



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais
Campus Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA METALÚRGICA

“ELETRODEPOSIÇÃO DE REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DE
HIDROXIAPATITA COM TALCO SOBRE SUBSTRATO DE LIGA
DE TITÂNIO”

Michael Stanley da Silva

Ouro Preto, agosto de 2023

Michael Stanley da Silva

“Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita com talco sobre substrato de liga de titânio”

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalurgista.

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

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

Ouro Preto, agosto de 2023.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S586e Silva, Michael Stanley da.
Eletr deposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita com talco sobre substrato de liga de titânio. [manuscrito] / Michael Stanley da Silva. - 2023.
69 f.: il.: color., tab..

Orientadora: Profa. Jaqueline dos Santos Soares.
Coorientadora: Profa. Taise Matte Manhabosco.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia Metalúrgica .

1. Materiais biomédicos. 2. Titânio - Metalurgia. 3. Hidroxiapatita. 4. Talco. I. Soares, Jaqueline dos Santos. II. Manhabosco, Taise Matte. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 669

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

Michael Stanley da Silva

Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita com talco sobre o substrato de liga de titânio

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel

Aprovada em 24 de Agosto de 2023

Membros da banca

Dra. Jaqueline dos Santos Soares - Orientador(a) - Universidade Federal de Ouro Preto
Dr. Geraldo Lúcio de Faria - Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Mariana de Castro Prado - Universidade Federal de Ouro Preto

Jaqueline dos Santos Soares, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 29/08/2023



Documento assinado eletronicamente por **Jaqueline dos Santos Soares, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 29/08/2023, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0582655** e o código CRC **D9F5CA98**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as bênçãos concedidas diariamente para mim e para minha família, pela força que o Senhor me dá a cada dia e por todas as pessoas ao meu redor que tornam a minha vida mais significativa.

Aos meus pais, Leninha e Reinaldo, que sempre me apoiaram em todos os momentos com amor e carinho. Em especial à minha mãe que desde o começou acreditou em mim mais do que eu mesmo e fez o possível e o impossível para que esse sonho se tornasse em realidade.

À minha noiva e melhor amiga, Jullye Limatel, por todo amor, companheirismo, paciência e cuidado durante todos os momentos da minha graduação. Sem o seu apoio essa conquista não seria possível.

Aos meus irmãos, Guilherme, Nathália, Rebeka e Nathan, por todo carinho, cumplicidade e incentivo.

Às minhas orientadoras, Jaqueline dos Santos Soares e Taise Matte Manhabosco pela dedicação, pela orientação e pelas contribuições durante meus anos de graduação. A vocês deixo essa frase de Isaac Newton: “Se pude enxergar mais longe foi porque estive de pé sobre ombros de gigantes”

Aos meus amigos da UFOP, Matheus, Paulo e Wendel, por todos os apertos que passamos juntos, por todo companheirismo e por tornarem, mais legais, os longos dias de graduação.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica e Difusão que estavam dispostos a ajudar e pelas trocas de conhecimentos. Em especial, Michele de Oliveira, por todo o conhecimento cedido e constante ajuda em todos os anos de pesquisa.

À Prof.^a Dr^a Mariana de Castro Padro da UFOP por disponibilizar o talco natural para realização desta pesquisa.

À aluna de graduação, Gisele Almeida, pela realização das medidas de Ângulo de Contato.

Ao NANOLAB do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFOP, associado à REDEMAT, pela realização das medidas de MEV.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e a Prof.^a Dr^a Edésia Martins Barros de Souza pelas análises de Potencial Zeta.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG, à Prof.^a Dr^a Ariete Righi pela realização das medidas de espectroscopia Raman.

A todos do DEMET: professores, coordenação e secretaria. Em especial ao Prof. Dr Geraldo de Lúcio Faria e ao MSc. Paulo Sergio Moreira do Laboratório de Tratamentos térmicos e microscopia óptica (LTM), pelos valiosos ensinamentos durante meu estágio no (LTM).

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

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

“Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita com talco sobre substrato de liga de titânio”

Michael Stanley da Silva

RESUMO

Ao longo dos anos, as pesquisas sobre materiais metálicos biocompatíveis ganharam bastante espaço no cenário nacional e internacional, devido à larga aplicabilidade que estes materiais possuem na indústria de próteses ortopédicas ou dentárias. Neste cenário, destaca-se o titânio (Ti), devido a sua alta biocompatibilidade, baixa densidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão se comparado a outros metais biocompatíveis. No entanto, o Ti não forma ligação química com os ossos e apresenta baixa capacidade de induzir a formação de tecido ósseo, sendo assim, é necessário revestir o Ti com um filme de hidroxiapatita (HA), uma biocerâmica baseada em fosfato de cálcio. Apesar de ser bioativa e possuir constituintes similares aos ossos, a HA é frágil e sujeita a falha por fadiga e impacto. Com o intuito de aprimorar as propriedades mecânicas, fases de reforço têm sido adicionadas, tais como nanotubos de carbono, TiO_2 e o talco natural. O talco, em sua forma natural, apresenta caráter hidrofóbico que pode limitar sua biocompatibilidade. Desta forma, visando melhorar as características mecânicas da HA, modificar o caráter hidrofóbico (ou seja, a molhabilidade) do talco e, ainda, aumentar a similaridade química da prótese com o tecido ósseo do corpo humano, este trabalho propõe incorporar o talco natural tratado quimicamente à matriz de HA depositando-a sobre o substrato de liga de titânio Ti6Al4V, por meio da eletrodeposição pulsada. Estudos indicam que o tratamento químico do talco, baseado na sua imersão em ácidos inorgânicos, é capaz de modificar sua molhabilidade, melhorando assim, a característica umectante desse mineral. Os revestimentos produzidos foram avaliados no que diz respeito à sua morfologia, composição, afinidade com água e molhabilidade superficial, através das técnicas de Espectroscopia Raman, Teste de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade, Potencial Zeta e Ângulo de Contato e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com a espectroscopia Raman foi possível obter as bandas características da presença tanto da HA quanto do talco nos revestimentos produzidos, bem como, garantir a confiabilidade dos parâmetros de eletrodeposição. Os testes de hidrofobicidade/hidrofilicidade, bem como, o potencial Zeta não foram claros e suficientes para assegurar a ocorrência de alguma mudança de caráter umectante nas partículas do mineral. Os testes de molhamento revelaram uma tendência de redução no ângulo de contato para o revestimento de HA com talco tratado. O que por sua vez, pode ser um indício que a hidrofilicidade foi desenvolvida nas partículas de talco pelo tratamento químico. As imagens do MEV revelaram que os depósitos de HA/talco tratado são mais regulares e menos rugosos e, que ainda, possuem trincas mais estreitas e superficiais se comparados aos de HA pura e HA com talco não tratado quimicamente. Além disso, a análise de MEV confirmou a melhora na dispersividade das partículas de talco na matriz de HA após o tratamento químico. Portanto, pode-se concluir que a aplicação do tratamento químico no intuito de alterar a natureza hidrofóbica do talco para hidrofílica é bastante promissora. No entanto, estudos mais específicos ainda são necessários antes da utilização imediata deste compósito em aplicações médicas.

Palavras-chave: Biomateriais; titânio; hidroxiapatita; talco natural; modificação superficial; eletrodeposição pulsada.

ABSTRACT

Over the years, research on metallic biocompatible metallic materials has gained a lot of space in the national and international scenario, due to the wide applicability that these materials have both in the orthopedic and dental prosthesis industry. In this scenario, titanium (Ti) stands out due to its high biocompatibility, low density, low modulus of elasticity and high resistance to corrosion compared to other metallic biomaterials. However, Ti does not form chemical bonds with bones and has a low ability to induce bone tissue formation, so it is necessary to coat Ti with a film of hydroxyapatite (HA), a bioceramic based on calcium phosphate. Despite being bioactive and having bone-like constituents, HA is fragile and subject to fatigue and impact failure. To improve the mechanical properties, reinforcing phases have been added, such as carbon nanotubes, TiO₂ and talc. Talc (or soapstone), in its natural form, has a hydrophobic character that can limit its biocompatibility. Thus, aiming to improve the mechanical characteristics of the HA, modify the hydrophobic character (that is, the wettability) of the talc and, still, increase the chemical similarity of the prosthesis with the bone tissue of the human body, this work proposes to incorporate the treated natural talc chemically to the HA matrix depositing it on the Ti6Al4V titanium alloy substrate, by means of pulsed electrodeposition. Studies indicate that the chemical treatment of talc, based on its immersion in inorganic acids, can modify its wettability, thus improving the humectant characteristic of this mineral. The produced coatings were evaluated regarding their morphology, composition, affinity with water and surface wettability, through the techniques of Raman Spectroscopy, Hydrophobicity/Hydrophilicity Test, Zeta Potential and Contact Angle and Scanning Electron Microscopy (SEM). With Raman spectroscopy it was possible to obtain the characteristic bands of the presence of both HA and talc in the produced coatings, as well as guaranteeing the reliability of the electrodeposition parameters. The hydrophobicity/hydrophilicity tests, as well as the Zeta potential, were not clear and sufficient to ensure the occurrence of any change in the humectant character of the mineral particles. Wetting tests revealed a downward trend in the contact angle for the talc-treated HA coating. Which in turn may be an indication that hydrophilicity has been developed in the talc particles by the chemical treatment. The SEM images revealed that the HA/treated talc deposits are more regular and less rough, and that they also have narrower and more superficial cracks when compared to pure HA and HA with non-chemically treated talc. Furthermore, the SEM analysis confirmed the improvement in the dispersity of talc particles in the HA matrix after chemical treatment. Therefore, it can be concluded that the application of chemical treatment to change the hydrophobic nature of talc to hydrophilic is very promising. However, more specific studies are still needed before the immediate use of this composite in medical applications.

Key-words: Biomaterials; titanium; hydroxyapatite; natural talc; surface modification; pulsed electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da célula unitária da hidroxiapatita: (a) vista lateral e (b) vista superior. Esferas verdes vermelhas, rosas e brancas representam átomos de Ca, O, P e H, respectivamente.	22
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tipo “t-o-t” do talco.	24
Figura 3 – Testes de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água das partículas de talco tratadas em ácido acético (a), ácido fórmico (b) e ácido clorídrico (c).	26
Figura 4 - Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos e o potenciostato.	27
Figura 5 - Ilustração do arranjo ótico de um sistema Raman.	30
Figura 6 - Exemplo de um espectro Raman de uma amostra de HA pura depositada sobre um substrato metálico.	31
Figura 7 - Representação das energias interfaciais e ângulo de contato.	33
Figura 8 - Desenho esquemático do funcionamento da técnica de captura de imagem da gota.	34
Figura 9 - Representação simplificada de um microscópio eletrônico de varredura.	36
Figura 10 - Célula eletrolítica de três eletrodos usada na eletrodeposição: (a) Recipiente portando a solução eletrolítica; (b) Eletrodo de trabalho; (c) Eletrodo de referência; (d) Contra-eletrodo; (e) Agitador Magnético com Aquecimento.	39
Figura 11 - Espectro Raman da amostra de hidroxiapatita pura depositada sobre a liga de titânio.	43
Figura 12 - Espectro Raman referente ao pó do talco natural.	44
Figura 13 - Espectro Raman da HA presente em solução de HA com adição de 0,9 g/L de talco sem tratamento químico.	45
Figura 14 - Espectro Raman dtalco presente em solução de HA com adição de 0,9 g/L de talco sem tratamento químico.	45
Figura 15 - Teste de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água: (a) Talco tratado quimicamente instante inicial, (b) Talco não tratado quimicamente instante inicial, (c) Talco tratado quimicamente após 120h e (d) Talco não tratado quimicamente após 120h.	46
Figura 16 - Curvas sobrepostas da variação do potencial Zeta do talco sem tratamento químico.	47
Figura 17 - Curvas sobrepostas da variação do potencial Zeta do talco tratado quimicamente.	48

Figura 18 - Imagem representativa dos testes de molhamento: (a) - HA pura; (b) - HA com talco sem tratamento químico; (c) - HA com talco tratado quimicamente.....	49
Figura 19 - Gráfico comparando a média dos ângulos de contato medidos, a partir dos três testes realizados em cada tipo de revestimento estudado: A_HAP; C_HAP_TALC_HCL; B_HAP_TALCO (HA pura, HA com talco tratado e HA com talco sem tratamento, respectivamente).....	50
Figura 20 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 100 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, círculos em vermelho demarcando regiões com aglomerados de possivelmente talco (c) - HA com talco tratado quimicamente.	52
Figura 21 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 200 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, círculos em vermelho demarcando regiões com aglomerados de possivelmente talco (c) - HA com talco tratado quimicamente.	53
Figura 22 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 500 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, (c) - HA com talco tratado quimicamente.	55
Figura 23 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 1000 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, (c) - HA com talco tratado quimicamente.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do TiCP (%p/p).....	18
Tabela 2 - Valores médios das propriedades mecânicas de alguns metais comumente utilizados em aplicações biomédicas.....	18
Tabela 3 - Comparativo das propriedades mecânicas do titânio para diferentes condições.	21
Tabela 4 - Dados do potencial Zeta das partículas de talco sem tratamento químico.	47
Tabela 5 - Dados do potencial Zeta das partículas de talco tratadas quimicamente.	48
Tabela 6 - Média e desvio padrão calculados a partir dos três testes de angulo de contato para cada revestimento: A_HAP; C_HAP_TALC_HCL; B_HAP_TALCO (HA pura, HA com talco tratado e HA com talco sem tratamento, respectivamente)	49

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de espalhamento
λ	Comprimento de onda
λ_{SL}	Interface sólido/líquido
λ_{SG}	Interface sólido/gás
λ_{LG}	Interface líquido/gás
2D	Bidimensional
2θ	Ângulo de difração
$\cos \theta$	Cosseno do ângulo theta
ζ	Potencial Zeta

LISTA DE SIGLAS

CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CE	Contra eletrodo
CDTN	Centro de Desenvolvimento de Energia Nuclear
CP	Comercialmente puro
DEFIS	Departamento de Física
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
E	Potencial
e-	Elétron
EPM	Mobilidade eletroforética
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FTIR	Análise de infravermelho por transformada de Fourier
HA	Hidroxiapatita
LED	Laboratório de eletroquímica e difusão
M	Molaridade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TiCP	Titânio comercialmente puro
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x
XRD	Difração de raios-x

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	17
3.1 Titânio.....	17
3.1.1 Liga de titânio Ti-6Al-4V.....	20
3.2 Hidroxiapatita.....	21
3.3 Talco natural.....	23
3.4 Tratamento Químico do Talco.....	25
3.5 Eletrodeposição	27
3.6 Técnicas de Caracterização	29
3.6.1 Espectroscopia Raman.....	29
3.6.2 Potencial Zeta	32
3.6.3 Ângulo de molhamento	32
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia	34
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1 Preparação dos Substratos de Liga de Titânio TI6AL4V	37
4.2 Preparação da Solução Eletrolítica	37
4.3 Procedimento para Eletrodeposição	38
4.4 Procedimento para o Tratamento Químico do Talco	40
4.5 Detalhes Experimentais das Técnicas de Caracterização	40
4.5.1 Espectroscopia Raman.....	40
4.5.2 Teste de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade	41
4.5.3 Teste de Potencial Zeta.....	41
4.5.4 Teste de Ângulo de Contato	41
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Espectroscopia Raman.....	43
5.2 Teste de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade	46
5.3 Análise do Potencial Zeta	47
5.4 Análise do Ângulo de Contato	49
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
6 CONCLUSÕES	57
7 PESQUISAS QUE PODERÃO SER REALIZADAS A PARTIR DESTE TRABALHO	59
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1 INTRODUÇÃO

É sabido que milhões de pessoas em todo mundo sofreram, sofrem ou ainda vão sofrer desgaste natural ou, até mesmo, traumas na estrutura óssea ao longo de suas vidas (BOSE, TARAFDER, 2012). Dito isso, torna-se imprescindível o desenvolvimento de materiais avançados, tais como implantes biometálicos, capazes de substituir ou, em muitos casos, reconstruir este tecido ósseo danificado (BOSE, TARAFDER, 2012).

O termo biomaterial foi sendo aperfeiçoado ao longo dos anos, sua definição mais atual foi concebida em 1991 na 2ª Conferência Consenso sobre definições em Biomateriais em Chester, Reino Unido. A qual, determina como biomaterial, toda e qualquer combinação substâncias, excluindo fármacos, de fonte natural ou sintética que, em certo período, é designada a atuar em sistemas biológicos, no intuito, de ampliar, tratar ou substituir órgãos, tecidos ou funções do organismo humano (BLACK, 2005).

Dentre os biomateriais mais utilizados destacam-se os materiais metálicos, tais como o titânio e suas ligas, por apresentarem alta biocompatibilidade, baixa densidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão se comparado aos aços inoxidáveis e outras ligas (PIRES, BIERHALZ, MORAES, 2015). Entretanto, o titânio é apenas tolerado pelo organismo, ou seja, não há formação de ligação química com os ossos e o mesmo apresenta baixa capacidade de induzir a formação de tecido ósseo (LISIECKI, PIWNIK, 2016). Em decorrência disso, surge a necessidade de materiais que possam revestir o titânio de modo a obter-se uma semelhança química maior entre a prótese e o tecido ósseo e assim, induzir a uma cura mais acelerada do órgão danificado (BATISTA *et al.* 2022).

Neste cenário destaca-se o revestimento de hidroxiapatita (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), uma biocerâmica baseada em fosfato de cálcio, a qual apresenta diversas características interessantes para o papel de revestimento de biomateriais metálicos, tais como: baixa densidade, resistência à corrosão, isolamento térmico e elétrico, semelhança química com os ossos, estimulação do crescimento de tecido ósseo e bioatividade (VIVANCO, JOSHUA, AMEET, 2017), (EBRAHIMI, BOTELHO, DOROZHKIN, 2017), (ALMEIDA FILHO *et al.*, 2007).

No entanto, apesar destas várias qualidades, a hidroxiapatita apresenta propriedades mecânicas pobres tal como a baixa resistência ao desgaste e falha por fadiga, (SOUZA *et al.*, 2016). Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de desenvolver

materiais de reforço que possam ser incorporados à matriz de HA, dentre eles: nanotubos de TiO₂ e nanotubos de carbono (PRODANA *et al.*, 2015), silicato de cálcio (HUANG *et al.*, 2013), perovskita (CaTiO₃) (WU *et al.*, 2015), metilcelulose (FAN *et al.*, 2015) e dopagem com flúor (MENG *et al.*, 2011). Para este trabalho a fase de reforço escolhida foi o talco natural (MOTA *et al.*, 2020), (BATISTA *et al.*, 2022). Esses reforços têm a capacidade de modificar algumas características da HA, como seu parâmetro de rede, sua cristalinidade, *et al.* sua estrutura e sua carga da superfície, fatores que interferem na estabilidade e solubilidade da biocerâmica podendo também, melhorar suas propriedades mecânicas (HUANG *et al.*, 2010).

O talco é um mineral da classe dos filossilicatos largamente utilizado na produção de cosméticos, papéis e tintas (PONTES, ALMEIDA, 2005) podendo também, ser utilizado como material de reforço em compósitos cerâmicos (MOTA *et al.*, 2020). No entanto, o talco em sua forma natural possui caráter hidrofóbico, ou seja, tem baixa molhabilidade (CLAVERIERIE *et al.*, 2018) o que dificulta sua dispersão em soluções aquosas (LI *et al.*, 2018), (PENG *et al.*, 2016). Em decorrência disto, pesquisas recentes sugerem a modificação do caráter hidrofóbico para caráter hidrofílico, por meio de tratamento químico baseado na imersão do mineral em uma solução de HCl (CASTILHO *et al.*, 2011). O que por sua vez, é capaz de melhorar significativamente a dispersão de talco na solução de HA gerando, assim, revestimentos com uma distribuição mais homogênea do filossilicato (CASTILHO *et al.*, 2011). Paralelamente a isto, Mota *et al.* (2020), afirma que a hidrofobicidade do talco tem um impacto direto na biocompatibilidade da matriz de hidroxiapatita.

Este trabalho propõe a deposição de revestimentos de hidroxiapatita com a adição de talco tratado quimicamente, sobre liga de titânio Ti6Al4V, por meio da técnica de eletrodeposição pulsada. Sendo está uma das primeiras tentativas de incorporação desse mineral tratado quimicamente na matriz de HA. Os filmes eletrodepositados de HA pura, HA com talco puro e HA com talco tratado quimicamente, serão avaliados quanto à sua morfologia, composição, hidrofiliabilidade e molhabilidade superficial. No capítulo 2, será apresentado os objetivos; no capítulo 3 será abordado a revisão bibliográfica; no capítulo 4, será apresentado os detalhes experimentais; no capítulo 5, será apresentado os resultados; e finalmente, no capítulo 6, será apresentado as conclusões gerais dessa monografia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar revestimentos de hidroxiapatita com incorporação de talco natural com e sem tratamento químico, depositados sobre o substrato de liga de titânio.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir revestimentos de hidroxiapatita depositados sobre a liga de titânio que possuam propriedades mecânicas adequadas a implantes sujeitos à fadiga, já que a hidroxiapatita pura é frágil e quebradiça;
- Determinar os parâmetros para eletrodeposição do revestimento de hidroxiapatita sobre o substrato de liga de titânio;
- Incorporar talco natural modificado superficialmente, na matriz de hidroxiapatita depositada sobre o substrato de liga de titânio, com intuito, de aprimorar as suas propriedades mecânicas e sem sacrificar a biocompatibilidade dos compósitos;
- Avaliar a hidrofobicidade e a energia superficial dos revestimentos compósitos com talco tratado quimicamente superficialmente ou não.
- Caracterizar os revestimentos produzidos acerca da sua morfologia e composição química.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Titânio

Descoberto por W. Gregor, na Inglaterra, em 1789, o Titânio (Ti) é um metal largamente requisitado para as mais diversas aplicações, como por exemplo em construções civis, indústria automobilística, entre outras (TORRES, 2007). Desde a sua introdução nas aplicações biomédicas, a partir dos anos 60, o Ti vem ganhando bastante destaque como estrutura de próteses ortopédicas e odontológicas, como dispositivos de uso cardiovascular e na fixação de fraturas (TORRES, 2007).

A introdução do Ti no ramo de biomateriais metálicos teve início com sua forma mais pura, denominada titânio comercialmente puro (TiCP) com pureza entre 98% e 99,5%, mais tarde com a liga α (Ti6Al4V) e, em seguida, com a liga β (Ti12Mo6Zr2Fe) (PARK, BRONZINHO, 2002). Essas ligas originam-se da transformação alotrópica que o TiCP sofre a 885°C, responsável por alterar sua estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), classificada como fase α , para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase β (PARK, BRONZINHO, 2002), (PIRES, BIERHALZ, MORAES, 2015).

Fontes concentradas de titânio metálico são achadas nos minerais anatásio, titanomagnetita, brookita, rútilo e ilmenita, sendo os dois últimos os mais importantes para a extração de titânio. O método de produção de titânio mais usual é o processo Kroll, o qual, consiste na redução destes minerais em um reator com atmosfera inerte de TiCl₄ com magnésio, ambos, no estado líquido (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994).

As propriedades físicas deste metal são determinadas pela quantidade de elementos residuais, ou de impurezas, presentes no seu processo de purificação, tais como: oxigênio (O), ferro (Fe), nitrogênio (N), carbono (C) e hidrogênio (H) (PARK *et al.*, 2003). Sendo que, a partir do nível destes elementos presentes no TiCP, o mesmo passa a ser classificado em quatro categorias, ou graus de pureza (PARK, BRONZINHO, 2002).

A Tabela 1 apresenta os quatro graus de pureza do TiCP em função da sua quantidade de impurezas.

Tabela 1 - Composição química do TiCP (%p/p).

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50

Fonte: (PARK, BRONZINHO, 2002).

Os materiais metálicos, candidatos a implantes, devem possuir algumas características cruciais, para que assim, tenham um bom desempenho, propriedades estas, tais como: boa tenacidade, boa resistência mecânica, módulo de elasticidade próximo ao do osso humano, resistência à compressão e considerável limite de resistência à fadiga (LANDUCI, 2016). Desse modo, a Tabela 2 traz uma comparação destes valores para o titânio e seus concorrentes nas aplicações biomédicas.

Tabela 2 - Valores médios das propriedades mecânicas de alguns metais comumente utilizados em aplicações biomédicas.

Metais	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Limite de resistência à fadiga (MPa)
Titânio	105	760	485	300
Aço inoxidável	190	483	221	221-280
Liga Co-Cr	210	655-889	448-517	207-310

Fonte: (PARK, BRONZINHO, 2002).

A partir da Tabela 2 pode-se observar, que tanto o titânio como a liga de Co-Cr possuem valores superiores ao aço inoxidável, no que diz respeito a resistência à tração, resistência à compressão e limite de resistência à fadiga. Isso acontece, pois, estes metais, detêm a habilidade de suportarem cargas significativas e sofrerem deformações plásticas antes de falharem (LANDUCI, 2016). O destaque do Ti é ainda mais evidente, ao

comparar-se a razão das propriedades mecânicas em função da densidade, uma vez que, possui valores maiores do que à liga Co-Cr. Sendo mais leve, o titânio apresenta densidade igual a $4,5 \text{ g/cm}^3$, enquanto a liga Co-Cr possui densidade como sendo $8,8 \text{ g/cm}^3$ (PARK, BRONZINHO, 2002).

Além disso, quando comparado a outros materiais metálicos biocompatíveis, o Ti apresenta um valor de módulo de elasticidade mais próximo do osso humano (por volta de 10 GPa a 30 GPa) (THANH *et al.*, 2013). Este fato torna-se relevante, uma vez que, possuir um módulo de elasticidade muito superior ao do osso humano é prejudicial aos materiais metálicos candidatos para aplicações biomédicas (LANDUCI, 2016). Sendo que, a diferença entre os módulos de elasticidade faz com que a maior parte da carga seja suportada pelo dispositivo metálico e, o restante da mesma, seja recebida pelo osso (LANDUCI, 2016). Em decorrência disto, respostas biológicas como atrofia em torno do local do implante, resultam em uma necessidade de cirurgias de revisão (LANDUCI, 2016).

Além de tudo, o titânio possui em sua superfície uma fina, porém, compacta e impermeável camada de dióxido de titânio (TiO_2). O que por sua vez, impede que ele reaja com o ambiente corrosivo do meio lhe conferindo uma considerável resistência à corrosão, estabilidade química e, conseqüentemente, uma maior biocompatibilidade (RAUTRAY, NARAYANAN, KIM, 2011).

Apesar das diversas qualidades apresentadas, estudos recentes indicam que o titânio possui fraca ligação química com os ossos e baixa capacidade de induzir a formação de tecido ósseo (ZHANG *et al.*, 2006), (THANH *et al.*, 2013), (LISIECKI, PIWNIK, 2016). Ademais, o filme de TiO_2 , presente na superfície do Ti, é danificado quando submetido a tensões mecânicas, ocasionando o aumento da corrosão do metal, o que por sua vez, é extremamente prejudicial para aplicações biomédicas (FATHYUNES, KHALIL-ALLAFI, 2017).

Neste contexto, revestimentos de hidroxiapatita (HA) são usados para revestir o Ti, com intuito de concedê-lo melhor biocompatibilidade e bioatividade, dado que, revestimentos HA ajudam na proliferação e adesão celular, induzindo o crescimento de osteoblastos, os quais são, responsáveis pela mineralização da matriz óssea (BOSE, TARAFDER, 2012), (FATHYUNES, KHALIL-ALLAFI, 2017).

3.1.1 Liga de titânio Ti-6Al-4V

A utilização da liga Ti-6Al-4V para próteses ortopédicas e dentárias teve um aumento significativo no final da década de 70 devido à sua alta resistência, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão e uma considerável tolerância tecidual (boa biocompatibilidade) (PIRES, 2011). Na atualidade, as aplicações dessa liga incluem implantes femoral e tibial; próteses de articulação do quadril e joelho; implantes dentários e componentes para fixação de fraturas/traumas (pinos, placas, parafusos, fios, arames) (WANG, 1996). Sua composição química pode variar dependendo da aplicação, o teor de oxigênio, por exemplo, pode variar entre 0,08 e 0,20 % da massa total, já o nitrogênio pode ser ajustado até 0,05 %, enquanto o alumínio e o vanádio chegam até 6,75 % e 4,5 %, respectivamente (PIRES, 2011). Quanto mais alta for a concentração destes elementos, em especial o oxigênio e nitrogênio, maior será a resistência mecânica. Em contrapartida, baixas concentrações de oxigênio, nitrogênio e alumínio implicarão em melhores condições de ductilidade, resistência contra propagação de trincas, resistência à fratura e maior resistência à corrosão sob tensão (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994).

A forma recozida é a mais comum comercialmente, mas outros tratamentos térmicos também podem ser aplicados. Por exemplo, para melhorar a usinabilidade desta liga e torná-la mais dúctil, ela deve ser aquecida a cerca de 730°C, mantida nesta temperatura por 4 horas e depois submetida a um resfriamento lento dentro do forno a uma temperatura de 25°C. Este processo, denominado recozimento laminado (*mill annealing*), produz uma microestrutura de cristais β esféricos na matriz α (DONACHIE JR, 1989).

A Tabela 3 compara as propriedades mecânicas do titânio para três condições distintas: comercialmente puro, liga Ti-6Al-4V sem tratamento térmico e a mesma liga tratada pelo processo de recozimento laminado (*mill annealing*).

Tabela 3 - Comparativo das propriedades mecânicas do titânio para diferentes condições.

Metais	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento uniforme (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Massa específica (g/cm ³)
Titânio CP	345	344	5	103	---
Ti-6Al-4V sem t. térmico	896	827	10	114	4,5
Ti-6Al-4V com t. térmico	1069	945	10	---	---

Fonte: Adaptado de (PIRES, 2011).

3.2 Hidroxiapatita

Sendo o principal constituinte da fase mineral dos dentes e ossos (cerca de 95%), a hidroxiapatita (HA) vem sendo bastante pesquisada, desde a sua introdução como biomaterial de revestimento, em 1970 (SOUZA, 2017). Seu grande destaque como substituta do osso humano em implantes e próteses vem da sua alta biocompatibilidade e osteointegração, responsáveis por conceder a HA a capacidade de ligar-se diretamente ao tecido ósseo, permitindo o crescimento do osso ao decorrer de sua superfície (BOSE, TARAFDER, 2012). Tais características aliadas à sua elevada capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas, fazem da HA um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, sendo também, bastante eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos (MAVROPOULOS, 1999).

A hidroxiapatita (HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) é um material cerâmico bioativo, pertencente à família dos fosfatos de cálcio, especificamente do grupo das apatitas (SANTOS, 2002). Por ter um caráter alotrópico, a HA possui estrutura monoclinica para temperaturas menores que 250 °C (temperaturas consideradas baixas), tendo como

parâmetros de rede $a = 9,421 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6,8814 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ e simetria P21/b (onde P indica rede de Bravais primitiva, 2: eixo rotacional de ordem 2 - rotação de 180° , 1: deslocamento de meia célula unitária e b: plano de deslizamento na direção do vetor b) (MORGAN *et al.*, 2000). Enquanto, para temperaturas superiores a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperaturas consideradas altas) ocorre uma transição da estrutura monoclínica para hexagonal, tendo como parâmetros $a = b = 9,423 \text{ \AA}$, $c = 6,885 \text{ \AA}$ e $\gamma = 120^\circ$ e grupo espacial, como sendo P63/m (sendo que P indica rede de Bravais primitiva, 6: eixo principal rotacional de ordem 6 - rotação de 60° , 3: deslocamento de meia célula unitária e m: significa plano perpendicular) (MORGAN *et al.*, 2000). A Figura 1 retrata a célula unitária hidroxiapatita: (a) vista lateral e (b) vista superior (MOTA, 2017).

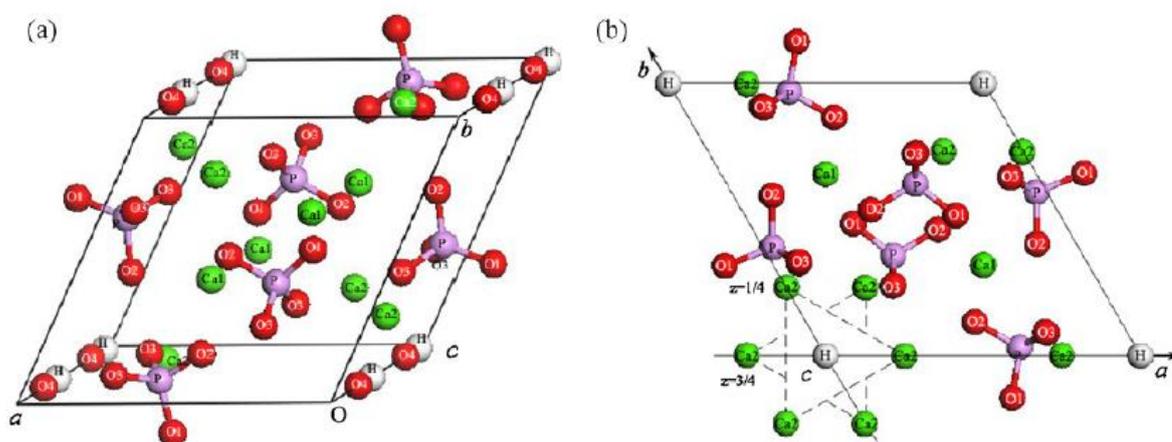


Figura 1 - Representação da célula unitária da hidroxiapatita: (a) vista lateral e (b) vista superior. Esferas verdes, vermelhas, rosas e brancas representam átomos de Ca, O, P e H, respectivamente.

Fonte: Adaptado de (MOTA, 2017).

Além da sua ocorrência natural presente na composição óssea, a hidroxiapatita pode ser sintetizada em laboratório por reações de estado sólido ou por métodos úmidos. Apesar do método do estado sólido necessitar altas temperaturas, a cerâmica criada é cristalina e geralmente estequiométrica (SOUZA *et al.*, 2016).

Além disso, outro aspecto importante da hidroxiapatita é a sua razão molar entre cálcio e fósforo (Ca/P), pois com ela é possível entender melhor algumas de suas características, tais como: estabilidade, biocompatibilidade, quantidade de cálcio e presença de outras fases (FULMER *et al.*, 2002). Desta forma, uma HA com razão molar Ca/P igual a 1,67, é mais estável e biocompatível com os ossos, enquanto, uma HA com

razão molar Ca/P menor que 1,67, pode ser deficiente em cálcio (FULMER *et al.*, 2002). Ademais, para valores de Ca/P maiores ou iguais a 2,0, existe a possibilidade de se encontrar a fase CaO (óxido de cálcio) entre a matriz de hidroxiapatita (ERGUN *et al.*, 2008).

Entretanto, algumas características da hidroxiapatita limitam seu uso absoluto como revestimento de próteses metálicas (BOSE, TARAFDER, 2012), por exemplo, o seu caráter cerâmico a torna frágil, pouco tenaz e com baixa resistência mecânica (BOSE, TARAFDER, 2012). Em decorrência disto, como dito anteriormente, fases de reforço com a função de melhorar tais propriedades, vem sendo largamente estudadas para serem incorporadas à matriz de hidroxiapatita, tais como: nanotubos de TiO₂ e nanotubos de carbono (PRODANA *et al.*, 2015), silicato de cálcio (HUANG *et al.*, 2013), perovskita (CaTiO₃) (WU *et al.*, 2015), metilcelulose (FAN *et al.*, 2015), dopagem com flúor (MENG *et al.*, 2011) e talco natural (MOTA *et al.*, 2020), (BATISTA *et al.* 2022).

3.3 Talco natural

O talco natural é uma matéria prima mineral amplamente utilizada na indústria moderna. Seu uso vai desde aplicações mais nobres como elaboração de cosméticos, tintas e cobertura de papel quanto em aplicações mais simples, como fundente na indústria cerâmica ou mesmo carga inerte na fabricação de tintas, inseticidas, borracha, fertilizantes e papel (PONTES, ALMEIDA, 2005). Além disso, após a descoberta de que esse material é passível de esfoliação (processo de fragmentação dos cristais lamelares do mineral alcançado partículas nanométricas), o mesmo tornou-se uma grande promessa no ramo de biomateriais como uma fase de reforço em compósitos cerâmicos, devido as suas propriedades mecânicas, atingidas quando esfoliado, serem similares as do grafeno (ALENCAR *et al.*, 2015).

Pertencente a classe dos filossilicatos de magnésio hidratados, o mineral talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂), apresenta em sua composição química 31,7% de MgO, 63,5% de SiO₂ e 4,8% de H₂O (PONTES, ALMEIDA, 2005). Em termos cristalográficos, este mineral, apresenta estrutura monoclínica, assumindo arranjo espacial do tipo “sanduíche” ou “t-o-t” (TORRES, 2007). Este arranjo é composto por duas folhas tetraédricas (t), denominadas folhas de siloxana, envolvidas por uma folha octaédrica, denominada folha de brucita. Os tetraedros da folha de siloxana são constituídos por átomos de silício em seu centro e

átomos de oxigênio em seus vértices, sendo três deles compartilhados com tetraedros vizinhos (TORRES, 2007). Já as folhas de brucita são formadas por átomos de magnésio ocupando os seus centros e hidroxilas em seus vértices (TORRES, 2007). A Figura 2 retrata a estrutura tipo “t-o-t” do talco (NUNES, PERES, 2011).

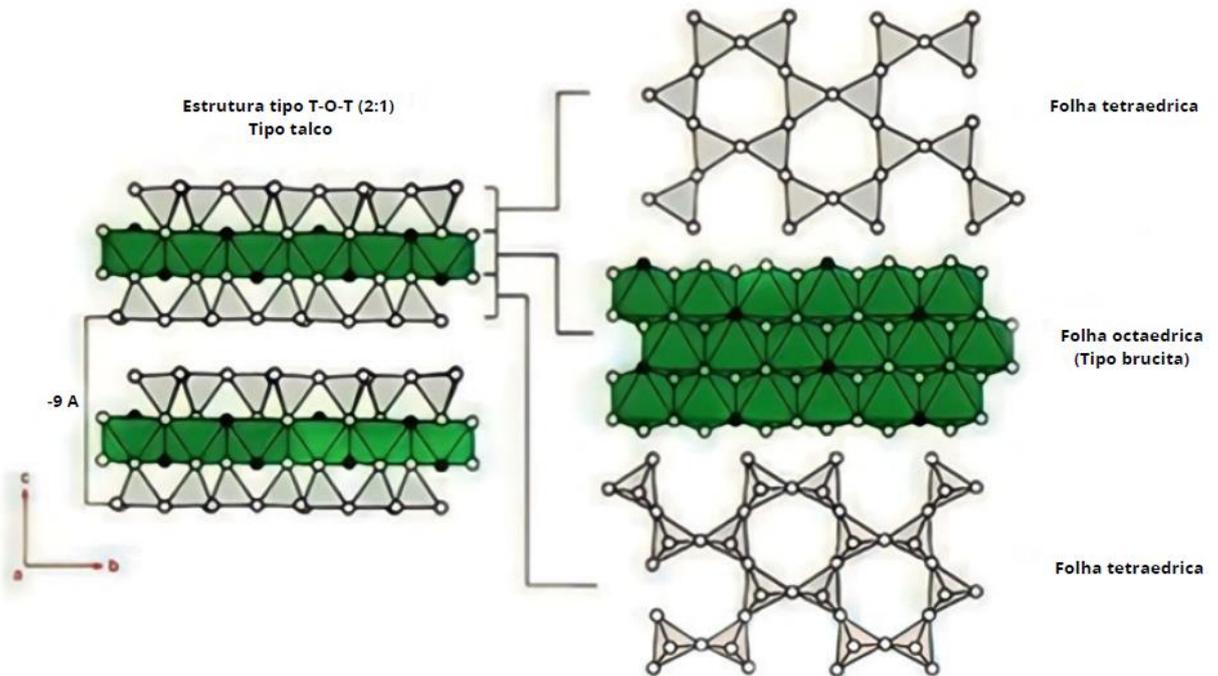


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tipo “t-o-t” do talco.

Fonte: Adaptado de (NAVARRO *et al.*, 2017).

No entanto, a simetria das folhas de siloxana confere ao talco um forte caráter hidrofóbico, ou seja, conferindo-lhe baixa molhabilidade (CLAVERIERIE *et al.*, 2018). Partículas de talco com forte hidrofobicidade possuem elevada dificuldade de se dispersarem em soluções aquosas, o que por sua vez, tem a tendência de aglomerar e formar depósitos com aglomerados de talco (YI *et al.*, 2019). Como, por exemplo, na produção de papel, a hidrofobicidade do talco gera uma ligação fraca de fibra para enchimento (POLOWCZYK, KOZLECKI, 2017). No ramo das cerâmicas, as misturas não uniformes de argila e outros constituintes, devido a uma dispersão desregular de talco na mistura, têm impacto adverso nas propriedades mecânicas das cerâmicas (PTÁČEK *et al.*, 2014). Logo, torna-se interessante modificar a molhabilidade superficial das partículas de talco, aumentando seu grau de hidrofílicidade, no intuito de melhorar sua compatibilidade e sua dispersão em soluções aquosas, uma vez que, os argilominerais vêm desempenhando

um papel cada vez mais significativo na área de materiais como compósitos e nanomateriais bidimensionais (WANG *et al.*, 2018), (BARCELOS *et al.*, 2018), (YI *et al.*, 2019), (CASTILHO *et al.*, 2011).

3.4 Tratamento Químico do Talco

Comparando-se as deposições de hidroxiapatita com e sem talco de alguns trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa SCNano (Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – DEFIS/UFOP) (MOTA, 2017), (BATISTA, 2019), os quais trataram da incorporação de talco nanoestruturado à matriz de HA, foi possível observar que os depósitos, que continham apenas HA, possuíam trincas mais profundas ao longo da matriz, quando comparadas aos filmes de HA com talco esfoliado em partículas nanométricas, os quais possuíam trincas aparentemente mais superficiais. Tal fato foi atribuído à incorporação das nanocamadas de talco na matriz da cerâmica (BATISTA, 2019). No entanto, apesar dessa diminuição da profundidade das trincas, as quais prejudicam a resistência à corrosão do revestimento, a dispersão de talco na HA foi não homogênea, o que por sua vez, reduz a eficiência do filossilicato como fase de reforço (BATISTA *et al.*, 2022).

De acordo com Yi *et al.* (2019), essa não homogeneidade na dispersão do talco é causada pelo seu caráter hidrofóbico proveniente das diversas folhas de siloxano presentes em sua estrutura. Com isso, as partículas desse mineral possuem dificuldade de se dispersarem em soluções aquosas, o que por sua vez, é prejudicial para as aplicações com talco natural (YI *et al.*, 2019). Desta forma, o foco deste trabalho foi buscar na literatura, algum processo capaz de modificar a molhabilidade superficial do talco natural, modificando assim, seu caráter hidrofóbico.

Neste contexto, Castillo *et al.* (2011), propuseram um tratamento químico do talco baseado em ácidos multifuncionais. Essa técnica baseia-se na imersão do mineral em uma solução aquecida de ácido de natureza inorgânica. A qual, dissolve os carbonatos e as cloritas presentes no filossilicato quebrando, assim, as ligações de siloxano e abrindo espaço para a formação de grupos silanois (SiOH) de caráter hidrofílico. A princípio, os autores realizaram testes com dois ácidos orgânicos, sendo eles: o ácido acético (CH₃COOH) e o ácido fórmico (HCOOH) e um de natureza inorgânica, o ácido clorídrico (HCL). No entanto, os espectros de FTIR (espectroscopia no infravermelho por

transformada de Fourier) e XRD (difração de raios-x) para o tratamento em CH_3COOH e HCOOH revelaram a presença de Fe, o que por sua vez, indica que os ácidos orgânicos não foram capazes de eliminar a clorita e, conseqüentemente, romper as ligações de siloxano (CASTILHO *et al.*, 2011). O que foi nitidamente demonstrado nos testes de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água (ver Fig. 3), nos quais, as partículas de talco tratado por HCL (Fig. 3 – c)) se dispersaram e diluíram-se por completo na água, enquanto as partículas do filissilicato tratadas pelos ácidos orgânicos (Fig. 3 – a) e b)) permaneceram na superfície do líquido (CASTILHO *et al.*, 2011).

Figura 3 – Testes de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água das partículas de talco tratadas quimicamente.

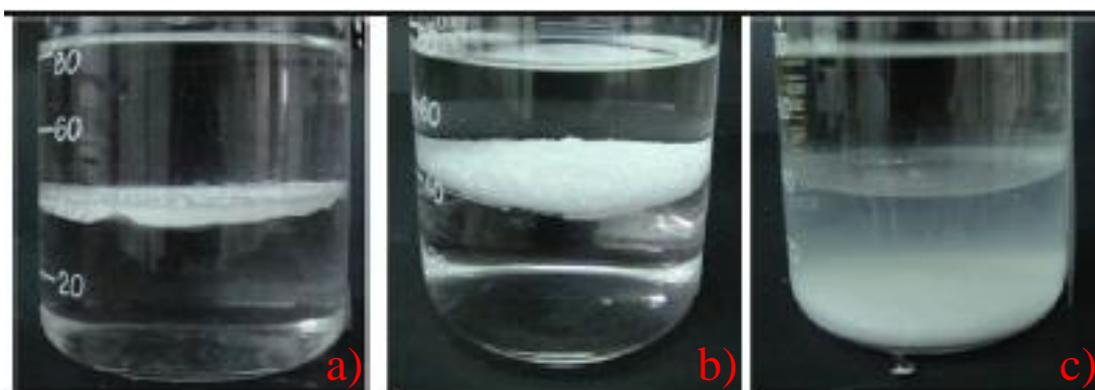


Figura 3 – Testes de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água das partículas de talco tratadas em ácido acético (a), ácido fórmico (b) e ácido clorídrico (c).

Fonte: Adaptado de Castilho *et al.* (2011)

Desta forma, Castilho *et al.* (2011) concluíram que o tratamento com ácido clorídrico foi o mais eficiente, uma vez que, permitiu a completa remoção de clorita e dos carbonetos da estrutura do mineral, possibilitando assim, a diminuição do comprimento e espessura de suas partículas. O que por sua vez, poderá melhorar as propriedades finais dos compósitos devido ao aumento da área de contato matriz-fase de reforço. Além disso, o rompimento das ligações de siloxano e, conseqüentemente, formação de grupos de silanóis, provenientes da ação do HCl, alteraram o caráter hidrofóbico do talco para hidrofílico (CASTILHO *et al.*, 2011).

3.5 Eletrodeposição

A eletrodeposição tornou-se um dos principais métodos para a obtenção da hidroxiapatita sintética, devido a sua alta versatilidade para a confecção de revestimentos de superfícies irregulares com rapidez, baixo custo e em baixa temperatura (MARASHI, KHALIL, ETMINANFAR, 2017). Além disso, ela proporciona um controle da espessura e cristalinidade do depósito, podendo também, ser utilizada na formação de filmes, nanoestruturas e monocamadas, além de permitir a produção de revestimentos compostos por mais de uma fase (PARCHAROEN *et al.*, 2014), (KERN, SCHWALLER, MICHLER, 2006).

A Figura 4 ilustra uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (contendo o substrato no qual será depositado o revestimento), um eletrodo de referência (para medir o potencial aplicado na célula) e um contra-eletrodo (material a ser corroído no intuito de fechar o circuito elétrico da célula) (GONÇALVES, 2006), (METROHM AUTOLAB, 2011). Todos esses componentes são conectados a um potenciostato, sendo este, utilizado para gerenciar os potenciais da deposição, como também, a frequência dos pulsos e o tempo de eletrodeposição. Além do mais, todos esses eletrodos são imersos em um eletrólito, composto por sais dissolvidos em solução aquosa contendo íons positivos e negativos, responsáveis por fornecer os elementos do material a ser depositado (GONÇALVES, 2006).

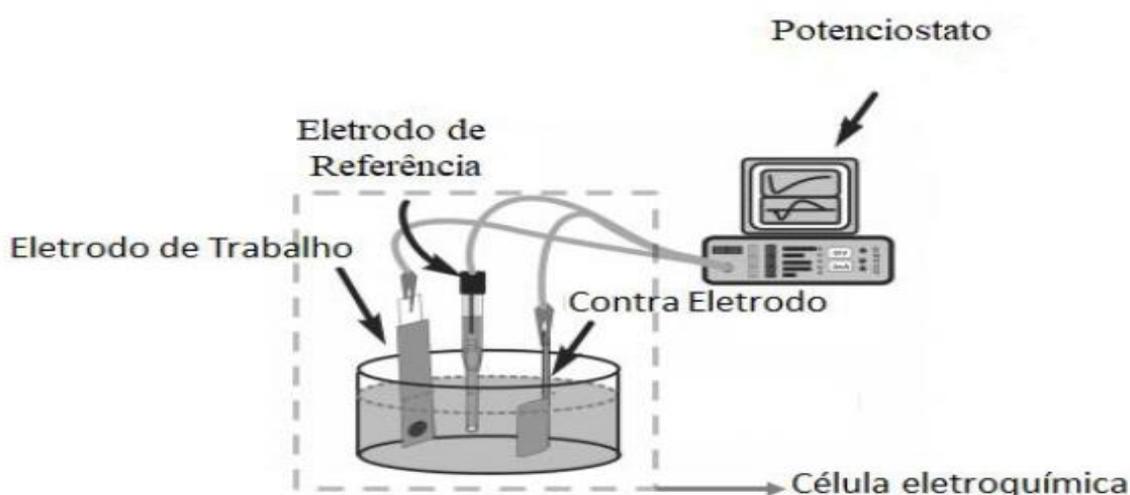


Figura 4 - Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos e o potenciostato.

Fonte: Adaptado de (BATISTA, 2019).

O processo de eletrodeposição é muito abrangente podendo ser utilizado de diferentes formas, algumas delas estão destacadas abaixo:

- **Deposição pulsada:** na qual, pulsos de tensão ou corrente são aplicados à célula eletroquímica fazendo com que o sinal aplicado a célula varie de acordo com uma onda quadrada, o que por sua vez, cria reações eletroquímicas na interface eletrodo-eletrólito formando depósitos (MUNFORD, 1998);
- **Deposição galvanostática:** onde a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa (BLACKWOOD, SEAH, 2010)
- **Deposição potencioestática:** na qual, um potencial é aplicado à célula eletroquímica, sendo este, mantido fixo (SANTOS, 2002);
- **Deposição espontânea:** onde não há a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes (NAVIA, 2004);

No entanto, para deposições de HA sobre superfícies metálicas, é aconselhável que se utilize a eletrodeposição pulsada, devido ao seu baixo custo de operação aliado à sua capacidade de produzir revestimentos de HA mais uniformes, cristalinos e com maior aderência. Além disso, seus filmes produzidos, apresentam considerada estabilidade a longo prazo e uma consistente interface substrato e revestimento, o que por sua vez, proporciona uma operação de implantação bem-sucedida (GOPI, INDIRA, KAVITHA, 2012 e MARASHI, KHALIL, ETMINANFAR, 2017).

Cabe, também, destacar que a eletrodeposição pulsada é bastante utilizada para resolver problemas que surgem quando se trabalha com a deposição de fosfatos de cálcio. A princípio, não se conhece a fase dos fosfatos de cálcio, a qual pertence o revestimento produzido, dado que a concentração de OH⁻, gerada no processo, pode interferir na composição do filme (BLACKWOOD, SEAH, 2010). Além disso, bolhas de hidrogênio, formadas durante o procedimento, aderem-se à superfície do substrato, o que por sua vez, dificulta a deposição do revestimento conferindo-lhe uma fraca aderência (BLACKWOOD, SEAH, 2010). Logo, a deposição pulsada atuará fornecendo o tempo necessário para que as bolhas de hidrogênio se soltem, por meio de um transporte de massa ao eletrodo em etapas, criando assim, depósitos mais aderentes e uniformes (MUNFORD, 1998 e BLACKWOOD, SEAH, 2010).

3.6 Técnicas de Caracterização

3.6.1 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da luz que, ao incidir no material, é refletida em parte, enquanto a outra fração é transmitida através do material, sendo que uma parcela desta luz transmitida é absorvida pelo material na forma de calor enquanto a outra é retransmitida como luz espalhada (BANWELL, MCCASH, ELAINE, 1972). Tal luz emergente apresenta uma fração constituída de frequências características do material no qual a luz foi incidida (RODRIGUES, GALZERANI, 2012). Desta forma, a partir das componentes desta luz é possível obter diversas informações acerca das propriedades eletrônicas e estruturais do material estudado (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997).

Na situação em que as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual, para na sequência, decair de volta para o estado fundamental, emitindo fótons de mesma energia que os incidentes o processo de espalhamento da luz é considerado elástico e tem-se o nome de espalhamento Rayleigh, enquanto, o espalhamento inelástico da luz é denominado espalhamento Raman (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997).

Existem duas classificações para este processo de espalhamento inelástico da luz, sendo elas: espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes. O primeiro refere-se à situação em que a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente, fazendo com que o processo de espalhamento absorva a energia que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador (BANWELL, MCCASH, ELAINE, 1972). Já o segundo é relativo à circunstância em que a radiação espalhada tem frequência maior que a da radiação incidente. O que por sua vez, implica na transferência da energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação, pelo processo de espalhamento. (RODRIGUES, GALZERANI, 2012).

A diferença entre a radiação espalhada e a incidente refere-se a energia em que os átomos do material mensurado estão vibrando, sendo que através dela é possível identificar a disposição das ligações entre estes átomos (BANWELL, MCCASH, ELAINE, 1972). Além do mais, outras informações importantes como a vibração molecular, geometria

molecular e a interação entre as espécies químicas presentes podem ser obtidas a partir desta energia (BANWELL, MCCASH, ELAINE, 1972).

O funcionamento básico de um sistema Raman baseia-se na incidência de radiação laser, que se desloca por meio de um filtro holográfico do tipo notch, e em seguida é focalizado na amostra pela objetiva do microscópio (LOPES, 2005). Tal objetiva é usada tanto na focalização do feixe incidente quanto na coleta da radiação espalhada pela amostra (HINRICHS, 2014). Desse modo, a radiação repete o caminho de volta, sendo em seguida, direcionada para um espectrômetro óptico que provoca a dispersão da luz com grades de difração (HINRICHS, 2014). Com isso os diferentes comprimentos de onda são interceptados por um detector CCD (dispositivo de carga acoplada, o sinal capturado pela CCD é convertido em sinal digital e interpretado pelo programa do sistema na forma de um espectro Raman (LOPES, 2005). A Figura 5 ilustra o arranjo óptico de um sistema Raman (LOPES, 2005).

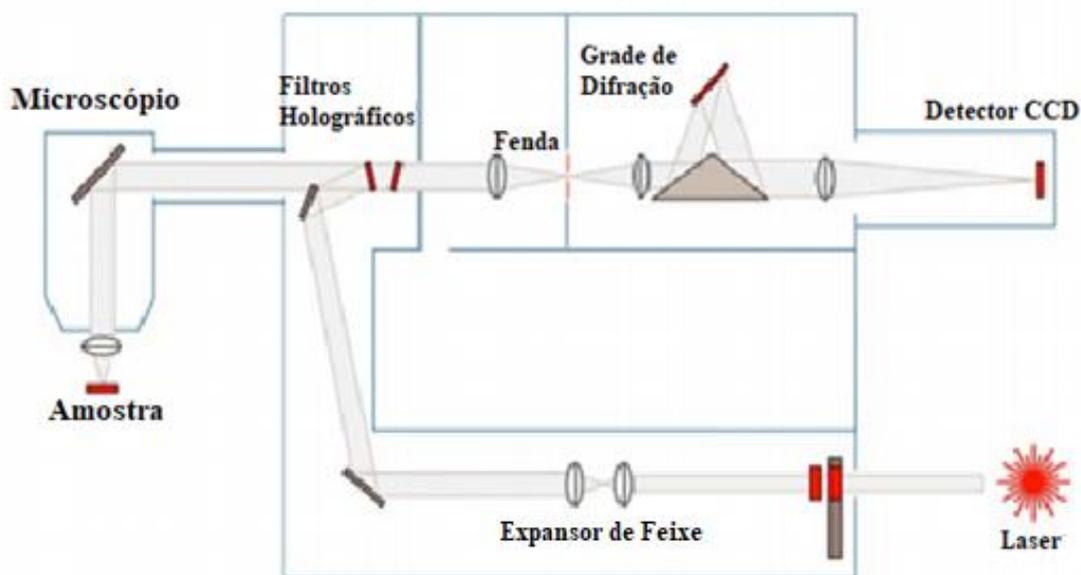


Figura 5 - Ilustração do arranjo óptico de um sistema Raman.

Fonte: Adaptado de (LOPES, 2005).

A Figura 6 apresenta um espectro Raman de uma amostra de HA depositada sobre um substrato metálico.

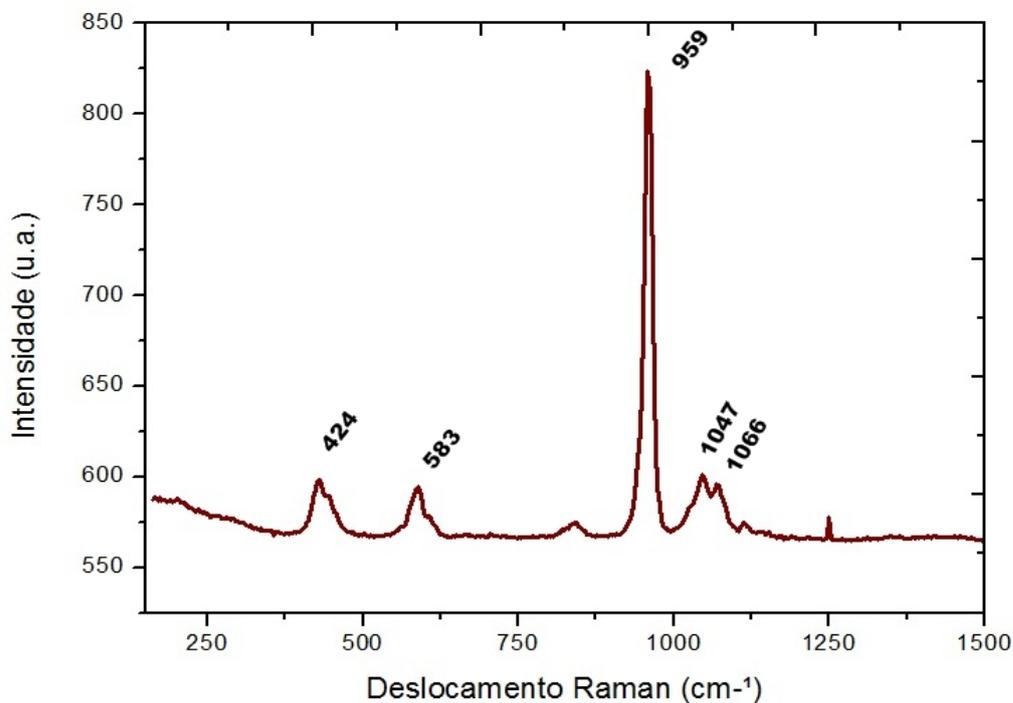


Figura 6 - Exemplo de um espectro Raman de uma amostra de HA pura depositada sobre um substrato metálico.

Fonte: (MOTA, 2017).

Como apresentado na Figura 6, o espectro Raman obtido possui no eixo das abscissas a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, a qual é denominada deslocamento Raman, tendo como, unidade de medida usual cm^{-1} (RODRIGUES, GALZERANI, 2012). Enquanto o eixo das ordenadas é composto pela intensidade espectral, geralmente medida em unidades arbitrárias (u.a.) (RODRIGUES, GALZERANI, 2012).

Desta forma, cada material mensurado, irá fornecer um espectro único conhecido como assinatura espectroscópica, o que por sua vez possibilita a identificação do mesmo, além de detectar alterações químicas oriundas da interação do material analisado com outros elementos ou com a luz (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997). Com isso, a Espectroscopia Raman torna-se uma técnica de extrema importância na análise da estrutura microscópica dos materiais (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997).

3.6.2 Potencial Zeta

A maneira mais comum de se aferir a carga eletroestática superficial de uma partícula é mensurando seu potencial Zeta (ζ) (DEINGER, 2006). Desse modo, o potencial Zeta pode ser definido como o potencial eletrostático no plano de cisalhamento de uma partícula (pequena distância a partir da superfície) (DEINGER, 2006). Nesse plano, a camada de fluido aderida à superfície da partícula pode ser cisalhada quando a partícula se move por meio do fluido, enquanto o fluido fora desse plano cisalha durante o movimento e se rearranja quando o movimento é interrompido (DEINGER, 2006).

O valor do potencial Zeta é determinado nesse plano a partir da superfície da partícula e geralmente varia de +100 mV a -100 mV. Em suspensões altamente defloculadas, os potenciais Zeta possuem valores absolutos maiores que ~60 mV, indicando alta defloculação. Por outro lado, a flocculação geralmente ocorre quando o potencial Zeta é próximo de zero, ou seja, entre +10 mV e -10 mV (DEINGER, 2006).

Para mensurar o potencial Zeta, é comum se medir a mobilidade eletroforética (EPM) da partícula, uma vez que a EPM é proporcional ao potencial Zeta. Isso é realizado submetendo-se as partículas a um campo elétrico constante e medindo a velocidade das partículas nesse campo. A relação entre a velocidade das partículas e a força do campo elétrico define a EPM, e o potencial Zeta é calculado a partir dessa medida (DEINGER, 2006).

Neste trabalho, o potencial Zeta poderá fornecer informações acerca da carga superficial das partículas de talco com e sem tratamento químico e evidenciar se houve alguma mudança nesses valores. O que por sua vez fundamenta, ainda mais, a mudança das características umectantes do mineral pelo tratamento em HCl.

3.6.3 Ângulo de molhamento

Quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida e escorre por toda sua área, diferentes interações intermoleculares podem ocorrer entre as superfícies, fazendo com que os materiais apresentem diversas propriedades umectantes (WANG *et al.*, 2015). Em decorrência disso, entender a relação entre essas propriedades, tais como, a relação rugosidade/hidrofobicidade, rugosidade/ar/super-hidrofobicidade e a histerese do ângulo de

contato (CA), torna-se extremamente importante para a aplicabilidade deste material (TIANYI, JIANG, 2018).

A molhabilidade de uma superfície sólida é avaliada pelo índice CA (ângulo de contato entre as superfícies) (TIANYI, JIANG, 2018). Geralmente, ele descreve o comportamento de uma gota de um líquido em uma superfície sólida no ar, sendo então, definido como o ângulo entre a tangente no ponto trifásico e a superfície sólida (TIANYI, JIANG, 2018). Convencionalmente, superfícies sólidas e totalmente lisas com CAs $< 90^\circ$ possuem uma melhor molhabilidade indicando hidrofiliabilidade, enquanto as superfícies com CAs $> 90^\circ$ apresentam uma menor molhabilidade indicando um maior grau de hidrofobicidade (TIANYI, JIANG, 2018). A associação entre o CA e as tensões de interface pode ser estudada através da equação de Young (SCHIRMER, 1999): $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}\cos\theta = 0$, na qual θ representa o CA, e γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} representam as tensões de interface sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, respectivamente (BERG *et al.*, 1994), (VOGLER 1998), (PATEL, VARILLY, CHANDLER, 2010).

A Figura 7 apresenta um desenho esquemático das energias interfaciais e ângulo de contato.

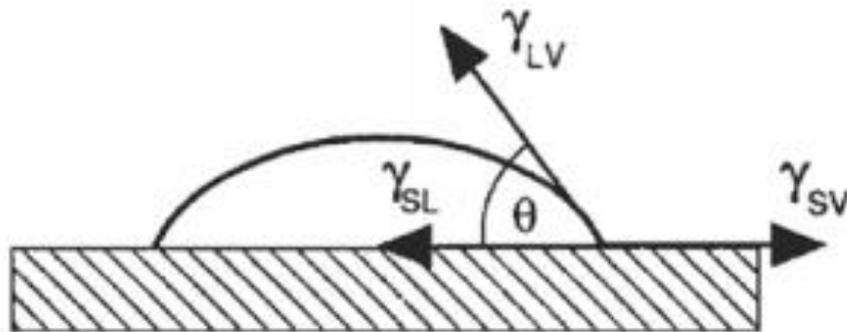


Figura 7 - Representação das energias interfaciais e ângulo de contato.

Fonte: Adaptado de (LUZ, RIBEIRO, PANDOLFELLI, 2008)

Existem algumas técnicas bem desenvolvidas para mensurar o CA, tais como: microscopia confocal (SUNDBERG, MÅNSSON, TÅGERUD, 2007) e o método Wilhelmy (WILHELMY, 1863). No entanto, devido a uma série de vantagens, como facilidade de operação, adequação a vários materiais e baixo consumo de líquidos o método de análise de imagens de gotículas, tornou-se o de maior destaque e

consequentemente o mais empregado (SCHUSTER, SCHVEZOV, ROSENBERGER, 2015), (TIANYI, JIANG, 2018).

O estudo da imagem da gota possibilita uma análise direta do CA a partir da captura da imagem da gota depositada sobre a superfície a ser observada. Além disso, essa técnica é realizada facilmente por meio de um goniômetro, o qual, é constituído por três partes: a luz de fundo, o palco de amostragem e uma câmera fotográfica (SCHUSTER, SCHVEZOV, ROSENBERGER, 2015). Sendo que, após inserção cuidadosa da gota de líquido sobre a amostra, uma imagem da gota é capturada e analisada para que, assim, possa-se determinar o valor de CA. Vale salientar que durante o processo de captura de imagem, a luz de fundo, o palco da amostra e a câmera devem estar alinhados para garantir uma medição do CA precisa (SCHUSTER, SCHVEZOV, ROSENBERGER, 2015).

A Figura 8 apresenta um desenho esquemático do funcionamento da técnica de captura de imagem da gota, utilizada para mensurar o ângulo de molhamento.

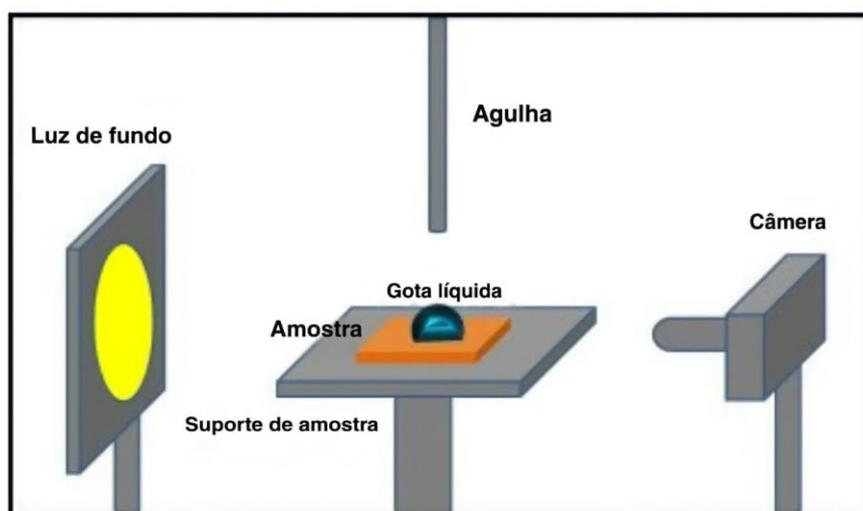


Figura 8 - Desenho esquemático do funcionamento da técnica de captura de imagem da gota.

Fonte: Adaptado de (TIANYI, JIANG, 2018).

3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis para a observação e análise das propriedades microestruturais de materiais sólidos devido a sua capacidade de fornecer informações rápidas sobre a morfologia de uma amostra sólida (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007), (GOLDSTEIN, J, 1992, 2012). Além disso,

este equipamento fornece uma aparência bidimensional das amostras, permitindo, também, a análise em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007), (GOLDSTEIN, J, 1992, 2012).

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura baseia-se na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, a fim de examinar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas transmitindo o sinal do detector a um monitor digital, resultando em imagens com elevada resolução, dando assim informações acerca da cristalografia e topografia (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007).

O microscópio é constituído por uma coluna óptico-eletrônica acoplada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo (GOLDSTEIN, J, 1992, 2012). Dentro da coluna os elétrons são gerados por um filamento de tungstênio (W) aquecido, funcionando numa faixa de tensões de aceleração de 1 kV a 50 kV (GOLDSTEIN, J, 1992, 2012), (SILVA, 2013). Tal feixe é então focado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007). Em seguida um sistema de deflexão composto por bobinas de deflexão eletromagnética varre o feixe ao longo de uma linha deslocando sua posição para a próxima varredura, de forma que uma varredura retangular seja gerada na amostra e na tela de visualização da imagem (GOLDSTEIN, J, 1992, 2012), (SILVA, 2013).

A Figura 9 ilustra de maneira simplificada o microscópio eletrônico de varredura e seus respectivos componentes: canhão de elétrons, anodo, bobina de alinhamento, lentes condensadoras, bobina de varredura, objetiva, porta amostras, manipulador (SILVA, 2013).

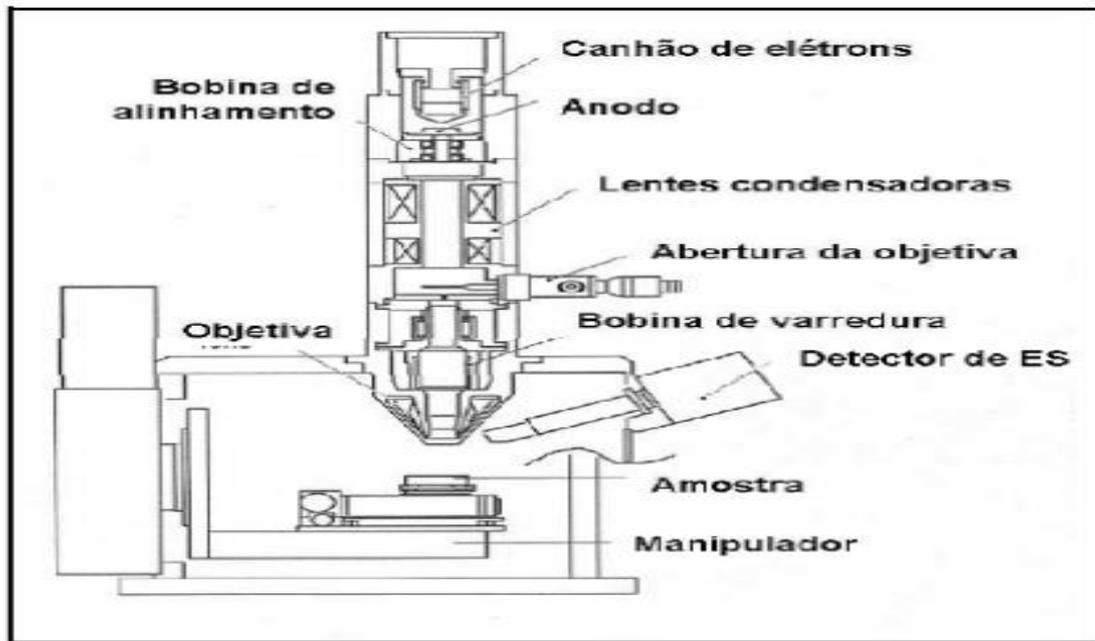


Figura 9 - Representação simplificada de um microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2013).

Além disso, ao microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado um detector de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), com intuito de identificar a emissão de raios X e conseqüentemente os elementos químicos do material analisado. Como os elétrons emitidos pelo filamento de tungstênio sofrem espalhamentos eletrônicos na superfície da amostra, fótons de raios X são emitidos e capturados pelo EDS, aos quais possuem características específicas dos elementos constituintes do material mensurado (GOLDSTEIN, 1992, 2012).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos Substratos de Liga de Titânio TI6AL4V

Os substratos foram compostos por tarugos cilíndricos da liga de titânio TI6AL4V, extrudados (fornecedor: GoodFellow), tendo diâmetro de 11,20 mm. Os quais, foram cortados por meio de uma máquina de corte refrigerada a água (marca: Buehler; modelo: IsoMet 1000) no formato de discos com espessura de aproximadamente 1,4 mm. Tal dimensão foi escolhida com intuito de um encaixe mais adequado do substrato no suporte arquitetado para o processo de eletrodeposição de hidroxiapatita (CARNEIRO, 2021).

Após serem cortados, as superfícies dos discos foram lixadas manualmente com lixas de carboneto de silício grana 400 e 600. Durante este processo, água e detergente foram despejados sobre as lixas de modo que o atrito entre o substrato e as lixas seja reduzido (CARNEIRO, 2021). Em seguida, os discos foram limpos em um banho ultrassônico (marca: Unique; modelo: UltraCleaner 1400) por 10 minutos em cada um dos seguintes solventes: acetona, álcool e água bidestilada, respectivamente.

Em seguida, os substratos foram imersos em solução de ácido fluorídrico (HF) a 4% por 2 minutos a fim de aumentar a rugosidade da superfície do titânio (MOTA, 2017). Após a imersão em HF, os substratos foram limpos com água destilada e secos (CARNEIRO, 2021).

4.2 Preparação da Solução Eletrolítica

A solução eletrolítica de hidroxiapatita foi preparada de acordo com os trabalhos de Mota *et al.* (2020) e Batista *et al.* (2022). A qual consiste na dissolução de 5×10^{-3} M de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e 3×10^{-3} M de fosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) em água bidestilada. Além do mais, foi adicionado, à solução, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na concentração de 2% em volume com o intuito de reduzir a formação de bolhas de hidrogênio na superfície do substrato, evitando defeitos nos filmes depositados durante a eletrodeposição (CHEN *et al.*, 2007). O pH da solução foi mantido em aproximadamente 4,62, o mesmo constatado nos trabalhos de Mota *et al.* (2020) e Batista *et al.* (2022). Além disso, a temperatura e o tempo de eletrodeposição foram de 65 °C e 15 min, respectivamente (BATISTA, 2019).

4.3 Procedimento para Eletrodeposição

As deposições dos filmes de HA pura, HA com talco e HA com talco tratado quimicamente, sobre o substrato de Titânio TI6AL4V, foram realizadas através da eletrodeposição catódica pulsada tendo -5 V como potencial inferior e 0 V o potencial superior e frequência de pulso de $0,2$ Hz (MOTA, 2017 e BATISTA, 2019).

No processo de eletrodeposição foi utilizado uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual tem-se o substrato de titânio (representando o eletrodo de trabalho) onde foi depositado o revestimento, um eletrodo de calomelano saturado (como eletrodo de referência) para mensurar o potencial aplicado na célula e um eletrodo de grafite (na função de contra-eletrodo) a fim de fechar o circuito elétrico da célula (MOTA, 2017). A fim de manter a concentração do eletrólito uniforme, bem como sua temperatura em 65°C , durante a deposição, foi utilizado um agitador magnético microprocessado com aquecimento (marca: Quimis; modelo: Q261M23). Além disso, foi utilizado um potenciostato (marca: Metrohm Autolab B. V Ltda; modelo: AUT86061) com intuito de controlar os potenciais para a deposição, a frequência dos pulsos e o tempo de eletrodeposição.

A Figura 10 representa a célula eletroquímica típica de três eletrodos ((b) - eletrodo de trabalho, (C) – eletrodo de Referência, (d) – contra-eletrodo) e seus respectivos componentes ((a) – recipiente portador da solução eletrolítica, (e) - agitador magnético com aquecimento) usados para a eletrodeposição.

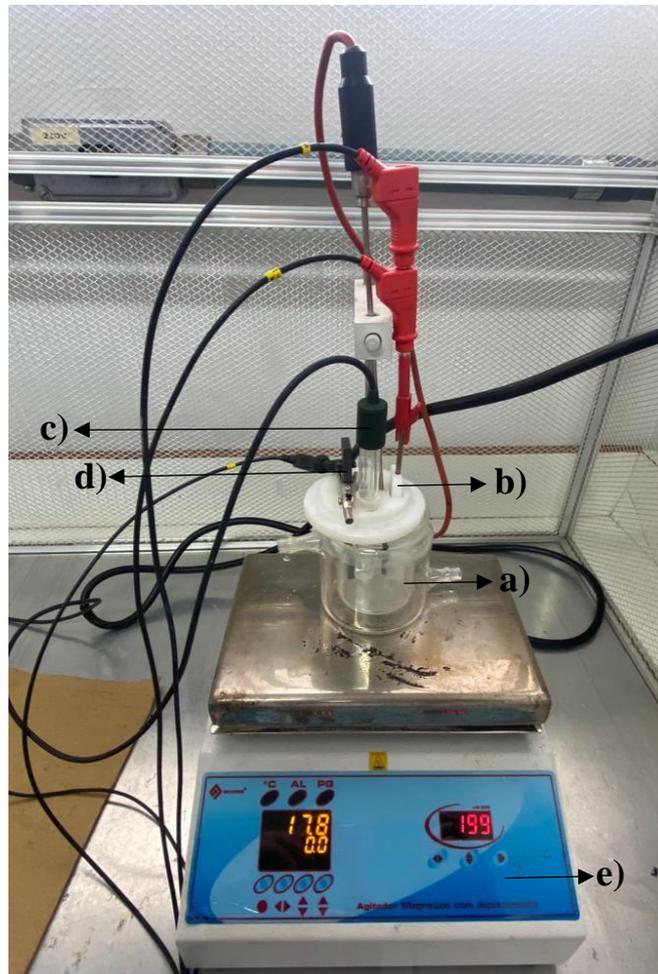


Figura 10 - Célula eletrolítica de três eletrodos usada na eletrodeposição: (a) Recipiente portando a solução eletrolítica; (b) Eletrodo de trabalho; (c) Eletrodo de referência; (d) Contra-eletrodo; (e) Agitador Magnético com Aquecimento.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

4.4 Procedimento para o Tratamento Químico do Talco

A fim de que seja realizada soluções de hidroxiapatita (HA) com talco tratado quimicamente na concentração de 0,9 g/L foi separado 2 g de pó de talco natural, uma vez que as soluções de HA foram feitas em um balão de fundo chato de 250 mL. O talco utilizado neste trabalho foi obtido por meio de doação privada de um cristal de esteatita do estado de Minas Gerais, Brasil. A princípio a rocha foi moída até formar um pó fino de granulometria micrométrica (cerca de 75 μm) (SANTOS *et al.*, 2021).

Posteriormente os 2 g de talco natural foram divididos em dois béqueres de 50 mL, os quais, possuíam 10 mL de água destilada, em seguida, foi adicionado 6,73 μL de HCl em cada béquer. Após a mistura destes componentes no béquer, os recipientes foram postos em um agitador magnético microprocessado com aquecimento (marca: Quimis; modelo: Q261M23) à 80 °C por 1 h. Após esta etapa, o talco tratado foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a vácuo a 70 °C por 48 h (CASTILHO *et al.*, 2011). As soluções contendo HA pura, talco não tratado e talco tratado quimicamente foram confeccionadas conforme descrito nas condições das seções 4.2 e 4.3. Por fim, os filmes depositados foram secados, armazenados e devidamente etiquetados para as análises.

4.5 Detalhes Experimentais das Técnicas de Caracterização

4.5.1 Espectroscopia Raman

Com intuito de verificar-se a qualidade dos filmes depositados e a presença de talco nos revestimentos de HA, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas amostras. Para isso, foi utilizado um sistema Raman, no qual um espectrômetro (marca: Horiba; modelo: T64000) foi acoplado a uma CCD e conectado a um computador, disponível no Laboratório de Espectroscopia Raman pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais. Tendo como parâmetros de medidas um laser com comprimento de onda de 514 nm, potência incidente na amostra de 4,0 mW e lente objetiva com amplificação de 100x.

4.5.2 Teste de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade

Com objetivo de avaliar, a nível macroscópico, a afinidade com água das partículas de talco com e sem tratamento químico foi realizado teste de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água.

Seguindo a metodologia utilizada no trabalho de Castilho *et al.* (2011), foi separado 1,5 g de pó de talco com e sem tratamento químico. Em seguida, em um béquer de 50 mL contendo água destilada foi adicionado 1,5 g do talco sem tratamento e em outro béquer de 50 mL foi adicionado o pó de talco tratado quimicamente. Logo após, foi fotografado o estado inicial da dispersão das partículas nos dois casos e depois de um tempo de 120 h foi retirada outra foto. Todo o procedimento foi realizado no laboratório de eletroquímica e Difusão (LED) do Departamento de Física (DEFIS) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

4.5.3 Teste de Potencial Zeta

Com o objetivo de verificar se houve alguma modificação superficial nas partículas do mineral, foram realizadas medidas do potencial Zeta em um medidor Zetasizer Nano-ZS, disponível no Centro de Desenvolvimento de Energia Nuclear (CDTN), as medidas foram realizadas pela Prof. Dr. Edésia Martins Barros de Souza.

O potencial Zeta é medido pela técnica de Laser Doppler Micro-eletroforese, onde um campo elétrico é aplicado a uma dispersão de partículas que se movem a uma velocidade relativa ao seu potencial Zeta. A partir desta velocidade, a mobilidade eletroforética e o potencial Zeta são calculados (MALVERN, 2009).

4.5.4 Teste de Ângulo de Contato

Com intuito de avaliar a molhabilidade nos filmes depositados foi realizado análise de ângulo de contato com água na superfície das amostras. Para isso foi utilizado uma câmera fotográfica (marca: Canon; modelo: SX40HS) disponível no laboratório de microscopia pertencente ao DEFIS (Departamento de Física da UFOP), as medidas foram realizadas pela aluna Gisele Almeida Silva sob orientação da Prof. Dr^a. Mariana de Castro Prado.

O aparato experimental consiste basicamente em uma lâmpada posicionada atrás da amostra, a qual, sua luz é difundida por um papel vegetal de modo a criar contraste entre a gota do líquido e fundo. Uma caixa foi posicionada sobre uma lente e a amostra que será medida, de modo a controlar a luminosidade e a contaminação do ar. Além disso, a câmera fotográfica foi ajustada de modo a focar na gota do líquido e assim determinar com precisão a posição da linha tripla (interseção das interfaces sólido-líquido-ar). Dessa forma, com as amostras dispostas em um suporte dentro da caixa, água deionizada foi gotejada sobre elas. Para fim de análise estatística o líquido foi gotejado sobre cada revestimento três vezes e fotografias foram retiradas em cada uma das vezes. No total, foram três amostras de cada revestimento, HA pura, HA com talco sem tratamento e HA com talco tratado, totalizando nove resultados de ângulo de contato. Por fim, as imagens foram analisadas pelo software ImageJ e os dados estatísticos pelo Excel

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Também foi realizado análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras com intuito de obter informações acerca da morfologia dos filmes depositados. Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (modelo: Vega3 Tescan) disponível no NANOLAB pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFOP associado à REDEMAT. As imagens foram obtidas através de feixes de elétrons acelerados por uma tensão de 20 kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada no intuito de validar os parâmetros de deposição. Uma vez que, através dos espectros realizados foi possível averiguar a presença da matriz e da fase de reforço nas amostras confeccionadas. Desta forma, as Figuras de 11 a 14 apresentam espectros Raman representativos de vários pontos analisados nas amostras de talco puro, HA pura e HA com talco sem tratamento químico.

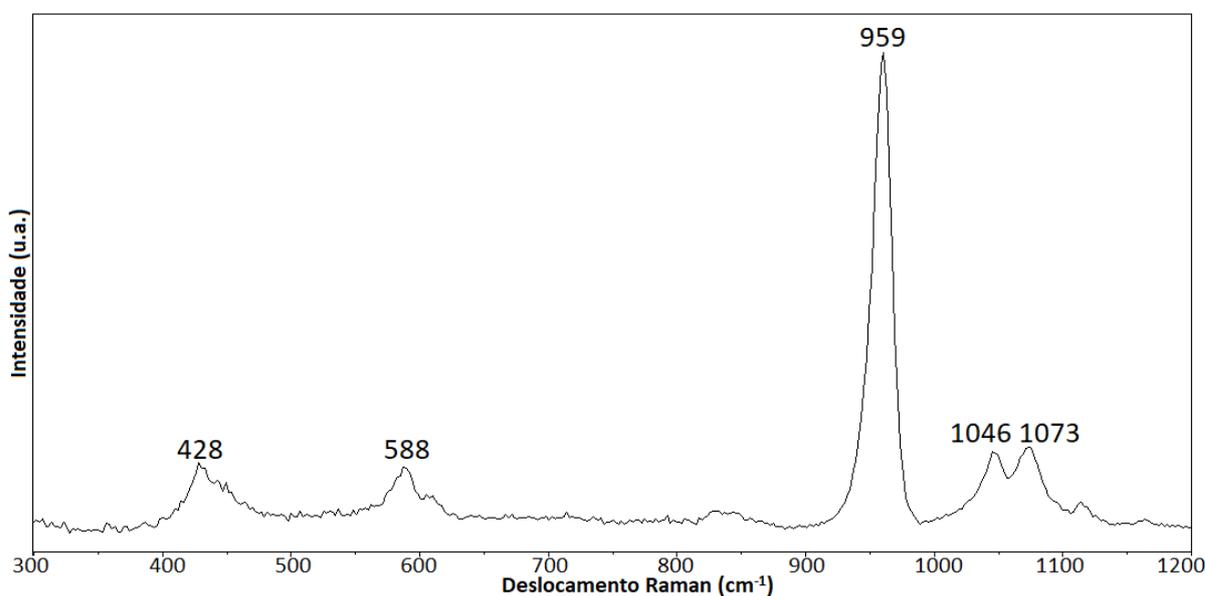


Figura 11 - Espectro Raman da amostra de hidroxiapatita pura depositada sobre a liga de titânio.

A princípio foi feita análise do espectro apresentando pela amostra de HA pura (Figura 11), o qual é caracterizado pelas bandas em 428 cm⁻¹, 588 cm⁻¹, 959 cm⁻¹, 1046 cm⁻¹ e 1073 cm⁻¹, as quatro primeiras bandas deste grupo podem ser atribuídas aos modos vibracionais ν_2 , ν_4 , ν_1 e ν_3 , respectivamente, previstos para o íon fosfato em revestimentos HA (TSUDA, ARENDS, 1994), (DE AZA *et al.*, 1997), (MOTA *et al.*, 2020). Já a quinta banda de 1073 cm⁻¹ foi atribuída a uma combinação de um modo carbonato com um modo fosfato (AWONUSI, MORRIS, TECKLENBURG, 2007), (MOTA *et al.*, 2020). Além disso, medidas realizadas na amostra contendo o pó do talco natural (ver Fig.12), mostraram um espectro definido pelos picos de 360 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 466 cm⁻¹, 674 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, sendo que as três primeiras bandas deste grupo se referem as ligações de Mg – O (REYNARD, BEZACIER, CARACAS, 2015), relativas as folhas

de brucita do talco. Enquanto as duas últimas bandas, segundo Reynard, Bezacier e Caracas. (2015), foram atribuídas a flexão e alongamento das pontes Si – O – Si, as quais formam as folhas de siloxana presentes na estrutura do talco.

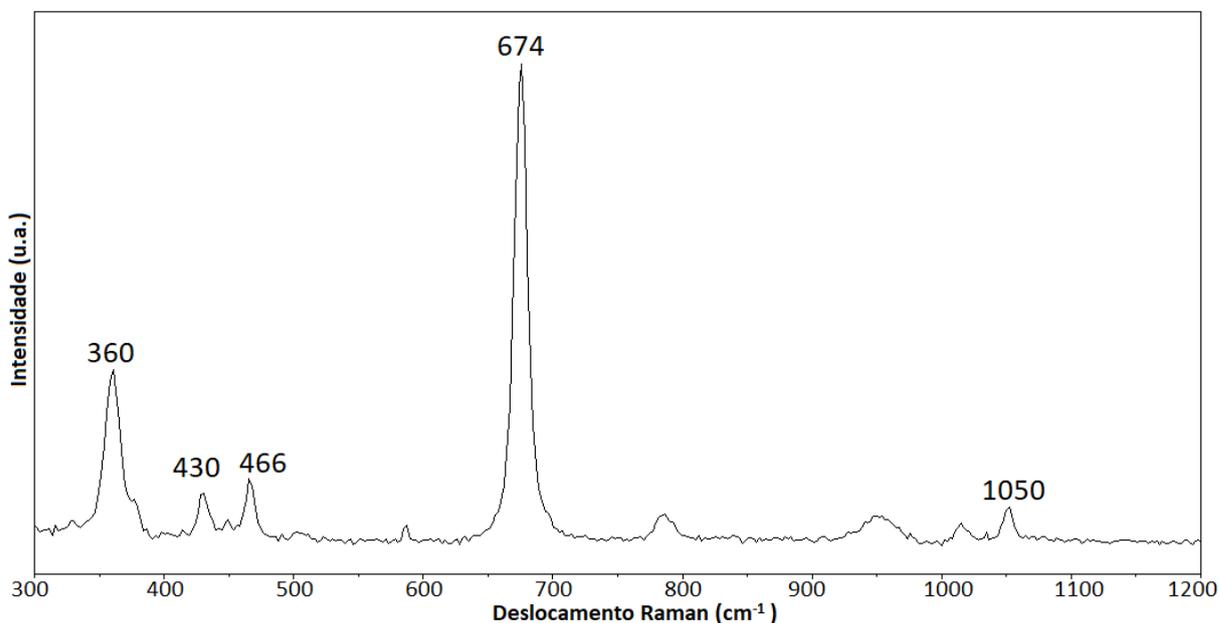


Figura 12 - Espectro Raman referente ao pó do talco natural.

Dos vários pontos mensurados na amostra de HA com adição de 0,9 g/L de talco sem tratamento químico, serão apresentados os espectros de dois pontos da amostra, que são representativos. O espectro da Fig.13 nos mostra picos em 427 cm⁻¹, 586 cm⁻¹, 958 cm⁻¹, 1048 cm⁻¹ e 1076 cm⁻¹, picos estes, similares aos apresentados pela amostra de HA pura (Fig.11), os quais foram atribuídos aos modos vibracionais ν_2 , ν_4 , ν_1 e ν_3 , respectivamente, previstos para o íon fosfato em revestimentos HA (TSUDA, ARENDS, 1994), (DE AZA *et al.*, 1997), (MOTA *et al.*, 2020) e a uma combinação de um modo carbonato com um modo fosfato (AWONUSI, MORRIS, TECKLENBURG, 2007). Já outros pontos da amostra revelou um espectro (Fig.14) definido pelas bandas em 360 cm⁻¹, 430 cm⁻¹, 466 cm⁻¹, 674 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, bandas estas, similares às apresentadas pelo espectro do talco em pó (Fig.12). Segundo Reynard, Bezacier e Caracas. (2015) os picos de 360 cm⁻¹, 430 cm⁻¹ e 466 cm⁻¹ podem ser atribuídos às ligações de Mg – O, enquanto os picos de 674 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹ referem-se a flexão e alongamento das ligações Si – O – Si, presentes no talco, tais ligações são responsáveis por formar as folhas de brucitas e siloxana contidas na estrutura do talco.

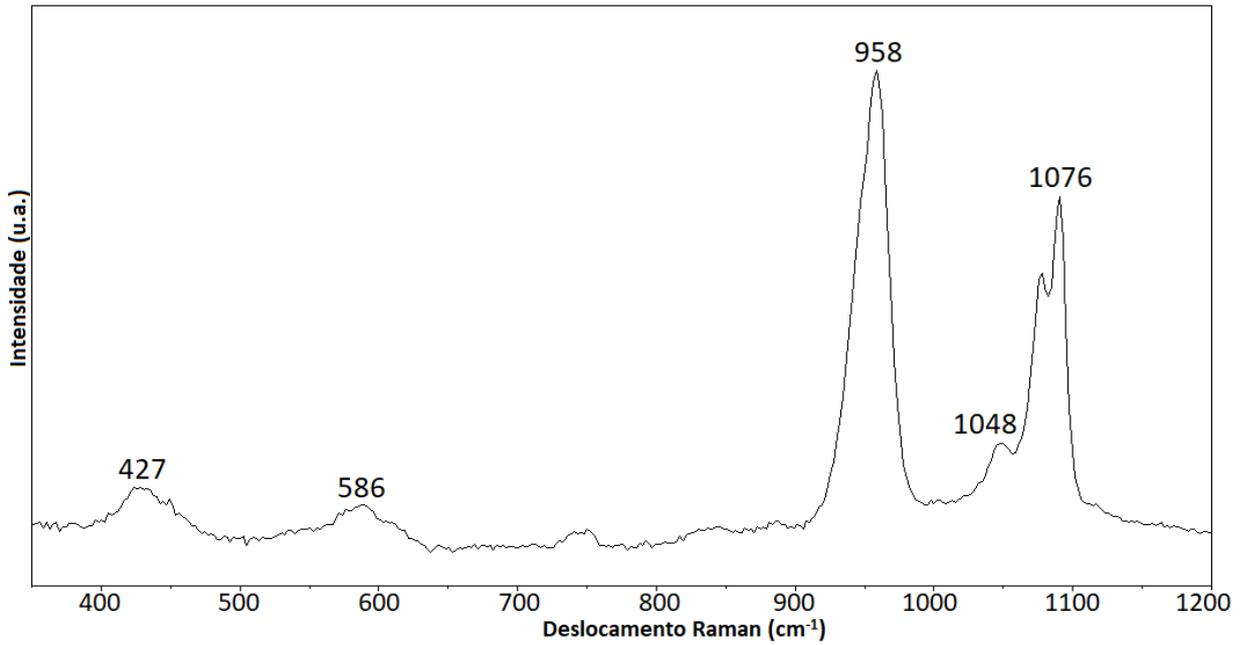


Figura 13 - Espectro Raman da HA presente em solução de HA com adição de 0,9 g/L de talco sem tratamento químico.

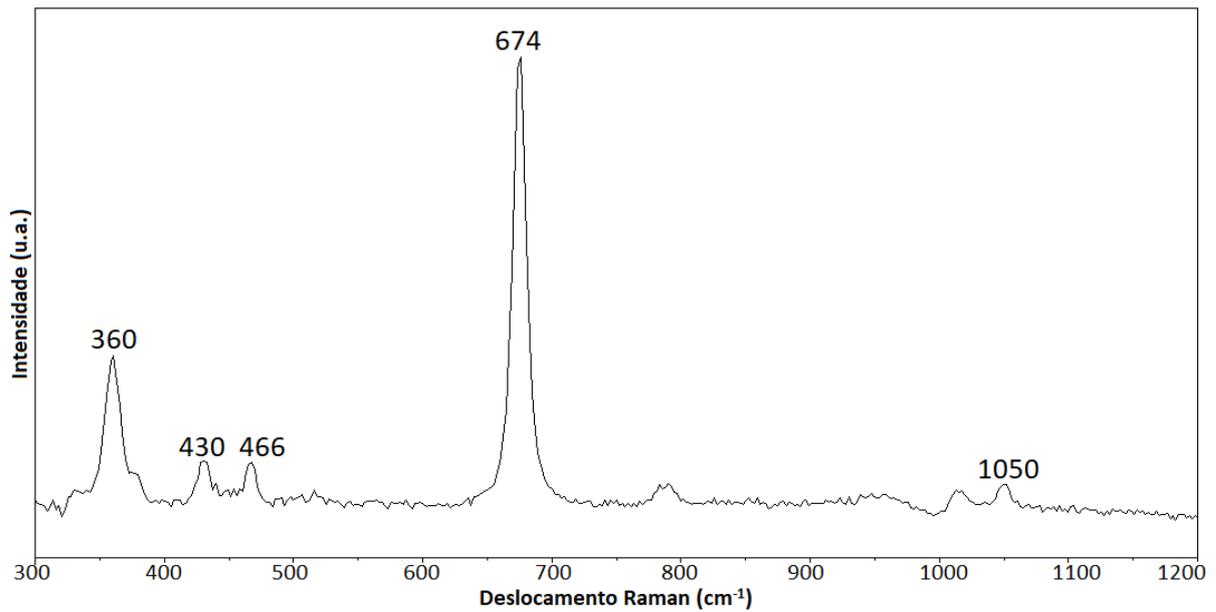


Figura 14 - Espectro Raman dtalco presente em solução de HA com adição de 0,9 g/L de talco sem tratamento químico.

Com esses resultados, foi possível caracterizar separadamente os espectros tanto da hidroxiapatita quanto do talco natural e, a partir disso, confirmar a presença de tais compostos nos demais revestimentos. Além disso, foi possível determinar os parâmetros ideais de eletrodeposição de hidroxiapatita com talco sobre a liga de titânio.

5.2 Teste de Hidrofobicidade/Hidrofilicidade

Seguindo a metodologia utilizado no trabalho de Castilho *et al.* (2011) o pó do talco com e sem tratamento químico foi submetido à um teste de hidrofobicidade/hidrofilicidade, cujo objetivo é avaliar qualitativamente a afinidade com água das partículas do mineral.

A Figura 15 apresenta uma comparação entre a dispersão de partículas de talco em solução aquosa com e sem o tratamento químico, ao decorrer do tempo: (a) Talco tratado quimicamente instante inicial, (b) Talco não tratado quimicamente instante inicial, (c) Talco tratado quimicamente após 120 h e (d) Talco não tratado quimicamente após 120 h.

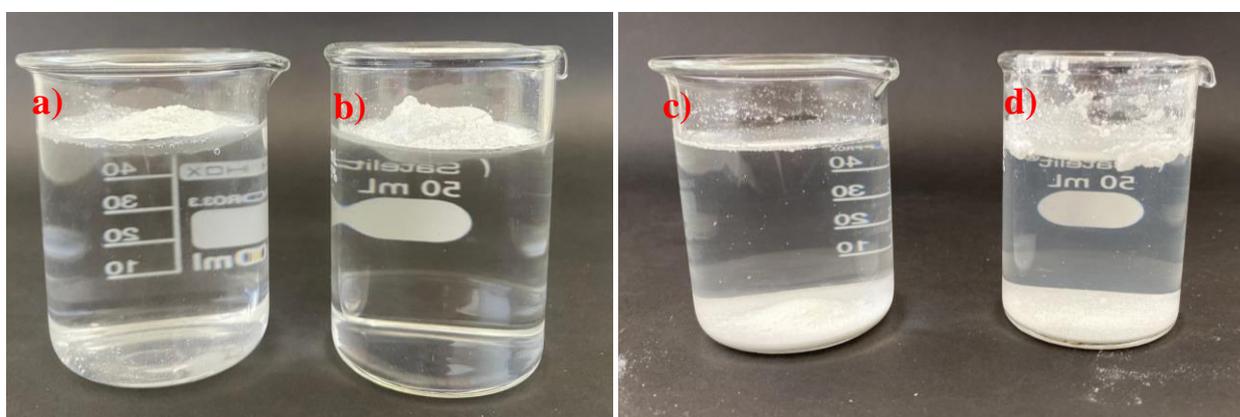


Figura 15 - Teste de hidrofobicidade/hidrofilicidade em água: (a) Talco tratado quimicamente instante inicial, (b) Talco não tratado quimicamente instante inicial, (c) Talco tratado quimicamente após 120h e (d) Talco não tratado quimicamente após 120h.

É possível observar na Figura 15 - (a) e (b), que no instante inicial tanto as partículas de talco tratado quanto as não tratadas permaneceram na superfície do líquido. No entanto, ao se agitar mecanicamente as duas soluções e, posteriormente deixando-as em repouso por 120 h, observa-se que parte das partículas de talco, que não passaram pelo tratamento químico (ver Figura 15 – (d)), ainda flutuam na água devido ao seu forte caráter hidrofóbico, apesar da agitação mecânica (CASTILHO *et al.*, 2011), (YI *et al.*, 2019). Enquanto, na Figura 15 – (c) a maior parte das partículas do talco, tratado quimicamente em HCl, assentaram-se no fundo do recipiente. No entanto, como essa dispersão não foi imediata, sendo ainda, necessário a aplicação de uma agitação mecânica para tal. Chegou-se à conclusão de que apenas estes resultados não foram capazes de comprovar a mudança do caráter hidrofóbico para hidrofílico do mineral.

5.3 Análise do Potencial Zeta

Foi realizado testes de potencial Zeta nas partículas de talco com e sem tratamento químico. Cujo o objetivo foi de identificar se houve alguma variação de carga superficial nas partículas do mineral tratado. A Tabela 4 apresenta dados do teste de potencial Zeta aplicado nas partículas de talco sem tratamento químico.

Tabela 4 - Dados do potencial Zeta das partículas de talco sem tratamento químico.

	Potencial Zeta (mV)	Área (%)	Desvio Zeta (mV)
Pico 1	-17,9	100,0	4,95
Pico 2	0,00	0,0	0,0
Pico 3	0,00	0,0	0,0

A Figura 16 apresenta as curvas sobrepostas do potencial Zeta do talco sem tratamento químico.

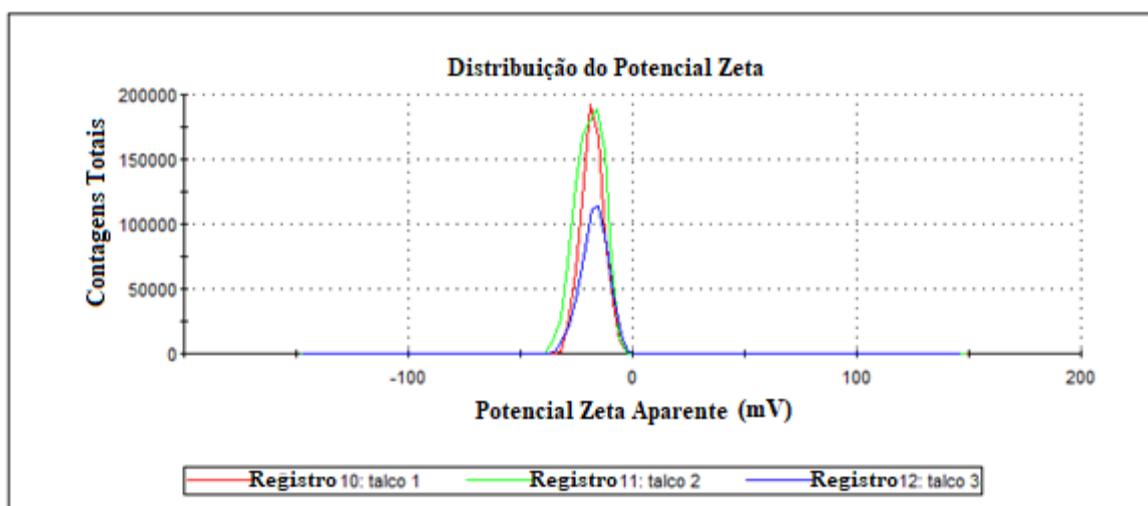


Figura 16 - Curvas sobrepostas da variação do potencial Zeta do talco sem tratamento químico.

A Tabela 5 apresenta dados do teste de potencial Zeta aplicado nas partículas de talco tratadas quimicamente.

Tabela 5 - Dados do potencial Zeta das partículas de talco tratadas quimicamente.

	Potencial Zeta (mV)	Área (%)	Desvio Zeta (mV)
Pico 1	-18,0	100,0	5,52
Pico 2	0,00	0,0	0,0
Pico 3	0,00	0,0	0,0

A Figura 17 apresenta as curvas sobrepostas do potencial Zeta do talco tratado quimicamente.

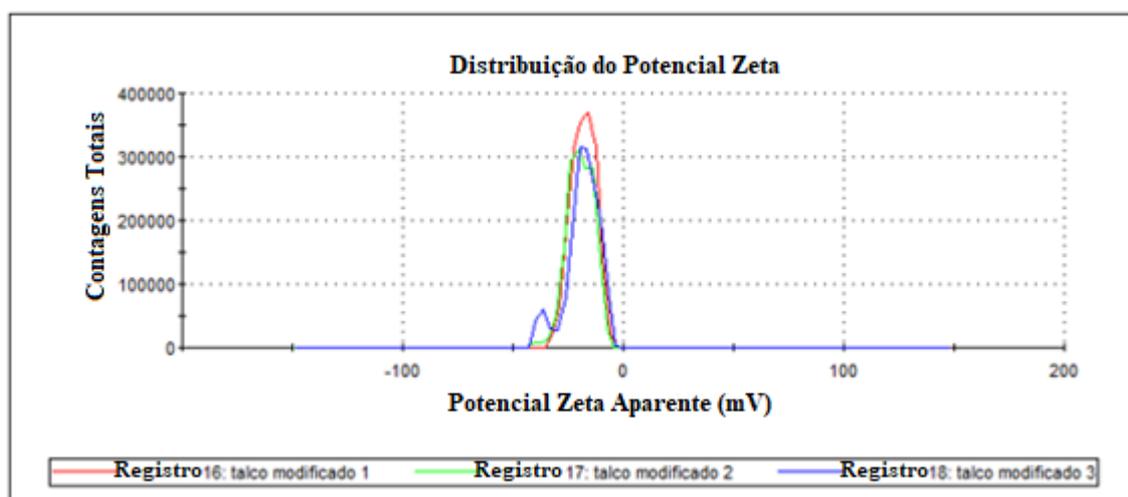


Figura 17 - Curvas sobrepostas da variação do potencial Zeta do talco tratado quimicamente.

A partir das Tabelas 4 e 5 e das Figuras 16 e 17 é possível observar uma ligeira redução de carga superficial da partícula de talco sem tratamento (-17,9 mV) se comparada às partículas de talco tratadas (-18,0 mV). Tal variação de carga pode ser um indício que houve alguma modificação superficial nas partículas de talco após o tratamento químico. No entanto, ainda é necessário a aplicação de testes mais específicos, tal como o XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X), para evidenciar se os grupos que indicam a modificação superficial podem ser detectados.

5.4 Análise do Ângulo de Contato

A fim de que fosse avaliado o efeito do tratamento químico no caráter hidrofóbico do talco, realizou-se testes de ângulo de molhamento nas deposições de HA pura, HA com talco com e sem tratamento químico. Os revestimentos foram produzidos conformes descrito nas seções 4.2, 4.3 e 4.4.

A Figura 18 apresenta imagens representativa da gota de água deionizada pingada sobre a superfície dos revestimentos: (a) – HA pura; (b) – HA com talco sem tratamento químico, (c) – HA com talco tratado quimicamente.

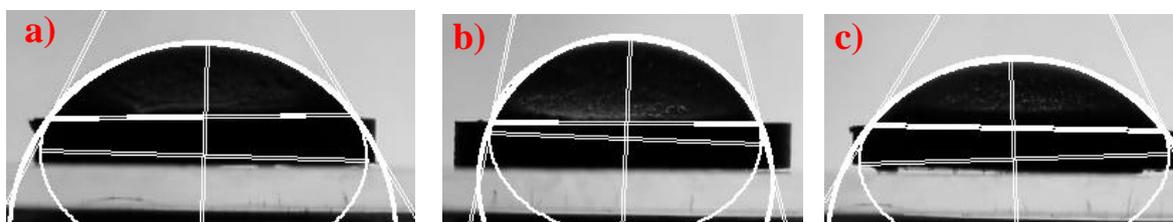


Figura 18 - Imagem representativa dos testes de molhamento: (a) - HA pura; (b) - HA com talco sem tratamento químico; (c) - HA com talco tratado quimicamente.

A Tabela 6 apresenta os dados estatísticos calculados a partir das nove análises de ângulo de contato realizadas conforme descrito na seção 4.5.4, os quais, serão apresentados em forma de gráfico de colunas na Figura 19.

Tabela 6 - Média e desvio padrão calculados a partir dos três testes de angulo de contato para cada revestimento: A_HAP; C_HAP_TALC_HCL; B_HAP_TALCO (HA pura, HA com talco tratado e HA com talco sem tratamento, respectivamente)

AMOSTRA	MÉDIA	DESVIO
A_HAP	63	6
C_HAP_TALC_HCL	67	4
B_HAP_TALC	75	4

A Figura 19 apresenta um gráfico comparando a média dos ângulos de contato medidos, a partir dos três testes realizados em cada tipo de revestimento estudado, conforme apresentado na Tabela 6.

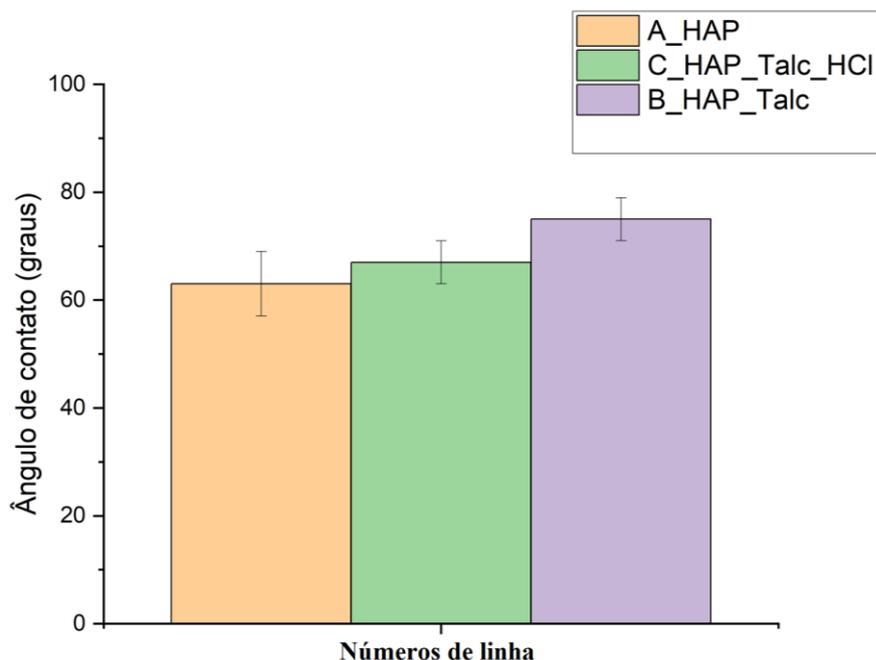


Figura 19 - Gráfico comparando a média dos ângulos de contato medidos, a partir dos três testes realizados em cada tipo de revestimento estudado: A_HAP; C_HAP_TALC_HCL; B_HAP_TALCO (HA pura, HA com talco tratado e HA com talco sem tratamento, respectivamente).

Fazendo uma análise qualitativa das imagens da gota (ver Figura 18) é possível observar uma tendência de redução de ângulo de contato para o revestimento de HA com talco tratado. O que, segundo Castilho *et al.* (2011), poderia ser um indício que a hidrofiliabilidade foi desenvolvida nas partículas de talco pelo tratamento ácido. O que por sua vez, implicaria em dizer que o tratamento em HCl foi capaz de quebrar as ligações de siloxano nas superfícies das partículas do mineral, dando espaço para uma maior formação de grupos OH^- (responsáveis por maior afinidade com a água) (CASTILHO *et al.*, 2011). No entanto, a análise estatística, (vista na Figura 19 e na Tabela 6) revelou que essa tendência não é absoluta para todas as amostras de HA com talco tratado, uma vez que, a variação entre os valores médios de ângulo de contato dos revestimentos está dentro do desvio. O que realmente pode ser afirmado é que o revestimento de hidroxiapatita pura ainda possui um menor ângulo de contato se comparada aos demais revestimentos. Enquanto, para os revestimentos de talco com e sem tratamento, ainda é necessário

estudos, acerca da dispersão do talco na matriz e como isso impacta no ângulo de contato do revestimento.

Além disso, pode-se notar que os ensaios realizados na amostra com talco sem tratamento revelaram um $CA < 90^\circ$, apesar do trabalho de Tianyi e Jiang. (2018) considerar que um ângulo de molhamento menor que 90° indica hidrofiliabilidade. Cabe ressaltar que eles consideram uma superfície sólida e totalmente lisa para o ensaio. Enquanto para o presente trabalho os ensaios foram realizados numa superfície bastante porosa (revestimento de hidroxiapatita). O que por sua vez, pode ter contribuído para que o CA das partículas de talco sem tratamento, ou seja, naturalmente hidrofóbicas (YI *et al.*, 2019), fossem menores que 90° . De qualquer forma, o intuito desse trabalho foi avaliar a redução no grau de hidrofobicidade a partir do talco natural sem tratamento. Observando se o tratamento químico seria capaz de reduzir o ângulo de contato melhorando a molhabilidade do compósito.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de analisar a dispersão das partículas de talco sobre a matriz de HA bem como o efeito da adição de talco, com e sem tratamento químico, na redução de trincas do compósito foi realizada análise de MEV nas amostras.

As Figuras 20 e 21 apresentam uma comparação entre fotomicrografias de HA depositada sobre o titânio, conforme descrito nas seções 4.2, 4.3 e 4.4: (a) HA pura, (b) HA com 0,9 g/L de talco sem tratamento químico e (c) HA com 0,9 g/L de talco tratado quimicamente (Figura 20 ampliada 100 vezes e Figura 21 ampliada 200 vezes).

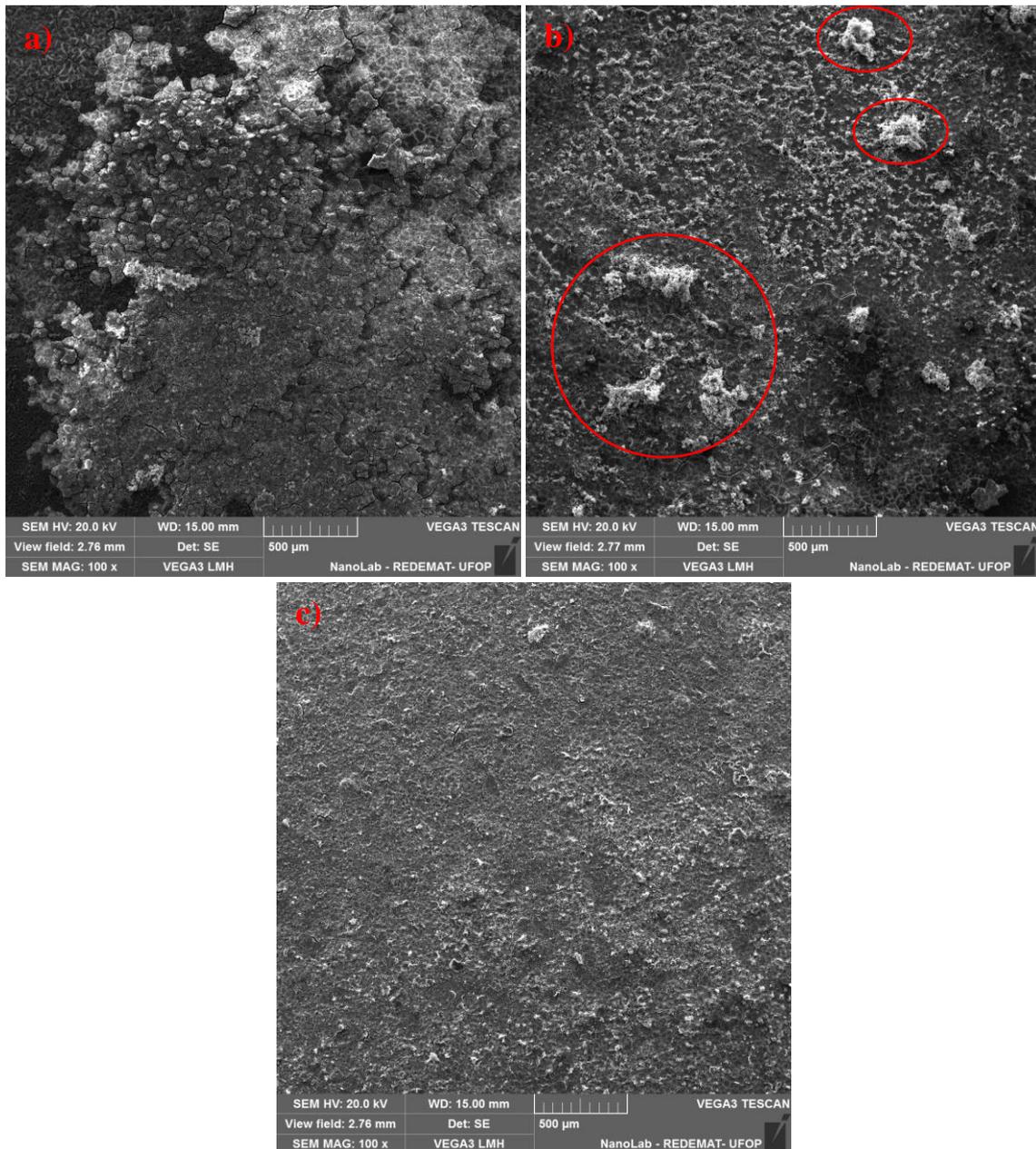


Figura 20 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 100 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, círculos em vermelho demarcando regiões com aglomerados de possivelmente talco (c) - HA com talco tratado quimicamente.

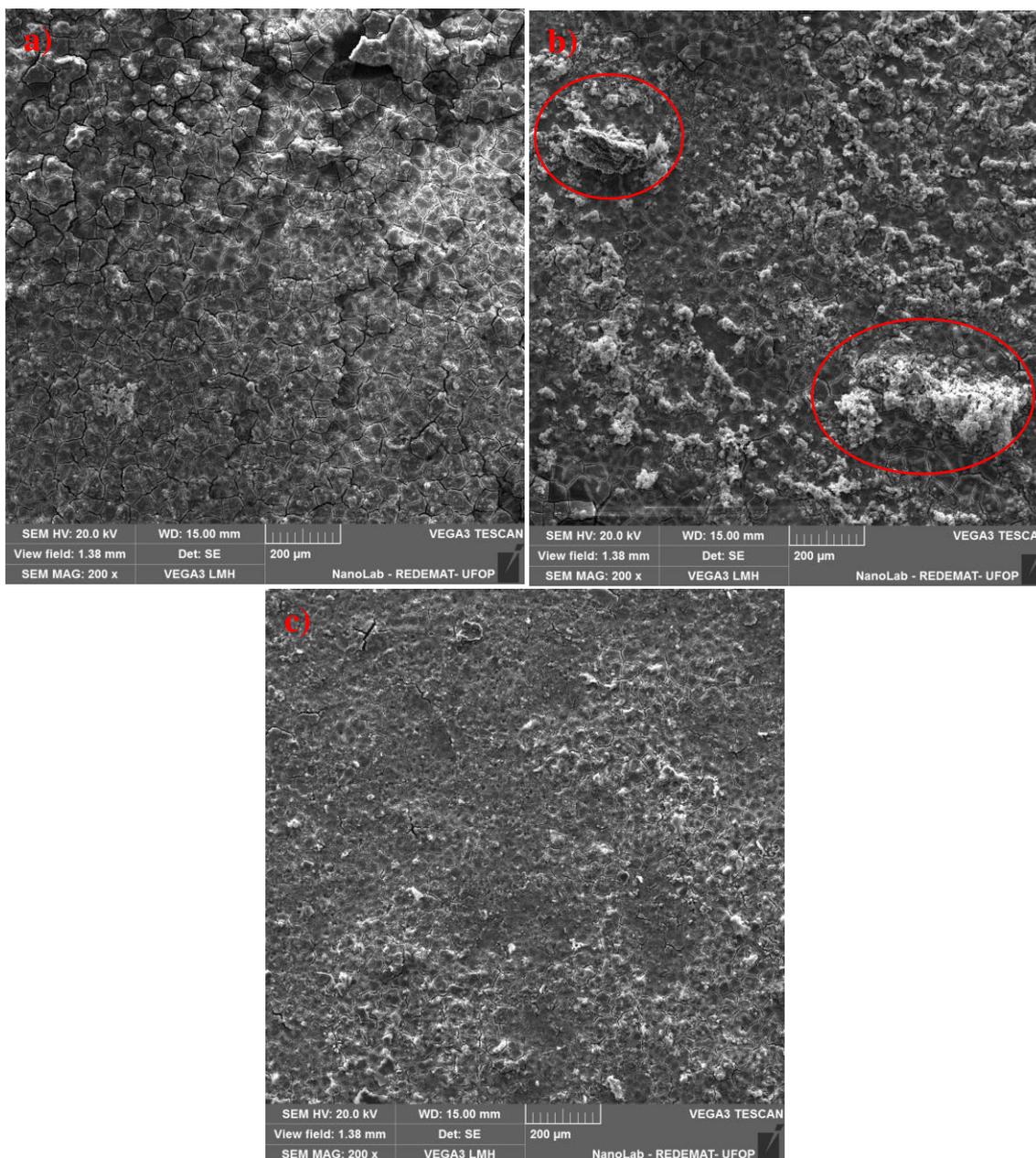


Figura 21 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 200 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, círculos em vermelho demarcando regiões com aglomerados de possivelmente talco (c) - HA com talco tratado quimicamente.

A partir das figuras acima é possível perceber uma superfície mais irregular e rugosa no revestimento de HA pura (ver Fig. 20 – (a) e 21 – (a)) (BATISTA, 2019). Já o revestimento de HA com talco sem tratamento químico (ver Fig. 20 – (b) e 21 – (b)) apresenta uma superfície ligeiramente mais regular e menos rugosa se comparada ao revestimento de HA pura. No entanto, é nítido a pouca dispersão das partículas de talco na matriz de HA, o que por sua vez, pode ser evidenciado pela formação de aglomerados de

possivelmente partículas de talco em certas regiões (Regiões marcadas com o círculo), corroborando os resultados de espectroscopia Raman. Tal efeito é provocado pela hidrofobicidade natural das partículas do mineral que dificultam a sua dispersão na matriz (YI *et al.*, 2019). Em contrapartida, as micrografias do revestimento de HA com talco tratado quimicamente (ver Fig. 20 – (c) e 21 – (c)) revelam um revestimento com uma superfície consideravelmente mais regular, homogênea e menos rugosa que as anteriores. Bem como, uma melhor dispersão das partículas do mineral na matriz de HA. O que pode ser atribuído a uma possível alteração do caráter hidrofóbico para hidrofílico das partículas de talco pelo tratamento em HCl.

As Figura 22 e 23 apresentam uma comparação entre fotomicrografias de HA depositada sobre o titânio, conforme descrito nas seções 4.2, 4.3 e 4.4: (a) HA pura, (b) HA com 0,9 g/L de talco sem tratamento químico e (c) HA com 0,9 g/L de talco tratado quimicamente (Figura 22 ampliada 500 vezes e Figura 23 ampliada 1000 vezes).

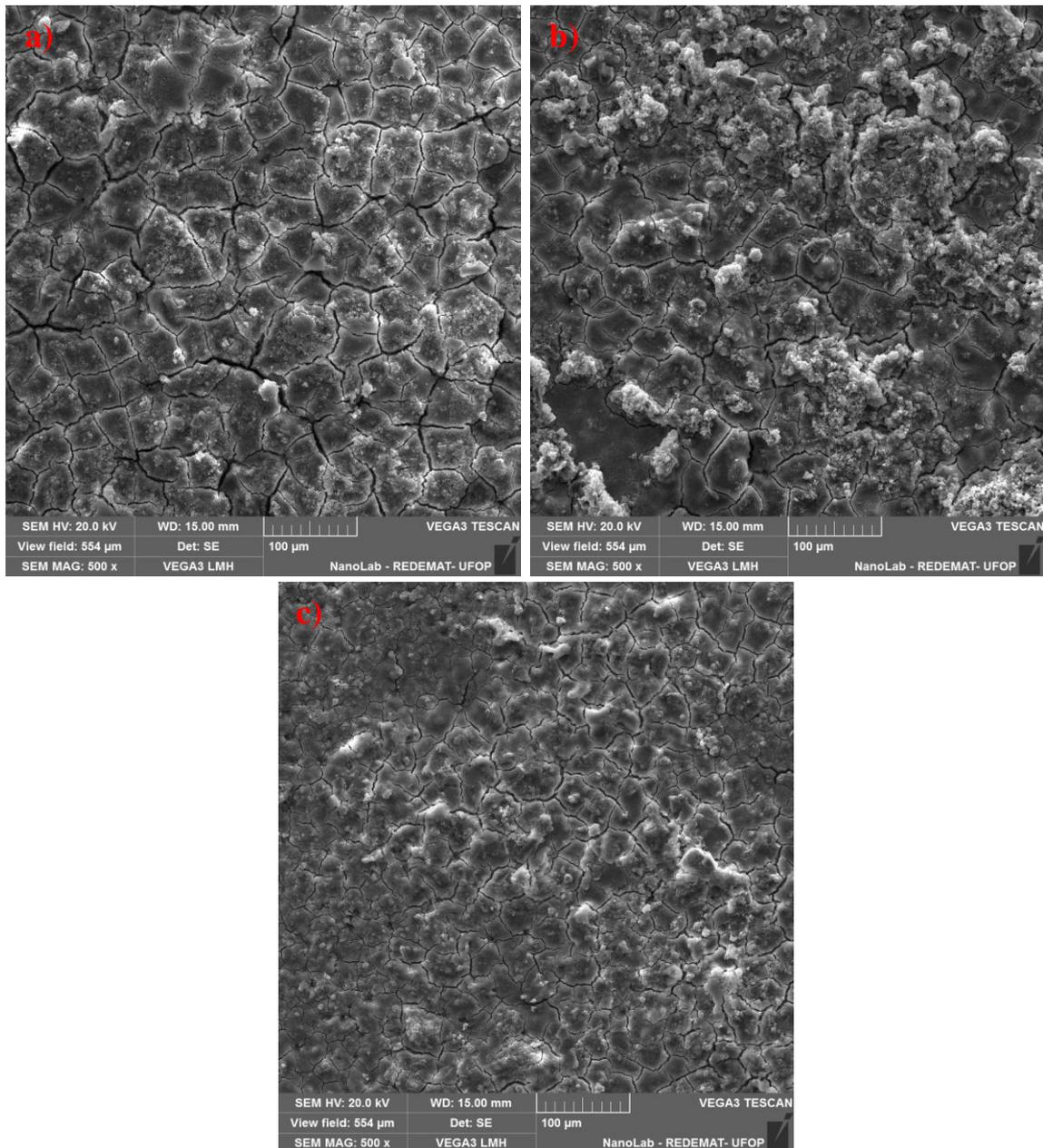


Figura 22 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 500 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, (c) - HA com talco tratado quimicamente.

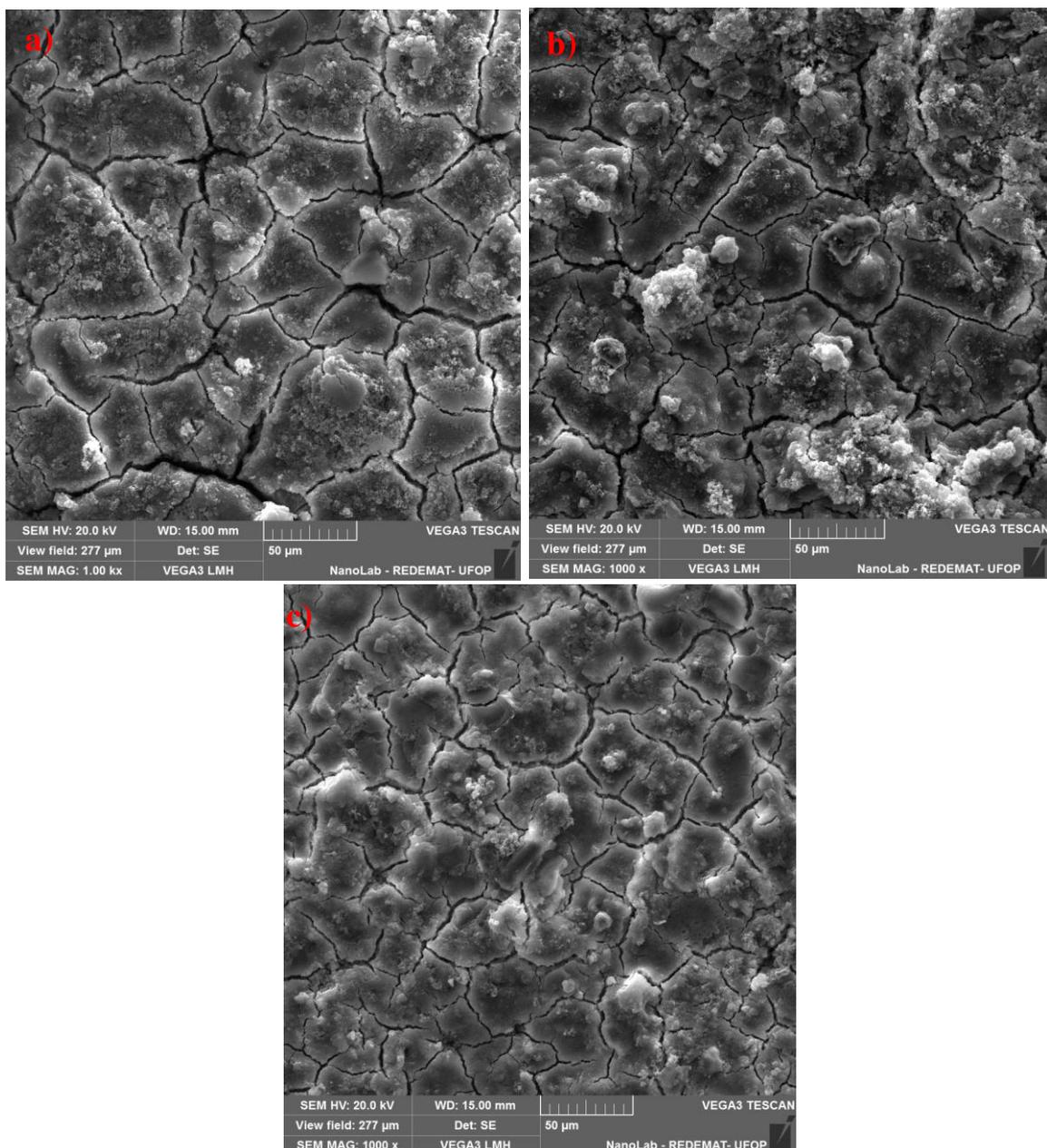


Figura 23 - Micrografia referente ao revestimento de hidroxiapatita (HA), ampliada 1000 vezes: (a) - HA pura, (b) - HA com talco sem tratamento químico, (c) - HA com talco tratado quimicamente.

É possível notar nas Figura acima (ver Fig. 22 – (a), (b), (c) e Fig. 23 – (a), (b), (c)), trincas ao longo da amostra, as quais prejudicam a resistência à corrosão do revestimento (MOTA, 2017), (BATISTA, 2019). Entretanto, em Fig. 22 – (c) e Fig. 23 – (c), fazendo uma análise qualitativa, é possível observar trincas aparentemente mais superficiais e mais estreitas, o que pode ser reflexo da incorporação do talco tratado quimicamente na matriz de HA, o que por sua vez promoveu uma interligação na matriz de HA reduzindo o dano causado pelas trincas mais largas.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, filmes de hidroxiapatita com e sem a incorporação de talco tratado quimicamente, foram depositados sobre o substrato de titânio, por meio da técnica de eletrodeposição pulsada. A tentativa de modificação superficial do talco foi realizada através do tratamento químico em HCl. A ideia principal era avaliar a alteração do caráter hidrofóbico do talco para hidrofílico por meio do tratamento químico. Com isso, os filmes obtidos, foram analisados por diferentes métodos quanto à sua morfologia, composição, afinidade com água e molhabilidade superficial.

Por meio da espectroscopia Raman, foi possível identificar as bandas características tanto da hidroxiapatita quanto do talco natural e, também, assegurar a confiabilidade dos parâmetros de eletrodeposição.

O teste de hidrofobicidade/hidrofiliabilidade foi inconclusivo, uma vez que, não foi o suficiente para apontar que houve alguma mudança hidrofílica nas partículas do mineral.

As análises preliminares de potencial Zeta revelaram uma ligeira variação na carga superficial do talco quando tratado quimicamente. Sendo esta variação, considerada insuficiente para se afirmar que de fato houve uma modificação superficial das partículas do mineral tratado.

Os testes de molhamento revelaram uma tendência na redução do ângulo de contato para o revestimento de HA com talco tratado. O que por sua vez, pode ser um indício que a hidrofiliabilidade foi desenvolvida em parte das partículas de talco pelo tratamento ácido tornando a técnica promissora.

Fazendo uma comparação entre os revestimentos de HA pura e HA com incorporação de talco com e sem tratamento químico, as imagens de MEV revelaram uma superfície menos rugosa e mais homogênea nos revestimentos de HA com talco tratado. O que por sua vez pode ser atribuído a melhor dispersão das partículas do mineral causadas pelo tratamento químico. Além disso, fazendo uma análise qualitativa, foi possível observar a existência de trincas aparentemente mais superficiais e mais estreitas nos revestimentos de HA com talco tratado, o que pode ser reflexo da incorporação das partículas de talco tratado quimicamente na matriz de HA.

Diante dos resultados apresentados é possível apontar que aplicação do tratamento químico no intuito de alterar a natureza hidrofóbica do talco para hidrofílica é promissora. No entanto, ainda é necessário o desenvolvimento de pesquisas mais profundas acerca da

biocompatibilidade in vitro e da modificação superficial das partículas do mineral, antes da utilização imediata deste compósito em aplicações médicas.

7 PESQUISAS QUE PODERÃO SER REALIZADAS A PARTIR DESTES TRABALHOS

- I. Ensaios de fratura e fadiga no intuito de analisar o efeito da incorporação das partículas do talco tratado nas propriedades mecânicas na hidroxiapatita;
- II. Estudo da microscopia eletrônica de varredura (MEV) na transversal do revestimento de HA com talco tratado, no intuito de averiguar de forma quantitativa o efeito da dispersão do mineral tratado nas trincas do revestimento;
- III. Aplicação de técnica de XPS no pó do talco tratado, no intuito de determinar os grupos funcionais do mineral que sofreram modificação superficial;
- IV. Análise de biocompatibilidade *in vitro* nos filmes de HA com talco tratado quimicamente, com o objetivo de averiguar se a biocompatibilidade foi mantida;
- V. Ensaios de corrosão na superfície dos revestimentos de HA com talco tratado no intuito de avaliar a influência do mineral tratado na resistência a corrosão do revestimento;
- VI. Estudo da utilização de espectroscopia Raman para analisar a distribuição do talco na matriz de hidroxiapatita;
- VII. Aplicação da técnica de EDS para confirmar se os aglomerados de partículas nos revestimentos que contêm talco são realmente de talco;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCAR, A. B.; BARBOSA, A. P.; ARCHANJO, B. S.; CHARCHAM, H.; NEVES, B. R. “Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc.,” *2D Materials, IOP Publishing*, v. 2, n. 1, p. 15004, 2015.
- ALMEIDA FILHO, E. D.; EDSON, A. F.; MOLENA, A. C.; OLIVEIRA, V. L.; GUASTALDI, C. A. Biomateriais: Deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-Cp modificada por Aspersão Térmica. *Química Nova*. v. 30, n. 5, p. 1229–1232, 2007.
- AWONUSI, A.; MORRIS, M. D.; TECKLENBURG, M. M. Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite. *Calcified Tissue International*, v. 81, n. 1, p. 46–52, 2007.
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M.; ELAINE, M. **Fundamentals of molecular spectroscopy**. London: McGraw-Hill, 1972. 292p.
- BARCELOS, I. D.; CADORE, A. R.; ALENCAR, A. B.; MAIA, F.; MANIA, E.; OLIVEIRA, R. F.; BUFON, C. C. B.; MALACHIAS, A.; FREITAS, R. O.; MOREIRA, R. L.; CHACHAM H. Infrared Fingerprints of Natural 2D Talc and Plasmon-Phonon Coupling in Graphene-Talc Heterostructures. *ACS Photonics*, v. 5, n. 5, p. 1912–1918, 2018.
- BATISTA A. B., **Eletrodeposição de hidroxiapatita com incorporação de nanocamadas de talco pedra-sabão obtidas por esfoliação em fase líquida**. 2019. 103f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil, 2019.
- BATISTA, A. B.; STANLEY, M.; DE BRITO, A. C. F.; VASCONCELLOS, R.; MUNK, M.; JOSÉ-BUENO, M.; MANHABOSCO, T. M.; SOARES, J. S.; BATISTA, R. J. C. Improved bioceramic coatings reinforced by nanostructured talc. *Surface and Coatings Technology*, v. 441, p. 128589, 2022.
- BERG, J. M.; ERIKSSON, L. G. T.; CLAEISSON, P. M.; BORVE, K. N. G. Three-Component Langmuir-Blodgett Films with a Controllable Degree of Polarity. *Langmuir*, v. 10, n. 4, p. 1225–1234, 1994.
- BLACK, J. **Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility**. Boca Raton: Crc Press, 2005. 471p.
- BLACKWOOD, D.; SEAH, K. “Galvanostatic pulse deposition of hydroxyapatite for biomedical purposes”. *Materials Science and Engineering, Elsevier*. V. 30, n.4, p. 561-565, 2010.
- BOSE, S.; TARAFDER, S.; “Calcium phosphate ceramic system in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review,” *Acta biomaterialia, Elsevier*, v.8, n.4, p. 1401-1421, 2012.

- BOYER, R. R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: Titanium alloys**. 1 ed. Materials Park: ASM International, 1994. 1176 p.
- CARNEIRO, L. S. **Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita/óxido de grafeno sobre substrato de liga de magnésio**. 2021. 114f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil, 2021.
- CASTILLO, L. A.; BARBOSA, S. E.; MAIZA, P.; CAPIATI, N. J. Surface modifications of talcs. Effects of inorganic and organic acid treatments. **Journal of Materials Science**, v. 4, p. 2578-2586, 2011.
- CLAVERIE, M. DUMAS, A.; CARÊME, D; POIRIER, M.; ROUX, C. L.; MICOUD, P.; PROF. MARTIN, F.; AYMONIER, C. Synthetic Talc and Talc-Like Structures: Preparation, Features and Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 3, p. 519–542, 2018.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 59p.
- DE AZA, P. N.; GUITIAN, F; SANTOS, C.; DE AZA, S.; CUSCO, R.; ARTUS, L.. Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 2. Comparison between Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 4, p. 916–922, 1997.
- DINGER, D. Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de potencial Zeta. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, p. 23-24, 2006.
- DONACHIE JR, M. J. **Titanium: A technical guide**. 2 ed. Metals Park: ASM International, 1989. 469 p.
- EBRAHIMI, M.; BOTELHO, M. G.; DOROZHUKIN, S. V. Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, n.3, p. 1293–1312, 2017.
- ERGUN, C.; LIU, H.; WEBSTER, T. J.; OLCAY, E.; YILMAZ, S.; SAHIN, F. C. Increased osteoblast adhesion on nanoparticulate calcium phosphates with higher Ca/P ratios. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 85, n. 1, p. 236–241, 2008.
- FAN, W.; DU, H.; AN, Y.; GUO, C.; WEI, Y.; HOU, L. Fabrication and characterization of a hydroxyapatite-methylcellulose composite coating on the surface of AZ31 magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 152, p. 32–35, 2015.
- FARIA, D. D.; SANTOS, L.; GONÇALVES, N. Uma demonstração sobre o espalhamento Inelástico de luz: repetindo o experimento de raman. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, 1997.

- FATHYUNES, L.; KHALIL-ALLAFI, J. Characterization and corrosion behavior of graphene oxide-hydroxyapatite composite coating applied by ultrasound-assisted pulse electrodeposition. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13885–13894, 2017.
- FULMER, M. T.; ISON, I. C.; HANKERMA, C. R. Y.; CONSTANTZ, B. R.; ROSS, J. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 751–755, 2002.
- GOLDSTEIN, J. “**Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**”. 4 ed. London: *Springer Science and Business Media*, 2012. 673p.
- GOLDSTEIN, J. “**Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**”. London: *Springer Science and Business Media*, 1992. 587p.
- GONÇALVES, P. A. **Proposta de fabricação de hidroxiapatita através do processo de eletrodeposição**. 2006. 105f. Dissertação. (Mestrado em ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Física da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, PR, 2006.
- GOPI, D.; INDIRA, J.; KAVITHA, L. A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 11–12, p. 2859–2869, 2012.
- HINRICHS, R. **Espectroscopia micro-Raman: Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. 204p.
- HUANG, J.; BEST, S. M.; BONFIELD, W.; BUCKLAND, T. Development and characterization of titanium-containing hydroxyapatite for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 1, p. 241–249, 2010.
- HUANG, Y.; HAN, S.; PANG, X.; DING, Q.; YAN, Y. Electrodeposition of porous hydroxyapatite/calcium silicate composite coating on titanium for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 271, n.5, p. 299–302, 2013.
- KERN, P.; SCHWALLER, P.; MICHLER, J. Electrolytic deposition of titania films as interference coatings on biomedical implants: Microstructure, chemistry and nano-mechanical properties. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1–2, p. 279–286, 2006.
- LANDUCI, M. C. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. 2016. 90f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Mecânica) – Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Bauru, SP, Brasil 2016.
- LI, X.; PENG, K.; CHEN, H.; WANG, Z. TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

- LISIECKI, A.; PIWNIK, J. Tribological characteristic of titanium alloy surface layers produced by diode laser gas nitriding. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 61, n. 2A, p. 543–552, 2016.
- LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I-pinturas rupestres**. 2005. 133f. Tese. (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação da USP. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2005.
- LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174–183, 2008.
- MALVERN. Zetasizer Nano Series – User manual. U.K.: Malvern Instruments Ltd, 2009.
- MARASHI-NAJAFI, F.; KHALIL-ALLAFI, J.; ETMINANFAR, M. R. Biocompatibility of hydroxyapatite coatings deposited by pulse electrodeposition technique on the Nitinol superelastic alloy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 76, n. 4, p. 278-286, 2017.
- MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, 1999. 126p.
- MENG, E. C.; GUAN H, S. K. X.; WANG, L. G.; ZHU, S. J.; HU, J. H.; REN, C. X.; GAO, J. H.; FENG, Y. Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg-Zn-Ca alloy. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 11, p. 4811–4816, 2011.
- METROHM AUTOLAB, Basic Overview of the Working Principle of a Potentiostat/Galvanostat (PGSTAT). **Electrochemical Cell Setup**, v.1, n.2, p. 1-3, 2011.
- MORGAN, H.; WILSON, R. M.; ELLIOTT, J. C.; DOWKER, S. E. P.; ANDERSON, P. Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate. **Biomaterials**, v. 21, n. 6, p. 617–627, 2000.
- MOTA, L. M. **Deposição e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita com incorporação de talco de pedra-sabão**. 2017. 85f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil, 2017.
- MOTA, L. M.; NICOMEDES, D. N. N.; BARBOZA, P. M.; RAMOS S. L. L. M.; VASCONCELLOS, R.; VIEIRA, N.M.; COSTA, E.; MACHADO R.C.; VASCONCELOS C. K.; RIGHI, A. S.; MANHABOSCO, S. M.; RESENDE, R. R.; BATISTA, R. J.; SOARES, J. S.; MANHABOSCO, T. M. Soapstone reinforced hydroxyapatite coatings for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 397, p. 126005, 2020.

- MUNFORD, M. L. **Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino**. 1998. 78f. Dissertação. (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 1998.
- NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C.; TOMAZINI, F. C.; SÉRGIO, L. A. S.; GÜTZLAF, G. LEME.; MORISSON, C. V. Proveniência dos metassedimentos do grupo araxá na região de rio quente - caldas novas. **Geociências UNESP**, v. 36, n.2, p. 1–11, 2017.
- NAVIA, A. R. **Deposição química espontânea sobre alumínio , através de capacitores mos**. 2004. 112f. Tese. Mestrado em Física - Programa de Pós-Graduação em Física da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2004.
- NGUYEN, A. V.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J. D. The dynamic nature of contact angles as measured by atomic force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 1, p. 303–306, 2003.
- NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão Serie Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. 47p.
- PARCHAROEN, Y.; KAJITVICHYANUKUL, P.; SIRIVISOOT, S.; TERMSUKSAWAD, P. Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications. **Applied Surface Science**, v.311, n.5, p. 54–61, 2014.
- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials - Principles and Applications**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 241p.
- PATEL, A. J.; VARILLY, P.; CHANDLER, D. Fluctuations of water near extended hydrophobic and hydrophilic surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 4, p. 1632–1637, 2010.
- PENG, K.; FU, F.; OUYANG, J.; YANG, H. Emerging Parallel Dual 2D Composites: Natural Clay Mineral Hybridizing MoS₂ and Interfacial Structure . **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 16, p. 2666–2675, 2016.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Quimica Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.
- PIRES, B. J. **Estudo das forças, vibrações e desgaste das ferramentas no fresamento da liga de titânio Ti-6Al-4V**. 2011. 100f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, Brasil, 2011.
- POLOWCZYK, I.; KOZLECKI, T. Central composite design application in oil agglomeration of talc. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53, n. 2, p. 1061–1078, 2017.

- PONTES, I. F.; ALMEIDA, S. L. M. Talc. In: Rochas & minerais industriais Usos e especificações. LUZ, A. B.; UNS, F. F. (Eds). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.793–816, 2005.
- PRODANA, M.; DUTA, M.; IONITA, D.; BOJIN, D.; MIRUNA S. S.; DINISCHIOTU, A.; DEMETRESCU, I. A new complex ceramic coating with carbon nanotubes, hydroxyapatite and TiO₂ nanotubes on Ti surface for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6318–6325, 2015.
- PTÁČEK, P.; LANG, K.; ŠOUKAL, F.; TVRDÍK, L.; OPRAVIL, T.; BARTONÍČKOVÁ E. Preparation and properties of enstatite ceramic foam from talc. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 2, p. 515–522, 2014.
- RAUTRAY, T. R.; NARAYANAN, R.; KIM, K. H. Ion implantation of titanium based biomaterials. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1137–1177, 2011.
- REYNARD, B.; BEZACIER, L.; CARACAS, R. Serpentine, talc, chlorite, and their high-pressure phase transitions: a Raman spectroscopic study. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 42, n. 8, p. 641–649, 2015.
- RODRIGUES, A.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 670-744, 2012.
- RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, P. 63-76, 2013.
- SANTOS, J. C., PRADO, M. C., MORAIS, H. L., SOUSA, S. M., SILVA-PINTO, E., CANÇADO, L. G., NEVES, B. R. Topological vectors as a fingerprinting system for 2D-material flake distributions. **npj 2D Materials and Applications**, v. 5, n. 1, p. 51, 2021.
- SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para osso na Área Médico-Odontológica**. 2002, 106f. Dissertação. (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2002.
- SCHUSTER, J. M.; SCHVEZOV, C. E.; ROSENBERGER, M. R. Influence of Experimental Variables on the Measure of Contact Angle in Metals Using the Sessile Drop Method. **Procedia Materials Science**, v. 8, n. 2009, p. 742–751, 2015.
- SCHIRMER, W. Physical Chemistry of Surfaces. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 210, n. 1, p. 134–135, 1999.
- SILVA, A. M. D. P. **Filmes finos cristalinos de hidroxiapatita: uma abordagem original com magnetron sputtering de alvos opostos**. 2013. 144f. Tese. (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

- SOUZA, G.; ELIAS, F. V.; SOUZA, R.; JOAQUIM, F.; Hidroxiapatita Como Biomaterial Utilizado Em Enxerto Ósseo Na Implantodontia. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 37, n. 3, p. 33–39, 2016.
- SOUZA, N. R. **Preparação e caracterização de compósitos biocompatíveis de hidroxiapatita reforçados com nanotubos de carbono**. 2017. 57f. Monografia. (Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais Departamento de Engenharia de Materiais. Belo Horizonte, MG, Brasil, 2017.
- SUNDBERG, M.; MÅNSSON, A.; TÅGERUD, S. Contact angle measurements by confocal microscopy for non-destructive microscale surface characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.313, n.2, p. 454–460, 2007.
- THANH, D. T. M.; NAM, P. T.; VAN ANH, N.; HOANG, T.; DAI LAM, T. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 2037–2045, 2013.
- TIANYI, Z.; JIANG, L. Medição do ângulo de contato de materiais naturais, **Colóides e superfícies B: biointerfaces**, v. 161, n.4, p. 324-330, 2018.
- TORRES, H. S. S. **Caracterização do refugo do esteatito das indústrias e oficinas artesanais da região de Congonhas, Conselheiro Lafaiete, Mariana e Ouro Preto**. 2007. 183f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede temática em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, MG, Brasil, 2007.
- TSUDA, H.; ARENDS, J. Orientational Micro-Raman Spectroscopy on Hydroxyapatite Single Crystals and Human Enamel Crystallites. **Journal of Dental Research**, v. 73, n. 11, p. 1703–1710, 1994.
- VIVANCO, J. F.; JOSHUA S.; AMEET A. Capítulo 13 - Caracterização Biomecânica Multiescala de Andaimos Ósseos Biocerâmicos. In: ZDERO, R. (Ed). **Métodos Experimentais em Biomecânica Ortopédica**. Pellenberg, Bélgica: ACADEMIC PRESS, 2017, p. 201-260.
- VOGLER, E. A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 74, n. 1–3, p. 69–117, 1998.
- YI, H.; ZHAO, Y.; LIU, Y.; WANG, W.; SONG, S.; LIU, C.; LI, H.; ZHAN, W.; LIU, X. A novel method for surface wettability modification of talc through thermal treatment. **Applied Clay Science**, v.176, n. 5, p. 21-28. 2019.
- WANG, H. X.; GUAN, S. K.; WANG, X.; REN, C. X.; WANG, L. G. “In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process”. **Acta Biomater.**, v. 6, n.5, p. 1743–1748, 2010.

- WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Material Science and Engineering A*, v. A213, p. 134-137, 1996.
- WANG, S.; LIU, K.; YAO, X.; JIANG, L. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 16, p. 8230–8293, 2015.
- WANG, W.; ZHAO, Y.; YI, H.; CHEN, T.; KANG, S.; LI, H.; SONG, S. Preparation and characterization of self-assembly hydrogels with exfoliated montmorillonite nanosheets and chitosan. *Nanotechnology*, v. 29, n. 2, p. 114-135, 2018.
- WILHELMY, L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Annalen der Physik*, v. 195, n. 6, p. 177-217, 1863.
- WU,S.;BING, T.; JIANGHONG, L.; WANG, Z.; XIAOKANG, W.; MINREN, S.; HU, R. Evaluation of the biocompatibility of a hydroxyapatite-CaTiO₃ coating in vivo. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, v. 35, n. 4, p. 296–303, 2015.
- ZHANG, Y.; TAO, J.; PANG, Y. C.; WEI, W. A. N. G.; TÃO, W. A. N. G. ScienceDirect - Transactions of Nonferrous Metals Society of China : Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 16, n. 3, p. 633–637, 2006.