 1369-1390 cm<sup>-1</sup> e 805-815 cm<sup>-1</sup>, como mencionado anteriormente, são atribuídas à vibração de estiramento da ligação de B-N (v<sub>B-N</sub>) e de uma banda menos intensa, em 809 cm<sup>-1</sup>, referente à vibração da deformação angular B-N-B ( $\delta_{B-N-B}$ ). No espectro de FTIR da amostra BNNS-OH nota-se que essas bandas sofreram um deslocamento para 1343 cm<sup>-1</sup> e 761 cm<sup>-1</sup> o que pode estar atrelado ao número de camadas ao empilhadas do nanomaterial [151][159]. Além disso, esse deslocamento pode indicar uma alteração considerável nas vibrações de rede devido à introdução do grupo hidroxila durante o processo de funcionalização. Na região de 3400 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento da ligação B-OH também correspondendo a um indício do procedimento de funcionalização com grupos hidroxilas [151][160]. A banda em 929 cm<sup>-1</sup> identificada como um ombro demanda maiores investigações. A hipótese é que ela esteja associada ao modo de flexão fora do plano da ligação B-O-B [159].

## 6.1.4. Espectroscopia Raman

A Figura 39 mostra os espectros Raman das BNNS's e dos BNNT's após o processo de funcionalização. É importante ressaltar que as nanoestruturas foram sintetizadas em períodos diferentes, os espectros da Figura 39 (a) e (c) são respectivamente, referentes às BNNS's e aos





Figura 39: Espectros Raman dos nanomateriais (a) BNNS-OH sintetizado em 2019, (b) BNNS-OH sintetizado em 2020, (c) BNNT-OH sintetizado em 2019, (d) BNNT-OH sintetizado em 2020.

Os espectros Raman das nanoestruturas (BNNT-OH e BNNS-OH) apresentam aspectos diferentes o que evidencia as sínteses propiciaram materiais com características distintas, porém todos exibem um modo de vibração à 1370 cm<sup>-1</sup> (representado por •). O pico encontrado nesta região é identificado como uma banda característica da estrutura hexagonal de nitreto de boro referente ao modo fônon  $E_{2g}$  (modo de alongamento BN no plano de h-BN) indicando a eficiência do processo de síntese dos nanomateriais de h-BN de estrutura hexagonal [13]. Nos espectros das Figuras 39 (a), (c) e (d) este pico é seguido de forte luminescência entre 1500-2500 cm<sup>-1</sup>, o que dificulta sua evidência como relatado por Gorbachev [161].

O processo de síntese e funcionalização interferem diretamente nas características dos nanomateriais recebidos. Referências na literatura mostram que o pico intrínseco do nitreto de boro hexagonal (h-BN) encontra-se a 1367 cm<sup>-1</sup>, oscilando ligeiramente para frequências mais altas ou mais baixas se o material for policristalino, o tipo de estrutura no qual se apresenta também interfere na localização do pico, o nanotubo por exemplo pode oscilar em até 5 cm<sup>-1</sup> [162]. A intensidade deste pico é proporcional ao número de camadas tornando-se gradativamente maior com acréscimo do número de camadas como observado segundo as referências [163][164][165]. Considerando essasobservações, a Figura 39 (b) mostra um pico intenso para o BNNS sugerindo que este material apresenta camadas sobrespostas, este resultado corrobora com as imagens visualizadas ao MET que também evidenciou várias camadas de h-BN empilhadas. Devido a este fato, Gorbachev [161] afirma ainda que o modo fônon  $E_{2g}$  referente ao nitreto de boro hexagonal é análogo à banda G do grafeno, uma vez que a intensidade de ambas as bandas é proporcional ao número de camadas do material [161].

Ainda que todos os espectros apresentem a banda característica da estrutura hexagonal de nitreto de boro referente ao modo fônon  $E_{2g}$  é notório a diferença entre os espectros das amostras sintetizadas em 2019 e 2020. Devido ao agravamento e imposição de medidas restritivas, as atividades nos laboratórios foram suspensas dificultando a busca por problemas enfrentados durante a síntese das nanoestruturas. Este fato dificultou o desenvolvimento da produção dos materiais fornecidos a partir da colaboração com a professora Edésia do CDTN. Ressalta-se que problemas operacionais com o forno utilizado no processo prejudicando o ajuste de rota e a execução de novas sínteses do BNNT.

#### 6.2. Análise morfológica, química e de adesão dos revestimentos

#### 6.2.1. MEV e EDS dos revestimentos de hidroxiapatita pura

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, foi proposto dois tipos de tratamento para a superfície da liga:

- i. tratamento ácido utilizando ácido fluorídrico (HF) 40%,
- ii. tratamento térmico alcalino utilizado NaOH.

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 °C, pH igual a 4,62 e 2%  $H_2O_2$ . Estes parâmetros foram previamente definidos por Mota e Nicomedes [141][166].

Na Tabela 3 estão descritos o tempo de eletrodeposição para cada tratamento realizado na superfície do substrato, bem como o nome das amostras obtidas a partir da variação destes parâmetros.

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

Tabela 3: Nome das amostras obtidas a partir de diferentes tempos de eletrodeposição e diferentes tipos de tratamento de superfície.

As micrografias das amostras depositadas por um tempo de 30 minutos sobre os dois diferentes substratos tratados (tratamento ácido e alcalino) estão apresentadas na Figura 40. 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 mais finas.

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 41. Novamente, uma grande incidência de trincas em ambos os depósitos é observada. Entretanto nos depósitos obtidos sobre substrato tratado alcalinamente as trincas aparentemente são mais superficiais.



Figura 40: Micrografias com ampliação de 500x das amostras HAHF30 e HANa30 submetidas a tratamento com HF e tratamento térmico alcalino, respectivamente.



Figura 41: Micrografias das amostras HAHF40 e HANa40 (a) Tratamento com HF e ampliação de 500x (b) tratamento térmico alcalino e ampliação de 500x (c) Tratamento com HF e ampliação de 1000x (d) tratamento térmico alcalino e ampliação de 1000x.

Ampliando as imagens (Figura 41 c e d) é possível observar trincas mais rasas quando do tratamento alcalino e a formação de placas de HA cobrindo trincas mais finas situadas abaixo das placas superiores.

Depósitos obtidos durante um tempo de 60 minutos apresentaram visualmente uma camada mais espessa de revestimento. Algumas dessas amostras estavam visualmente descamando devido à alta tensão interna dos revestimentos que aumenta à medida que a espessura do revestimento aumenta. Isso pode ser explicado pela a diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o revestimento de HA (coeficiente de dilatação térmica igual a 14,1x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) e o substrato da liga de magnésio AZ31 (coeficiente de dilatação térmica igual a 2,6x10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>). Essa diferença de coeficientes é responsável pelo surgimento de trincas e diminuição da adesão do revestimento [167][168][169]. À medida que se aumenta a espessura de um revestimento, a tensão interna aumenta e, por consequência, a adesão ao substrato é prejudicada.

A Figura 42 mostra as micrografias das amostras depositadas por um tempo de 60 minutos sobre os dois diferentes substratos tratados (tratamento ácido e alcalino).



Figura 42: Micrografias com ampliação de 500x das amostras HAHF60 e HANa60 submetidas a tratamento com HF e tratamento térmico alcalino, respectivamente.

Mais uma vez é possível observar que o tratamento térmico alcalino favoreceu a formação de placas de HA abaixo das trincas.

Análise de espectroscopia de energia dispersiva pontual e por mapeamento foi realizada a fim de identificar a composição química e mapear a distribuição dos elementos químicos presentes na amostra conforme apresentado nas Figuras 43 e 44.

Como pode ser visto na Figura 43, os elementos típicos da HA foram identificados, mais precisamente Ca, P e O. A razão Ca/P foi estimada em torno de 1,89, valor maior que valor padrão de 1,67 da hidroxiapatita estequiométrica citado na literatura [170][171]. Estudos mostram que a relação Ca/P é considerada um fator importante pois as propriedades mecânicas e a taxa de biodegradação dependem fortemente dele [172][173][174]. Esse aumento pode estar relacionado à formação de óxido de cálcio (CaO) e/ou Ca(OH)<sub>2</sub> durante o processo de

eletrodeposição, sabe-se que esse compostos são altamente solúveis em solução aquosa o que pode tornar o revestimento mais susceptível à degradação [175].



Figura 43: Espectro EDS mostrando os elementos químicos identificados na amostra de HA pura.

A Figura 44 mostra o mapeamento dos elementos identificados. É possível observar uma distribuição bastante homogênea dos elementos com pequena exceção do cálcio que tende a concentrar na borda das trincas.



Figura 44: Microanálise EDS por mapeamento do revestimento 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 45. Aparentemente, na imagem supracitada o revestimento aparenta ser bastante denso e sem incidência de trincas ao longo de sua seção transversal, o que é de grande interesse para a resistência à corrosão.



Figura 45: Espessura do filme de hidroxiapatita visualizado ao MEV

Devido à falta de definição na interface substrato/revestimento da imagem, realizou-se a microanálise EDS por mapeamento na Figura 45 (ver Figura 46).



Figura 46: Mapeamento EDS da seção transversal do revestimento de hidroxiapatita.

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

## 6.2.2. Ensaio de Adesão

A adesão é considerada como a força capaz de unir as duas superfícies [176]. As características de superfície importantes que podem contribuir para a força de união (adesão) são: (i) a existência de grupos químicos polares ou agentes de acoplamento nas superfícies que estão disponíveis para ligação; (ii) rugosidade da superfície, responsável pelo intertravamento mecânico [177].

Com o objetivo de verificar mudanças na rugosidade da superfície do magnésio após o tratamento superficial em 40% HF ou NaOH, análises de AFM foram realizadas nas amostras segundo apresentado na Figura 47. Com estes tratamentos superficiais é esperado uma melhor adesão do revestimento de HA ao substrato de liga de magnésio, seja ela por ancoragem química através da formação de uma camada Mg(OH)<sup>2</sup> que se liga aos íons de cálcio promovendo uma melhor aderência do revestimento de HA ou física onde a rugosidade da superfície promove um melhor intertravamento mecânico do revestimento ao substrato. Isso porque o aprimoramento da adesão entre o substrato metálico e o revestimento cerâmico é primordial para evitar o desprendimento do revestimento que resulta em respostas clínicas adversas aos implantes e ao tecido circundante [176] [178].



Figura 47: Rugosidade dos substratos de liga de magnésio AZ31 com e sem tratamento superficial.

Das imagens obtidas ao microscópio de força atômica apresentadas na Figura 45 estimou-se a rugosidade da superfície sem tratamento em  $\langle \sigma \rangle = 6,27$  nm, Figura 45 (c). Após os tratamentos superficiais em HF e NaOH observa-se um aumento dos valores de rugosidade para  $\langle \sigma \rangle = 17,6$  nm (Figura 45 (f)) e  $\langle \sigma \rangle = 15,5$  nm (Figura 45 (i)), respectivamente. Estes valores 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.

A Figura 48 mostra os revestimentos de hidroxiapatita depositados sobre o substrato de liga de magnésio sem tratamento (a), com tratamento de HF (b) e 40% e tratamento térmico alcalino (c), respectivamente.



Figura 48: Imagens dos revestimentos de hidroxiapatita eletrodepositadas por um período de 40 minutos sobre substrato de magnésio: (a) sem tratamento (b) tratamento com HF (40%) (c) tratamento térmico alcalino NaOH).

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 [179].

A tabela 4 apresenta os valores médio de carga crítica dos revestimentos de HA depositados em substrato sem tratamento e nos substratos submetidos ao tratamento em HF e NaOH:

Tratamento superficial da liga de magnésio	Carga Crítica (N)
Sem tratamento	3,30
Tratamento em HF (40%)	3,27
Tratamento térmico alcalino	3,67

Tabela 4: Valores de carga crítica dos revestimentos de HA eletrodepositados sobre substrato de liga de magnésio sem tratamento superficial e com tratamento superficial de HF (40%) e tratamento térmico alcalino.

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

Dos resultados obtidos, aparentemente a melhoria da 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. Quando a liga de magnésio AZ31 é submetida ao tratamento térmico alcalino, duas reações químicas acontecem (Eqs. (1) e (2) ), pelas quais uma camada de hidróxido de magnésio (Mg (OH) 2) é formada [147]:

$$Mg + 2H^{+} = Mg^{2+} + H_{2}$$
(1)  
$$Mg^{2+} + 2OH^{-} = Mg (OH)_{2}$$
(2)

Zhao e colaboradores sugerem que em solução alcalina, a formação de íons de magnésio e bolhas de hidrogênio (Eq. (1)) é mais lento do que a formação da camada de Mg(OH)<sub>2</sub> (Eq.

(2)). Isso significa que a taxa de crescimento da camada está relacionada com a concentração de íons de OH<sup>-</sup> [147]. Os grupos ativos de OH<sup>-</sup> da camada de Mg(OH)<sub>2</sub>, segundo Guan e colaboradores, se ligam facilmente aos íons de Ca<sup>2+</sup>, 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 [180].

Ratificando os resultados obtidos ao MEV, os resultados das análises AFM e de risco também contribuíram para a escolha do revestimento obtido sobre substrato tratado termicamente em meio alcalina, 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.

# 6.2.3. MEV e EDS dos revestimentos compósitos

Com o objetivo de aprimorar as propriedades dos revestimentos de HA, as BNNS's e os BNNT's foram incorporados a matriz do revestimento. Ambos os nanomateriais foram adicionados à solução eletrolítica em diferentes concentrações: 0,001 g/L, 0,01 g/L e 0,1 g/L. É importante ressaltar que os revestimentos compósitos com incorporação de 0,001 g/L e 0,01 g/L e 0,01 g/L foram confeccionados com as BNNS's e os BNNT's sintetizados em 2019. Já o revestimento com incorporação de 0,1 g/L foi produzido a partir das amostras de BNNS e BNNT sintetizadas em 2020. Como discutido nos tópicos 6.1.2 e 6.1.4, as duas sínteses produziram BNNS e BNNT com características diferentes o que influenciou diretamente nas propriedades dos revestimentos compósitos como será apresentado no decorrer deste trabalho.

Para a produção dos revestimentos os substratos receberam o tratamento térmico alcalino que se mostrou mais eficaz para a adesão dos revestimentos como discutido no tópico 6.2.2. Foi utilizado um tempo de eletrodeposição de 40 minutos, parâmetros definidos anteriormente para a eletrodeposição de HA pura, que se mostrou mais efetivo para a produção de revestimentos mais compactos e com menor incidência de trincas. 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% v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As Figuras 49 e 50 apresentam as micrografias dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,001 g/L de BNNS e BNNT em diferentes aumentos.

70



Figura 49: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,001 g/L de BNNS (a) revestimento de HA pura com ampliação de 500x (b) revestimento compósito HA/BNNS com ampliação de 500x (c) revestimento compósito HA/BNNS com ampliação de 2000x (d) revestimento compósito HA/BNNS com ampliação de 20.000x



Figura 50: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,001 g/L de BNNT (a) HA pura com ampliação de 500x (b) revestimento compósito HA/BNNT com ampliação de 500x (c) revestimento compósito HA/BNNT com ampliação de 2000x.

As Figuras 49 (a) e (b) e 50 (a) e (b) mostram os revestimentos de HA e HA com incorporação de 0,001 g/L BNNS e BNNT, respectivamente, ambos com aumento de 500x. Constata-se que a incorporação das nanoestruturas à concentração de 0,001 g/L promoveu um aumento significativo na formação de trincas em relação ao revestimento de HA. Entretanto, nota-se que, para esta concentração, os BNNT (Figuras 50 (c) e (d)) foram mais eficazes que as BNNS (Figura 49 (c) e (d)) para interligar a matriz de HA.

Comparando-se os revestimentos de HA pura com os revestimentos compósitos observa-se que suas morfologias são bastante diferenciadas. No revestimento de HA ocorre a formação de placas sobrepostas enquanto que para os revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT não verifica-se essa ocorrência, indicando que a nucleação de HA ocorre de forma distintas para os revestimentos. Corroborando com esta hipótese, Fathyunes e Peng em seus estudos envolvendo revestimentos compósitos de HA e óxido de grafeno, apontam que presença de grupos hidroxilas (OH<sup>-</sup>) torna o nanomaterial altamente reativo e pode viabilizar um grande número de sítios de nucleação de HA, causando uma maior compactação do revestimento compósito. Isso se deve ao fato de existir uma interação eletrostática favorável entre os íons de

 $OH^-$  e os íons de  $Ca^{2+}$  incitando a adsorção de  $HPO_4$  <sup>2-</sup> ou  $PO_4$  <sup>3-</sup> através de reações eletroquímicas [181][182].

Como mencionado no item 5.4 as nanoestruturas utilizadas nesse trabalho passaram pelo processo de purificação e oxidação, onde grupos hidroxilas foram introduzidos em sua estrutura. Sendo assim, acredita-se que os íons  $OH^-$  presentes nas BNNS e BNNT estejam propiciando um aumento no número de sítios de nucleação de HA através de interações eletrostáticas com os íons de Ca<sup>2+</sup> presente na solução eletrolítica e, dessa forma, produzindo revestimentos compósitos mais compactos e de morfologia diferenciada. A Figura 51 apresenta uma esquematização do processo de nucleação e as possíveis reações eletroquímicas que podem ocorrer durante o procedimento de eletrodeposição dos revestimentos compósitos produzidos neste trabalho.



Figura 51: Processo de nucleação da hidroxiapatita influenciado pela presença de nanoestruturas de h-BN.

As micrografias em diferentes aumentos do revestimento de HA pura e do revestimento compósito HA com incorporação de 0,01 g/L de BNNS e BNNT são apresentadas nas Figuras 52 e 53.

<complex-block>

Figura 52: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,01 g/L de BNNS (a) HA pura (b)HA com incorporação de BNNS e ampliação de 500x (c) HA com incorporação de BNNS e ampliação de 1000x(d) HA com incorporação de BNNS e ampliação de 2000x.



Figura 53: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de 0,01 g/L de BNNT (a) HA pura (b) HA com incorporação de BNNT e ampliação de 500x (c) HA com incorporação de BNNT e ampliação de 1000x (d) HA com incorporação de BNNT e ampliação de 10.000x.

As micrografias apresentadas Figuras 52 e 53 apontam de forma categórica que incorporação de BNNS e BNNT proporcionou uma alteração no processo de nucleação da hidroxiapatita. O revestimento de HA pura apresenta morfologia de placas sobrepostas enquanto os revestimentos de HA/BNNS e HA/BNNT evidenciam a formação de uma placa única com a presença de trincas. É possível notar que a incorporação das nanoestruturas a uma concentração de 0,01 g/L propicia aos revestimentos compósitos de HA/BNNS (Figuras 52 (b), (c) e (d)) e HA/BNNT (Figuras 53 (b), (c) e (d)) trincas muito mais finas que as trincas presentes no revestimento de HA pura 52 (a) e 53 (a). Segundo estudos realizados por Zhu e Rau as nanoestruturas de h-BN podem formar uma rede de reforço eficaz na matriz de HA promovendo a interligação das trincas, além de aumentar a eficiência de transferência de carga entre a matriz e o h-BN [183][184].

A análise das micrografias dos revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT com incorporação de 0,01 g/L de nanoestruturas permite concluir que a incorporação de BNNT (Figura 53 (b) e (c)) se mostrou mais eficaz para a produção de revestimentos mais uniformes, uma vez que o BNNT proporcionou ao revestimento compósito uma maior compactação do depósito e uma redução expressiva do tamanho e largura das trincas indicando uma melhor interconexão da matriz de HA. Esse fato está relacionado à alta razão de aspecto dos BNNT's (comprimento por diâmetro) que o torna mais ativo para a fixação de limites de grãos promovendo uma morfologia mais compacta e dificultando a formação de defeitos e poros nos revestimentos compósitos [43][185]. Portanto, comparando-se a largura e extensão das trincas presentes nos revestimentos compósitos de HA/BNNS e de HA/BNNT, Figuras 52 (d) e 53 (d), conclui-se que a presença de BNNT na concentração 0,01 g/L atua de forma substancial na resistência à propagação das trincas.

As Figuras 54 e 55 apresenta as micrografias dos revestimentos de HA com incorporação de 0,1 g/L de BNNS e BNNT.



Figura 54: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNS (a) HA pura, (b), (c) e (d) HA com incorporação de 0, 1 g/L de BNNS em diferentes aumentos.



Figura 55: Micrografia dos revestimentos HA pura e HA com incorporação de BNNT (a) HA pura, (b), (c) e (d) HA com incorporação de 0, 1 g/L de BNNT em diferentes aumentos.

Mais uma vez os revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT apresentaram uma morfologia placa única interconectada, diferentemente da morfologia de placas sobrespostas apresentada pelo revestimento de HA pura. Comparando as Figuras 54 (a) e 55 (a) correspondentes a HA pura com as Figuras 54 (b) e 55 (b), referentes aos revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT, observa-se que para esta concentração, a adição de ambos nanomateriais diminuiu a quantidade de trincas em relação ao revestimento de HA, pois como mencionado anteriormente as BNNS e os BNNT atuam como uma ponte impedindo a propagação de trincas. O revestimento compósito HA/BNNS nesta concentração apresenta melhor resistência à propagação de trincas que as demais concentrações supracitadas, indicando que altas concentrações de BNNS favorecem uma melhor integração da matriz de HA. Porém, para o revestimento compósito HA com incorporação de 0,1 g/L de BNNT (Figura 55 (b) e (c)) constata-se que ocorreu uma ligeira desintegração da matriz quando comparado ao resultado obtido para a concentração de 0,01 g/L (Figura (b) e (c)). Esta ocorrência pode ser atribuída a baixa qualidade dos BNNT's usados na fabricação deste revestimento compósito. Como citado

anteriormente, esse revestimento foi produzido a partir da amostra de BNNT sintetizada em 2020, onde a produção de nanotubos foi pouco efetiva e apresentou baixo rendimento, ver tópicos 6.1.2 e 6.1.4. Dessa forma, o revestimento compósito fabricado a partir desses BNNT's não correspondeu às expectativas de integração de matriz esperadas para esta concentração.

# 6.3. Difração de raios X do revestimento de Hidroxiapatita

A análise de difração de raios X da amostra de HA pura não foi realizada nos filmes depositados sobre os substratos de magnésio pois os picos principais do magnésio se sobrepunham aos da hidroxiapatita, ocultando os resultados para o revestimento. Como solução, amostras pó de HA foram analisadas Figura 56. O difratograma exibe picos característicos da HA em acordo com a ficha PDF 00-009-0432.



Figura 56: Difratograma de raios X do pó da Hidroxiapatita pura.

O difratograma corresponde à HA, que cristaliza no sistema hexagonal (grupo espacial P63/m, parâmetros de rede a = b = 9,418 A e c = 6,884 A). Verificou-se, dentro dos limites de detecção da técnica, que a amostra apresenta a fase única de HA hexagonal, de acordo com os picos típicos encontrados em torno de 20 de 31,77° (211) e 25,88 ° (002) [87][186][187]. Observa-se a ausência de picos de impurezas e outros tipos de fosfatos de cálcio. Este resultado corrobora com a análise de espectroscopia Raman que também não infere a presença desses compostos no revestimento eletrodepositado.

## 6.4. Espectroscopia Raman

A Figura 57 apresenta o espectro Raman de uma amostra de hidroxiapatita (HA). O espectro representativo de todos os pontos da amostra revela padrões vibracionais do material analisado e sugere homogeneidade do filme depositado.



Figura 57; Espectro Raman da Hidroxiapatita pura.

A Tabela 5 mostra o posicionamento dos picos e suas respectivas identificações acerca dos modos vibracionais obtidos mediante pesquisa investigativa de relatos na literatura.

Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )	Modos vibracionais	
429	Modo de flexão duplamente degenerado (v <sub>2</sub> ) do	
	grupo PO <sub>4</sub> (ligação O-P-O)	
590	Modo de flexão triplamente degenerado (v4) do	
	grupo PO <sub>4</sub> (ligação O-P-O)	
961	Modo de alongamento totalmente simétrico	
	(v1)do grupo PO4 tetraédrico (ligação P-O)	
1049	Modo alongamento assimétrico (v3) triplamente	
	degenerado do grupo PO4 (ligação P-O)	
1077	Modo alongamento assimétrico (v <sub>3</sub> ) triplamente	
	degenerado do grupo PO <sub>4</sub> (ligação P-O)	

Tabela 5: Posições da banda Raman e atribuições dos modos vibracionais para Hidroxiapatita pura.

O modo alongamento simétrico ( $v_1$ ) é característico da HA e identificado como uma banda de alta intensidade; os demais modos vibracionais ( $v_2$ ,  $v_3$  e  $v_4$ ) apresentam intensidade moderada dentro do espectro Raman apresentado [188][189][126].

A similaridade entre os espectros Raman da amostra supracitada e os encontrados em narrativas na literatura comprova que o material depositado trata-se da hidroxiapatita pura sem presença de contaminantes ou incorporações em sua estrutura.

A Figura 58 apresenta os espectros Raman representativos para os revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,001 g/L BNNS e 0,001 g/L de BNNT.



Figura 58: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,001 g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b).

As análises foram realizadas em diferentes regiões da amostra e os espectros obtidos evidenciam que, para esta concentração, o material compósito depositado apresenta boa homogeneidade. É possível notar que ambos espectros apresentam o modo característico v<sub>1</sub> da HA também é possível detectar outros modos vibracionais deste mesmo componente representados por  $\blacklozenge$ , o pico na região de 841 cm<sup>-1</sup> encontrado em ambos espectros refere-se ao alongamento assimétrico NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o nitrito de cálcio ocorre no revestimento como um subproduto do processo de eletrodeposição de HA [190]. Outro modo vibracional identificado refere-se ao modo fônon E<sub>2g</sub> pertencente ao h-BN representado no espectro por  $\blacklozenge$ . Referências na literatura mostram que o pico intrínseco do nitreto de boro hexagonal (h-BN) encontra-se a 1367 cm<sup>-1</sup> [13]. Para as amostras de HA/BNNT e HA/BNNS nota-se que ocorreu um deslocamento para 1324 cm<sup>-1</sup> e 1322 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Os espectros Raman estão associados às vibrações de rede, essas vibrações são afetadas pela estrutura atômica, ligações químicas e/ou estrutura

eletrônica por meio de elétron-fônon [191]. Estudos em compósitos que continham nanoestruturas de h-BN mostram que é possível ocorrer deslocamentos dos picos Raman tanto da matriz do compósito quanto do h-BN como fase secundária [191][192][193]. Dessa forma, supõe-se que a presença dos grupos hidroxilas presentes nos BNNT's e nas BNNS's estejam promovendo forte interação destes materiais com a matriz de HA causando o deslocamento do pico referente ao modo  $E_{2g}$  do h-BN.

Os espectros Raman dos compósitos de HA com incorporação de 0,01 g/l de BNNT e BNNS são exibidos na Figura 59.



Figura 59: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,01 g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b).

A análise foi realizada em pontos diferentes da amostra HA/BNNS obtendo-se espectros com padrões dos modos vibracionais, o que evidencia uma amostra homogênea, Figura 59 (a). A amostra HA/BNNT também foi submetida à analise em diferentes regiões, entretanto nem todos espectros apresentaram similaridade sugerindo que a amostrar apresenta caráter heterogêneo, como pode se observar na Figura 59 (b). Através dos espectros representativos das amostras de HA/BNNS e HA/BNNT, Figura 59 (a) e (b), é possível identificar uma banda intensa pertencente ao modo vibracional v<sub>1</sub> (\*) da HA acrescido de outros modos vibracionais deste mesmo elemento. Detecta-se também a presença do modo fônon  $E_{2g}$  (•) pertencente ao nitreto de boro hexagonal indicando sua presença nos compósitos. O pico na região de 841 cm<sup>-1</sup> presente em ambos espectros refere-se ao alongamento assimétrico NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o nitrito de cálcio ocorre no revestimento como um subproduto do processo de eletrodeposição de HA [190].

Além dos modos vibracionais identificados no espectro da amostra de HA/BNNT, é possível observar ao analisar a Figura 59 (b), presença de picos em diferentes regiões do espectro que não é referente a HA e ao BNNT. Trabalhos do grupo de pesquisa LMNB-CDTN apontam para a presença de boro amorfo como um material não reagido durante a síntese do BNNT o que pode levar ao aparecimento de outras fases dependendo do meio no qual o material é inserido. Esse fato pode sugerir que esteja ocorrendo alguma reação secundária durante o processo de eletrodeposição.

A Figura 60 refere-se aos espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,1 g/L de BNNS e BNNT. É importante ressaltar que para esta concentração, os revestimentos foram produzidos a partir da segunda remessa de BNNS e BNNT e seus respectivos espectros são exibidos na Figura.



Figura 60: Espectros Raman dos revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,1 g/L de nanoestruturas: HA/BNNS (a) e HA/BNNT (b).

Novamente o espectro do revestimento compósito HA com incorporação de 0,1 g/L de BNNS apresenta boa homogeneidade como pode ser observado na Figura 60 (a). Entretanto, o

revestimento compósito HA/ BNNT para esta mesma concentração não apresenta um espectro representativo para amostra, Figura 60 (b). Em ambos revestimentos compósitos é possível detectar a banda pertencente ao modo vibracional  $v_1$  (\*) da HA acrescido de outros modos vibracionais deste mesmo elemento no revestimento de HA/BNNT. Para o revestimento compósito HA/BNNS este modo se apresenta com baixa intensidade comparado aos demais revestimentos e não é inferido outros modos vibracionais pertencentes a HA. Para esta concentração, é possível identificar que o sinal do modo fônon  $E_{2g}$  (•) pertencente ao h-BN aparece de forma mais intensa indicando sua presença nos compósitos. Apenas os revestimentos compósitos HA/BNNT apresenta o pico na região de 841 cm<sup>-1</sup> referente ao alongamento assimétrico NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, o nitrito de cálcio presente no revestimento como um subproduto do processo de eletrodeposição de HA [190].

Novamente observa-se que os revestimentos HA/BNNT apresentam picos não identificados em diferentes regiões do espectro. Desta forma, é necessário um estudo aprofundado para investigar a hipótese de que os BNNT's estejam interagindo com algum composto da solução eletrolítica durante o processo de eletrodeposição e formando algum composto. Outra hipótese é que esteja ocorrendo formação de outro tipo de fosfato de cálcio além da hidroxiapatita, uma vez que esta mesma amostra também foi submetida à análise EDS, como demonstrado no tópico anterior, onde nenhum elemento químico além dos que compõem o revestimento compósito (Ca, P, O, B e N) foi inferido.

De modo geral, os espectros das amostras de HA/BNNT e HA/BNNS apresentam similaridade. É possível detectar nos espectros dos revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT a presença dos modos vibracionais pertencentes a HA e ao h-BN. Entretanto, os espectros de HA/BNNS sugerem revestimentos mais homogêneos que os revestimentos compósitos de HA/BNNT onde supõe-se que a presença dos BNNT's esteja favorecendo a formação de revestimentos heterogêneos e induzindo reações para formação de subprodutos.

## 6.5. Propriedades anticorrosivas e mecânicas

#### 6.5.1. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 61 ilustra as curvas de polarização da liga de magnésio AZ31, do revestimento de HA pura e dos revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT em solução PBS. As curvas mostram o potencial de eletrodo aplicado em função do logaritmo da corrente (densidade de corrente), em A/cm<sup>2</sup>.



Figura 61: Comparação das curvas de polarização obtidas para o substrato de liga de magnésio AZ31, revestimento de HÁ pura e revestimentos compósitos HA/BNNS e HA/BNNT com incorporação de: (a) 0,1 g/L de nanoestrururas (b) 0,01 g/L de nanoestrururas (c) 0,001 g/L de nanoestrururas.

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, os valores são apresentados na Tabela 6:

	E <sub>corr</sub> (V)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pite</sub> (V)
Liga de Magnésio AZ31	-1,45	7,44	-1,45
HA pura	-1,31	1,54	-0,9
HA + 0,1 g/L de BNNS	-1,20	1,14	-1,10
HA + 0,1 g/L de BNNT	-1,37	1,98	-1,10
HA + 0,01 g/L de BNNS	-1,27	1,66	-1,22
HA + 0,01 g/L de BNNT	-1,18	0,061	-0,92
HA + 0,001 g/L de BNNS	-1,32	2,96	-1,26
HA + 0,001 g/L de BNNT	-1,31	2,40	-1,25

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

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 [194]. Do mesmo modo, identifica-se que o i<sub>corr</sub> do substrato revestido diminuiu de 7,44  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> para 1,54  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 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 61 (a)). 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 [195].

Na concentração de 0,1 g/L os revestimentos compósitos apresentam  $E_{corr}$  de -1,20 V e i<sub>corr</sub> de 1,44 µA/cm<sup>2</sup> para HA/BNNS e -1,37 V e 1,98 µA/cm<sup>2</sup> HA/BNNT, ver Tabela 6. Em relação ao revestimento de HA pura, verifica-se que ocorreu uma melhora dos valores de  $E_{corr}$ e i<sub>corr</sub> para o revestimento compósito de HA/BNNS, o que não é observado para o revestimento compósito de HA/BNNT, o que indica que, para esta concentração, as BNNS favorecem um aprimoramento na resistência à corrosão o que não foi observado para a incorporação de BNNT. Essa variação pode ser atribuída à morfologia dos revestimentos que atuam como uma barreira protegendo o substrato da ação dos íons da solução eletrolítica. Como discutido nos resultados de MEV no tópico 6.3, para os revestimentos com incorporação de 0,1 g/L de nanoestruturas, o revestimento compósito HA/BNNS apresentou depósitos mais compactos e com menor incidência de trinca quando comparado ao revestimento compósito HA/BNNT, devido à baixa qualidade dos nanotubos utilizados nesse revestimento.

Apesar de não apresentar melhorias nos valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  em relação ao revestimento de HA pura, o revestimento compósito HA/BNNT (0,1 g/L) mostra valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  superiores aos valores encontrados para o substrato de liga de magnésio, indicando que esse revestimento compósito é mais resistente a elementos corrosivos que a liga de magnésio pura. É importante ressaltar que, para essa concentração, o revestimento compósito HA/BNNT foi confeccionado a partir dos BNNT's produzidos em 2020 que não apresentaram qualidade elevada e rendimento adequado de síntese, o que por sua vez interferiu na morfologia desses revestimentos e, consequentemente, nas propriedades anticorrosivas do revestimento compósito. Os potenciais de pite dos revestimentos compósitos dHA/BNNS e HA/BNNT estão em torno de -1,10 V, o que infere que esses revestimentos falharam antecipadamente em relação ao revestimento de HA.

Para os revestimentos compósitos de HA com incorporação de 0,01 g/L de BNNS e BNNT observa-se, a partir das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 61 (b)) e dos dados apresentados na Tabela 6, que o revestimento de HA/BNNT mostrou um aumento expressivo no  $E_{corr}$  em relação ao revestimento de HA pura e que o  $i_{corr}$  diminuiu substancialmente, o que representa uma melhora importante na resistência à corrosão. Além disso, o melhor desempenho anticorrosivo desse revestimento pode ser atribuído a sua maior compactação. Como discutido nos resultados de MEV (tópico 6.3), os BNNT agiram de forma substancial interligando a matriz de HA, o que fornece um caminho de permeação mais tortuoso para a solução eletrolítica. De forma menos significativa, o revestimento compósito de HA/BNNS apresentou uma diminuição no  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  próximo aos valores encontrados para HA pura. Entretanto, esse revestimento danifica mais precocemente que o revestimento de HA/BNNT, uma vez que apresenta um potencial de pite menor. Ainda assim, os valores encontrados para o  $E_{corr}$  e i<sub>corr</sub> mostram que esse revestimento é uma boa alternativa para proteção da liga de magnésio de agentes corrosivos.

Os revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT na concentração de 0,001 g/L, Figura 61 (c), apresentaram E<sub>corr</sub> próximos ao valor encontrado para o revestimento de HA e aumento nas i<sup>corr</sup>, apesar de não apresentar uma melhora na resistência à corrosão em relação ao depósito 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. Porém, esses revestimentos compósitos iniciaram antecipadamente o processo de ruptura em relação ao revestimento de HA corroborando com a ideia que a menor concentração de BNNS e BNNT na matriz de HA afeta negativamente a resistência à corrosão. Como visualizado ao MEV para essa concentração, os revestimentos compósitos apresentaram grande incidência de trincas e uma matriz pouco interligada favorecendo a penetração de solução eletrolítica através do revestimento e, dessa forma, atingindo mais facilmente o substrato metálico.

Em suma, os resultados de polarização vão de encontro aos resultados encontrados na análise ao MEV uma vez que o comportamento anticorrosivo dos revestimentos está atrelado à morfologia. A incorporação de BNNS e BNNT modificou o processo nucleação, revestimentos de HA apresentaram morfologia de placas sobrepostas o mesmo não foi observado nos revestimentos compósitos que apresentaram uma melhor interligação da matriz de HA. Em termos de resistência à corrosão, dentre todos os revestimentos analisados, o revestimento compósito de HA com incorporação de 0,01 g/L de BNNT mostrou um comportamento à corrosão mais eficaz.

## 6.5.2. Ensaio de desgaste

A baixa resistência ao desgaste dos revestimentos de HA pode ameaçar suas aplicações em implantes ortopédicos e dentários, resultando em sua falha, portanto, a investigação da tribologia dos biomateriais é necessária [196]. Sendo assim, o desgaste é um parâmetro importante para avaliar a eficiência e a vida útil dos materiais ao deslizarem uns contra os outros [197]. A Figura 62 mostra o coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para o substrato de liga de magnésio e o revestimento de HA.



Figura 62: 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[198]. 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 [199]. Observa-se que ambos gráficos apresentam oscilações em torno do valor médio de coeficiente, ocasionadas pela introdução e aprisionamento de partículas (terceiro corpo) na região de contato como consequência de maiores taxas de desgaste [200][201].

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 63.



Figura 63: Imagens ao MO das trilhas de desgaste (a) liga de magnésio AZ31 (b) 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 49 (a)), 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 64 (b). 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, o que provavelmente influencia na largura da trilha de desgaste de HA [202][203].

As BNNS e os BNNT foram adicionados à matriz de HA com o intuito de promover melhorias em suas propriedades mecânicas. O desempenho tribológico dos revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT foram analisados a partir do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento apresentado na Figura 64.



Figura 64: Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do substrato de liga de magnésio e dos revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT nas concentrações de 0,1 g/L; 0,01 g/L e 0,001 g/L.

De acordo com a Figura 64, observa-se que os revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT 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).

As morfologias das trilhas de desgaste dos revestimentos podem fornecer informações adicionais acerca do comportamento tribológico dos revestimentos compósitos de HA/BNNS e HA/BNNT; a Figura 65 apresenta a largura média das trilhas obtidas após o ensaio de desgaste dos revestimentos de HA e HA/BNNS.


Figura 65: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos de HA/BNNS nas concentrações de 💬 a) HA pura; (b) 0,1 g/L; (c) 0,01 g/L e (d) 0,001 g/L.

A largura média das trilhas de desgaste com a adição de 0,1 g/L, 0,01 g/L e 0,001 g/L de BNNS são, respectivamente, 905 µm, 948 µm e 988,5 µm. 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.

A Figura 66 apresenta a largura média das trilhas obtidas após o ensaio de desgaste dos revestimentos de HA e HA/BNNT.



Figura 66: Imagens ao MO das trilhas de desgaste dos revestimentos compósitos de HA/BNNT nas concentrações de: (a) HA pura (b) 0,1 g/L; (c) 0,01 g/L e (d) 0,001 g/L.

O revestimento compósito de HA/BNNT nas concentrações de 0,01 g/L apresenta as larguras médias para as trilhas de desgaste, 740 µm (Figura 66 (c)), representando uma redução de 20% no valor encontrado para o revestimento de HA (Figura 66 (a)). Para essa concentração observou-se um aprimoramento da resistência ao desgaste. Dessa forma, para concentração intermediária consolida-se a hipótese de que essa concentração de BNNT promove uma melhora nas propriedades mecânicas do revestimento de HA como visualizado nos resultados ao MEV, onde esse revestimento compósito apresentou menor incidência de trincas e mais compacto. A concentração de 0,001 g/L e 0,1 g/L de BNNT não favoreceram resultados satisfatórios quanto à resistência ao desgaste do revestimento compósito, Figuras 66 (b) e (d). Mais uma vez é importante ressaltar que o revestimento compósito de HA com incorporação de 0,1 g/L foi produzido com as amostras de BNNT produzidas em 2020 e que as mesmas apresentaram baixo rendimento para a produção de nanotubos. Esse fato pode ter acarretado alterações nas propriedades finais desse revestimento compósito, que não corresponderam a expectativa esperada para o aumento da concentração na matriz de HA.

## 7. CONCLUSÃO

A partir de parâmetros pré-estabelecidos para a eletrodeposição de hidroxiapatita, este trabalho se desenvolveu com o intuito de produzir revestimentos compósitos de hidroxiapatita com incorporação de nanoestruturas de h-BN (BNNS e BNNT) sobre o substrato da liga de magnésio AZ31 e estudar qual nanoestrutura proporciona melhores propriedades mecânicas e anticorrosivas ao revestimento.

Conclui-se que a aplicação de um tratamento térmico alcalino ao substrato de liga de magnésio promoveu melhor intertravamento mecânico e possível interação química, apresentando revestimentos com resultados mais promissores em termos de morfologia dos revestimentos, i. e., trincas mais finas e em menores quantidades. Micrografias obtidas ao MEV permitiram concluir que o depósito de HA pura era composto de placas sobrepostas e que as incorporações de BNNS e BNNT promoveram alterações no processo de nucleação propiciando ao revestimento compósito maior interligação da matriz de HA. O aumento na concentração das BNNS's promoveu uma diminuição na incidência de trincas. A concentração intermediária de BNNT's apresentou melhores resultados quanto ao número e largura das trincas. Comparando-se resultados obtidos para incorporação de ambas nanoestruturas se concluiu que os BNNT's se exibiram resultados mais promissores quanto à incidência e largura das trincas.

A análise DRX confirma a deposição de filmes cristalinos de HA. Os espectros Raman apontam a presença de BNNS e BNNT nos revestimentos compósitos, entretanto a incorporação dos BNNT's promoveu depósitos heterogêneos e supõe-se que sua presença esteja incitando a formação de algum outro composto além da HA (sob investigação).

Ratificando os resultados de morfologia dos filmes analisados ao MEV, os revestimentos com a concentração intermediária de BNNT exibiram uma melhor resistência à corrosão que os demais revestimentos estudados, uma vez que para esta concentração os nanotubos foram mais eficazes ao interligar a da matriz de HA dificultando a permeação de eletrólito através das trincas. Os ensaios de desgaste mostraram que estes revestimentos exibiram uma melhoria de 20% na resistência ao desgaste. Dessa forma, conclui-se que a incorporação intermediária dos BNNT's propicia resultados mais satisfatórios que os revestimentos de HA pura e HA/BNNS.

Diante dos resultados obtidos a incorporação adequada de BNNT's é viável do ponto de vista das propriedades de desgaste e anticorrosivas do revestimento compósito estudadas neste trabalho. Entretanto para a aplicação desse revestimento em implantes ortopédicos é necessário

avaliar mais detalhadamente suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade dos revestimentos.

## 8. TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os processos de interação entre a hidroxiapatita e o substrato de liga de magnésio, possivelmente promovidos a partir da formação de um filme de Mg(OH)<sub>2</sub>. E posterior submissão de artigos
- ii. Investigação e estudo aprofundado do comportamento do BNNT incitando possíveis reações secundárias e formação de outro composto.
- Empregar outras técnicas com o intuito de avaliar propriedades mecânicas tais como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade a fratura dos revestimentos HA/BNNT e HA/BNNS.
- iv. Avaliar e estudar o comportamento dos revestimentos compósitos quanto a sua biocompatibilidade. Submissão de artigo comparando a eficiência da incorporação de nanoestruturas nos revestimentos compósitos e avaliando suas propriedades anticorrosivas, mecânicas e de biocompatibilidade.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Jacobs, G. Renaudin, C. Forestier, J. M. Nedelec, and S. Descamps, "Biological properties of copper-doped biomaterials for orthopedic applications: A review of antibacterial, angiogenic and osteogenic aspects," *Acta Biomater.*, vol. 117, pp. 21–39, 2020, doi: 10.1016/j.actbio.2020.09.044.
- [2] L. S. de A. F. Oliveira, C. S. Oliveira, A. P. L. Machado, and F. P. Rosa, "Biomateriais com aplicação na regeneração óssea método de análise e perspectivas futuras," *Rev. Ciências Médicas e Biológicas*, vol. 9, no. 1, p. 37, 2010, doi: 10.9771/cmbio.v9i1.4730.
- [3] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Mater. Sci. Eng. R*

Reports, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.

- [4] A. P. V. Pereira, W. L. Vasconcelos, and R. L. Oréfice, "Novos biomateriais: híbridos orgânico-inorgânicos bioativos," *Polímeros*, vol. 9, no. 4, pp. 104–109, 1999, doi: 10.1590/s0104-14281999000400018.
- [5] J. B. Park and J. D. Bronzino, *Biomaterials Principles and Applications J. Park, J. Bronzino.* 2003.
- [6] M. Gutierres, 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, no. 4, pp. 153–162, 2005.
- [7] H. R. Alves, "Avaliação da aderência de recobrimentos de biomateriais produzidos por aspersão térmica a plasma atmosférico em aço inoxidável AISI 316L utilizando-se ensaio de riscamento e ensaio de tração.," Universidade Federal de Ouro Pret, 2010.
- [8] 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, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.009.
- [9] A. L. R. A. C. B. Pires, "BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO," in *Química nova*, 2015.
- G. Song, "Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.
- [11] A. C. F. M. Costa, M. G. Lima, L. H. M. A. Lima, V. V Cordeiro, and K. M. S. Viana,
   "Hidroxiapatita : Obtenção, caracterização e aplicações," vol. 3, pp. 29–38, 2009.
- [12] C. Wen, X. Zhan, X. Huang, F. Xu, L. Luo, and C. Xia, "Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 317, pp. 125–133, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.034.
- [13] Y. Göncü, M. Geçgin, F. Bakan, and N. Ay, "Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-hexagonal boron nitride composite coatings on Ti substrate," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 79, pp. 343–353, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.05.023.
- [14] G. Daculsi, "Biphasic calcium phosphate concept applied to artificial bone, implant coating and injectable bone substitute," *Biomaterials*, vol. 19, no. 16, pp. 1473–1478, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(98)00061-1.
- [15] D. Lahiri, V. Singh, A. P. Benaduce, S. Seal, L. Kos, and A. Agarwal, "Boron nitride nanotube reinforced hydroxyapatite composite: Mechanical and tribological

performance and in-vitro biocompatibility to osteoblasts," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 44–56, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.09.005.

- [16] E. Demir, "A review on nanotoxicity and nanogenotoxicity of different shapes of nanomaterials," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 41, no. 1, pp. 118–147, 2021, doi: 10.1002/jat.4061.
- [17] C. Gautam *et al.*, "Synthesis and 3D Interconnected Nanostructured h-BN-Based Biocomposites by Low-Temperature Plasma Sintering: Bone Regeneration Applications," *ACS Omega*, vol. 3, no. 6, pp. 6013–6021, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00707.
- [18] X. Chen *et al.*, "Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with proteins and cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 3, pp. 890–891, 2009, doi: 10.1021/ja807334b.
- [19] N. S. Raddaha, L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, S. Virtanen, J. A. Roether, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of chitosan/h-BN and chitosan/h-BN/TiO2 composite coatings on stainless steel (316L) substrates," *Materials (Basel).*, vol. 7, no. 3, pp. 1814–1829, 2014, doi: 10.3390/ma7031814.
- [20] S. Unal *et al.*, "Synthesis, characterization, and biological properties of composites of hydroxyapatite and hexagonal boron nitride," *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 106, no. 6, pp. 2384–2392, 2018, doi: 10.1002/jbm.b.34046.
- [21] D. Lahiri *et al.*, "Boron nitride nanotube reinforced polylactide-polycaprolactone copolymer composite: Mechanical properties and cytocompatibility with osteoblasts and macrophages in vitro," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 9, pp. 3524–3533, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.02.044.
- [22] D. Lahiri, V. Singh, A. K. Keshri, S. Seal, and A. Agarwal, "Apatite formability of boron nitride nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 20, 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/20/205601.
- [23] J. Wang *et al.*, "Surface modification of magnesium alloys developed for bioabsorbable orthopedic implants: A general review," *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 100 B, no. 6, pp. 1691–1701, 2012, doi: 10.1002/jbm.b.32707.
- Y. Li *et al.*, "Surface Engineering of Biodegradable Magnesium Alloys for Enhanced Orthopedic Implants," *Small*, vol. 15, no. 51, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/smll.201904486.
- [25] Y. Guo et al., "A multifunctional polypyrrole/zinc oxide composite coating on

biodegradable magnesium alloys for orthopedic implants," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 194, no. December 2019, p. 111186, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfb.2020.111186.

- [26] Z. Z. Yin *et al.*, "Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys," J. Magnes. Alloy., vol. 8, no. 1, pp. 42–65, 2020, doi: 10.1016/j.jma.2019.09.008.
- [27] E. Willbold, A. A. Kaya, R. A. Kaya, F. Beckmann, and F. Witte, "Corrosion of magnesium alloy AZ31 screws is dependent on the implantation site," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 20, pp. 1835–1840, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.02.010.
- [28] Y. Wang *et al.*, "In vitro corrosion of pure Mg in phosphate buffer solution— Influences of isoelectric point and molecular structure of amino acids," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 105, no. August 2018, p. 110042, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.110042.
- [29] R. Radha and D. Sreekanth, "Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 5, no. 3, pp. 286– 312, 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.08.003.
- [30] T. Tokunaga, M. Ohno, and K. Matsuura, "Coatings on Mg alloys and their mechanical properties: A review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 7, pp. 1119–1126, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.12.004.
- [31] Y. Song, S. Zhang, J. Li, C. Zhao, and X. Zhang, "Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1736–1742, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.020.
- [32] M. E. Iskandar, A. Aslani, and H. Liu, "The effects of nanostructured hydroxyapatite coating on the biodegradation and cytocompatibility of magnesium implants," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 101 A, no. 8, pp. 2340–2354, 2013, doi: 10.1002/jbm.a.34530.
- [33] R. Family, M. Solati-Hashjin, S. N. Nik, and A. Nemati, "Surface modification for titanium implants by hydroxyapatite nanocomposite," *Casp. J. Intern. Med.*, vol. 3, no. 3, pp. 460–465, 2012.
- [34] S. Unal *et al.*, "Synthesis , characterization , and biological properties of composites of hydroxyapatite and hexagonal boron nitride," pp. 1–9, 2017, doi: 10.1002/jbm.b.34046.
- [35] M. R. Ayatollahi, M. Y. Yahya, H. Asgharzadeh Shirazi, and S. A. Hassan,"Mechanical and tribological properties of hydroxyapatite nanoparticles extracted from natural bovine bone and the bone cement developed by nano-sized bovine

hydroxyapatite filler," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10818–10827, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.021.

- [36] A. Gautam *et al.*, "Synthesis, structural, mechanical, and biological properties of HAp-ZrO2-hBN biocomposites for bone regeneration applications," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 21, pp. 30203–30220, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.07.200.
- [37] K. S. Kim *et al.*, "Scalable manufacturing of boron nitride nanotubes and their assemblies: A review," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 1, 2017, doi: 10.1088/0268-1242/32/1/013003.
- [38] F. H. Nielsen and S. L. Meacham, "Growing Evidence for Human Health Benefits of Boron," J. Evid. Based. Complementary Altern. Med., vol. 16, no. 3, pp. 169–180, 2011, doi: 10.1177/2156587211407638.
- [39] F. H. Nielsen, "Update on human health effects of boron," *J. Trace Elem. Med. Biol.*, vol. 28, no. 4, pp. 383–387, 2014, doi: 10.1016/j.jtemb.2014.06.023.
- [40] M. Korkmaz, E. Uzgören, S. Bakirdere, F. Aydin, and O. Y. Ataman, "Effects of dietary boron on cervical cytopathology and on micronucleus frequency in exfoliated buccal cells," *Environmental Toxicology*, vol. 22, no. 1. pp. 17–25, 2007, doi: 10.1002/tox.20229.
- [41] S. Mahabir, M. R. Spitz, S. L. Barrera, Y. Q. Dong, C. Eastham, and M. R. Forman, "Dietary boron and hormone replacement therapy as risk factors for lung cancer in women," *Am. J. Epidemiol.*, vol. 167, no. 9, pp. 1070–1080, 2008, doi: 10.1093/aje/kwn021.
- [42] A. Atila, Z. Halici, E. Cadirci, E. Karakus, S. Sezin, and N. Ay, "Study of the boron levels in serum after implantation of different ratios nano-hexagonal boron nitride hydroxy apatite in rat femurs ☆, ☆☆," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 1082–1089, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.09.041.
- [43] D. Lahiri, V. Singh, A. P. Benaduce, S. Seal, L. Kos, and A. Agarwal, "Boron nitride nanotube reinforced hydroxyapatite composite: Mechanical and tribological performance and in-vitro biocompatibility to osteoblasts," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 44–56, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.09.005.
- [44] Y. Vangolu and M. T. Yurtcan, "Wear and corrosion properties of wollastonite and boron nitride doped, hydroxyapatite-based HAp-Wo-BN composite coatings prepared by pulsed laser deposition," *Ceram. Int.*, vol. 47, no. April, pp. 32969–32978, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.196.

- [45] M. Kıvanç, B. Barutca, A. T. Koparal, Y. Göncü, S. H. Bostancı, and N. Ay, "Effects of hexagonal boron nitride nanoparticles on antimicrobial and antibiofilm activities, cell viability," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 91, no. May, pp. 115–124, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.05.028.
- [46] L. L. Hench, "Bioceramics: from concept to clinic.," J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, pp. 1487–1510, 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [47] E. D. Eanes, "Program Crystal Growth Caracteristics," vol. 3, pp. 3–15, 1980.
- [48] T. K. Anee, M. Ashok, M. Palanichamy, and S. N. Kalkura, "A novel technique to synthesize hydroxyapatite at low temperature," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 3, pp. 725–730, 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(03)00116-0.
- [49] M. T. Fulmer, R. I. Martin, and P. W. Brown, "Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 3, no. 4, pp. 299–305, 1992, doi: 10.1007/BF00705297.
- [50] E. Fernández, F. J. Gil, M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell, and S. M. Best, "Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part II: Precipitate formation during setting reactions," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 10, no. 3, pp. 177–183, 1999, doi: 10.1023/A:1008989525461.
- [51] F. Hilbrig and R. Freitag, "Isolation and purification of recombinant proteins, antibodies and plasmid DNA with hydroxyapatite chromatography," *Biotechnol. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 90–102, 2012, doi: 10.1002/biot.201100015.
- [52] E. M. Rivera-Muñoz, "Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, Biomedical Engineering," in *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*, R. Fazel-Rezai, Ed. InTech, 2011, p. 374.
- [53] M. V. B. Dos Santos, J. A. Osajima, and E. C. Da Silva Filho, "Hidroxiapatita: Suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobianas," *Ceramica*, 2016, doi: 10.1590/0366-69132016623631980.
- [54] Limin Sun Christopher C. Berndt Karlis A. Gross Ahmet Kucuk, "Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review," J. Biomed. Mater. Res., pp. 11794–2275, 2002.
- [55] C. Wen, X. Zhan, X. Huang, F. Xu, L. Luo, and C. Xia, "Characterization and corrosion properties of hydroxyapatite/graphene oxide bio-composite coating on magnesium alloy by one-step micro-arc oxidation method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 317, pp. 125–133, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.034.

- [56] A. Tozar and I. H. Karahan, "A comparative study on the effect of collagen and h-BN reinforcement of hydroxyapatite/chitosan biocomposite coatings electrophoretically deposited on Ti-6Al-4V biomedical implants," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 340, no. 2017, pp. 167–176, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.034.
- [57] J. H. K. Nadir Ayrilmis, Turker Dundar, Alperen Kaymakci, Ferhat Ozdemir,
   "Mechanical and Thermal Properties of Wood-Plastic Composites Reinforced With Hexagonal Boron Nitride," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2013, doi: 10.1002/pc.
- [58] C. Karla, B. Queiroz, M. De Oliveira, O. Prof, and B. R. A. Neves, "Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda," p. 85, 2012.
- [59] D. Kopeliovich, "Boron nitride as solid lubrificant," Substech, 2012.
   http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron\_nitride\_as\_solid\_lubricant.
- [60] J. Wang, F. Ma, W. Liang, and M. Sun, "Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures," *Mater. Today Phys.*, vol. 2, no. July, pp. 6–34, 2017, doi: 10.1016/j.mtphys.2017.07.001.
- [61] A. Lipp, K. A. Schwetz, and K. Hunold, "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 1, pp. 3–9, 1989, doi: 10.1016/0955-2219(89)90003-4.
- [62] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, "Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor," vol. 10, no. April, 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.277.
- [63] M. H. Khan *et al.*, "Few-atomic-layered hexagonal boron nitride: CVD growth, characterization, and applications," *Mater. Today*, vol. 20, no. 10, pp. 611–628, 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2017.04.027.
- [64] "Alkyl Chain Grafted Hexagonal Boron Nitride Nanoplatelets As Oil Dispersible Additive for Friction and Wear Reductions," 2015, doi: 10.1021/am5083232.
- [65] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, and E. Sutter, "Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films," ACS Nano, vol. 5, no. 9, pp. 7303–7309, 2011, doi: 10.1021/nn202141k.
- [66] H. Zhang, "Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials," ACS Nano, vol. 9, no. 10, pp. 9451–9469, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b05040.
- [67] J. Bao et al., "Synthesis and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron

Nitride in Electronics Manufacturing," vol. 12, no. 1, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1007/s13391-015-5308-2.

- [68] W. Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, "Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.3041639.
- [69] G. Ciofani, S. Danti, G. G. Genchi, B. Mazzolai, and V. Mattoli, "Boron nitride nanotubes: Biocompatibility and potential spill-over in nanomedicine," *Small*, vol. 9, no. 9–10, pp. 1672–1685, 2013, doi: 10.1002/smll.201201315.
- [70] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, and H. Yusa,
  "Nanotubes in boron nitride laser heated at high pressure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 14, pp. 2045–2047, 1996, doi: 10.1063/1.116874.
- [71] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, and C. Zni, "Boron nitride nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 2413–2432, 2007, doi: 10.1002/adma.200700179.
- [72] G. Ciofani, V. Raffa, A. Menciassi, and A. Cuschieri, "Cytocompatibility, interactions, and uptake of polyethyleneimine-coated boron nitride nanotubes by living cells: Confirmation of their potential for biomedical applications," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, no. 4, pp. 850–858, 2008, doi: 10.1002/bit.21952.
- [73] S. M. Nakhmanson, A. Calzolari, V. Meunier, J. Bernholc, and M. B. Nardelli,
  "Spontaneous polarization and piezoelectricity in boron nitride nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 23, pp. 1–5, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.235406.
- [74] W. M. da Silva *et al.*, "Boron nitride nanotubes radiolabeled with 153Sm and 159Gd: Potential application in nanomedicine," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 157, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.apradiso.2019.109032.
- [75] Y. Chen, L. T. Chadderton, J. F. Gerald, and J. S. Williams, "A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 20, pp. 2960– 2962, 1999, doi: 10.1063/1.123979.
- [76] L. Xu, C. Sun, H. Yu, Q. Ma, and Y. Qian, "Recent development of the synthesis and engineering applications of one-dimensional boron nitride nanomaterials," *J. Nanomater.*, vol. 2010, 2010, doi: 10.1155/2010/163561.
- [77] M. R. Munaro, "Obtenção de nanolamelas de nitreto de boro para nanoaditivação de óleo vegetal isolante utilizado em transformadores de potência," 2017.
- [78] M. Paunovic and M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition:

Second Edition. 2005.

- [79] A. A. Pasa and M. Luiz Munford, "Electrodeposition," in *Encyclopedia of Chemical Processing*, New York, 2006, pp. 821–832.
- [80] D. A. R. de Souza, "ELETRODEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA," Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [81] C. D. E. P. E. M. Física, "LIGAS AMORFAS DE CoP Florianópolis," 2004.
- [82] M. L. Munford, "Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo-n Monocristalino," p. 76, 1998.
- [83] G. Zazzula, J, "Retificador de corrente pulsante de onda quadrada," *Tratamento de superfície*, pp. 18–29, 1998.
- [84] D. T. M. Thanh *et al.*, "Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, no. 4, pp. 2037–2045, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2013.01.018.
- [85] F. Marashi-Najafi, J. Khalil-Allafi, M. R. Etminanfar, and R. Faezi-Alivand, "Corrosion resistance and in vitro evaluation of the pulsed current electrodeposited hydroxyapatite coatings on Nitinol shape memory alloy," *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 11, pp. 1237–1245, 2017, doi: 10.1002/maco.201709702.
- [86] U. E. D. E. Campinas, "ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP E NiP + PARTÍCULAS POR ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP E NiP + PARTÍCULAS POR."
- [87] 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, no. 17– 18, pp. 3276–3279, 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.02.048.
- [88] X. B. Chen, N. Birbilis, and T. B. Abbott, "A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)2 conversion coating for magnesium," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 2263– 2268, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.03.008.
- [89] T. T. Li *et al.*, "Effects of ultrasonic treatment and current density on the properties of hydroxyapatite coating via electrodeposition and its in vitro biomineralization behavior," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 105, no. August, p. 110062, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.110062.
- [90] S. K. Yen and C. M. Lin, "Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 70–76, 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00562-4.
- [91] T. T. Li et al., "Properties and mechanism of hydroxyapatite coating prepared by

electrodeposition on a braid for biodegradable bone scaffolds," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, 2019, doi: 10.3390/nano9050679.

- [92] A. B. BATISTA, "Eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de nanocamadas de talco pedra-sabão obtidas por esfoliação em fase líquida," p. 103, 2019.
- [93] M. Niinomi, "Recent research and development in metallic materials for biomedical, dental and healthcare products applications," *Mater. Sci. Forum*, vol. 539–543, no.
   PART 1, pp. 193–200, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.193.
- [94] H. Hornberger, S. Virtanen, and A. R. Boccaccini, "Acta Biomaterialia Biomedical coatings on magnesium alloys – A review," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 7, pp. 2442– 2455, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.012.
- [95] P. Guglielmi, A. Cusanno, I. Bagudanch, G. Centeno, I. Ferrer, and M. L. Garciaromeu, "Experimental and numerical analysis of innovative processes for producing a resorbable cheekbone prosthesis," *J. Manuf. Process.*, vol. 70, no. February, pp. 1–14, 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.07.060.
- [96] J. R. Davis, Handbook of materials for medical devices. 2003.
- [97] R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, and C. Blawert, "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 3–14, 2008, doi: 10.1002/adem.200800035.
- [98] 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, no. 4, pp. 999–1015, 2012, doi: 10.1002/jbm.a.34042.
- [99] M. Sundfeldt, L. V. Carlsson, C. B. Johansson, P. Thomsen, and C. Gretzer, "Aseptic loosening, not only a question of wear: A review of different theories," *Acta Orthop.*, vol. 77, no. 2, pp. 177–197, 2006, doi: 10.1080/17453670610045902.
- [100] S. Bagherifard *et al.*, "Effects of nanofeatures induced by severe shot peening (SSP) on mechanical, corrosion and cytocompatibility properties of magnesium alloy AZ31," *Acta Biomater.*, vol. 66, pp. 93–108, 2018, doi: 10.1016/j.actbio.2017.11.032.
- [101] C. Liu, Y. Xin, X. Tian, and P. K. Chu, "Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy treated by plasma immersion ion implantation and deposition in artificial physiological fluids," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 422–427, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.048.

- [102] B. E. M. Cirurgia, "ORTOPÉDICA RECONSTRUTIVA," 2010.
- [103] J. Walker, S. Shadanbaz, T. B. F. Woodfield, M. P. Staiger, and G. J. Dias, "Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 102, no. 6, pp. 1316–1331, 2014, doi: 10.1002/jbm.b.33113.
- [104] S. Feliu and I. Llorente, "Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, pp. 736– 746, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.189.
- [105] S. Feliu, A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, and R. Arrabal, "Correlation between the surface chemistry and the atmospheric corrosion of AZ31, AZ80 and AZ91D magnesium alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4102–4108, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.095.
- [106] M. Alvarez-Lopez *et al.*, "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1763–1771, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.04.041.
- [107] Z. Wen, C. Wu, C. Dai, and F. Yang, "Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid," *J. Alloys Compd.*, vol. 488, no. 1, pp. 392–399, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.147.
- [108] O. Duygulu, R. A. Kaya, G. Oktay, and A. A. Kaya, "Investigation on the Potential of Magnesium Alloy AZ31 as a Bone Implant," *Mater. Sci. Forum*, vol. 546–549, pp. 421–424, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.546-549.421.
- [109] F. Witte *et al.*, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response," *Biomaterials*, vol. 26, no. 17, pp. 3557–3563, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.049.
- [110] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, and E. H. Han, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 1039–1045, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.08.026.
- [111] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.
- [112] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, "MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores," *Dados Int. Cat. na Publicação*, p. 60, 2007, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

- [113] A. M. D. P. SILVA, "Filmes Finos Cristalinos De Hidroxiapatita : Uma Abordagem Original Com Magnetron Sputtering De Alvos Opostos," *Inst. Mil. Eng.*, p. 156, 2007, doi: 616.89-008.47:616-.
- [114] K. K. P. Porpino, M. Da Conceição Silva Barreto, K. B. Cambuim, J. R. De Carvalho Filho, I. A. S. Toscano, and M. De Azevedo Lima, "Fe (ii) adsorption on Ucides Cordatus crab shells," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 6, pp. 928–932, 2011, doi: 10.1590/S0100-40422011000600003.
- [115] A. F. Padilha, "MIcroscopia eletronica de transmissão." https://www2.sorocaba.unesp.br/professor/jrborto/2008S2/POSMAT/MET\_notes.pdf (accessed Jun. 08, 2020).
- [116] "Microscopia eletrônica de transmissão, técnicas espectroscópicas, nanoindentação." https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21808/21808\_5.PDF.
- [117] E. de A. Isoppo, "Caracterização estrutural de filmes finos de azul da prússia por mucroscopia eletrônica de transmissão," Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- [118] V. F. Freitas, "O Composto BiFeO 3 -PbTiO 3 Dopado com La : Relações propriedade/estrutura.," Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [119] T. M. Gonçalves, "Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação ionica por imersão em plasma," Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho," 2012.
- [120] É. R. Dourado, "Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio," 2006.
- [121] J. R. V. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, "Espectrocopia no Infravermelho," in *Introdução a Espectrocopia*, 5° edição., 2016, p. 733.
- [122] Luciano de Moura Guimarães, "Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimenssionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos," Universidade Federal de mnas Geraes, 2011.
- [123] Ariano De Giovanni Rodrigues, "Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades," *Rev. Bras. Ensino Física*, pp. 4309–5, 2012.
- [124] J. E. Adriele R. Santos, Denise B. Menezes, "Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de materiais pertencentes a uma geocoleção," *Quim. Nova*, vol. 42, pp. 1678–7064, 2019.
- [125] J. C. G. Rodrigues, Ariano de Giovanni, "Espectroscopias de infravermelho, Raman e

de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 34, 2012.

- [126] 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, doi: 10.1016/j.saa.2013.07.064.
- [127] 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, no. 305, pp. 34–37, 2002, doi: 10.1590/s0366-69132002000100008.
- [128] J. F. Shackelford, Ciencia dos Materiais, Sexta. 2008.
- [129] J. L. Antoniassi, "A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA," p. 111, 2010.
- [130] G. Q. Everton Pinheiro Pinto, "Microscópio de Força Atômica (AFM): uma importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies em escala nanométrica.," *Estação Científica*, pp. 41–50, 2013.
- [131] "Funcionamento e utilização de um microscópio de força atômica," 2002. http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2002/cursos/NotasAula/AFM.pdf.
- [132] M. A. Paulo S. P. Herrmann, "Microscopia de Varredura por Força: uma ferramenta poderosa no estudo de polimeros.," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, pp. 51–61, 1997.
- [133] P. S. P. Herrmann *et al.*, "Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros," *Polímeros*, vol. 7, no. 4, pp. 51–61, 1997, doi: 10.1590/s0104-14281997000400009.
- [134] 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 (UNIFAP)*, vol. 3, no. 2, pp. 41–50, 2013.
- [135] J. Verdi, "Dispositivo pino-disco para análise de desgaste na presença de diesel e biodiesel," 2011, [Online]. Available: http://meriva.pucrs.br/dspace/handle/10923/3255.
- [136] G. B. Raymond, Mechanical wear fundamentals and testing. 2004.
- [137] 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.
- [138] F. L. C. Lucas, "Deposição de filmes de carbono amorfo tipo diamante (DLC) via

reator automatizado visando repetibilidade de resultados tribológicos," no. Dlc, p. 634, 2014, [Online]. Available: https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/saglikli-beslenme-hareketli-hayat-db/Yayinlar/kitaplar/diger-kitaplar/TBSA-Beslenme-Yayini.pdf.

- [139] E. A. P. Ruiz, "Comportamento mecânico de sistemas revestidos submetidos a esforços de contato normais e tangenciais," 2016.
- [140] Z. Panossian and J. L. Cardoso, "Interpretação de curvas de polarização," no. May, pp. 0–28, 2012.
- [141] D. N. Nicomedes, "Deposição e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita com incorporação óxido de grafeno," p. 84, 2017.
- [142] S. Wolynec, Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo, 2003.
- [143] G. P. Abatti, "DESENVOLVIMENTO DE CAMADA DE CONVERSÃO POR TRATAMENTO COM ÁCIDO VANÍLICO E REVESTIMENTO ANTI-CORROSIVO DE POLI ( 4-VINILPIRIDINA ) PARA A LIGA DE MAGNÉSIO AZ31 Florianópolis," 2017.
- [144] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, and M. J. Carmezim, "Composition and corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 6, pp. 1806–1814, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.07.187.
- [145] T. F. Da Conceicao, N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, "Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 18, pp. 5209–5218, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.04.114.
- [146] 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, no. 13–14, pp. 6433–6438, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.09.078.
- [147] 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, no. 3, pp. 4590–4600, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.002.
- [148] H. J. Kim, Y. H. Jeong, H. C. Choe, and W. A. Brantley, "Surface characteristics of hydroxyapatite coatings on nanotubular Ti-25Ta-xZr alloys prepared by electrochemical deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PB, pp. 274–280,

2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.013.

- [149] 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, no. 4, pp. 1401–1421, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.017.
- [150] T. H. Ferreira *et al.*, "Boron nitride nanotube-CREKA peptide as an effective target system to metastatic breast cancer," *J. Pharm. Investig.*, no. 0123456789, 2019, doi: 10.1007/s40005-019-00467-7.
- [151] Á. I. C. de Oliveira, "Nanoestruturas de nitreto de boro modificadas com quitosana: Nanoplataformas híbridas para a liberação do Benznidazol no tratamento da doença de Chagas," Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2021.
- [152] D. A. M. Nazar, "Nanotubos de nitreto de boro decorados com partículas magnéticas para aplicação como sistemas de liberação de fármacos e magnetohipertermia," Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2020.
- [153] P. Ahmad, M. Uddin, Y. M. Amin, and Z. R. Khan, "Influence of growth duration on size and morphology of boron nitride nanotubes grown via chemical vapor deposition technique," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 85, pp. 226–232, 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.06.003.
- [154] C. C. Zhuang, J. Feng, H. Xu, L. Li, and X. W. Liu, "Synthesis of boron nitride nanotube films with a nanoparticle catalyst," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 27, no. 6, pp. 871–874, 2016, doi: 10.1016/j.cclet.2016.01.034.
- [155] H. Yurdakul *et al.*, "Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2187–2193, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.10.064.
- [156] A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, and T. Nakayama, "A comprehensive analysis of the CVD growth of boron nitride nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 23, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/21/215601.
- [157] C. H. Lee, J. Wang, V. K. Kayatsha, J. Y. Huang, and Y. K. Yap, "Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition," vol. 455605, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/45/455605.
- [158] E. Songfeng *et al.*, "Boron nitride nanotubes grown on stainless steel from a mixture of diboron trioxide and boron," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 687, pp. 307–311, 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.041.
- [159] T. Sainsbury et al., "Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets," J.

Am. Chem. Soc., vol. 134, no. 45, pp. 18758–18771, 2012, doi: 10.1021/ja3080665.

- [160] A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, and G. P. Das, "Band gap engineering by functionalization of BN sheet," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.035415.
- [161] R. V. Gorbachev *et al.*, "Hunting for monolayer boron nitride: Optical and raman signatures," *Small*, vol. 7, no. 4, pp. 465–468, 2011, doi: 10.1002/smll.201001628.
- [162] R. Arenal *et al.*, "Raman spectroscopy of single-wall boron nitride nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 1812–1816, 2006, doi: 10.1021/nl0602544.
- [163] H. Henck *et al.*, "Direct observation of the band structure in bulk hexagonal boron nitride," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 8, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.95.085410.
- [164] A. T. Matveev *et al.*, "Synthesis of boron nitride nanostructures from borates of alkali and alkaline earth metals," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 41, pp. 20749–20757, 2015, doi: 10.1039/c5ta05831g.
- [165] B. Singh *et al.*, "Nanostructured Boron Nitride with High Water Dispersibility for Boron Neutron Capture Therapy," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/srep35535.
- [166] L. M. Mota, "Incorporação De Talco De Pedra-Sabão," 2017.
- [167] 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, no. 2, pp. 101–106, 2005, doi: 10.1007/s10856-005-5995-6.
- [168] 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, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.005.
- [169] J. Breme, Y. Zhou, and L. Groh, "Development of a titanium alloy suitable for an optimized coating with hydroxyapatite," *Biomaterials*, vol. 16, no. 3, pp. 239–244, 1995, doi: 10.1016/0142-9612(95)92123-N.
- [170] 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, doi: 10.1016/j.msec.2016.03.110.
- [171] C. Ergun, H. Liu, T. J. Webster, E. Olcay, Ş. Yilmaz, and F. C. Sahin, "Increased osteoblast adhesion on nanoparticulate calcium phosphates with higher Ca/P ratios," J.

*Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 85, no. 1, pp. 236–241, 2008, doi: 10.1002/jbm.a.31555.

- [172] S. Ramesh, C. Y. Tan, M. Hamdi, I. Sopyan, and W. D. Teng, "The influence of Ca/P ratio on the properties of hydroxyapatite bioceramics," *Int. Conf. Smart Mater. Nanotechnol. Eng.*, vol. 6423, no. 03, p. 64233A, 2007, doi: 10.1117/12.779890.
- [173] M. A. Fanovich and J. M. Porto López, "Influence of temperature and additives on the microstructure and sintering behaviour of hydroxyapatites with different Ca/P ratios," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 9, no. 1, pp. 53–60, 1998, doi: 10.1023/A:1008834712212.
- [174] A. Ślósarczyk and J. Piekarczyk, "Ceramic materials on the basis of hydroxyapatite and tricalcium phosphate," *Ceram. Int.*, vol. 25, no. 6, pp. 561–565, 1999, doi: 10.1016/S0272-8842(98)00019-4.
- [175] H. Wang, J. K. Lee, A. Moursi, and J. J. Lannutti, "Ca/P ratio effects on the degradation of hydroxyapatite in vitro," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 67, no. 2, pp. 599–608, 2003, doi: 10.1002/jbm.a.10538.
- [176] W. S. W. Harun *et al.*, "A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 1250–1268, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.162.
- [177] 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, no. 2–3, pp. 341–346, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.076.
- [178] 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, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030.
- [179] 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, no. 7, pp. 1860–1866, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.08.022.
- [180] 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, no. 4, pp. 999–1015, 2012, doi: 10.1002/jbm.a.34042.
- [181] 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, no. 16, pp. 13885–13894, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.113.

- [182] 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, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127322.
- [183] J. Zhu, Y. Chen, J. Ren, D. Zhao, and W. Liu, "Boron nitride nanoplatelets induced synergetic strengthening and toughening effects on splats and their boundaries of plasma sprayed hydroxyapatite coatings," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 9, pp. 10604–10610, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.085.
- [184] J. V. Rau *et al.*, "Tricalcium phosphate cement supplemented with boron nitride nanotubes with enhanced biological properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 114, no. April, p. 111044, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.111044.
- [185] F. Jiang *et al.*, "Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios," *Prog. Org. Coatings*, vol. 127, no. October 2018, pp. 70–79, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.11.008.
- [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, no. 4, pp. 600–612, 2002, doi: 10.1002/jbm.10280.
- [187] R. Kumar, K. H. Prakash, P. Cheang, and K. A. Khor, "Temperature driven morphological changes of chemically precipitated hydroxyapatite nanoparticles," *Langmuir*, vol. 20, no. 13, pp. 5196–5200, 2004, doi: 10.1021/la049304f.
- [188] 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," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 62, no. 4. pp. 600–612, 2002, doi: 10.1002/jbm.10280.
- [189] A. M. Sofronia, R. Baies, E. M. Anghel, C. A. Marinescu, and S. Tanasescu, "Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 43, pp. 153–163, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.07.023.
- [190] M. H. Brooker and B. S. DeYoung, "Measurement of the stability constants for aqueous calcium and magnesium nitrite by Raman spectroscopic methods," *J. Solution Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 279–288, 1980, doi: 10.1007/BF00644553.
- [191] C. Zhi et al., "Characteristics of Boron Nitride Nanotube-Polyaniline Composites,"

Angew. Chemie, vol. 117, no. 48, pp. 8143–8146, 2005, doi: 10.1002/ange.200502591.

- [192] A. L. M. Reddy, B. K. Gupta, T. N. Narayanan, A. A. Martí, P. M. Ajayan, and G. C. Walker, "Probing of Ni-encapsulated ferromagnetic boron nitride nanotubes by time-resolved and steady-state photoluminescence spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 23, pp. 12803–12809, 2012, doi: 10.1021/jp210597m.
- [193] H. Lei, Q. Shi, and J. Chen, "Research on BNNTs/Epoxy/Silicone Ternary Composite Systems for High Thermal Conductivity," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 381, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/381/1/012076.
- [194] et al. [Du, Huayun, "Hydroxyapatite (HA) modified nanocoating enhancement on AZ31 Mg alloy by combined surface mechanical attrition treatment and electrochemical deposition approach," J. Nanosci. Nanotechnol., pp. 810–818, 2019.
- [195] 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, no. 11, pp. 11497–11511, 2012.
- [196] L. Yan, Y. Xiang, J. Yu, Y. Wang, and W. Cui, "Fabrication of Antibacterial and Antiwear Hydroxyapatite Coatings via in Situ Chitosan-Mediated Pulse Electrochemical Deposition," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 5, pp. 5023– 5030, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b15979.
- [197] 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, no. 12, pp. 3037–3057, 2020, doi: 10.1007/s12666-020-02103-7.
- [198] 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, no. 1, pp. 72–81, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.06.036.
- [199] A. Kumar, K. Biswas, and B. Basu, "Fretting wear behaviour of hydroxyapatitetitanium composites in simulated body fluid, supplemented with 5 g l-1 bovine serum albumin," J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 46, no. 40, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/40/404004.
- [200] 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, no. 5, pp. 1786–1793, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.01.057.

- [201] H. Tang *et al.*, "Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 400, pp. 391– 404, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.216.
- [202] 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, no. 1, pp. 47–52, 2013, doi: 10.1016/j.msec.2012.08.002.
- [203] J. W. Park *et al.*, "Effect of electric current on recrystallization kinetics in interstitial free steel and AZ31 magnesium alloy," *Mater. Charact.*, vol. 133, no. August, pp. 70– 76, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.09.021.

