

Universidade Federal do ABC
Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

CAMILA BOLDRINI NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ISO 5832-1 COM REVESTIMENTO DUPLEX DE
POLIPIRROL E FOSFATO DE ESTRÔNCIO

SANTO ANDRÉ
2018

CAMILA BOLDRINI NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO ISO 5832-1 COM REVESTIMENTO DUPLEX DE
POLIPIRROL E FOSFATO DE ESTRÔNCIO

Dissertação apresentada ao
programa de pós-graduação em
Nanociências e Materiais Avançados
da Universidade Federal do ABC
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Nanociências e
Materiais Avançados. Linha de
pesquisa: Materiais Funcionais.

ORIENTADOR: PROF.º DR.º RENATO ALTOBELLI ANTUNES

SANTO ANDRÉ
2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nascimento, Camila Boldrini

Caracterização do comportamento frente à corrosão do aço
inoxidável austenítico ISO 5832-1 com revestimento duplex
de polipirrol e fosfato de estrôncio / Camila Boldrini
Nascimento. — 2018.

105 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados, Santo André, 2018.

1. Aço inoxidável austenítico. 2. Filme condutor polimérico.
3. Corrosão. 4. Revestimento de polipirrol. I. Antunes, Renato
Altobelli. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e
Materiais Avançados, 2018. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 30 de abril de 2018.

Assinatura do autor: Clomila Bedarini

Assinatura do orientador: Renato Altobelli Lantunes



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 – Fone: (11) 4996-0017
pgm.nanomater@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Camila Boldrini Nascimento, realizada em 6 de fevereiro de 2018:

Renato Altobelli Antunes

Prof.(a) Dr.(a) **Renato Altobelli Antunes** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Isolda Costa

Prof.(a) Dr.(a) **Isolda Costa** (Universidade de São Paulo) – Membro Titular

André Sarto Polo

Prof.(a) Dr.(a) **André Sarto Polo** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Juliana Marchi** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Juliano Soyuzma** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Erika Fernanda Prados** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Hugo Barbosa Suffredini** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

DEDICATÓRIA

**Aos meus pais
Elaine e Ivan**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes pelo apoio, paciência, aprendizado, disponibilidade, amizade e por me receber de braços abertos.

À minha mãe por todo amor incondicional, força, incentivo e apoio nos momentos em que tudo parecia dar errado. Obrigada por ser sempre meu porto seguro.

Ao Prof. Dr. Everaldo Carlos Venâncio pela disponibilização de material, laboratório e tempo para as deposições de polipirrol.

Aos técnicos de laboratório da UFABC Marília, Wilson, Arnaldo e Edcarlos pelo auxílio e paciência.

Ao M.Sc. Leandro Oliveira pela ajuda com as imagens de MEV e também pela amizade.

Aos meus amigos de laboratório que fizeram essa etapa ser mais leve e descontraída.

À CAPES e à UFABC pelo suporte financeiro durante o tempo de pesquisa e estudos.

“Be strong and courageous.”

Josué 1:9

RESUMO

Filmes de polímeros condutores podem agir como inibidores anódicos, acelerando e estabilizando a formação de óxidos protetores na superfície de materiais metálicos. O polipirrol é um polímero condutor com boa estabilidade química, ampla faixa de condutividade elétrica, baixo custo e fácil síntese. O fosfato de estrôncio é uma cerâmica bioativa, a qual estimula o crescimento de tecidos adjacentes ao redor de dispositivos implantáveis, promovendo seu ancoramento. No presente trabalho, revestimentos de polipirrol (PPy) com concentrações de 0,1 M e 0,5 M, fosfato de estrôncio e uma camada composta por um filme intermediário de polipirrol e uma camada externa de fosfato de estrôncio (revestimento duplex) foram eletrodepositados sobre a superfície do aço inoxidável cirúrgico ISO 5832-1. O objetivo foi investigar o efeito sobre o comportamento de corrosão deste aço nas condições descritas. A caracterização do comportamento eletroquímico foi feita por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os ensaios foram conduzidos em solução de PBS (*phosphate buffered solution*) a 37°C. A morfologia dos revestimentos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. A composição química da camada de fosfato de estrôncio foi avaliada por EDS (espectroscopia de dispersão de energia de raios-X). A composição dos filmes poliméricos e do fosfato de estrôncio foi analisada por XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X). Os resultados indicaram a formação de filmes poliméricos homogêneos e com composições similares. A camada de fosfato de estrôncio foi depositada uniformemente e apresentou um aspecto granular. Os ensaios eletroquímicos mostraram um comportamento mais capacitivo para o revestimento duplex-0,5 M apresentando maior resistência à corrosão.

Palavras-chave: aço inoxidável cirúrgico, revestimento de polipirrol, filme condutor polimérico, fosfato de estrôncio, corrosão.

ABSTRACT

Conductive polymeric films can act as anodic inhibitors, accelerating and stabilizing the formation of protective oxide films on metallic materials. Polypyrrole is a conducting polymer with good chemical stability, wide range of electrical conductivity, low cost and simple synthesis. Strontium phosphate is a bioactive ceramic, which improves the adjacent tissue growth around the implantable device promoting its anchorage. In the present work, polypyrrole with concentrations of 0.1 M and 0.5 M, strontium phosphate and a bilayer consisting of an intermediate polypyrrole film and strontium phosphate topcoat (duplex coating) were deposited by electrodeposition on the surface of ISO 5832-1 surgical stainless steel substrate. The objective was to investigate the effect on the corrosion behavior of the ISO 5832-1 steel under the described conditions. The characterization of the electrochemical behavior was made by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The tests were conducted on PBS (phosphate buffered solution) at 37°C. The morphology of the coatings was evaluated by scanning electron microscopy. The chemical composition of the strontium phosphate layer was evaluated by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). The polymeric and strontium phosphate films compositions were evaluated by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The results showed the formation of a homogeneous film and similar compositions. The strontium phosphate layer was deposited equally and showed a granular morphology. The electrochemical tests showed a more capacitive behavior for the duplex-0.5 M coating, which presented higher corrosion resistance.

Keywords: surgical stainless steel, polypyrrole coating, conducting polymer film, strontium phosphate, corrosion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Conceitos básicos	4
3.1.1 Biomateriais.....	4
3.1.2 Histórico	4
3.1.3 Biofuncionalidade e biocompatibilidade.....	6
3.1.4 Implantes Ortopédicos Metálicos	8
3.2 Materiais.....	11
3.2.1 Aços Inoxidáveis	11
3.2.2 Polipirrol	13
3.2.2.1 Condutividade em Polímeros Condutores Intrínsecos	15
3.2.2.2 Dopagem de Polímeros Condutores Intrínsecos.....	17
3.2.2.3 Síntese e processamento.....	18
3.2.3 Hidroxiapatita	20
3.2.3.1 Hidroxiapatita modificada com Estrôncio.....	25
4. Metodologia.....	29
4.1 Preparo das amostras	29
4.2 Eletrodeposição do Polipirrol.....	30
4.2.1 Eletrodeposição por voltametria cíclica	30
4.2.2 Deposição Galvanostática.....	31
4.3 Eletrodeposição de Fosfato de Estrôncio.....	31
4.4 Eletrodeposição da camada duplex	32
4.5 Caracterizações morfológicas	32
4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	32
4.7 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	33

4.8 Ensaio eletroquímico	33
4.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	34
4.8.2 Polarização potenciodinâmica	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Eletrodeposição do Polipirrol	35
5.1.1 Eletrodeposição por voltametria cíclica	35
5.1.2 Eletrodeposição Galvanostática	37
5.2 Eletrodeposição de Fosfato de Estrôncio	39
5.3 Caracterizações morfológicas	40
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
5.3.1.1 Substrato metálico	40
5.3.1.2 Filmes de PPy	41
5.3.1.3 Camada de Fosfato de Estrôncio	44
5.3.1.4. Camada duplex-0,5 M	46
5.3.2 Microscopia confocal de varredura a laser (CLSM)	48
5.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	53
5.4.1 Medidas de XPS para os filmes de polipirrol	53
5.4.1.1 Espectro de baixa resolução para os filmes de PPy	53
5.4.1.2 Espectros de alta resolução para PPy-0,1 M	55
5.4.1.3 Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M	58
5.4.1.4 Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M V.C.	60
5.4.2 Medidas de XPS para a camada de Fosfato de Estrôncio	62
5.4.2.1 Espectros de alta resolução o Fosfato de Estrôncio	62
5.4.2.2 Perfil de profundidade para a camada de Fosfato de Estrôncio	64
5.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	66
5.6 Ensaio eletroquímico	68
5.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	68

5.6.2 Polarização.....	76
6 CONCLUSÕES	80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo de implante de substituição total de quadril (HOWMEDICA, 1997)...	9
Figura 2: Implante de joelho: componente metálico e polimérico (LEONARDI, 2011)..	10
Figura 3: Pinos e placa implantados na região tibial de um paciente (UNION, 2017)...	11
Figura 4: Mero (unidade repetitiva) do polipirrol (BALLINT, 2014).	14
Figura 5: Esquema representando a condutividade elétrica de polímeros condutores. (a) O dopante retira ou adiciona um elétron de uma cadeia polimérica, gerando uma carga deslocalizada. (b) Esta carga é facilmente identificada devido a uma distorção na estrutura. (c) A carga cercada por esta distorção pode ser definida como polaron (um íon combinado a uma distorção na estrutura). (d) O polaron tem a capacidade de se movimentar pela cadeia polimérica, permitindo a condução elétrica (DAI, 2004).	16
Figura 6: Equações representando as reações poliméricas as quais ocorrem na polimerização do polipirrol (BRUCE, 1997).	19
Figura 7: Estrutura cristalina atômica da hidroxiapatita (LeGEROS, 1991).....	21
Figura 8: Tipos de interfaces entre substrato e revestimento: 1) discreta; 2) composta; 3) difusa; e 4) mecânica (OHRING, 2001).	24
Figura 9: Voltamograma cíclico para o primeiro, segundo e último ciclos para o revestimento de PPy-0,1 M depositado por voltametria cíclica sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma taxa de varredura de 20 mV/s por 60 ciclos em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,1 M de pirrol. No detalhe, voltamograma cíclico para os 60 ciclos de deposição.	36
Figura 10: Voltamograma cíclico para o primeiro, segundo e último ciclos para o revestimento de PPy-0,5 M depositado por voltametria cíclica sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma taxa de varredura de 20 mV/s em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,5 M de pirrol. No detalhe, voltamograma cíclico para os 60 ciclos de deposição.	36
Figura 11: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido pela condição PPy-0,1 M.	37
Figura 12: Curva cronopotenciométrica para o revestimento de PPy-0,5 M depositado galvanostaticamente sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma densidade de corrente de 0,045 mA/cm ² em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,5 M de pirrol.	38

Figura 13: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido pela condição PPy-0,5 M.	38
Figura 14: Curva cronopotenciométrica para o revestimento de fosfato de estrôncio sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma densidade de corrente de 10 mA/cm ² em 0,3 M de fosfato de amônio e 0,5 M de nitrato de estrôncio.	39
Figura 15: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido por fosfato de estrôncio.....	40
Figura 16: Imagem obtida por MEV para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 sem revestimento.....	41
Figura 17: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,1 M.....	42
Figura 18: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,1 M.....	42
Figura 19: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M.....	43
Figura 20: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M.....	44
Figura 21: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio.	45
Figura 22: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio.	45
Figura 23: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.	47
Figura 24: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.	47
Figura 25: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.	48
Figura 26: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 em: a) 2D e b) 3D.....	49
Figura 27: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestida por PPy-0,1 M em a) 2D e b) 3D.	50
Figura 28: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M em: a) 2D e b) 3D.....	50

Figura 29: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio depositado galvanostaticamente em: a) 2D e b) 3D.	51
Figura 30: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela camada duplex-0,1 M: a) 2D e b) 3D.	51
Figura 31: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestida pela camada duplex-0,5 M em: a) 2D e b) 3D	52
Figura 32: Espectro de XPS de baixa resolução do filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	53
Figura 33: Espectro de XPS de baixa resolução do filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	54
Figura 34: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	56
Figura 35: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	58
Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	60
Figura 37: Espectros XPS de alta resolução nas regiões: a) O1s, b) P 2p e c) Sr 3d obtidos para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	62
Figura 38: Espectros XPS de alta resolução nas regiões: a) Fe 2p, b) Cr 2p e c) Ni 2p obtidos para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	64
Figura 39: Análise do perfil de profundidade da porcentagem atômica em função do tempo de <i>sputtering</i> para os elementos O1s, P 2p, Fe 2p, Sr 3d e Cr 2p para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	66

Figura 40: Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio; onde a) Fe; b) Sr; c) P e d) O.	67
Figura 41: Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M (V.C.), PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M, fosfato de estrôncio e substrato em a) diagramas completos e b) e c) escalas expandidas para mostrar com mais detalhe a região de alta frequência. Dados obtidos em solução de PBS a 37° C.	72
Figura 43: Diagrama de EIE para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M (V.C.), PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M, fosfato de estrôncio e substrato: a) Bode- ângulo de fase; e b) Bode – módulo de impedância. Dados obtidos em solução de PBS a 37° C.	75
Figura 44: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não revestido e para as condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, PPy-0,5 M V.C., duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio.	77

Lista de Tabelas

Tabela 1: Faixa de composição química nominal de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 (ABNT, 2008).	29
Tabela 2: Composição química do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 analisada por fluorescência de raios-X.	29
Tabela 3: Rugosidade média (Ra) obtidas para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 sem revestimento e revestido por PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio.	52
Tabela 4: Fração atômica de elementos na superfície do filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 obtida a partir de medidas de XPS (Espectro de baixa resolução).	54
Tabela 5: Fração atômica de elementos na superfície do filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 obtida a partir de medidas de XPS (Espectro de baixa resolução).	54
Tabela 6: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	57
Tabela 7: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	57
Tabela 8: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	57
Tabela 9: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	59
Tabela 10: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	59
Tabela 11: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	59

Tabela 12: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	61
Tabela 13: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	61
Tabela 14: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	61
Tabela 15: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável ISO 5832-1.	63
Tabela 16: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do P 2p para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	63
Tabela 17: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do Sr 3d para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.	63
Tabela 18: Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.	76

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso de biomateriais tem sido ampliado para substituir ou reparar partes do corpo humano, devido principalmente ao aumento da expectativa de vida da população, e também à necessidade de se reconstituir alguma parte do corpo danificada por acidente ou até mesmo por motivos estéticos (ORÉFICE, 2006). Dentre os biomateriais, são destacados dispositivos biomédicos (biossensores, sistemas de hemodiálise e tubos de circulação sanguínea), implantes (tendões, substitutos ósseos, telas ou malhas, válvulas cardíacas e implantes dentários), dispositivos para liberação de fármacos (nanopartículas, implantes subcutâneo) e também órgãos artificiais (coração, pâncreas, pulmões) (PIRES A. L.; BIERHALZ, 2015).

O aço inoxidável austenítico AISI 316L tem sido amplamente utilizado como implante ortopédico devido à sua boa resistência mecânica, elevada tenacidade, baixo custo em relação a outras ligas metálicas de uso ortopédico, tais como titânio e cobalto-cromo-molibdênio, e fácil fabricação (GOPI, D.; *et al.*, 2013). A resistência à corrosão deste aço se deve a um filme de óxido protetivo formado em sua superfície, conhecido como filme passivo. Porém, mesmo com a presença deste filme, ainda há a liberação *in vivo* de íons nocivos ao organismo, como o níquel, quando em contato com fluidos corpóreos. Como se trata de um material bioinerte, é desejável um recobrimento bioativo para que a osteointegração, crescimento tecidual e resistência à corrosão sejam aumentados (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

Em função destes problemas, foi desenvolvido o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 com uma faixa de composição em massa de 21%p cromo, 10%p níquel, 3%p manganês, 2,5%p molibdênio, conferindo menor teor de níquel em sua composição e com propriedades similares e/ou superiores ao aço AISI 316L. A redução do teor de níquel em sua composição possibilita a diminuição de problemas relacionados a reações alérgicas no organismo humano, enquanto teores maiores de Mo e Cr, implicam no aumento da resistência à corrosão (ARAUJO, 2004). O baixo teor de enxofre e fósforo no aço ISO 5832-1, 0,001%p e 0,022%p, respectivamente, permite que o mesmo apresente uma estrutura mais homogênea e menos propensa à fadiga e à corrosão se comparado ao aço AISI 316L (0,03%p enxofre e 0,045%p fósforo). Aços desta categoria, como AISI 316L,

ASTM F138, ASTM F139, e ASTM F1586, são propensos a sofrer corrosão por pites ou em frestas.

A HAp é uma cerâmica porosa do grupo das cerâmicas de fosfato de cálcio, com a fórmula química $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ tendo a função de aumentar a bioatividade no local do implante e estimular o crescimento ósseo na interface entre o implante e tecido. Além das funções citadas, a HAp tem a capacidade de proteger o substrato (metal) contra a corrosão em meio fisiológico. A HAp sintética não deve ser usada em condições de alta aplicação de cargas devido à sua fragilidade e baixa resistência mecânica. Então, para que tais limitações sejam minimizadas, alguns elementos como Sr, Mg, Zn e Ti são inseridos em sua composição. O fosfato de estrôncio tem sido estudado como um substituto potencial da hidroxiapatita como estimulante de crescimento tecidual e osteointegração (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

Para se aumentar a resistência à corrosão, um filme de polímero condutor pode ser depositado sobre a superfície do substrato metálico atuando como uma barreira física. Polímeros condutores como a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy) têm sido depositados sobre aços inoxidáveis com a finalidade de aumentar sua resistência à corrosão e adesão entre o metal e uma camada externa de cerâmica bioativa (MADHAN KUMAR, 2014). Além disso, a literatura também menciona que os filmes de polímeros condutores podem agir como inibidores anódicos, acelerando e estabilizando a formação de óxidos protetores na superfície do metal.

Considerando tais condições apresentadas, aços inoxidáveis austeníticos têm sido revestidos por um filme de polímero condutor para que o mesmo atue como uma barreira física contra a liberação de íons metálicos no organismo e também promova a adesão entre o substrato metálico e uma cerâmica bioativa, já que a mesma não apresenta boa adesão quando depositada diretamente no substrato metálico.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi a investigação do comportamento de um aço austenítico ISO 5832-1 frente à corrosão, sendo o mesmo revestido por uma camada de polipirrol nas concentrações de 0,1 M e 0,5 M ou fosfato de estrôncio e uma camada duplex composta por um filme intermediário de polipirrol nas concentrações de 0,1 M e 0,5 M e uma camada exterior de fosfato de estrôncio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos básicos

3.1.1 Biomateriais

A definição de biomaterial ainda não apresenta um consenso entre a comunidade científica, apresentando variados conceitos.

Lima (2004) definiu biomaterial como um material que entra em contato e interage com o organismo humano de forma contínua ou temporária, podendo ter origem natural (colágeno, cartilagem, ossos, quitosana, corais), sintética ou animal (LIMA, 2004). Ratner (2013) conceituou biomaterial como um material indisponível na natureza, que possui aplicação médica e que interage com o organismo de modo a ser biocompatível, atóxico, não causar nenhum tipo de alergia ou inflamação, ser quimicamente estável, apresentar considerável resistência à corrosão em meio fisiológico, não ser cancerígeno, ter elevada adesão com o tecido e módulo de elasticidade semelhante ao osso (quando utilizado em implantes ortopédicos) (RATNER, 2013).

Kawachi et al. (2000) utilizaram uma definição mais simples, descrevendo os biomateriais apenas como materiais utilizados na substituição de ossos, os quais apresentam propriedades físicas e biológicas compatíveis com o tecido biológico. Além disso, os biomateriais devem apresentar propriedades físicas e químicas adequadas para o local de implante, considerando também o tipo de tecido e fluidos corporais com os quais entrarão em contato (KAWACHI *et al.*, 2000).

3.1.2 Histórico

O uso de biomateriais para substituição ou restauração de partes do corpo tem origem muito antiga, acreditando-se ser datado o primeiro uso em 4000 a.C. no Antigo Egito, onde eram utilizados fios de ouro e linho para suturas.

Também foram encontrados registros no Egito constatando que eram utilizadas placas metálicas para reparos de lesões e membros artificiais. Os primeiros implantes foram fadados ao fracasso, já que eram desconhecidos os conceitos referentes à infecção, assepsia, reações biológicas e biocompatibilidade, resultando em posteriores amputações (GOTMAN, 1997). No final do século XIX foram iniciados os sucessos cirúrgicos, com a introdução de práticas antissépticas por Joseph Lister (GIORDANI, 2007; GOTMAN, 1997; LIMA, 2004) e também o uso de placas e parafusos destinados à fixação de fraturas.

A ciência dos biomateriais ganhou destaque no Simpósio de Biomateriais realizado na Universidade de Clemson no fim da década de 60. Os bons resultados e as idéias inovadoras resultaram na criação da “*Society of Biomaterials*” em 1975. Devido a tais avanços, foram criados departamentos acadêmicos, assim como programas e institutos de pesquisas voltados a exploração e desenvolvimento de biomateriais (RATNER, 2013).

Nas primeiras três décadas do século XX não aconteceram muitos avanços em relação ao uso de metais como implantes ortopédicos, já que até o momento não havia sido desenvolvido nenhum metal que fosse tolerado pelo organismo e apresentasse boa resistência à corrosão. Em 1947, com o desenvolvimento da liga cromo-cobalto-molibdênio, chamada de *vitallium*, e seu sucesso com implantes odontológicos, foi aumentado o incentivo para aplicações em implantes ortopédicos (DE MELLO, 2000). Em 1951 foi relatado o uso de titânio puro para a confecção de parafusos e placas, apresentando propriedades mecânicas admissíveis e boa resistência à corrosão. Anos mais tarde, também foram desenvolvidos implantes ortopédicos compostos por titânio e suas ligas (GIORDANI, 2007; ROSA, 2001).

A história dos biomateriais pode ser dividida basicamente em quatro gerações: i) uso de ouro e marfim na substituição de dentes, vidro na reposição do globo ocular e aço ou madeira para manufatura de órteses de membros; ii) uso de materiais estruturais criados para outras aplicações, como ligas de titânio, lentes de acrílico e teflon; iii) aperfeiçoamento de materiais com propriedades específicas conforme aplicação; e iv) uso de conceitos de biomimética e engenharia de tecidos (HENCH & POLAK, 2002).

Diversas técnicas foram desenvolvidas para se avaliar o desempenho de um biomaterial antes de ser inserido no corpo humano. Tais técnicas incluem

ensaios *in vitro*, nos quais são realizados testes de bioatividade em soluções que simulam o fluido corpóreo e análise em cultura de células (citotoxicidade, atividades celulares, crescimento, proliferação e morfologia celular), como também testes *in vivo*, nos quais o material é inserido em um animal para se avaliar as respostas do organismo (RATNER, 2013).

3.1.3 Biofuncionalidade e biocompatibilidade

Existem dois conceitos importantes relacionados a biomateriais que devem ser definidos: a biofuncionalidade e a biocompatibilidade.

Quando há a inserção de um material sintético no corpo humano, há uma resposta do tecido a esse novo contato, a qual pode depender do tipo do material utilizado e até da carga que será submetida durante sua vida útil.

Qualquer outro tipo de substância ou material quando inserido no corpo humano é reconhecida como estranha, iniciando um processo de reação por parte do organismo, no qual a resposta depende da interação entre o tecido e a superfície do material implantado. Apenas substâncias ou tecidos produzidos pelo próprio organismo, ou seja, substâncias/tecidos autógenos, adaptam-se completamente ao corpo humano.

A biofuncionalidade pode ser definida como a capacidade de um dispositivo utilizado como biomaterial desempenhar uma função específica de maneira eficaz, reagindo de forma efetiva às solicitações mecânicas, físicas, químicas e biológicas (SCHNEIDER, 2001).

Biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade de um material interagir com organismo e o meio fisiológico, causando uma resposta favorável aos tecidos e células adjacentes ao local do implante (ORÉFICE, 2006; RATNER, 2013). O contato entre o tecido e o biomaterial não deve causar nenhuma resposta indesejada, como reações alérgicas, tóxicas, inflamatórias e carcinogênicas (FATHI, 2003).

Os biomateriais são classificados em quatro grandes grupos, são eles: i) compósitos; ii) metálicos; iii) poliméricos; e iv) cerâmicos.

Para os quatro grandes grupos citados acima, é importante avaliar e abordar algumas formas de interação entre a superfície do biomaterial e os

tecidos adjacentes. Conforme Hench e Wilson, é possível se distinguir quatro formas de interação:

- i. O tecido adjacente ao implante morre, se o material for tóxico.
- ii. É formada uma cápsula fibrosa ao redor do implante se o mesmo não for tóxico e biologicamente inativo.
- iii. Ligações entre o implante e o tecido adjacente são estabelecidas se o implante é bioativo.
- iv. O tecido adjacente substitui o implante, se o mesmo não for tóxico e for reabsorvível (HENCH & WILSON, 1993).

Sendo assim, é possível se classificar os biomateriais em bioinertes, bioativos e biorreabsorvíveis (de ii. a iv.), conforme as formas de interação definidas por Hench e Wilson.

Para os materiais bioinertes, não ocorrem reações químicas de qualquer natureza entre o biomaterial e o tecido. O material libera baixas quantidades de subprodutos, de modo a não causar efeitos sistêmicos no organismo (HENCH & WILSON, 1993). Alguns materiais bioinertes se destacam como a alumina, zircônia, tântalo, carbetto de silício, nióbio e titânio e suas ligas (AOKI, H., 1991).

Biomateriais bioativos possuem a capacidade de criar ligações químicas com o tecido ósseo, fenômeno conhecido como osteointegração (habilidade de ligação direta com o tecido ósseo). Esta classe de biomateriais apresenta determinadas propriedades mecânicas que inviabilizam sua aplicação como implante, então, devido a isto, este tipo de biomaterial é aplicado como revestimento sobre outros materiais. Uma das principais vantagens de se empregar biomateriais bioativos como revestimento é um menor tempo de recuperação quando comparado com um implante não revestido (HENCH & WILSON, 1993). Vidros, vitrocerâmica com base de fosfatos de cálcio, fosfato tricálcico (TCP) e a hidroxiapatita (HAp) possuem destaque nessa classe de biomateriais (AOKI, H., 1991).

Os materiais biorreabsorvíveis são inseridos no corpo humano e, após determinado período, começam a se dissolver ou a serem adsorvidos. Aos poucos estes materiais são substituídos pelo novo tecido hospedeiro, assim como no caso do tecido ósseo (HENCH & WILSON, 1993). Nesta classe destacam-se

os fosfatos tricálcicos, carbonato de cálcio e copolímeros de ácido polilático-poliglicólico (PLGA). Este tipo de biomaterial não deve ser aplicado como revestimento, pois se dissolvem em curtos períodos de tempo devido à reposição pelo tecido produzido (RAVAGLIOLI & KRAJEWSKI, 2012).

Na década de 90 foi iniciado o uso de revestimentos poliméricos sobre um substrato metálico visando o aumento da resistência à corrosão e conferindo melhores propriedades mecânicas. Os revestimentos cerâmicos porosos também receberam mais atenção, já que proporcionam melhor fixação do implante no tecido ósseo, promovendo uma boa fixação biológica. Os cimentos acrílicos também são muito utilizados para tal finalidade, porém possuem a desvantagem de ter sua polimerização *in situ*, liberando calor e causando uma possível necrose nos tecidos adjacentes. Os estudos relacionados aos revestimentos cerâmicos porosos avançaram, fazendo com que sua aplicação seja uma interessante opção no uso em implantes ortopédicos (DE MELLO, 2000).

3.1.4 Implantes Ortopédicos Metálicos

Atualmente são utilizados diversos tipos de implantes metálicos, incluindo mecanismos de fixação e consolidação de fraturas, como placas, parafusos e grampos. Também são utilizados como substituição total de uma função ou osso, como juntas, joelho e quadril, sendo também empregados em conjunto com materiais poliméricos, como o polietileno (RATNER, 2013). Existem duas condições para que o implante metálico desempenhe suas funções de uma maneira eficaz: as propriedades mecânicas devem ser compatíveis para que o mesmo proporcione suporte, fixação e que substitua o osso de uma forma adequada; a outra condição está relacionada à resistência à corrosão, evitando possíveis irritações ou intoxicações. Algumas destas propriedades mecânicas estão relacionadas ao limite elástico, o qual deve ter um valor relativamente alto e permanente com o tempo; alta resistência à fadiga, alta capacidade de amortecimento, boa resistência à corrosão sob fadiga e corrosão sob tensão. Tais propriedades são necessárias para que o implante resista a esforços de flexão e fadiga, ao passo que um alongamento adequado é preciso para que o material não seja excessivamente frágil (ORÉFICE, 2006).

Três ligas metálicas atendem aos requisitos que permitem sua utilização como implante metálico. São os aços inoxidáveis austeníticos, ligas cobalto-cromo e ligas de titânio. A resposta esperada do organismo em relação ao material implantado é que primeiramente se inicie uma inflamação no tecido ao redor do implante e posteriormente ocorra o encapsulamento, em que um tecido fibroso composto de células locais envolva o implante (HERNÁNDEZ, 1999).

Alguns materiais, como o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (ácido glicólico) (PGA), são absorvidos, metabolizados e excretados pelo organismo, porém, no caso de implantes metálicos, isso pode não acontecer com alguns íons metálicos, fazendo com que eles se acumulem em determinados órgãos e, posteriormente, possam desencadear um processo cancerígeno (FONTANA, 1978).

Pode-se tomar como exemplo um implante de substituição total de quadril, em que há atrito entre a cabeça de fêmur e o acetábulo (Figura 1), resultando na liberação de íons metálicos no organismo. Os materiais utilizados neste implante podem ser variados, sendo que a cabeça de fêmur e o acetábulo também podem ser constituídos por materiais cerâmicos. Para que ocorra a adesão entre a região da haste do implante e o tecido adjacente, é necessário que a mesma seja revestida por algum tipo de cimento ósseo composto por fosfato de cálcio, ou então por cimento polimérico, geralmente à base de poli metacrilato de metila (PMMA).

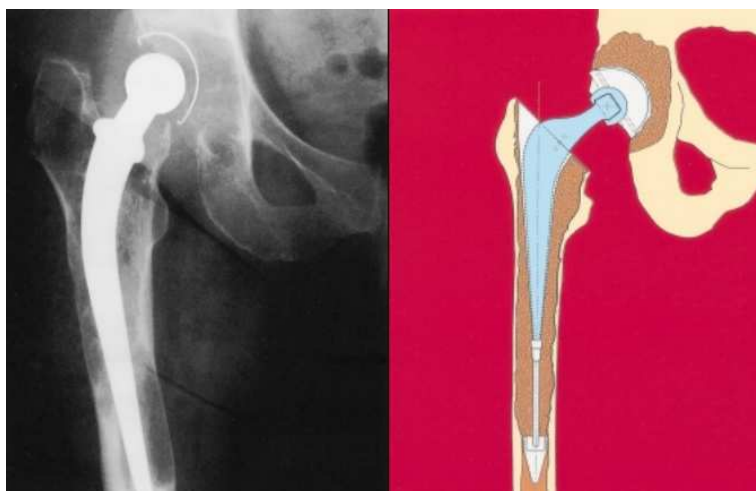


Figura 1: Exemplo de implante de substituição total de quadril (HOWMEDICA, 1997)

Outros implantes metálicos ortopédicos, como pinos, grampos, placas normais e cervicais, fios e implante para joelho também são exemplos de implantes ortopédicos que podem sofrer corrosão quando em contato com fluidos corpóreos. Na Figura 2 é mostrado um implante de joelho composto por uma região metálica superior (componente femoral) e a inferior (componente tibial polimérico), o qual, além de sofrer corrosão quando em contato com fluidos corpóreos, também pode sofrer corrosão por atrito, já que há um contato intermitente entre o componente femoral/tibial metálico e o componente tibial polimérico, geralmente composto por polietileno.



Figura 2: Implante de joelho: componente metálico e polimérico (LEONARDI, 2011).

Na Figura 3 é mostrada uma placa e pinos implantados na região da tíbia de um paciente, indicando necessidade de imobilização para que ocorra a reestruturação do osso na posição adequada.



Figura 3: Pinos e placa implantados na região tibial de um paciente (UNION, 2017).

3.2 Materiais

3.2.1 Aços Inoxidáveis

De acordo com Araújo et al. (2004) a aplicação de aços inoxidáveis como implantes teve início em 1926, quando o aço inoxidável 18Cr-8Ni com 2-4% de Mo e baixa composição em carbono foi desenvolvido e patenteado por Strauss. A composição apresentada garantiu que o aço apresentasse suficiente resistência à corrosão para que o mesmo fosse inserido no corpo humano.

Os aços inoxidáveis são ligas constituídas basicamente por sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, apresentando um teor de cromo de pelo menos 11% em massa e outros elementos de liga, utilizados a fim de se alterar algumas propriedades e microestrutura, tais como: cromo, níquel, molibdênio, manganês e nitrogênio. Elementos como nióbio, titânio, cobre, silício e alumínio possuem função complementar, não sendo encontrados em todas as ligas (CASTRO, 1975).

Os aços inoxidáveis são divididos em função de sua microestrutura em cinco categorias diferentes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex (ferrítico-austenítico) e endurecíveis por precipitação (LO, 2009).

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados devido à associação entre boa resistência mecânica e à corrosão, boa capacidade de

conformação e também por não serem magnetizáveis. (KOCH, 2002). Sua estrutura é austenítica com um arranjo cúbico de faces centradas (CFC), sendo o carbono, níquel, manganês e nitrogênio os elementos capazes de estabilizar esta fase (PICKERING, 1983). Já o molibdênio, titânio e manganês são adicionados com o objetivo de se melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão. Uma liga é denominada austenítica quando os elementos constituintes da fase matriz (no caso o Fe) exibem uma estrutura cúbica de face centrada, chamada de fase gama (McGUIRE, 2008).

O uso de aços inoxidáveis austeníticos como biomaterial está relacionado a condições que vão além de suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O uso deste material não deve causar nenhuma reação alérgica e tóxica quando em contato com os tecidos humanos (McGUIRE, 2008). O contato contínuo e por um longo período pode causar a desestabilização da camada de óxido protetora presente na superfície do metal, podendo ocasionar corrosão por pite ou em frestas. Os elementos liberados pela corrosão são íons de níquel, manganês, cromo e ferro, que entram em contato direto com fluidos corporais. Os íons de níquel, quando liberados, podem causar alergias, inflamações e até mesmo tumores no paciente; com isso, muitos problemas de incompatibilidade são causados e o implante, nestes casos, deve ser removido prematuramente (KORUDA, 2002).

Uma revisão publicada por funcionários da Anvisa (BUSS, 2011) descreve a utilização de aços inoxidáveis austeníticos em implantes, correlacionando os tipos de aços inoxidáveis, composição química e propriedades relacionadas à corrosão. O aço principal de comparação é o aço inoxidável austenítico AISI 316L, com baixo teor de carbono, o qual possui uma ampla faixa de composições, podendo se enquadrar em diversas especificações de variadas normas. Alguns aços podem ser desenvolvidos a partir do AISI 316L, como o ASTM F138 e ASTM F139, a partir de um processo de refusão ESR (Refusão por Escória Eletrocondutora) ou VAR (Refusão a Vácuo), ambas a fim de se obter um material com baixos teores de segregação, microestrutura adequada e baixa quantidade de gases dissolvidos. A resistência à corrosão destes aços é relacionada ao teor de cromo, que, conforme diversos autores, pode apresentar valores entre 10,5%p a 18%p de composição em massa. Esse elemento ao reagir com o oxigênio forma uma camada de passivação de óxido de cromo,

conferindo uma proteção contra ataques corrosivos do íon cloreto e de outras substâncias presentes nos fluidos biológicos; o teor de molibdênio (acima de 2%p) também aumenta a resistência à corrosão localizada, permitindo a formação de uma camada passiva com maior resistência a meios agressivos. O teor de fósforo e enxofre influencia na formação de inclusões não metálicas durante o processo de fabricação do aço, as quais diminuem a homogeneidade da estrutura do metal e atuam como pontos de concentração de tensões, tendo um efeito negativo sobre a resistência à corrosão e à fadiga. Como o aço AISI 316L apresenta uma faixa de composição química mais extensa em relação ao teor desses elementos, foi constatado que o mesmo pode conter um maior teor de inclusões, sendo mais propenso à corrosão e à fadiga mecânica, apresentando um comportamento indesejável (RATNER, 2013). Para os aços ASTM F 138 e F 139, o teor para os elementos molibdênio e cromo em sua composição é maior em relação ao teor encontrado para os aços ASTM 316L, resultando em uma resistência à corrosão mais elevada.

3.2.2 Polipirrol

O polipirrol (PPy) faz parte da classe de polímeros condutores intrínsecos (PCI), bem como a polianilina. O potencial tecnológico envolvido no estudo e desenvolvimento deste tipo de polímero é muito promissor, considerando que sua fácil síntese e baixo custo são fatores importantes para seu desenvolvimento (BALINT *et al.*, 2014).

Hoje, biomateriais eletroativos tem feito parte de uma geração de biomateriais inteligentes. Nesta nova geração de biomateriais se enquadram os polímeros condutores (RIVERS, 2002). Além disso, uma grande vantagem dos polímeros condutores é que sua constituição química e suas características elétricas e físicas podem ser alteradas de acordo com a necessidade específica de sua aplicação, podendo ser incorporados anticorpos, proteínas, enzimas, entre outros componentes biológicos (LAKARD *et al.*, 2009; WALLACE, 1999). Tais propriedades podem ser alteradas e controladas por meio de estímulos (eletricidade, luz, pH) até mesmo após sua síntese. Os PCI combinam propriedades dos metais e dos polímeros com flexibilidade de processamento e

facilidade de síntese (ATEH, 2006). Podem ter diversas aplicações, como em células a combustível, biossensores, proteção contra corrosão, sistemas de liberação controlada de fármacos (*drug delivery*), e também em engenharia de tecido (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011; GOMEZ, 2007).

O polipirrol (PPy) possui propriedades e capacidade de resposta a estímulos que o tornam um promissor biomaterial inteligente (GARNER, 1999). Dentre suas propriedades, apresenta boa biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, boa estabilidade química (ao ar e na água, por exemplo) e também alta condutividade elétrica quando em contato com soluções fisiológicas (KIM, 2007; ZHANG, 2004). Dentre suas vantagens, a mais interessante e que torna seu uso mais viável é sua flexibilidade de síntese, podendo ser obtido em quantidades elevadas a temperatura ambiente e em variados tipos de solventes, como a água; pode ser sintetizado com uma área de superfície alta, contendo diferentes densidades de poros, o que pode ser útil quando destinado a aplicações biomédicas favorecendo o crescimento e incorporação de moléculas bioativas (CUI, 2001; KIM, 2007). Dentre suas desvantagens, pode-se destacar sua difícil processabilidade após sintetizado, já que é um polímero termofixo, rígido, quebradiço e com baixa solubilidade (LEE, 2006). Sua unidade de repetição é apresentada na Figura 4.

Polipirrol - PPy

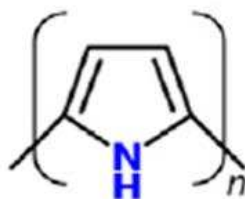


Figura 4: Mero (unidade repetitiva) do polipirrol (BALLINT, 2014).

Mengoli et al. foram os primeiros a relatar sobre a proteção frente à corrosão de um aço revestido por polianilina (PANI) em 1981 (MENGOLI *et al.*, 1981). A partir disso, alguns estudos foram desenvolvidos em diferentes materiais, como o cobre, prata, alumínio, aços carbono, ferro e aços inoxidáveis apresentando resultados promissores. Um experimento conduzido por Le et al. relata a deposição de PANI sobre um aço inoxidável austenítico 316L e seu

comportamento frente à corrosão em solução de ácido sulfúrico contendo fluoreto, comparando os resultados obtidos quando há variação no número de ciclos de eletropolimerização. Foi constatado que quanto maior o número de ciclos, melhores serão as propriedades desejadas; porém, após a retirada do revestimento, foi observada a presença de pites na superfície do substrato metálico. Além de afetar a resistência à corrosão, o número de ciclos também tem influência direta na espessura do filme depositado (LE, 2009). Para aplicações na área biomédica, a polianilina (PANI) apresenta algumas desvantagens como baixa processabilidade e flexibilidade, não sendo um polímero metabolizado pelo organismo, podendo causar inflamações e alergias (HUANG, 2008).

3.2.2.1 Condutividade em Polímeros Condutores Intrínsecos

A condutividade depende da combinação de alguns fatores, sendo considerada, principalmente, a presença de uma cadeia polimérica conjugada, constituída por ligações covalentes simples e duplas (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011; SHIRAKAWA, 1977). As ligações simples e duplas possuem fortes ligações σ , enquanto as ligações duplas possuem também ligações π mais fracas (RAVICHANDRAN, 2010). Os orbitais p nas ligações π se sobrepõem, permitindo que os elétrons sejam facilmente deslocalizados, movimentando-se livremente entre os átomos (um elétron não pertence a apenas um átomo, mas sim a um grupo deles) (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011; KIM, 2007). Também, o processo de condutividade nos polímeros condutores se dá pela capacidade dos elétrons saltarem entre as cadeias poliméricas presentes no material (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011).

Os dopantes têm um papel importante quando se trata de polímeros condutores intrínsecos. O polímero é sintetizado em seu estado condutor, e somente na presença de um dopante, geralmente um ânion, a cadeia polimérica pode ser estabilizada e a carga neutralizada (WALLACE, 1999). O dopante age adicionando ou removendo elétrons da cadeia polimérica e realocando-os de modo que cause uma perturbação na estrutura, conforme mostrado na Figura 5. Quando há a aplicação de um potencial elétrico, dependendo da polaridade, o dopante pode se movimentar para dentro ou para fora do polímero, de um modo

que a estabilidade da cadeia principal seja rompida, permitindo que a carga em questão se movimente através do polímero (BALINT *et al.*, 2014).

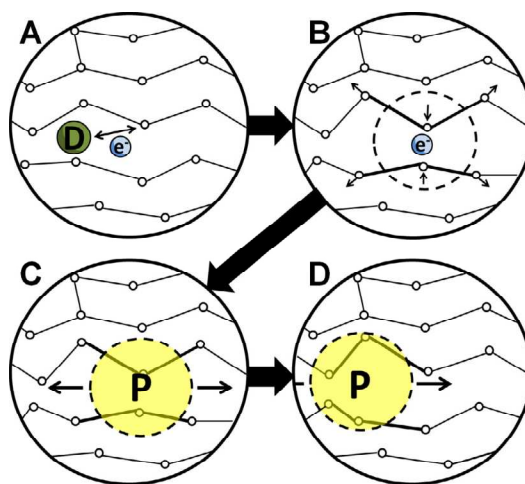


Figura 5: Esquema representando a condutividade elétrica de polímeros condutores. (a) O dopante retira ou adiciona um elétron de uma cadeia polimérica, gerando uma carga deslocalizada. (b) Esta carga é facilmente identificada devido a uma distorção na estrutura. (c) A carga cercada por esta distorção pode ser definida como polaron (um íon combinado a uma distorção na estrutura). (d) O polaron tem a capacidade de se movimentar pela cadeia polimérica, permitindo a condução elétrica (DAI, 2004).

A condutividade elétrica do polipirrol se explica pela presença de ligações tipo π e σ , as quais permitem a movimentação de elétrons entre as cadeias e dos cátions ou ânions dentro do material (ATEH, 2006; LEE, 2006). O PPy pode apresentar uma condutividade por volta de $7,5 \times 10^3$ S/cm, dependendo diretamente da quantidade de carga transferida a moléculas/cadeias adjacentes, polarons, tipo e tamanho de cadeia, e também ao tipo e quantidade de dopante utilizado (KAYNAK, 2000; LEE, 2006). Um dos fatores que limitam sua condutividade são os sítios de defeitos em sua estrutura, os quais podem ser formados a partir de alguma reação de redução/oxidação ou, então, exposição ao oxigênio ou água.

3.2.2.2 Dopagem de Polímeros Condutores Intrínsecos

Conforme citado na seção anterior, o processo de dopagem insere cargas carregadoras, definidas como polarons, nas cadeias poliméricas resultando em sua condutividade. Similarmente ao que ocorre em semicondutores, a dopagem em polímeros pode acontecer de duas maneiras: dopagem tipo p, em que o polímero é oxidado e é carregado positivamente, e dopagem tipo n, em que o polímero sofre redução e é carregado negativamente (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011; RAVICHANDRAN, 2010). O processo de dopagem deve acontecer no decorrer de sua síntese e pode ser realizada quimicamente, eletroquimicamente ou por fótons.

Existe uma relação direta entre a quantidade de dopante e a condutividade do polímero dopado. A condutividade pode ser modificada/elevada quando é selecionado um tipo de dopante diferente, tendo algumas de suas características alteradas, como área de superfície, cadeia polimérica, coloração, porosidade e volume (GHASEMI-MOBARAKEH, 2011; GUIMARD, 2007). O efeito de dopagem é reversível quando um potencial elétrico é aplicado, de modo que o dopante deixe ou retorne à cadeia polimérica, alternando entre os estados condutor e isolante (HUANG, 2008).

Paliwoda-Porebska et al. (2005) estudaram a inibição do processo de corrosão de ferro revestido por um filme polimérico de polipirrol dopado por molibdato (MoO_4^{2-}) e relacionaram a liberação de ânions do dopante com a variação de potencial na interface metal/eletrolito. Observou-se que a liberação de ânions do dopante durante o processo de redução do polímero acarreta em uma redução no processo de corrosão do metal e também que a presença de molibdato confere passivação ao substrato. Kowalski et al. (2010) estudaram a deposição de camadas duplex de polipirrol em um substrato metálico a fim de se restaurar defeitos e danos causados ao filme passivo. Para isso, foram utilizados ânions dopantes de fosfomolibdato na camada interna e dodecilsulfato para a camada externa, sendo verificado que o revestimento duplex teve capacidade de recuperar o óxido passivo danificado no local do defeito.

Dentre os ânions dopantes inibidores de corrosão, o salicilato de sódio (Sa), com fórmula química $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, é um composto que apresenta bons resultados quando utilizado para eletrodeposição de polímeros condutores como

revestimento em substratos metálicos. Saidman e González (2012) estudaram o efeito na resistência à corrosão quando há a variação da concentração de Sa no eletrólito de eletropolimerização do pirrol sobre um aço inoxidável austenítico 316L para aplicações médicas. Foi observada a formação de microtubos retangulares ocos de PPy sobre o substrato metálico quando a concentração de Sa no eletrólito foi aumentada e uma morfologia granular em uma concentração mais baixa. Foi verificado que os filmes poliméricos que apresentaram uma morfologia granular (menor concentração de salicilato), apresentaram um comportamento mais protetivo em relação aos microtubos, já que os mesmos apresentaram uma estrutura aberta e porosa. Também foi avaliado o comportamento frente à corrosão de um revestimento com duas camadas de polipirrol, sendo que a camada inferior era constituída pelo filme com morfologia granular e a exterior, pelo filme com morfologia de microtubos. O sistema bicamada apresentou um ótimo comportamento de proteção frente à corrosão, permanecendo estável e aderente durante o período de ensaio (GONZÁLEZ & SAIDMAN, 2012).

A adesão e a proliferação celular são afetadas diretamente pela rugosidade superficial, morfologia e molhabilidade do polímero condutor. Tem sido estudados pequenos ânions, proteínas, enzimas e anticorpos como dopantes para PPy. No entanto, a dopagem com biomoléculas tem apontado efeitos negativos, como por exemplo, o uso de colágeno resulta em má formação do filme, enquanto o ácido hialurônico apresenta uma redução na condutividade do polímero (COLLIER, 2000).

3.2.2.3 Síntese e processamento

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por dois métodos: o químico e o eletroquímico. No método de síntese química, uma solução monomérica é adicionada a um agente oxidante (ex. cloreto férrico e persulfato de amônio); este processo resulta em um pó ou em um filme fino; é um processo considerado de fácil execução e favorece sua produção em grande escala, o tornando comercialmente viável (ARMES, 1987; CALVO, 2002). Uma de suas vantagens é a possibilidade de síntese de todos os tipos de polímeros condutores

e servindo de alternativa àqueles que não podem ser sintetizados pelo método eletroquímico. Por outro lado, as propriedades condutoras de um polímero sintetizado pelo método químico são inferiores se comparadas às propriedades obtidas via método eletroquímico. A condutividade do polímero sintetizado por método químico é extremamente sensível ao nível de pureza e tipo do solvente, oxidante, concentração de reagentes, tempo de reação, temperatura e agitação, tornando sua reprodução complicada (CALVO, 2002; PRON, 1988).

O método de síntese química do PPy pode ser explicado, primeiramente, pela oxidação do pirrol, resultando em um radical cátion (eq. 1), o qual reage com um monômero neutro, seguida de uma oxidação e desprotonação, resultando no dímero (eq. 2). Este dímero é oxidado, resultando em outro radical cátion, o qual reage com um novo monômero, e assim sucessivamente, de modo que a cadeia cresça monômero por monômero (eq. 3). A Figura 6 mostra as reações que ocorrem no decorrer da polimerização do pirrol.

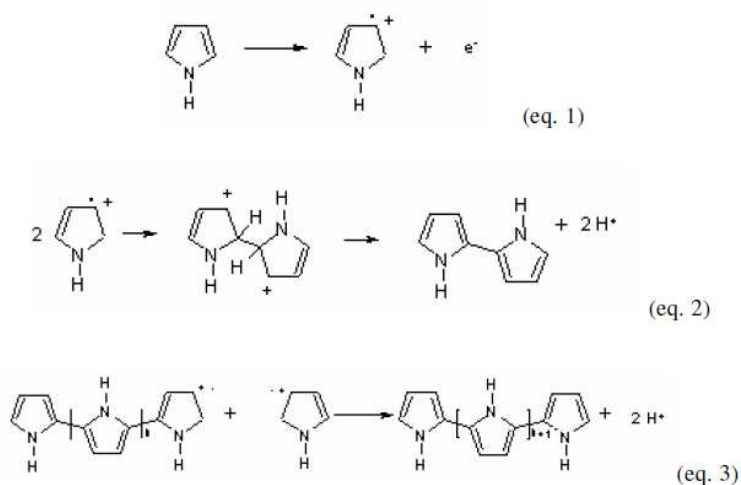


Figura 6: Equações representando as reações poliméricas as quais ocorrem na polimerização do polipirrol (BRUCE, 1997).

O método eletroquímico, o qual foi utilizado neste trabalho, ocorre pela passagem de uma corrente elétrica através de eletrodos submersos em uma solução contendo o monômero, o solvente e o dopante (PRON, 1988). Este processo permite a deposição de um filme polimérico na superfície do substrato, tendo sua morfologia e espessura controladas por meio de parâmetros ajustáveis

como: potencial aplicado, densidade de corrente e velocidade de varredura. Alguns fatores influenciam nas propriedades deste filme depositado, como a temperatura, tipo de solvente, dopante utilizado e sistema de eletrodos.

A síntese eletroquímica pode ser conduzida por meio do uso de três métodos: o galvanostático, potenciostático e o potenciodinâmico (KIM, 2007). No método potenciostático de eletropolimerização, a variação de corrente é dependente do potencial aplicado, isso faz com que ocorra uma proteção maior do substrato que está recebendo o recobrimento. Podem ocorrer variações na corrente, as quais dependem de alguns fatores, como o material do qual o eletrodo é feito, condições de deposição, e também é necessário ter um controle da quantidade de polímero depositado (WALLACE, 1999). No método galvanostático de polimerização, ao invés de se controlar o potencial, controla-se a corrente elétrica, fixando-a e analisando a variação do potencial em função do tempo. No método potenciodinâmico, conforme a deposição ocorre, o potencial de polimerização é varrido ciclicamente entre um limite de potencial alto e baixo; isso causa a deposição do polímero em camadas, sendo que cada camada se torna eletricamente ativa para que a próxima seja depositada em sua superfície (GIRIJA, 2006).

3.2.3 Hidroxiapatita

Muitos materiais compostos por fosfato de cálcio sintético têm recebido atenção na área de biomateriais para aplicações médicas, com destaque para a hidroxiapatita, a qual apresenta maior similaridade em termos de composição aos ossos e dentes (LARSON, 1994).

A hidroxiapatita (HAp) é um componente natural que compõe de 60 a 70% do tecido ósseo e 98% do esmalte dos dentes; participa de um amplo grupo de materiais conhecidos como apatitas (DEBONI, 1991), que tem como característica a fórmula genérica $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, onde M pode ser substituído total ou parcialmente por Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ e K^+ ; XO por PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} , SiO_4^{-4} ; e Z por Cl^- , Br^- , OH^- , O_2^- .

A forma química da hidroxiapatita é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sendo um hidróxido de cálcio com taxa proporcional Ca/P de 1,67 e apresentando uma estrutura cristalina hexagonal (Figura 7) (AOKI, H. , 1991).

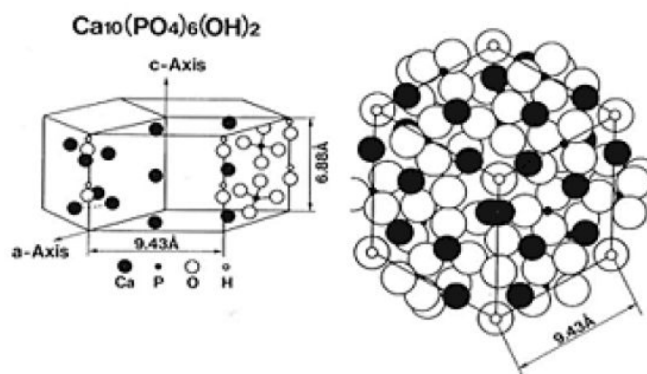


Figura 7: Estrutura cristalina atômica da hidroxiapatita (LeGEROS, 1991)

A HAp tem sido muito utilizada na confecção de ossos sintéticos, preenchimentos em forma de pó destinados a ocupar espaços vazios ou para proporcionar adesão, remodelamento ou atuar como revestimento, tendo sido estudada para diversas aplicações no campo médico e odontológico, já que quando sofre algum tipo de corrosão, libera apenas íons de cálcio e fosfato, elementos inofensivos ao organismo (AOKI, H. , 1991; LeGEROS, 1991). Na aplicação odontológica, por exemplo, a HAp pode ser encontrada na forma de componente para obturação e preenchimentos ósseos.

De acordo com Hench (1998), o tempo de vida útil de uma prótese de quadril revestida por materiais bioativos é de cerca de 15 anos. No entanto, algumas limitações mecânicas acabam por manifestar-se devido à fragilidade destes materiais (HENCH, 1998). Em muitos casos, o implante deve se manter íntegro o maior período de tempo possível dentro do corpo humano; em outros casos é desejável que o implante seja absorvido gradativamente pelo organismo e que um novo tecido o substitua. A área superficial da HAp inserida no organismo influencia diretamente na taxa de degradação, sendo que áreas superficiais menores (corpos mais densos) implicam em uma taxa mais lenta, enquanto para corpos de HAp porosos, a taxa de degradação se torna consideravelmente maior.

Embora a HAp sinterizada apresente uma boa biocompatibilidade, sua resistência mecânica e tenacidade à fratura são baixas. Por este motivo, a HAp não deve ser empregada em locais onde haja elevados esforços mecânicos, como em juntas de quadril, raízes dentárias e próteses de joelho. Como os metais apresentam uma excelente tenacidade e resistência mecânica, é possível associar a biocompatibilidade da HAp com as propriedades dos metais.

Um dos motivos para se utilizar HAp como revestimento em metais, além de sua biocompatibilidade, é a rápida estabilização do implante no tecido ósseo, como em casos de implantes de quadril que não utilizam cimentos poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA). Devido à sua composição mineral similar à dos ossos, a HAp proporciona uma resposta mais eficaz do tecido, estimulando o crescimento ósseo ao redor do implante e promovendo a integração do mesmo no organismo (KHOR, 1994). Os locais onde podem ocorrer falhas em revestimentos de HAp depositados em substratos metálicos são: na interface entre o revestimento e o substrato, no próprio revestimento e na interface entre o revestimento e o osso. (JOHNSON *et al.*, 2006).

O revestimento de HAp aplicado no substrato metálico tem como função provocar a redução de liberação de íons, agindo como uma barreira física, podendo também influenciar na estabilidade da camada passiva devido a liberação de íons de cálcio e fósforo resultantes da degradação do revestimento (SOUSA, 1996). Conforme já citado, a liberação de íons provenientes da corrosão do substrato metálico pode ocasionar inflamações crônicas, como a fibrose, alergias, ou até a reabsorção prematura do biomaterial (VAN LUYN, 1994).

Revestimentos cerâmicos, como a HAp têm sido desenvolvidos com o objetivo de se aumentar a resistência à corrosão de metais, aumentar sua biocompatibilidade e aumentar a superfície de contato do implante, tendo como consequência o aumento da aderência na interface tecido/implante. A presença de poros em revestimentos cerâmicos de HAp também tem sido desejada em certas aplicações, já que os poros podem contribuir na ancoragem mecânica, estimulando a osteointegração (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

Uma maneira de se avaliar a bioatividade de revestimentos de HAp é por meio de um ensaio de imersão em solução de plasma simulado (SBF – *simulated body fluid*), o qual possui uma concentração de íons equivalente aos do plasma humano, podendo-se avaliar a formação de apatitas na superfície do

material depois de certo tempo de imersão (KOKUBO & TAKADAMA, 2006) (KOKUBO ET AL, 2006). O SBF é uma solução livre de proteínas e células com um pH de 7,4, simulando as condições biológicas do organismo humano (VERCIK *et al.*, 2003)

A aplicação de revestimentos cerâmicos pode ser executada de diversas maneiras, como a deposição de íons livres, sol-gel, deposição por laser pulsado, eletroforese, aspersão térmica, métodos utilizando microarco, aspersão térmica e por processos eletroquímicos (YANG & CHANG, 2003). Alguns fatores devem ser observados para se mensurar os efeitos da deposição do revestimento, tais como: i) não causar alterações severas e indesejáveis nas propriedades químicas e estruturais na camada formada; ii) não causar alterações nas propriedades mecânicas do substrato metálico; e iii) a adesão entre o revestimento e o substrato metálico deve atuar de maneira que supra e atenda as solicitações aplicadas durante toda vida do implante. Tais métodos apresentam a modificação da camada revestida em alguns pontos, sendo objeto de estudos (HAMAN, 1995). A deposição eletroquímica é uma opção viável devido à baixa temperatura de processo exigida, capacidade de se depositar a camada em superfícies porosas ou complexas, controle das propriedades conferidas ao revestimento e também ao baixo custo de equipamento, se comparado a outras técnicas (GOPI, D.; *et al.*, 2013). Um estudo recente relata que a aplicação de uma densidade de corrente na faixa de 5 a 9 mA/cm² é o suficiente para se obter uma camada depositada de HAp na superfície de um substrato metálico por eletrodeposição galvanostática (DJOSIC *et al.*, 2012).

Dois fatores que podem influenciar as propriedades mecânicas e qualidade do revestimento de HAp é a quantidade e a média de tamanho de poros, os quais podem afetar a difusão de nutrientes, adesão celular, migração e propagação interna de tecidos, necessários para que ocorra a formação, reparo e regeneração no tecido ósseo (KANAZAWA, 1989). Alguns estudos apontaram que o tamanho ideal de poros para este material deve ser de no mínimo 50 µm para a formação de vasos sanguíneos, e de 200 µm para que haja o crescimento ósseo (LeGEROS, 2002).

A HAp também pode ser aplicada em terapias para tratamentos de câncer, em que atua como um carreador de fármacos. A droga é inserida em blocos porosos de hidroxiapatita e então é liberada gradualmente no organismo

do paciente, de modo a evitar aplicações posteriores. Além da liberação controlada do fármaco, a HAp também pode estimular o crescimento ósseo no local em que foi inserida (FULMER, 1992; LIU, 1997).

Na área da odontologia, a HAp tem o papel de evitar que ocorra perda óssea quando há restauração ou extração de um dente. Pinos metálicos podem ser revestidos por hidroxiapatita para que ocorra a substituição da raiz, estimulando o crescimento do tecido ao redor do implante (LIU, 1997).

Há uma influência direta nas características do revestimento quando são consideradas as condições da superfície ou a interface substrato/revestimento. Alguns fatores superficiais afetam a adesão entre substrato e revestimento, como: contaminações, reações químicas, gases adsorvidos, topografia do substrato, grau de cristalinidade e orientações cristalográficas, assim como tensões superficiais (LIMA *et al.*, 2005).

Conforme Ohring (2001) definiu, existem quatro tipos de interações (Figura 8) formadas entre o substrato e o revestimento ao longo da deposição, os quais dependem diretamente da morfologia do substrato, ligações químicas, taxa de difusão e processo de nucleação.

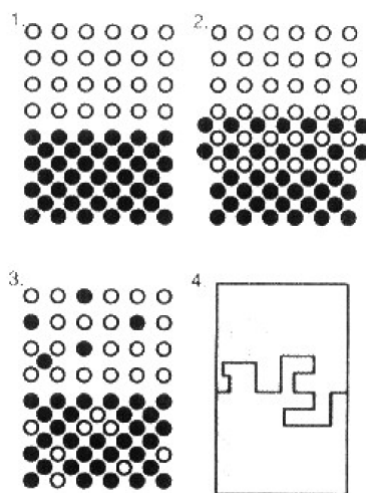


Figura 8: Tipos de interfaces entre substrato e revestimento: 1) discreta; 2) composta; 3) difusa; e 4) mecânica (OHRING, 2001).

A interface discreta pode ser identificada por uma mudança brusca do revestimento para o substrato. Este tipo de interface está associado a uma deficiência na interação entre os átomos do substrato e do revestimento, assim

como com uma baixa taxa de difusão. Devido à facilidade de fratura, a adesão nesse tipo de interface é baixa, podendo ser melhorada pelo aumento da rugosidade do substrato.

Já a interface composta pode ser caracterizada por uma ou mais camadas atômicas originadas a partir de reações químicas e difusão entre os átomos do revestimento e do substrato. O fator que determina a intensidade da adesão é a extensão da camada, de modo que camadas mais finas tendem a possuir uma adesão mais forte, enquanto camadas com maior espessura tendem a apresentar adesão fraca.

A interface difusa é identificada por uma alteração progressiva na composição entre o revestimento e o substrato, aumentando sua adesão.

Na interface mecânica ocorre o ancoramento do revestimento no substrato por meio de rugosidades inseridas no mesmo. A adesão do revestimento é definida a partir das propriedades mecânicas do revestimento e do substrato, assim como a geometria e morfologia desta interface (OHRING, 2001).

3.2.3.1 Hidroxiapatita modificada com Estrôncio

Nos últimos tempos, tem-se despertado um grande interesse em relação ao estudo dos efeitos da substituição do Ca^{2+} por diferentes elementos como Sr^{2+} , Na^+ e Cl^- na estrutura da hidroxiapatita. Tal interesse pode ser relacionado a mudanças nas propriedades físicas, químicas e biológicas que estes elementos podem causar na HAp. Estes íons atuam em conjunto com outros componentes do tecido ósseo no processo de metabolismo e remodelação do osso (DOROZHKIN, 2013; LeGEROS, 2002). Essa substituição leva a modificações nos parâmetros de rede da célula unitária, tamanho do cristalito e também em seu grau de cristalinidade (SHEPHERD *et al.*, 2012; TERRA *et al.*, 2009).

O íon Sr^{2+} atua biologicamente no tecido ósseo propiciando uma melhoria na proliferação e diferenciação de osteoblastos, diminuição no processo de reabsorção óssea, apresentando efeitos positivos em relação à regeneração óssea e também apresenta resultados satisfatórios com osteoporose (XUE *et al.*, 2007).

Shen et al. (2012) relataram sobre o efeito da dopagem de HAp com Sr^{2+} . Amostras contendo este íon apresentaram maior capacidade terapêutica para regeneração óssea quando comparadas a amostras sem o dopante (SHEN *et al.*, 2012).

O efeito biológico de íons de Sr^{2+} na estrutura cristalina de HAp é diretamente proporcional ao percentual de substituição (VERBERCKMOES *et al.*, 2003). Altas porcentagens podem resultar em uma inibição no reparo ósseo, enquanto baixas porcentagens possibilitam um aumento na atividade celular de osteoblastos (KIM *et al.*, 2004).

Chung e Long (2011) analisaram o efeito da substituição de Ca^{2+} por Sr^{2+} em revestimentos de HAp sobre titânio. As concentrações de Sr^{2+} analisadas foram de 0%, 3%, 7%, 15%, 25%, 50%, 75% e 100%. Foi verificado que após um período de 4 e 48h os revestimentos que continham Sr^{2+} apresentaram melhor adesão e proliferação de osteoblastos quando comparados ao substrato de titânio e ao revestimento sem a presença de estrôncio. Porém, para as amostras contendo concentrações de 50% e 75% at. de Sr^{2+} , a resposta para o crescimento de osteoblastos foi menor, o que pode ser associado a uma possível heterogeneidade estrutural nos revestimentos (CHUNG & LONG, 2011).

Alguns métodos são adotados para se incorporar Sr^{2+} em HAp em revestimentos destinados a aplicação biomédica. Renaudin *et al.* utilizaram o processo por sol-gel, adicionando Sr^{2+} a um fosfato β -tricálcico e HAp, obtendo resultados satisfatórios em relação à supressão da osteoporose, prevenção de inflamações e aumento do crescimento de células ósseas (RENAUDIN *et al.*, 2008). Foi desenvolvido um método de depósito por laser pulsado (PLD) *in situ* para se revestir um substrato de titânio, tendo como resultado que com a incorporação de Sr^{2+} no revestimento, a proliferação de osteoblastos foi aumentada, acelerando a regeneração óssea. Porém, o custo do método inviabiliza seu processo (CAPUCCINI *et al.*, 2008). Este método de fabricação pode resultar em um desprendimento do revestimento do substrato metálico durante sua vida útil devido a uma diferença significativa entre os módulos de elasticidade dos mesmos (CHUNG & LONG, 2011). Como alternativa, foi desenvolvido recentemente um tratamento com micro arcos (MAT) para o crescimento de revestimentos de HAp modificada por Sr^{2+} . Chung et al. (2011) estudaram a influência da concentração de Sr^{2+} na HAp depositada na superfície

de um substrato de titânio pelo método de MAT. As concentrações de Sr^{2+} consideradas foram de 0%, 3%, 7%, 15%, 25%, 50% e 100%, sendo analisadas micrografias transversais das camadas depositadas, adesão, proliferação de osteoblastos e diferenciação de osteoclastos. Para maiores teores de Sr^{2+} , foi obtida uma morfologia porosa e amorfa, apresentando uma influência direta na capacidade de inibição da diferenciação de osteoclastos em um teor que exceda 38,9% at (CHUNG & LONG, 2011).

Devido à grande afinidade que os íons de Sr^{2+} possuem com o osso, os mesmos podem ser incorporados por meio da adsorção dos íons de Sr^{2+} na superfície do cristal de HAp do osso ou então pode substituir o íon de cálcio presente no osso (WU *et al.*, 2007). O raio iônico do Sr^{2+} (1,13 Å) é maior do que o raio iônico do Ca^{2+} (0,99 Å), o que causa uma expansão na estrutura cristalina, resultando em alterações nas propriedades físico-químicas, como sua cristalinidade, topografia e solubilidade (VERBERCKMOES *et al.*, 2004) (LIAO *et al.*, 2002).

Testes para se avaliar a biocompatibilidade mostraram que biomateriais quem possuem estrôncio em sua composição são biocompatíveis e apresentam uma influência positiva no crescimento e diferenciação de células osteogênicas e na síntese de colágeno (LIAO *et al.*, 2002).

Pesquisadores constataram que cimentos ósseos que contem estrôncio em sua composição apresentam uma resposta mais eficaz em relação à proliferação de osteoblastos, neoformação óssea, mineralização e excelente dureza e alto módulo de elasticidade quando comparados a cimentos que não apresentam estrôncio em sua composição. Isso também se aplica para arcabouço (*scaffolds*) (TIAN *et al.*, 2009).

Gopi *et al.* analisaram o comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico 316L revestido por PPy, hidroxiapatita modificada por Sr^{2+} (HAp-Sr) e por uma camada duplex (PPy + HAp- Sr^{2+}). O filme polimérico de PPy foi depositado por voltametria cíclica por 60 ciclos, enquanto que a camada de HAp- Sr^{2+} foi depositada galvanostaticamente por 30 minutos. Os testes eletroquímicos apontaram que devido ao recobrimento eficiente do filme de PPy e também à formação de um filme passivo embaixo do revestimento de PPy associado à camada de HAp- Sr^{2+} , a condição duplex foi a que apresentou uma melhor resistência à corrosão, atuando na diminuição da liberação de íons

metálicos no organismo. Porém, para a condição HAp-Sr²⁺, os testes eletroquímicos não revelaram um bom comportamento capacitivo, já que a presença de poros em sua morfologia fez com que ocorresse a evolução do hidrogênio nos arredores do eletrodo/substrato metálico, fazendo com que o revestimento poroso de HAp- Sr²⁺ não atuasse como uma barreira efetiva contra a liberação de íons metálicos do aço inoxidável austenítico 316L para a solução (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

4. METODOLOGIA

O material utilizado neste projeto foi o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 fornecido pela Villares Metals, o qual possui uma faixa de composição química nominal conforme Tabela 1. A Tabela 2 apresenta a composição do aço utilizado neste trabalho, sendo a análise realizada por fluorescência de raios-X (Bruker XRF S2 PUMA). Os resultados apresentaram uma discrepância em relação aos teores de alguns elementos devido às dimensões da amostra analisada. O material apresentava um formato de barra cilíndrica, com diâmetro de 15 mm e comprimento de 170 mm.

Tabela 1: Faixa de composição química nominal de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 (ABNT, 2008).

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	N
Massa (%)	Máx. 0,025	1,8	0,40	17,50	14,0	2,80	Máx. 0,025	Máx. 0,003	Máx. 0,10	Máx. 0,10

Tabela 2: Composição química do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 analisada por fluorescência de raios-X.

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
Massa (%)	Máx. 0,025	4,14	0,139	20,8	10,3	2,37

4.1 Preparo das amostras

Para confecção das amostras a barra cilíndrica do aço ISO 5832-1 foi cortada em quatro partes utilizando uma cortadeira metalográfica de precisão com disco de diamante (Buehler, Isomet 4000). Pequenas amostras com uma área superficial de aproximadamente 0,45 cm² e espessura de 0,5 cm foram obtidas. Um fio de cobre foi conectado a uma das superfícies das amostras metálicas por meio de uma suspensão coloidal de prata. Em seguida, os conjuntos foram embutidos em resina epóxi de cura a frio. Após 12h de cura, as amostras embutidas foram retiradas dos moldes e lixadas sequencialmente com aumento da granulação das lixas de #200 até #2400. O acabamento superficial foi realizado por polimento com pasta abrasiva de alumina 6 µm, e, por fim, lavadas com água deionizada e secas ao ar.

4.2 Eletrodeposição do Polipirrol

4.2.1 Eletrodeposição por voltametria cíclica

A eletropolimerização dos filmes de polipirrol foi realizada por voltametria cíclica em duas soluções com concentrações de 0,1 M e 0,5 M. A composição da solução do eletrólito contendo 0,1 M PPy consistiu em 8 g de salicilato de sódio (0,5 M) e 0,69 mL (0,1 M) de pirrol para 100 mL de água deionizada em temperatura ambiente. Para a solução contendo 0,5 M PPy, a composição consistiu em 8 g de salicilato de sódio (0,5 M) e 3,47 mL de pirrol também para 100 mL de água deionizada em temperatura ambiente.

O substrato metálico (aço ISO 5832-1) foi fixado em uma célula de vidro. A deposição foi conduzida com arranjo convencional de célula de três eletrodos com fio de platina pura como contra eletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência e o substrato metálico como o eletrodo de trabalho.

A faixa de varredura do potencial foi de $-0,53 V_{Ag/AgCl}$ a $+1,47 V_{Ag/AgCl}$ a uma taxa de 20 mV.s^{-1} durante 60 ciclos.

Os componentes foram misturados em um balão volumétrico, sendo que sua dissolução foi realizada com o auxílio de um limpador ultrasônico. Para se evitar a presença de oxigênio, nitrogênio de alta pureza foi borbulhado dentro da célula durante todo o processo de deposição a uma vazão controlada. A função do nitrogênio é principalmente evitar que o oxigênio acelere o processo de oxidação do monômero na superfície do substrato metálico. Após a deposição, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar.

As condições descritas para deposições por voltametria cíclica de PPy com concentrações de 0,1 M e 0,5 M, serão denominadas como PPy-0,1 M e PPy-0,5 V.C. (voltametria cíclica), respectivamente.

As deposições foram conduzidas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab M101.

4.2.2 Deposição Galvanostática

A eletropolimerização dos filmes de polipirrol também foi realizada pelo método galvanostático. Os eletrodos (referência, trabalho e contra eletrodo) assim como o equipamento foram os mesmos empregados para o método de deposição por voltametria cíclica.

Foi aplicada uma densidade de corrente de $4,5 \times 10^{-8}$ A/cm² por 3600 s, medindo-se o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência, obtendo-se um gráfico do potencial em função do tempo.

O eletrólito utilizado para a eletrodeposição foi de pirrol com concentração de 0,5 M, sendo composto por 8 g de salicilato de sódio (0,5 M) e 3,47 mL (0,5 M) de pirrol para 100 mL de água destilada em temperatura ambiente.

Neste procedimento, o nitrogênio também foi borbulhado a uma vazão controlada dentro da célula para que fosse evitada a presença de oxigênio na solução, evitando-se a rápida e precoce oxidação do monômero. Logo após a deposição, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar. A condição descrita para deposição galvanostática de PPy com concentração de 0,5 M será denominada como PPy-0,5 M.

4.3 Eletrodeposição de Fosfato de Estrôncio

O procedimento para a deposição de fosfato de estrôncio ($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$) no substrato metálico foi muito semelhante ao realizado para a deposição do polipirrol pelo método galvanostático. O equipamento (Autolab M101) e eletrodos (referência, trabalho e contra eletrodo) foram mantidos. A solução para deposição consistiu de 9,91 g de fosfato de amônio dibásico (0,3 M) e 26,45 g de nitrato de estrôncio (0,5 M) para 250 mL de água deionizada.

O revestimento foi depositado galvanostaticamente por 120 minutos, com uma densidade de corrente de 10 mA/cm² e conduzida sob agitação magnética. As amostras foram lavadas por água deionizada e secas ao ar por 24 h após a deposição. As deposições foram conduzidas em um potenciostato/galvanostato Autolab M101.

4.4 Eletrodeposição da camada duplex

O procedimento para a eletrodeposição da camada duplex consiste em primeiramente na deposição do filme polimérico de PPy, tanto por voltametria cíclica quanto pelo método galvanostático nas concentrações de 0,1 M e 0,5 M, respectivamente; e, em seguida a eletrodeposição da camada de fosfato de estrôncio pelo método galvanostático, conforme procedimentos descritos nas seções 4.2 e 4.3.

As condições descritas para a deposição por voltametria cíclica de PPy-0,1 M + fosfato de estrôncio e de PPy-0,5 M + fosfato de estrôncio pelo método galvanostático, serão denominadas como duplex-0,1 M e duplex-0,5 M.

4.5 Caracterizações morfológicas

A morfologia do substrato e dos revestimentos das condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio foi analisada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (JEOL-6010 LA). O microscópio operou com uma tensão fixa de 10 kV para todas condições com ampliação de 1000x e 2000x.

A rugosidade dos revestimentos foi analisada por microscopia confocal de varredura a laser (Olympus LEXT OLS4100), o qual possibilita a obtenção de imagens tridimensionais com contrastes obtidos por meio da incidência de um feixe de laser. A medição da rugosidade foi feita em 6 linhas na superfície da amostra, obtendo-se o valor médio do parâmetro Ra (rugosidade média) ao longo de cada linha.

4.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A fração atômica dos elementos químicos na superfície dos filmes de PPy nas diferentes concentrações e do fosfato de estrôncio foram determinadas por XPS, utilizando-se um espectrômetro da ThermoFisher Scientific, modelo K-alpha⁺, com radiação de Al-K α . A pressão na câmara de análise estava na faixa de 10^{-9} - 10^{-8} mbar e a profundidade de alcance é de 10 nm. A escala de energia de ligação foi calibrada usando o pico de referência do C1s (284,8 eV). Espectros de alta resolução do C1s, N1s e O1s foram adquiridos para os filmes de polipirrol e de

fosfato de estrôncio. A contribuição de cada componente foi obtida a partir da deconvolução dos espectros de alta resolução usando um procedimento baseado em ajuste de picos por meio de funções Gaussianas-Lorentzianas e usando *background* do tipo Smart no programa Advantage®.

O perfil de profundidade (*depth profile*) da camada de fosfato de estrôncio também foi analisado por esta técnica. Para isso a superfície da amostra foi exposta a um feixe de íons de argônio (Ar^+) com energia de 3 keV, empregando 100 ciclos de exposição de 20 s por ciclo.

4.7 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

Foi utilizada a técnica de EDS para identificar os elementos componentes na camada de fosfato de estrôncio. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo da marca JEOL - modelo JMS-6010LA, acoplado com sistema para micro-análise química por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) selecionado o modo de elétrons secundários (SEI) a 15 kV.

4.8 Ensaios eletroquímicos

O comportamento frente à corrosão do aço ISO 5832-1 foi analisado nas condições: i) substrato; ii) PPy-0,1 M; iii) PPy-0,5M; iv) duplex-0,1 M; v) duplex-0,5 M; e vi) fosfato de estrôncio. As amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos em PBS (solução tamponada de fosfato) em banho termostatizado a 37° C. Para o preparo do PBS, usou-se 8,2 g/L de NaCl, 1,05 g/L de Na_2HPO_4 e 0,355 g/L para $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Os ensaios foram conduzidos utilizando uma célula convencional com arranjo de três eletrodos: i) eletrodo de referência de Ag/AgCl; ii) fio de platina pura como contra eletrodo; e iii) aço ISO 5832-1 como eletrodo de trabalho.

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato Autolab M101.

4.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Inicialmente, o potencial de circuito aberto (PCA) foi monitorado durante 1 h, visando se analisar as condições da amostra em seu estado de equilíbrio. Em seguida, foram realizadas medidas de EIE no PCA de cada amostra em todas as condições descritas em solução de PBS a 37°C. A faixa de frequência aplicada foi de 100 kHz a 10 mHz com um sinal de perturbação senoidal de ± 10 mV (rms) com a aferição de 10 pontos por década.

4.8.2 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas logo após as medições de impedância, utilizando o mesmo arranjo experimental e eletrólito. Os testes foram realizados na faixa de potenciais de -0,3 V em relação ao PCA até +1,0 V vs. Ag/AgCl a uma taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Eletrodeposição do Polipirrol

5.1.1 Eletrodeposição por voltametria cíclica

O voltamograma para o primeiro, segundo e último ciclo obtidos na eletrodeposição do PPy-0,1 M sobre o substrato metálico é mostrado na Figura 9, tal como o sentido anódico e catódico representados por setas; no detalhe, é mostrado o voltamograma dos 60 ciclos. O resultado segue o mesmo tipo de resposta publicado na literatura conforme Gopi et. al (2013). O cátion de sódio encontrado no salicilato de sódio atua como dopante na reação de eletropolimerização, promovendo a capacidade condutora da camada polimérica depositada. A oxidação do salicilato de sódio se torna vantajosa na eletropolimerização do PPy, auxiliando a formação da camada de PPy sobre a superfície do aço devido à presença do cátion de sódio, o qual atua como dopante no filme polimérico. Conforme se aumenta o número de ciclos, foi observada uma redução nos picos de oxidação do pirrol, enquanto há um pequeno aumento na densidade de corrente no fim de cada ciclo. A queda dos picos referentes à oxidação do pirrol se deve principalmente ao fato de que o pirrol está envolvido no processo de passivação do aço, enquanto que a redução da densidade de corrente é atribuída à oxidação do mesmo, de modo que a deposição é conduzida por camadas, aumentando a espessura do filme formado. A Figura 11 mostra a superfície do filme PPy-0,1 M depositado sobre o substrato metálico, o qual apresenta uma coloração escura com regiões em tons mais claros, o que pode ser relacionado a presença de defeitos. Para a condição PPy-0,5 M V.C., o voltamograma obtido para o primeiro, segundo e último ciclo é mostrado na Figura 10, tal como o sentido anódico e catódico representados por setas; no detalhe, também é mostrado o voltamograma para os 60 ciclos. O voltamograma apresentou um perfil semelhante ao obtido para a condição PPy-0,1 M, porém os picos de oxidação do monômero permaneceram por mais ciclos, o que pode ser relacionado à maior concentração do mesmo na solução.

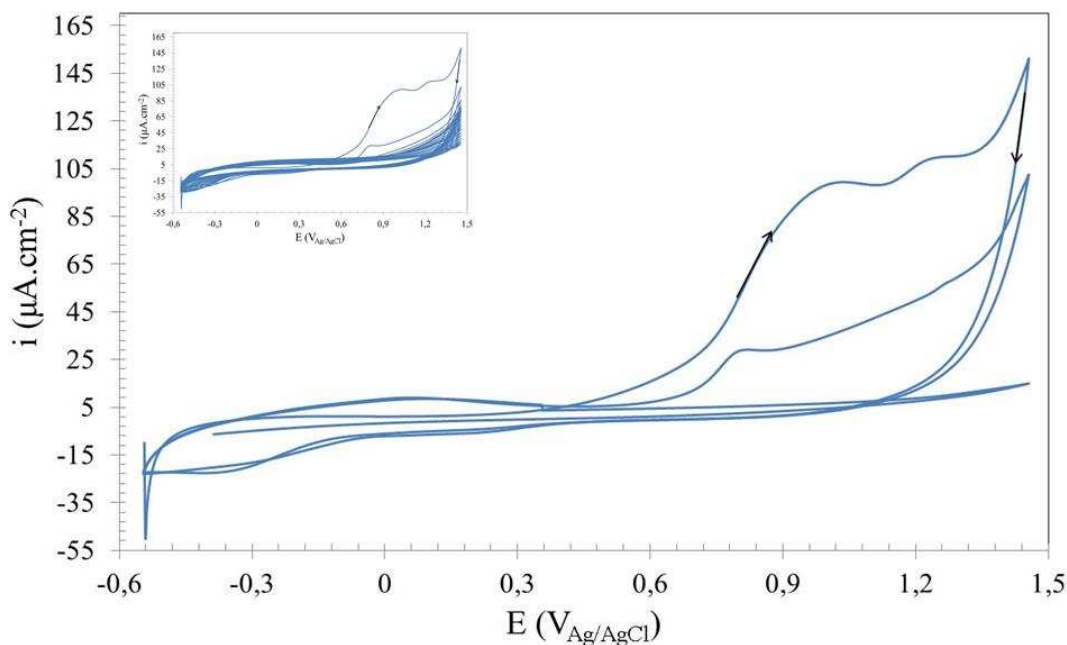


Figura 9: Voltamograma cíclico para o primeiro, segundo e último ciclos para o revestimento de PPy-0,1 M depositado por voltametria cíclica sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma taxa de varredura de 20 mV/s por 60 ciclos em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,1 M de pirrol. No detalhe, voltamograma cíclico para os 60 ciclos de deposição.

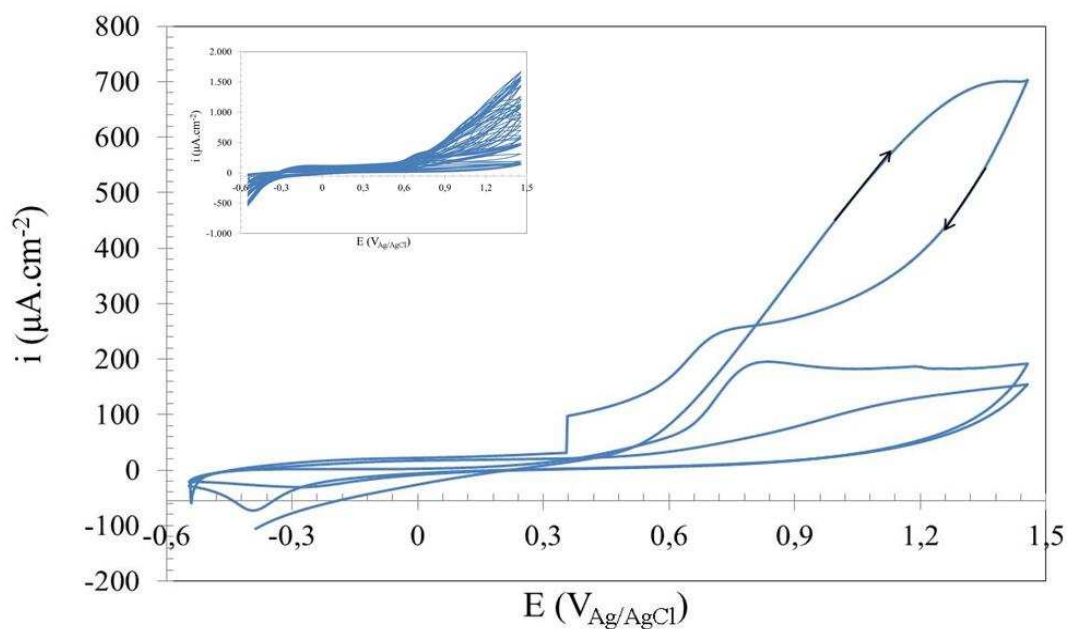


Figura 10: Voltamograma cíclico para o primeiro, segundo e último ciclos para o revestimento de PPy-0,5 M depositado por voltametria cíclica sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma taxa de varredura de 20 mV/s em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,5 M de pirrol. No detalhe, voltamograma cíclico para os 60 ciclos de deposição.

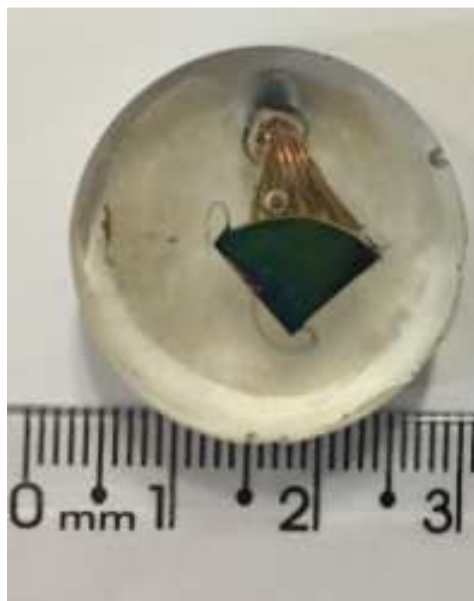


Figura 11: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido pela condição PPy-0,1 M.

5.1.2 Eletrodeposição Galvanostática

Na Figura 12 é mostrada a curva de potencial em função do tempo para a deposição galvanostática realizada com densidade de corrente constante de $0,045 \text{ mA.cm}^{-2}$ em solução com 0,5 M de pirrol. O processo de deposição se inicia após um tempo de indução 300 s, o qual pode ser relacionado ao tempo necessário para que os primeiros sítios do substrato metálico sejam ocupados pelo filme polimérico; e então ocorre uma elevação rápida do potencial até aproximadamente 0,46 V vs. Ag/AgCl em 700 s. A partir daí, o potencial apresenta algumas oscilações durante o crescimento do filme, mas não ultrapassa 0,5 V vs. Ag/AgCl até o final do processo de deposição. A Figura 13 mostra a superfície do filme PPy-0,5 M depositado sobre o substrato metálico, apresentando uma coloração mais escura e aparência mais compacta quando comparada à condição PPy-0,1 M.

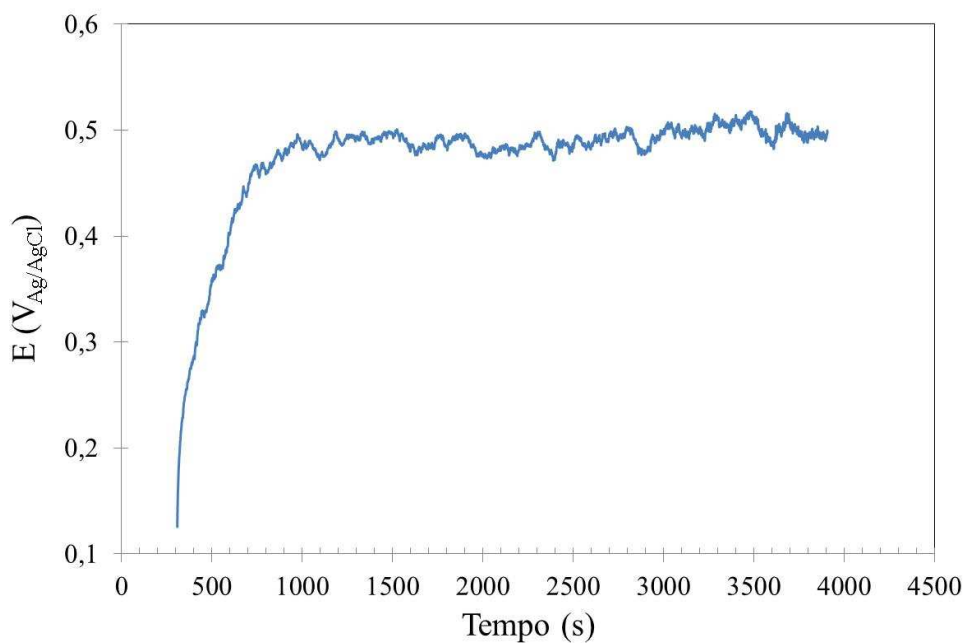


Figura 12: Curva cronopotenciométrica para o revestimento de PPy-0,5 M depositado galvanostaticamente sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma densidade de corrente de 0,045 mA/cm² em 0,5 M de salicilato de sódio e 0,5 M de pirrol.



Figura 13: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido pela condição PPy-0,5 M.

5.2 Eletrodeposição de Fosfato de Estrôncio

Na Figura 14 é mostrada a curva de potencial *versus* tempo obtida durante a deposição galvanostática do fosfato de estrôncio sobre o substrato metálico. Há uma elevação do potencial ao longo do tempo até aproximadamente 3000 s de deposição, o que estaria relacionado ao crescimento do filme de fosfato de estrôncio sobre o substrato e sua total cobertura. A partir desse ponto o potencial apresentou um comportamento aproximadamente estável até o final do processo de deposição.

Na curva, podem-se notar dois picos discretos, um localizado em aproximadamente 700 s e outro em 2000 s, conforme indicados no gráfico da Figura 14. Tais picos podem ser associados à nucleação de cristais de fosfato de estrôncio durante sua deposição, criando uma condição mais favorável para a deposição do revestimento por meio do aumento da migração das partículas para sítios ativos na superfície do substrato ou do revestimento (GOMES & PINTO, 2002). (BARBOSA, 2013). A Figura 15 mostra a superfície da camada de fosfato de estrôncio depositado sobre o substrato metálico, a qual apresenta aspecto uniforme e uma coloração clara.

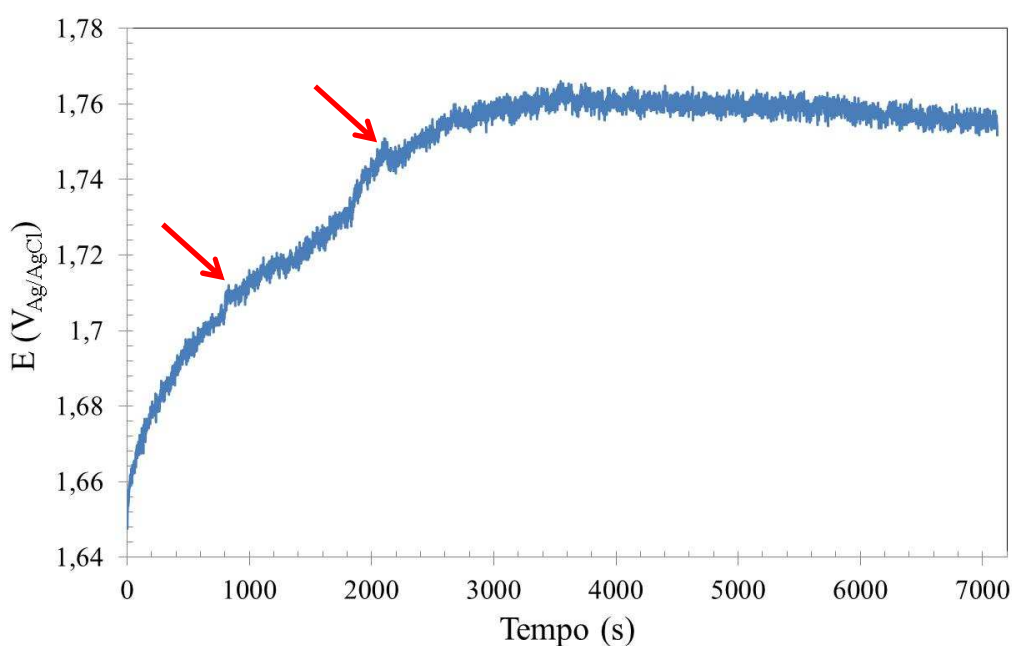


Figura 14: Curva cronopotenciométrica para o revestimento de fosfato de estrôncio sobre um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 a uma densidade de corrente de 10 mA/cm² em 0,3 M de fosfato de amônio e 0,5 M de nitrato de estrôncio.

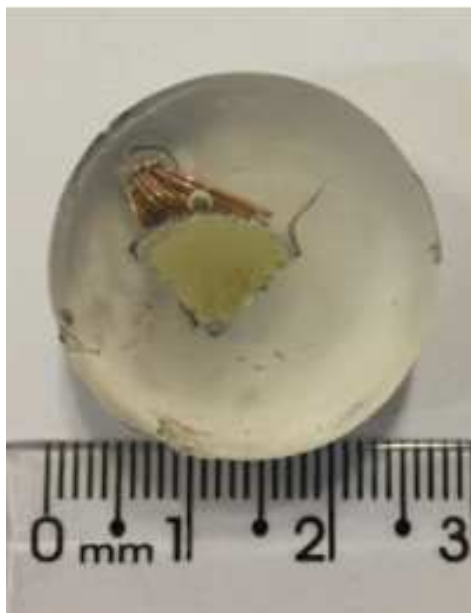


Figura 15: Aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 embutido em resina epóxi revestido por fosfato de estrôncio.

5.3 Caracterizações morfológicas

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.3.1.1 Substrato metálico

A morfologia do substrato metálico foi analisada por MEV (Figura 16). A superfície apresenta marcas de lixamento assim como regiões com elevações conforme assinalado na imagem. Também é possível observar áreas com pequenos vales, de acordo com as áreas circuladas na imagem.

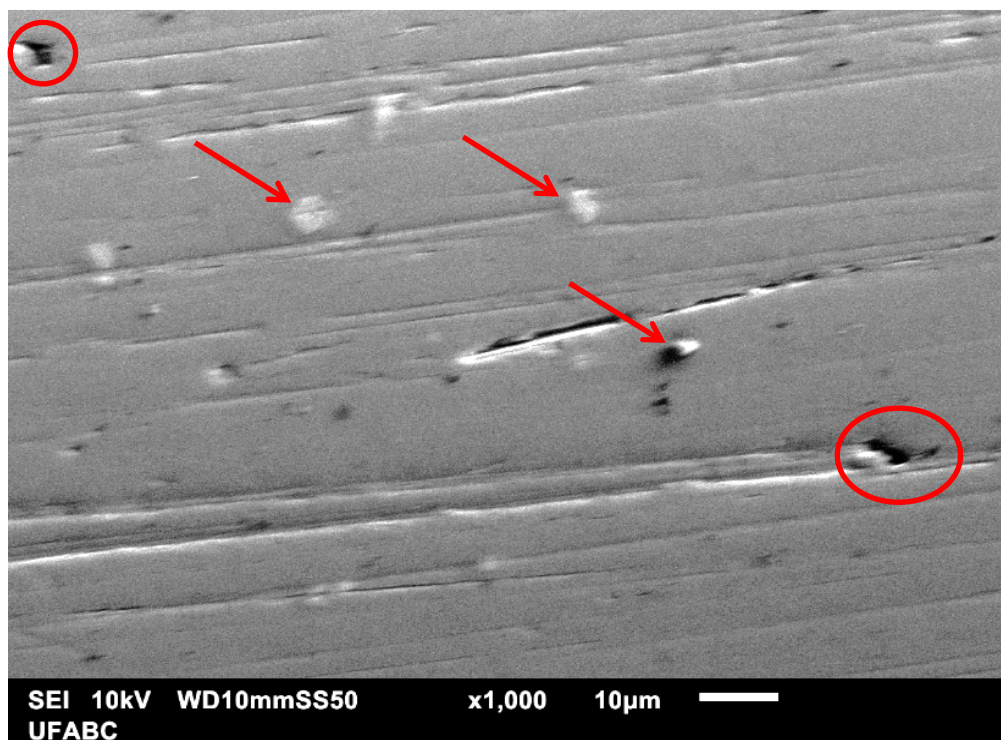


Figura 16: Imagem obtida por MEV para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 sem revestimento.

5.3.1.2 Filmes de PPy

A morfologia do filme de PPy-0,1 M foi analisada por MEV (Figuras 17 e 18). O filme recobriu completamente a superfície do aço.

As áreas que apresentam aglomerados distribuídos pela matriz, conforme assinalado na Figura 17, podem ser atribuídas à morfologia do substrato metálico, já que o filme acompanha a morfologia do mesmo, o que pode ser relacionado à imagem obtida para o substrato metálico (Figura 16). Tal fato também sugere que o filme de PPy-0,1 M é pouco espesso, já que um filme com maior espessura e composto por várias camadas apresentaria este efeito de uma forma menos intensificada.

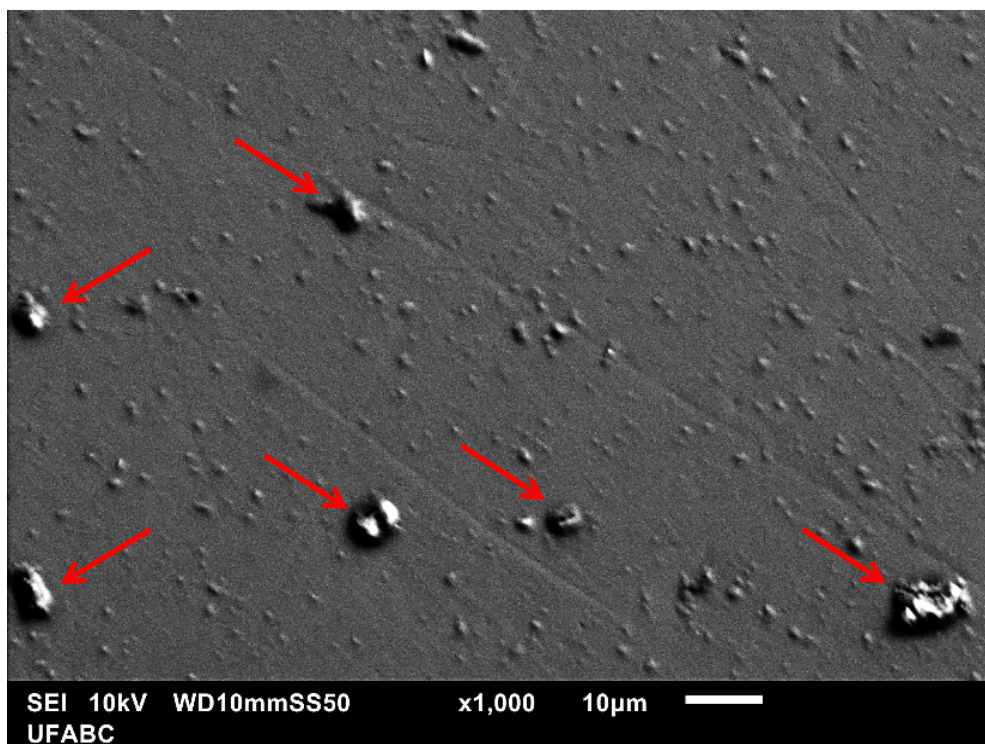


Figura 17: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,1 M.

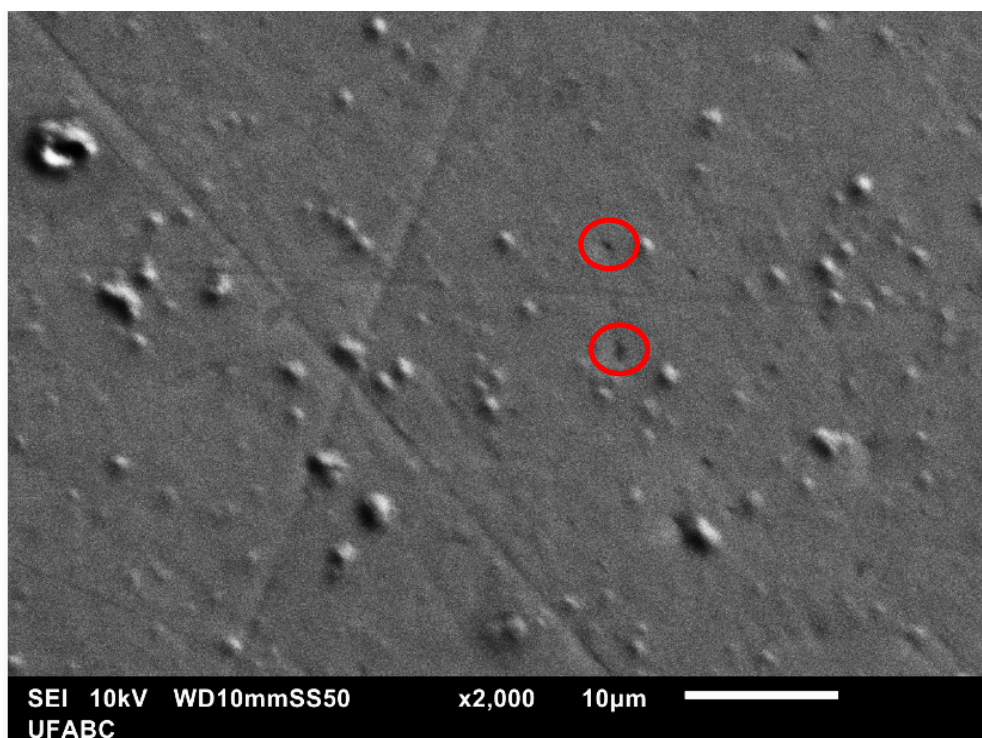


Figura 18: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,1 M.

Alguns pontos escuros indicados por círculos na Figura 18 podem ser observados, sendo considerados como defeitos. Os defeitos superficiais do filme polimérico podem afetar diretamente a resposta eletroquímica do substrato revestido, já que os sítios defeituosos atuam como caminhos preferenciais à penetração do eletrólito, resultando em taxas de dissolução mais rápidas em relação às taxas de eletrodos não revestidos (ZHUANG *et al.*, 2015). A morfologia dos filmes de PPy pode ser afetada por parâmetros de eletropolimerização, sendo encontrado na literatura revestimento apresentando morfologia globular (aspecto de couve-flor) em aço carbono, tendo sido usado controle galvanostático com densidade de corrente de 5 mA/cm² (EL JAOUHARI *et al.*, 2017); enquanto filmes com aspecto aglomerado, granular e uniforme foram obtidos em aços AISI 316L utilizando voltametria cíclica (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

As Figuras 19 e 20 apresentam a micrografia para o filme de PPy-0,5 M. Esta condição resultou em um filme compacto, homogêneo e com menos defeitos quando comparado à condição PPy-0,1 M. Os defeitos estão indicados por círculos na Figura 19, podendo também atuar como pontos preferenciais de corrosão, conforme comentado mais acima para a condição PPy-0,1 M.

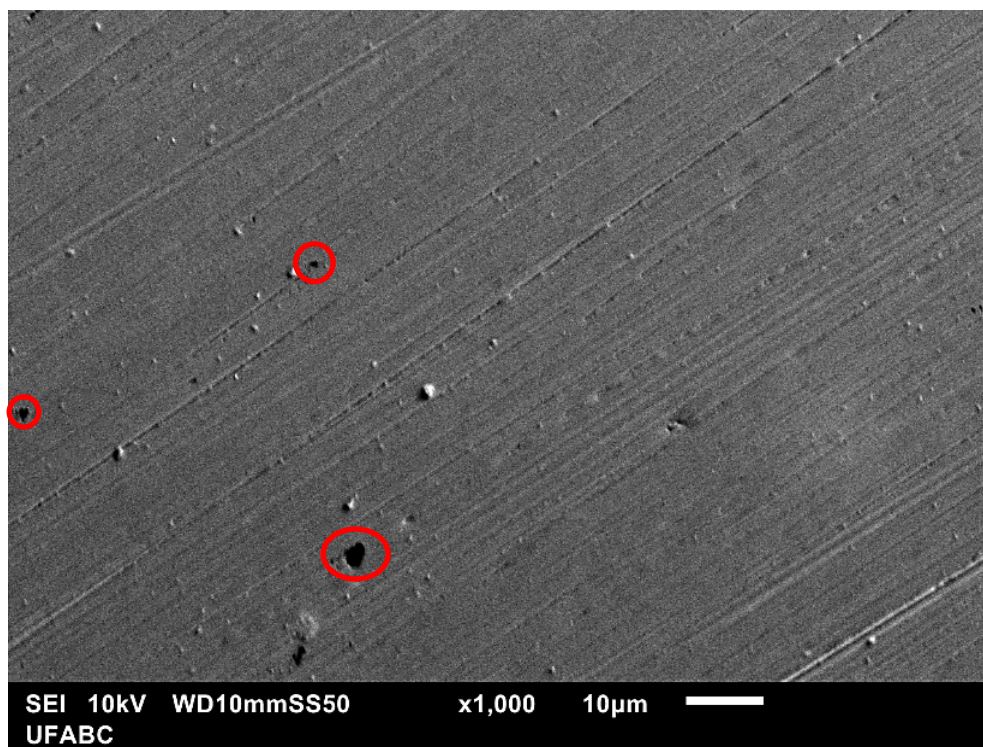


Figura 19: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M.

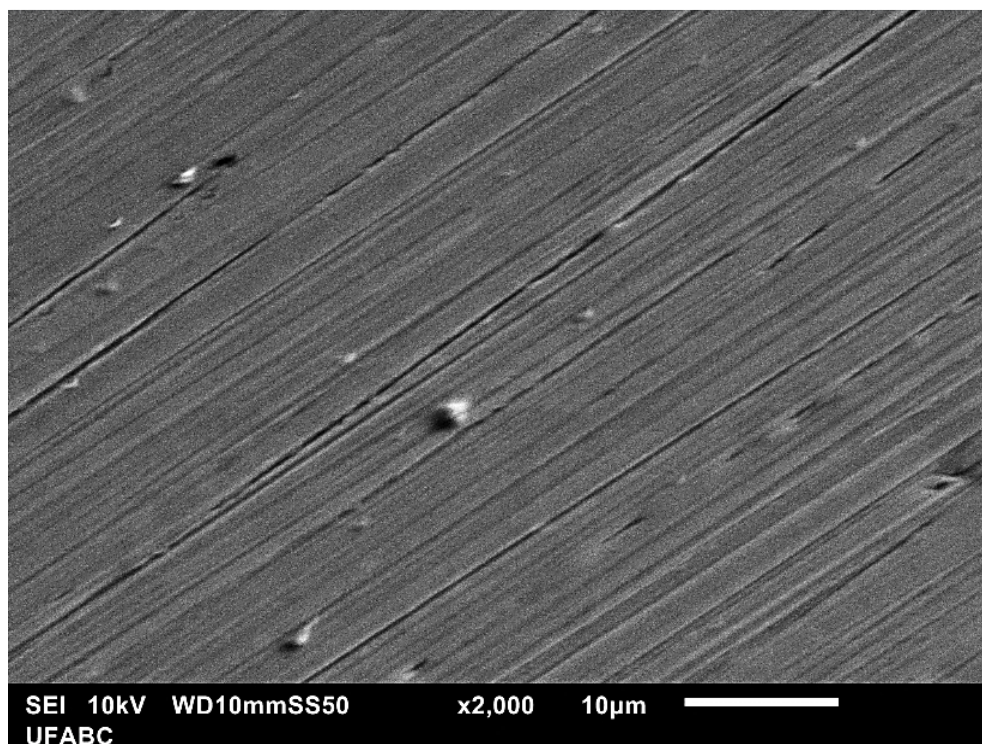


Figura 20: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M.

5.3.1.3 Camada de Fosfato de Estrôncio

As Figuras 21 e 22 mostram a morfologia obtida para a amostra revestida por fosfato de estrôncio. Na micrografia apresentada na Figura 21, foi observada uma deposição uniforme na superfície do substrato metálico. A morfologia obtida é predominantemente granular, sendo semelhantes às encontradas na literatura, conforme descreve o trabalho realizado por Tseng et al. (2009). A Figura 22 revela com maior detalhe a estrutura obtida.

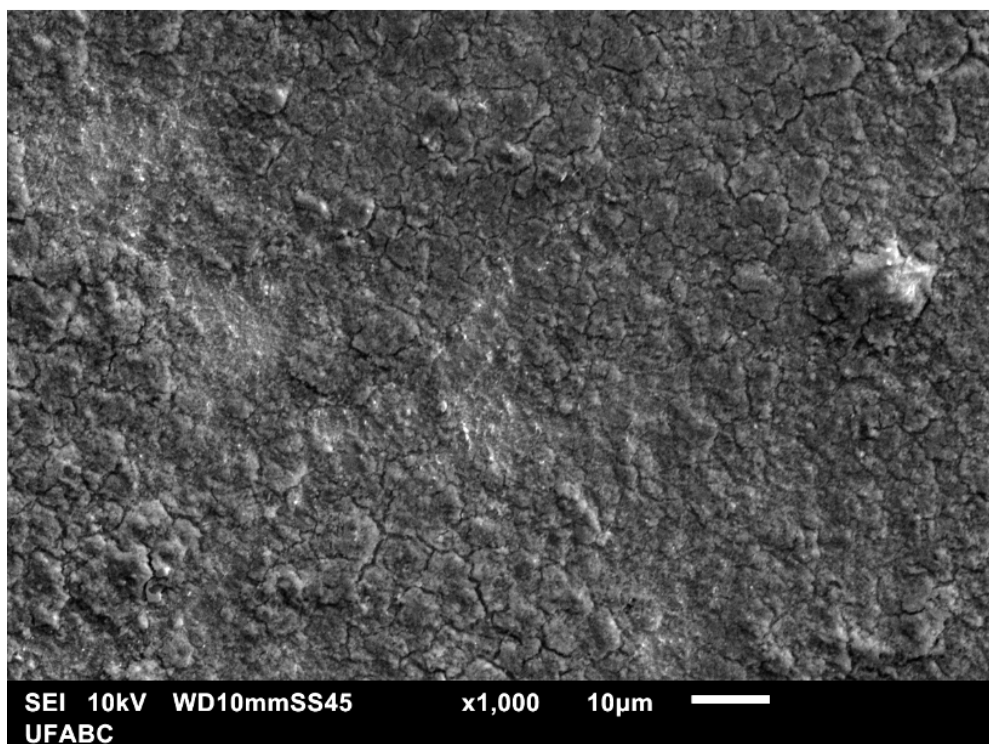


Figura 21: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio.

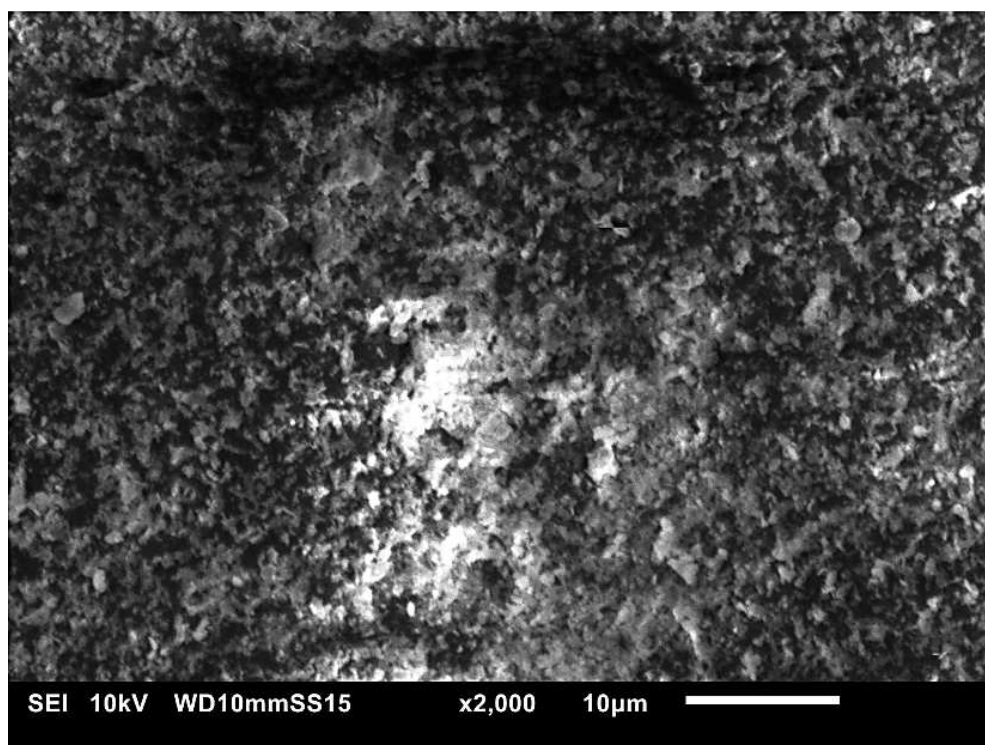


Figura 22: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio.

Tal estrutura granular pode facilitar a osteointegração, beneficiando o ancoramento do novo tecido crescente sobre a superfície do revestimento de fosfato de estrôncio (TSENG *et al.*, 2009). Devido à morfologia granular obtida, é possível que ocorra a formação de sítios preferenciais para o acúmulo e posterior ataque de íons agressivos, resultando assim em taxas de dissolução mais rápidas (ZHUANG *et al.*, 2015).

5.3.1.4. Camada duplex-0,5 M

As micrografias de MEV obtidas para a condição duplex-0,5 M são apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25. Na Figura 23 pode-se observar uma camada de fosfato de estrôncio compacta e praticamente livre de defeitos, a qual se refere à primeira camada depositada. Na Figura 24, é possível notar duas interfaces: uma entre a primeira e a segunda camada depositada e a segunda é referente à segunda e a terceira camada depositada, conforme destacado na imagem. Estas imagens confirmam que as deposições ocorrem camada por camada para esta condição também. A Figura 25 apresenta a micrografia para a camada depositada mais externa, onde a presença de regiões mais claras na imagem pode ser relacionada a uma topografia mais elevada, causando uma reflexão dos elétrons emitidos pelo feixe. Nesta imagem, observa-se uma segunda camada interna em meio à camada mais externa.

Para a condição duplex-0,1 M, as imagens analisadas foram muito semelhantes às obtidas para a condição duplex-0,5 M e por isso não são aqui apresentadas.

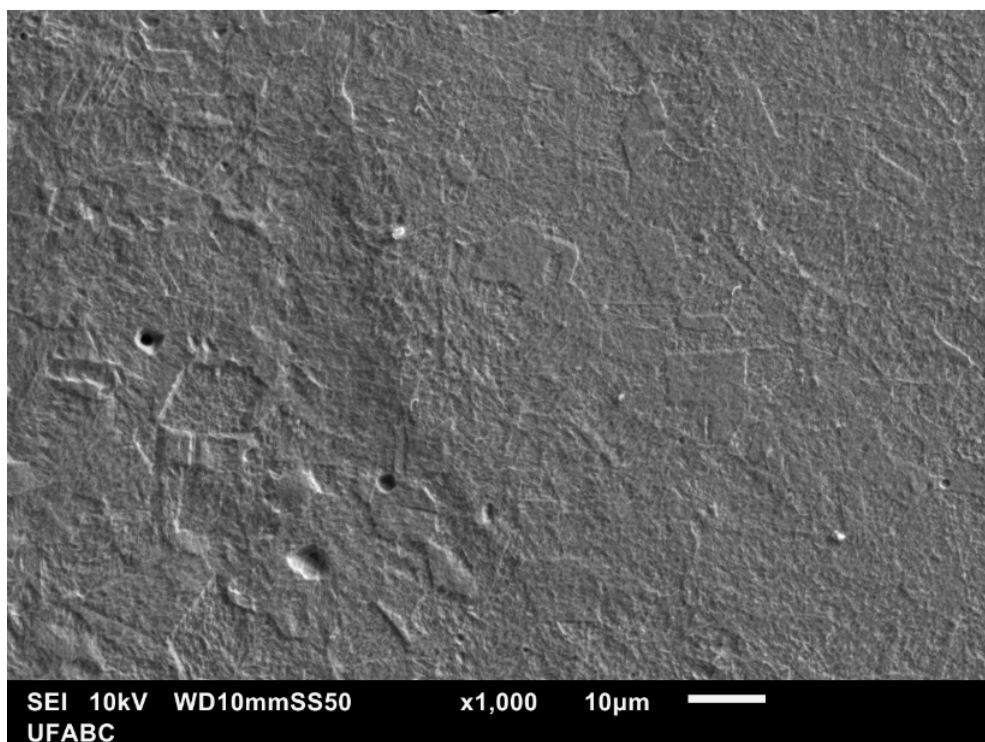


Figura 23: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.

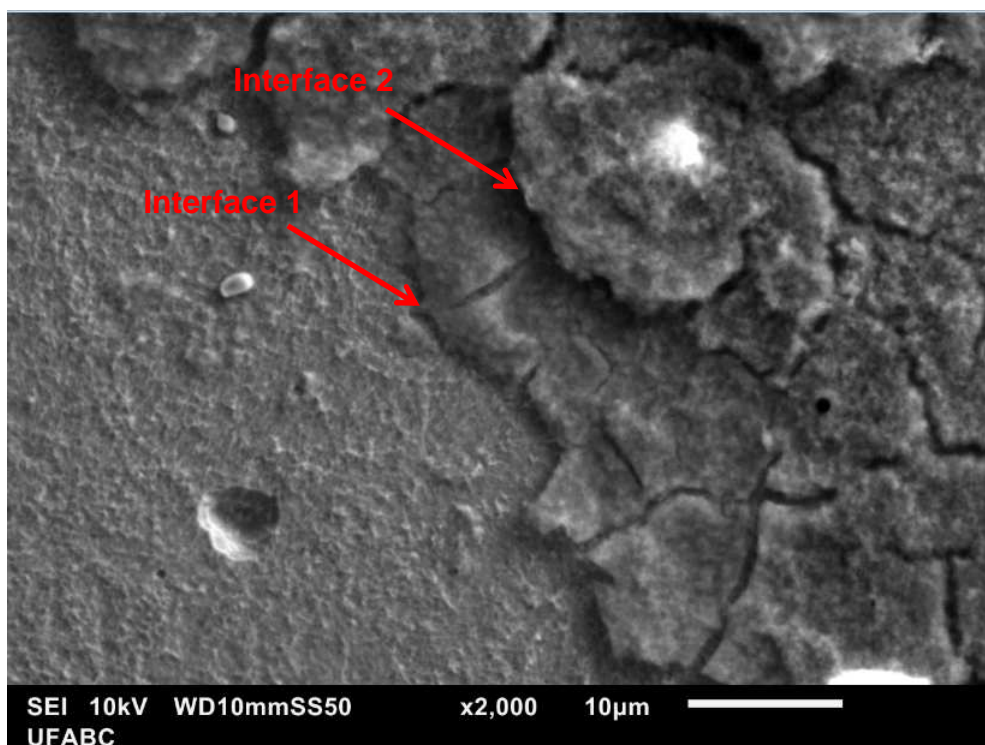


Figura 24: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.

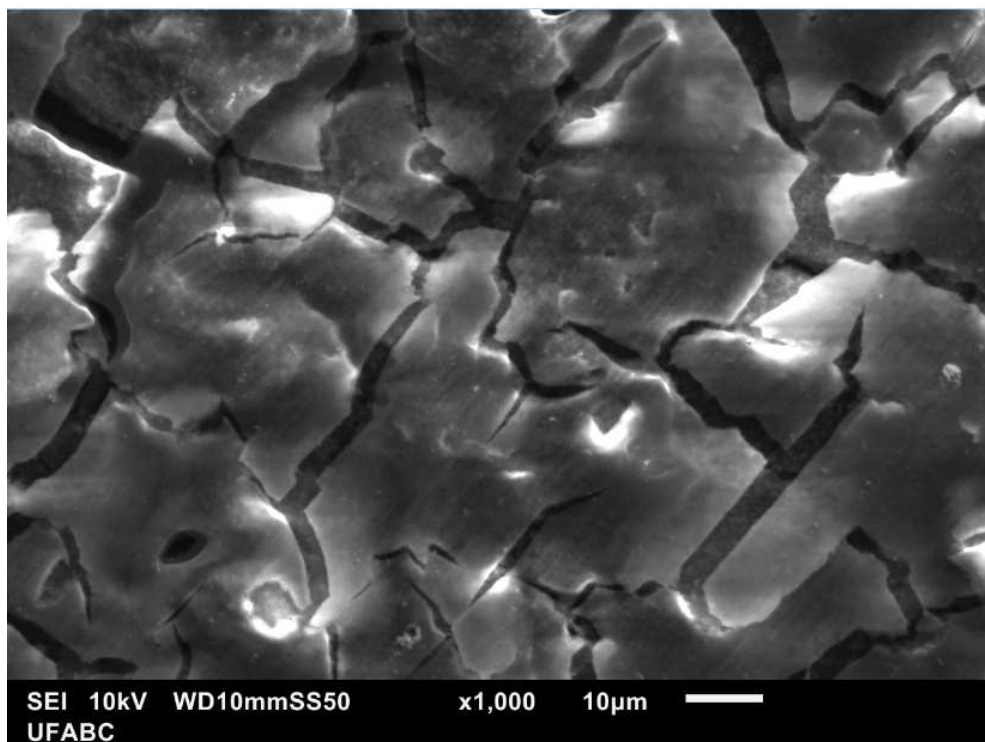


Figura 25: Imagem obtida por MEV para um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela condição duplex-0,5 M.

5.3.2 Microscopia confocal de varredura a laser (CLSM)

A rugosidade superficial para o substrato foi determinada por meio de CLSM, conforme mostrado na Figura 26 (2D e 3D). A rugosidade média (R_a) pode ser expressa como o desvio médio de um perfil e de sua linha média. O valor de R_a (rugosidade média) foi determinado como $5,31 \pm 0,42 \mu\text{m}$.

A rugosidade superficial do filme de PPy-0,1 M foi determinada, a partir das micrografias obtidas por CLSM mostradas na Figura 27 (2D e 3D). O valor de R_a (rugosidade superficial média) foi determinado como $2,68 \pm 0,38 \mu\text{m}$. Este valor pode ser atrelado à espessura do filme, já que uma pequena espessura implica na interferência da morfologia do substrato metálico na medição da rugosidade. A rugosidade tem influência direta no comportamento de corrosão dos metais, uma vez que a presença de picos e vales profundos é responsável pelo aumento da cinética de corrosão, favorecendo o aparecimento de pites (ZUO *et al.*, 2002).

Para o filme de PPy-0,5 M, o valor de R_a foi determinado como $1,73 \pm 0,15 \mu\text{m}$. A Figura 28 mostra as micrografias obtidas em 2D e 3D para a condição.

A rugosidade do filme de PPy está diretamente relacionada ao aumento de seu volume, o qual pode ser atribuído à entrada do ânion do dopante na superfície do filme. Devido a forças de interação entre as cadeias poliméricas vizinhas, forma-se uma estrutura polimérica compacta, e, com a evolução da oxidação, seguida da introdução de ânions na matriz, há a substituição de forças atrativas por fortes forças coulombianas entre os polarons emergentes, o que resulta em um aumento do espaço entre as cadeias poliméricas e também do volume do filme (HERNANDEZ-PEREZ *et al.*, 2001).

O valor encontrado para a rugosidade da camada depositada de fosfato de estrôncio foi de $1,82 \pm 0,06 \mu\text{m}$. O valor para Ra nesta condição pode ser associado à morfologia granular da camada depositada e também a regiões com diferenças de concentrações. A Figura 29 mostra as micrografias obtidas em 2D e 3D para a condição.

Para a camada duplex-0,1 M, o valor para rugosidade média foi de $1,31 \pm 0,71 \mu\text{m}$. Para a camada duplex-0,5 M, o valor encontrado para Ra foi de $1,67 \pm 0,11 \mu\text{m}$. Considerando suas tolerâncias, os valores para as duas condições da camada duplex se aproximam do valor obtido para a camada de fosfato de estrôncio. As Figuras 30 e 31 mostram as micrografias obtidas em 2D e 3D para as condições duplex-0,1 M e duplex-0,5 M, respectivamente.

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para Ra para as condições descritas acima.

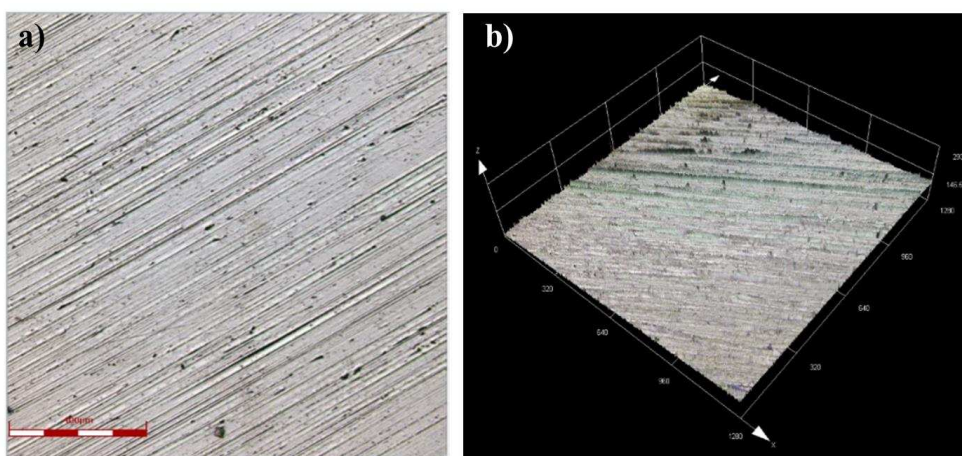


Figura 26: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1em: a) 2D e b) 3D

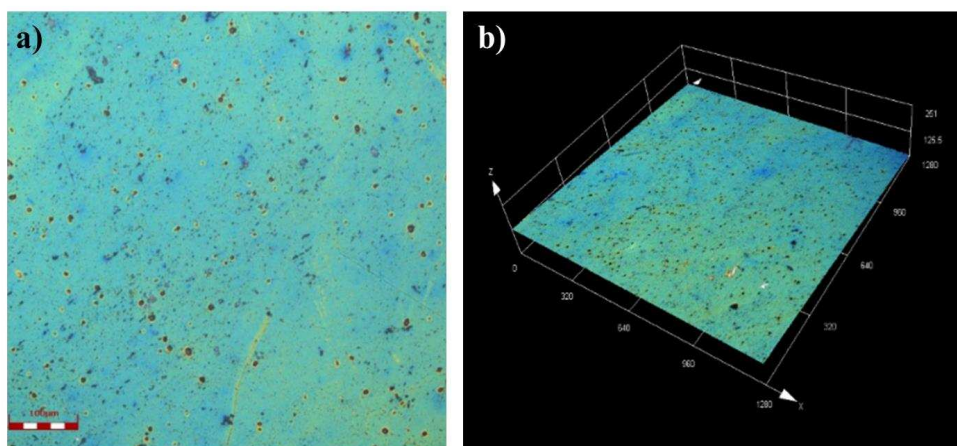


Figura 27: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestida por PPy-0,1 M em a) 2D e b) 3D.

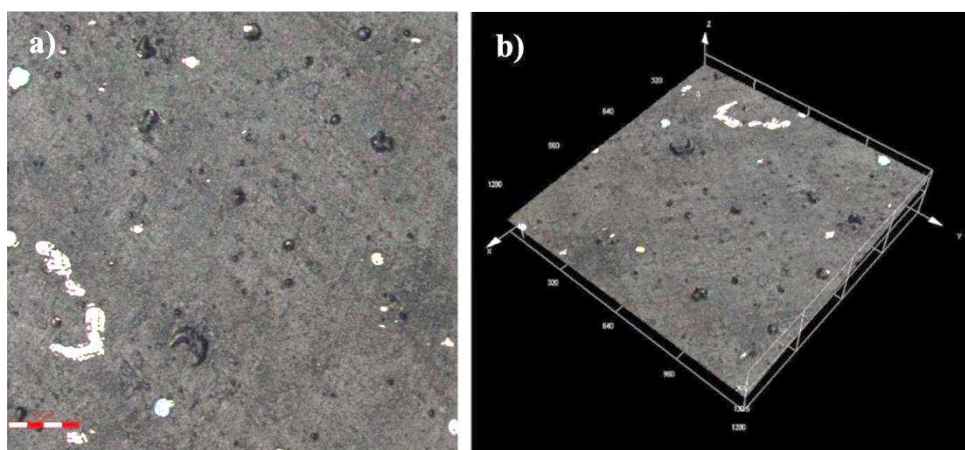


Figura 28: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por PPy-0,5 M em: a) 2D e b) 3D.

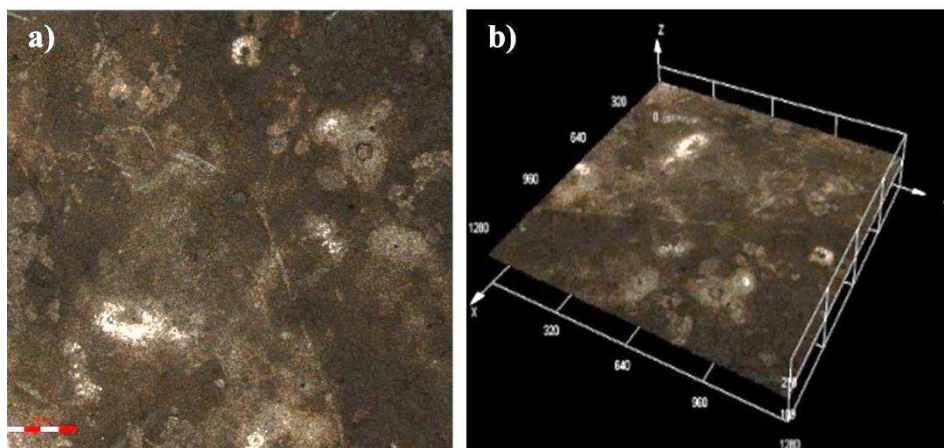


Figura 29: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio depositado galvanostaticamente em: a) 2D e b) 3D.

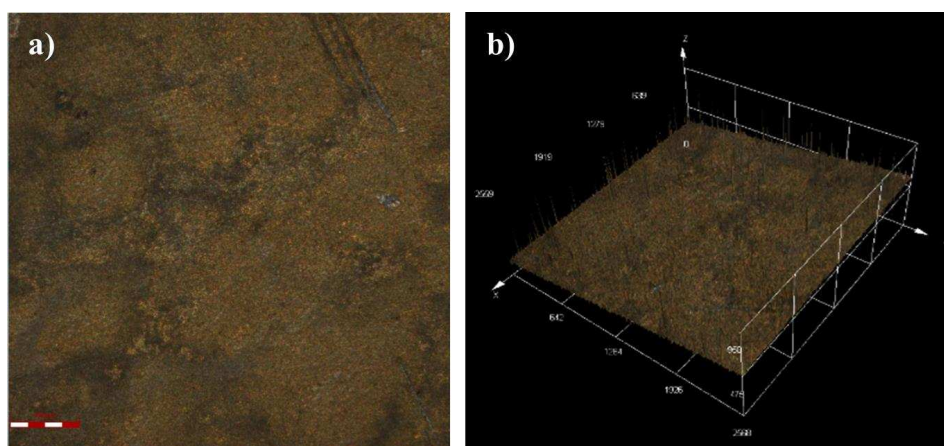


Figura 30: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido pela camada duplex-0,1 M: a) 2D e b) 3D.

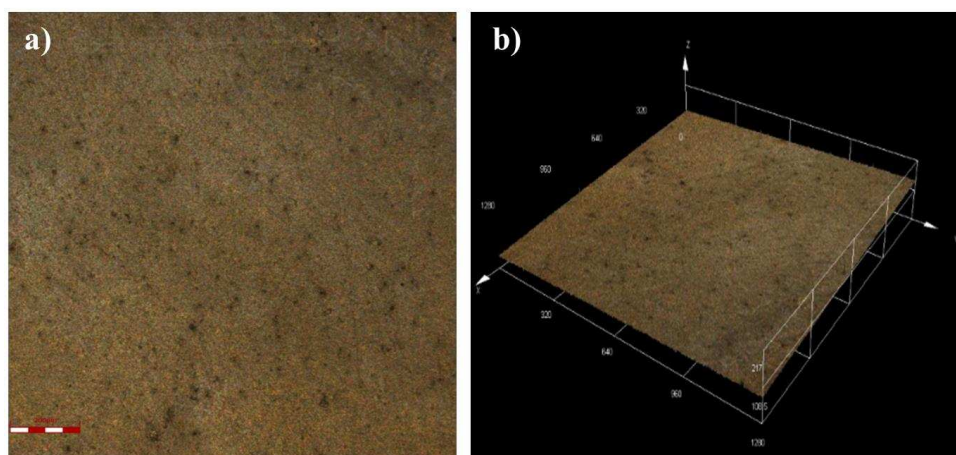


Figura 31: Imagem obtida por microscopia confocal de varredura a laser para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestida pela camada duplex-0,5 M em: a) 2D e b) 3D

Tabela 3: Rugosidade média (Ra) obtidas para amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 sem revestimento e revestido por PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio.

Condição	Ra (μm)
PPy-0,1 M	$2,68 \pm 0,38$
PPy-0,5 M	$1,73 \pm 0,15$
Duplex-0,1 M	$1,31 \pm 0,71$
Duplex-0,5 M	$1,67 \pm 0,11$
Fosfato de estrôncio	$1,82 \pm 0,06$
Substrato	$5,31 \pm 0,42$

As imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser possibilitaram, mais adiante, estabelecer uma relação entre a morfologia resultante em combinação à imagens obtidas por MEV com a resistência à corrosão de cada condição apresentada.

5.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

5.4.1 Medidas de XPS para os filmes de polipirrol

5.4.1.1 Espectro de baixa resolução para os filmes de PPy

O espectro de XPS de baixa resolução do filme de PPy-0,1 M é mostrado na Figura 32. Os principais componentes identificados são indicados na figura. Os picos não indicados são referentes à detecção de elétrons Auger (elétrons de baixa energia). A Figura 33 mostra o espectro de XPS de baixa resolução para o filme de PPy-0,5 M, bem como seus principais elementos identificados na figura. O espectro de baixa resolução para a condição PPy-0,5 V.C. apresentou os mesmos componentes mostrados para a condição PPy-0,5 M com composição atômica também semelhante.

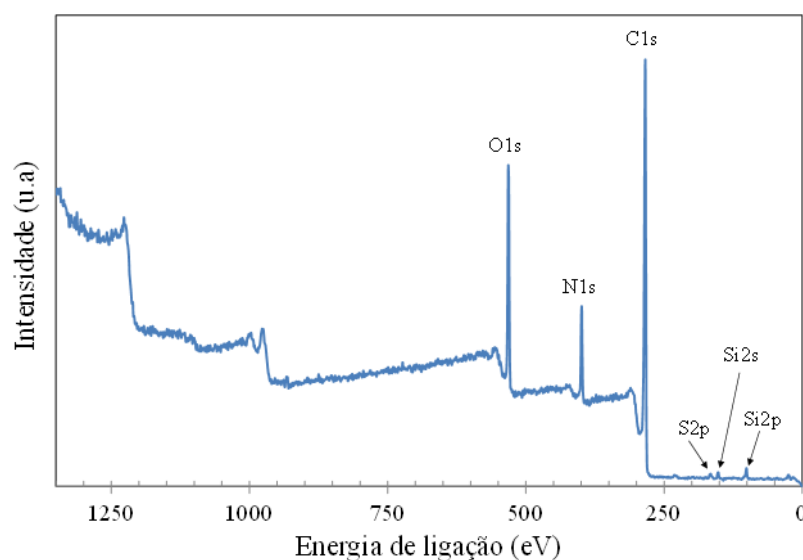


Figura 32: Espectro de XPS de baixa resolução do filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

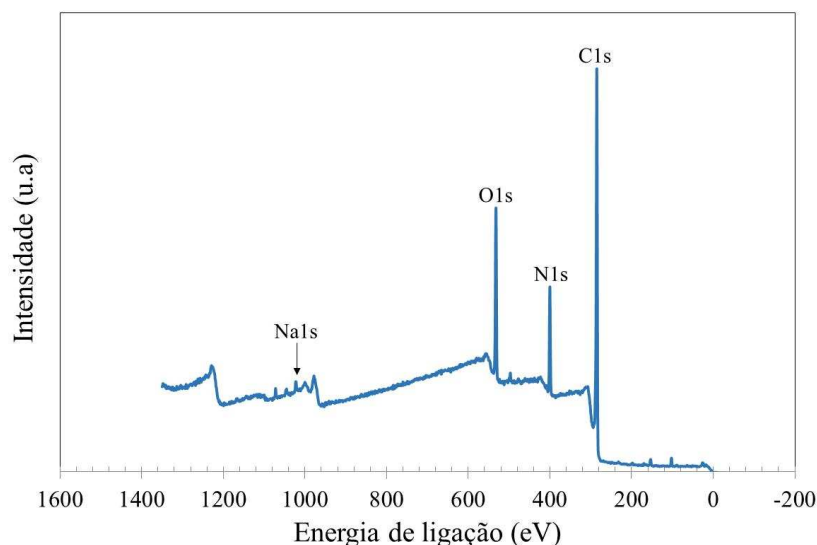


Figura 33: Espectro de XPS de baixa resolução do filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A quantificação dos elementos foi realizada a partir do espectro mostrado nas Figuras 32 e 33, utilizando o programa Advantage™. Os resultados são apresentados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4: Fração atômica de elementos na superfície do filme de PPy-0,1 M depositado sobre aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 obtida a partir de medidas de XPS (Espectro de baixa resolução).

Elemento	% at.
C	70,41
N	15,71
O	10,67
Si	2,58
S	0,63

Tabela 5: Fração atômica de elementos na superfície do filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 obtida a partir de medidas de XPS (Espectro de baixa resolução).

Elemento	% at.
C	74,28
N	11,45
O	13,95
Na	0,35

Para ambas as condições analisadas, a presença de carbono e nitrogênio é devida à estrutura química da molécula de polipirrol. O oxigênio está presente e sua origem está relacionada ao uso do salicilato de sódio como dopante no processo de eletropolimerização da molécula de pirrol.

Para o filme composto por PPy-0,1 M o silício foi detectado. Esse fato está provavelmente relacionado à contaminação na superfície da amostra. Uma pequena fração de enxofre também está presente. Existem relatos na literatura indicando a presença de enxofre em espectros de XPS de filmes de polipirrol (WANG *et al.*, 2017) (TABACIAROVA, 2015). Porém, nesses casos, o enxofre está presente na molécula do dopante empregado no processo de eletropolimerização. A molécula de salicilato de sódio usada neste trabalho não tem enxofre em sua composição. Provavelmente, o enxofre detectado é devido a alguma contaminação ainda não identificada. Nenhum sinal referente ao substrato foi identificado, confirmando a boa cobertura do filme de polipirrol após o processo de deposição.

Para o filme composto por PPy-0,5 M, o elemento sódio foi detectado devido à sua presença na molécula do dopante utilizado, o salicilato de sódio. Sua presença indica a eficiência da dopagem.

5.4.1.2 Espectros de alta resolução para PPy-0,1 M

Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do C1s, N1s e O1s foram obtidos para o filme de PPy-0,1 M. Os resultados são apresentados na Figura 34.

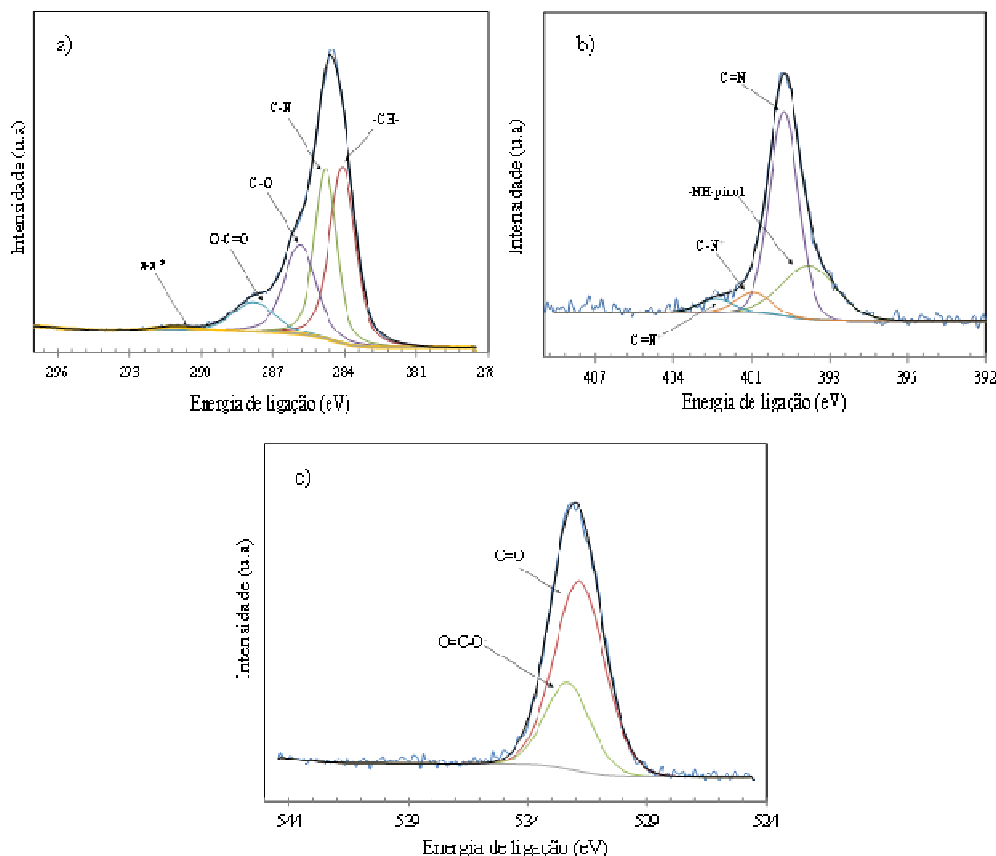


Figura 34: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A região do C1s foi ajustada com cinco componentes. Na Tabela 6 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. Os componentes foram atribuídos com base na literatura (GONZÁLEZ *et al.*, 2012): 284,48 eV referente aos carbonos beta da cadeia de pirrol, carbonos aromáticos do ânion salicilato e também ao carbono adventício (contaminação da atmosfera); 285,19 eV referente aos carbonos alfa da cadeia de pirrol; 286,26 eV referente à ligação com oxigênio do grupo alcoólico do salicilato; 288,20 eV do grupo carboxilato da molécula de salicilato, caracterizando a presença do íon salicilato como dopante no filme; 291,43 eV é referente a um sinal fraco devido a um pico satélite (secundário) da estrutura do anel aromático

Tabela 6: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 .

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
-CH-	284,48	36,34
C-N	285,19	29,90
C-O	286,26	22,75
O-C=O	288,20	9,71
π - π^*	291,43	1,30

A região do N1s foi ajustada com quatro componentes. Na Tabela 7 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal em 399,76 eV é atribuído ao nitrogênio da cadeia do pirrol, o qual não carrega uma carga positiva. O sinal de energia mais baixa em 398,78 eV é atribuído ao nitrogênio desprotonado tipo imina na cadeia do pirrol. Os dois componentes em energias mais altas são atribuídos a átomos de nitrogênio com cargas positivas e estão correlacionados com o nível de dopagem do polímero. A intensidade relativa desses dois componentes para o sinal total do nitrogênio é de 11,63% e representa o nível de dopagem do filme de polipirrol (PETITJEAN, 1999) depositado sobre o aço ISO 5832-1.

Tabela 7: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=N	398,78	28,81
NH-pirrol	399,76	59,56
C-N ⁺	400,93	6,97
C=N ⁺	402,35	4,66

A região do O1s foi ajustada com dois componentes. Na Tabela 8 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal em 531,83 eV é atribuído à ligação C=O e o sinal em 532,32 eV é atribuído à ligação do tipo O=C-O⁻, representando a contribuição dos ânions salicilato na dopagem do filme de PPy (PETITJEAN, 1999).

Tabela 8: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,1 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=O	531,83	70,93
O=C-O ⁻	532,32	29,07

5.4.1.3 Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M

Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do C1s, N1s e O1s foram obtidos para o filme de PPy com concentração de 0,5 M depositado galvanostaticamente sobre o aço ISO 5832-1. Os resultados são apresentados na Figura 35.

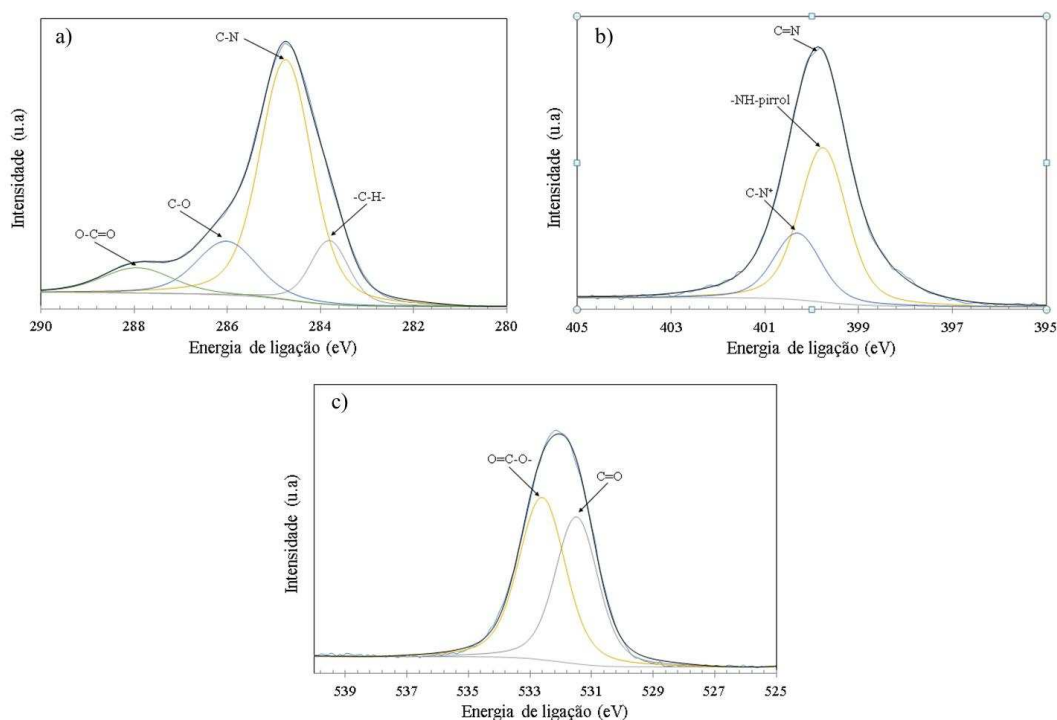


Figura 35: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A região do C1s foi ajustada com quatro componentes. Na Tabela 9 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal 283,81 eV é atribuído aos carbonos beta da cadeia de pirrol, carbonos aromáticos pertencentes ao ânion salicilato e também ao carbono adventício, referente à contaminações da atmosfera. O sinal 284,74 eV é referente aos carbonos alfa da cadeia de pirrol, enquanto que o sinal 286,02 eV é referente à ligação com o oxigênio do grupo alcoólico do salicilato. O sinal 287,02 eV é referente ao grupo carboxilato presente na molécula de salicilato, confirmando a presença do íon salicilato como dopante no filme (GONZÁLEZ & SAIDMAN, 2012).

Tabela 9: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
-CH-	283,81	12,32
C-N	284,74	62,51
C-O	286,02	16,25
O-C=O	287,02	8,93

A região do N1s foi ajustada com três componentes. Na Tabela 10 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal 399,76 eV é atribuído ao nitrogênio presente na cadeia de pirrol, o qual não carrega carga positiva. O sinal 399,57 eV é atribuído ao nitrogênio desprotonado do tipo imina presente na cadeia do pirrol. O sinal 400,31 eV pode ser atribuído a átomos de nitrogênio com cargas positivas o qual está relacionado com o nível de dopagem do filme (PETITJEAN, 1999). Para a condição PPy-0,1 M, a fração atômica de nitrogênio com carga positiva é de 11,63 % at., logo, o filme composto por PPy-0,5 M apresentou um nível de dopagem superior (19,18 % at.), fato que pode ser relacionado à maior concentração do monômero pirrol em solução.

Tabela 10: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=N	399,57	36,30
NH-pirrol	399,76	44,52
C-N ⁺	400,31	19,18

A região do O1s foi ajustada com dois componentes. Na Tabela 11 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal em 531,49 eV é atribuído à ligação C=O e o sinal em 532,61 eV é atribuído à ligação O=C-O, que também está correlacionado com a contribuição dos ânions salicilato na dopagem (PETITJEAN, 1999).

Tabela 11: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,5 M depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=O	531,49	45,32
O=C-O ⁻	532,61	54,68

5.4.1.4 Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M V.C.

Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do C1s, N1s e O1s foram obtidos para o filme de PPy com concentração de 0,5 M V.C. depositado por voltametria cíclica sobre o aço ISO 5832-1. Os resultados são apresentados na Figura 36.

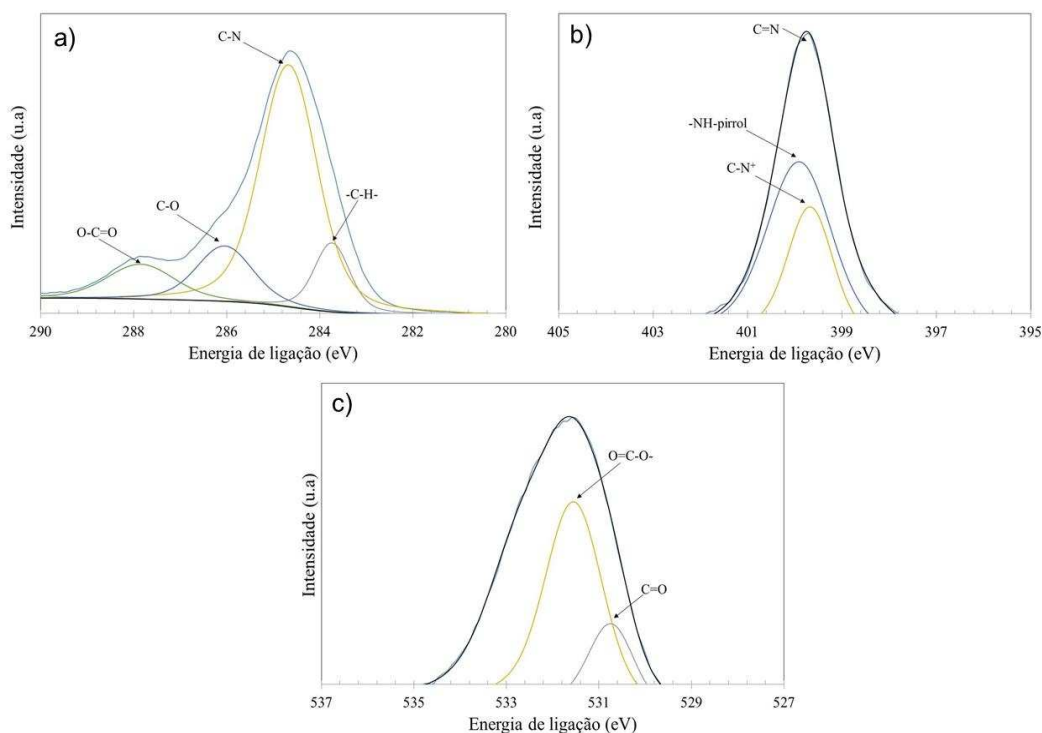


Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões: a) C1s, b) N1s e c) O1s obtidos para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A região do C1s foi ajustada com quatro componentes. Na Tabela 12 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. Os resultados são semelhantes aos obtidos para a condição PPy-0,5 M, conforme apresentado na Seção 5.4.1.3 (Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M).

Tabela 12: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do C1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
-CH-	283,74	11,07
C-N	284,67	62,34
C-O	286,04	14,02
O-C=O	287,85	10,62

A região do N1s foi ajustada com três componentes. Na Tabela 13 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. Os sinais em 398,67 eV e 399,67 eV correspondem às mesmas ligações encontradas para a condição PPy-0,5 M descrito na Seção 5.4.1.3. O sinal em 399,9 eV é atribuído ao nível de dopagem do filme para a ligação de átomos de nitrogênio com cargas positivas (PETITJEAN, 1999). Esta condição apresentou o maior nível de dopagem (60,22 % at.) resultando em um filme mais condutivo, o que pode influenciar diretamente no seu comportamento em relação à corrosão, tornando-o menos resistente.

Tabela 13: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do N1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=N	398,67	8,3
NH-pirrol	399,67	31,48
C-N ⁺	399,9	60,22

A região do O1s foi ajustada com dois componentes. Na Tabela 14 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. Os resultados são semelhantes aos obtidos para a condição PPy-0,5 M, conforme apresentado na Seção 5.4.1.3 (Espectros de alta resolução para PPy-0,5 M).

Tabela 14: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para o filme de PPy-0,5 M V.C. depositado sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=O	531,54	51,89
O=C-O-	532,63	48,11

5.4.2 Medidas de XPS para a camada de Fosfato de Estrôncio

5.4.2.1 Espectros de alta resolução o Fosfato de Estrôncio

Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do O1s, P 2p e Sr 3d foram obtidos para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço ISO 5832-1. Os resultados são apresentados na Figura 37.

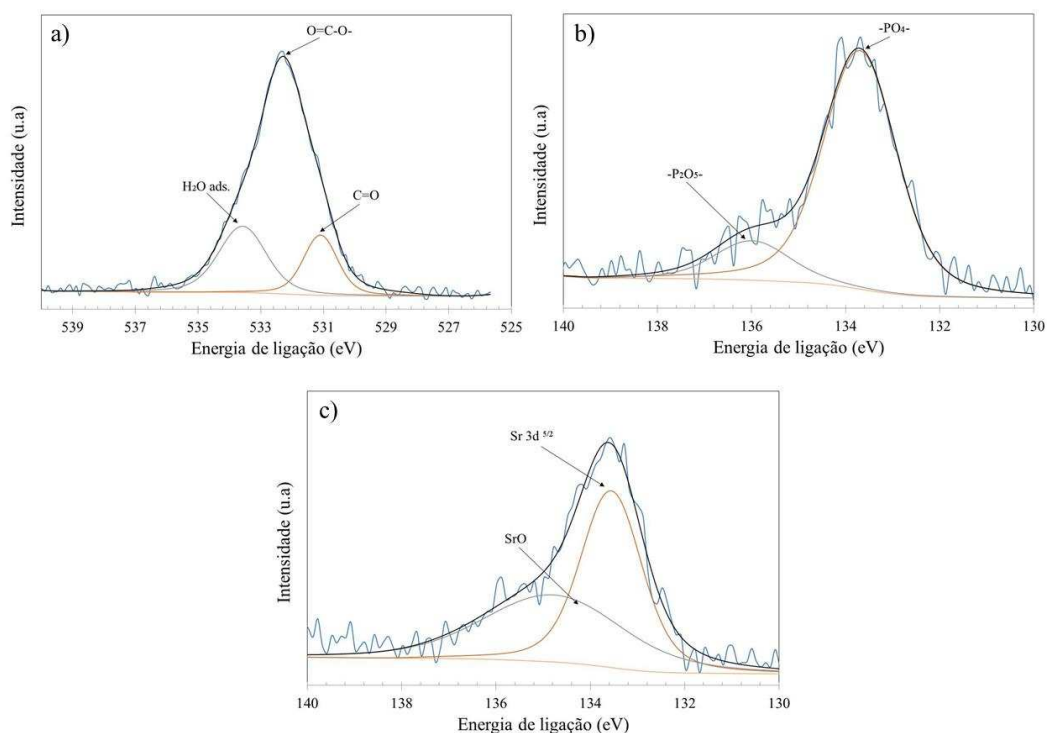


Figura 37: Espectros XPS de alta resolução nas regiões: a) O1s, b) P 2p e c) Sr 3d obtidos para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A região do O1s foi ajustada com três componentes. Na Tabela 15 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. Os sinais em 531,09 eV e 532,26 eV estão relacionados aos grupos funcionais carbonila e hidroxila, respectivamente, os quais contêm oxigênio. O sinal em 533,58 eV é referente a uma pequena quantidade de água adsorvida (KLOPPROGGE *et al.*, 2006)

Tabela 15: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do O1s para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C=O	531,09	14,10
O=C-O ⁻	532,26	64,01
H ₂ O ads.	533,58	21,79

A região do P 2p foi ajustada com dois componentes. Na Tabela 16 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal em 133,70 eV é atribuído a um átomo de fósforo tetravalente ligado com átomos de oxigênio (PO₄), já que também há a presença de oxigênio na composição. O sinal em 135,99 eV é referente ao óxido de fósforo, devido à composição da camada e reações com o oxigênio (PUZIY *et al.*, 2008).

Tabela 16: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do P 2p para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
C-P	133,70	85,36
P ₂ O ₅	135,99	14,64

A região do Sr 3d foi ajustada com dois componentes. Na Tabela 17 são mostrados os componentes, as posições de seus picos e suas frações atômicas. O sinal em 133,56 eV é referente a Sr 3d^{5/2} que corresponde a um estado de excitação spin-orbital do átomo de Sr³⁺. O sinal em 134,79 eV corresponde a ligações de Sr³⁺ com o oxigênio presente na composição da camada como também com o oxigênio atmosférico (YOUNG & OTAGAWA, 1985).

Tabela 17: Posição dos picos de XPS e fração atômica dos componentes na região do Sr 3d para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

Componente	Posição do pico (eV)	% at.
Sr 3d ^{5/2}	133,56	53,79
Sr-O	134,79	46,21

A Figura 38 mostra espectros de XPS para os elementos Fe 2p, Cr 2p e Ni 2p obtidos para a camada de fosfato de estrôncio. Tais elementos estão

presentes na composição do aço inoxidável ISO 5832-1. Os espectros não revelaram nenhum sinal referente à presença destes elementos no ponto analisado da camada depositada de fosfato de estrôncio, indicando que o substrato foi recoberto totalmente.

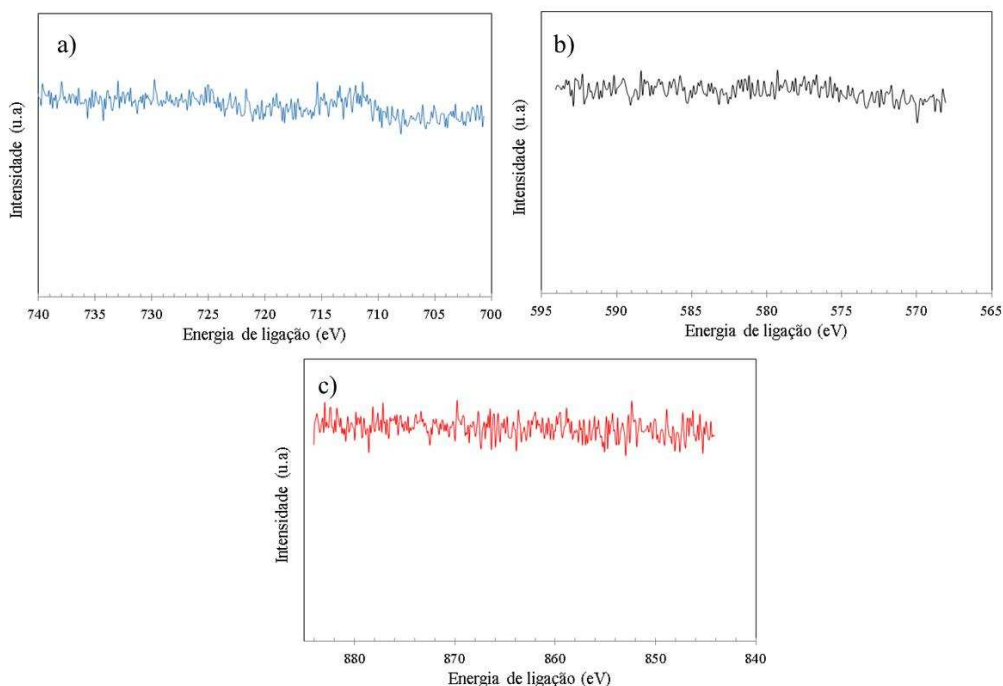


Figura 38: Espectros XPS de alta resolução nas regiões: a) Fe 2p, b) Cr 2p e c) Ni 2p obtidos para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

5.4.2.2 Perfil de profundidade para a camada de Fosfato de Estrôncio

O perfil de profundidade da camada de fosfato de estrôncio foi analisado em 100 pontos pela técnica de XPS. A Figura 39 mostra um gráfico da porcentagem atômica em função do tempo para os elementos O1s, P 2p, Fe 2p, Sr 3d e Cr 2p. Tais elementos foram selecionados com o objetivo de se verificar e quantificar a presença dos mesmos na camada de fosfato de estrôncio depositada na superfície do substrato metálico e sua alteração em função do tempo de exposição ao feixe de íons de argônio.

A elevada composição atômica do componente O1s está relacionada à presença de oxigênio na composição do fosfato de estrôncio, como também à

presença de grupos funcionais carbonila e hidroxila. Com o aumento do tempo, a porcentagem atômica sofre uma redução e depois se estabiliza.

Para os sinais de P 2p e Sr 3d, sua porcentagem atômica permaneceu constante no decorrer das medidas. Esta estabilidade é referente à presença de um revestimento de fosfato de estrôncio compacto e homogêneo desde sua superfície até camadas mais profundas.

Os sinais de Fe 2p e Cr 2p são referentes aos componentes encontrados no substrato metálico. O sinal de Cr 2p apresentou uma menor porcentagem atômica devido ao seu menor teor em massa na composição do aço, enquanto que o sinal em Fe 2p apresenta uma porcentagem atômica mais elevada devido ao seu maior teor em massa na composição do aço. A presença de ambos os elementos se dá pela penetração do feixe de íons de argônio na camada, fazendo com o mesmo alcance o substrato metálico. Por esta razão, os dois elementos não são identificados logo no início da análise, aparecendo apenas após aproximadamente 280 s para o Fe 2p e após 1000 s para o Cr 2p.

As oscilações presentes nas análises para os elementos P 2p e Sr 3d de 0 a aproximadamente 320 segundos podem ser relacionadas ao espalhamento do feixe de íons de Ar^+ incidentes na camada de fosfato de estrôncio até que a mesma estabilize sua concentração atômica. Para o elemento O1s, também é possível se relacionar ao espalhamento do feixe de íons de Ar^+ como também á redução de oxigênio desde o topo da camada até pontos mais internos (de 0 a 480 segundos), o que pode ser relacionado a um contanto anterior da camada com o oxigênio da atmosfera.

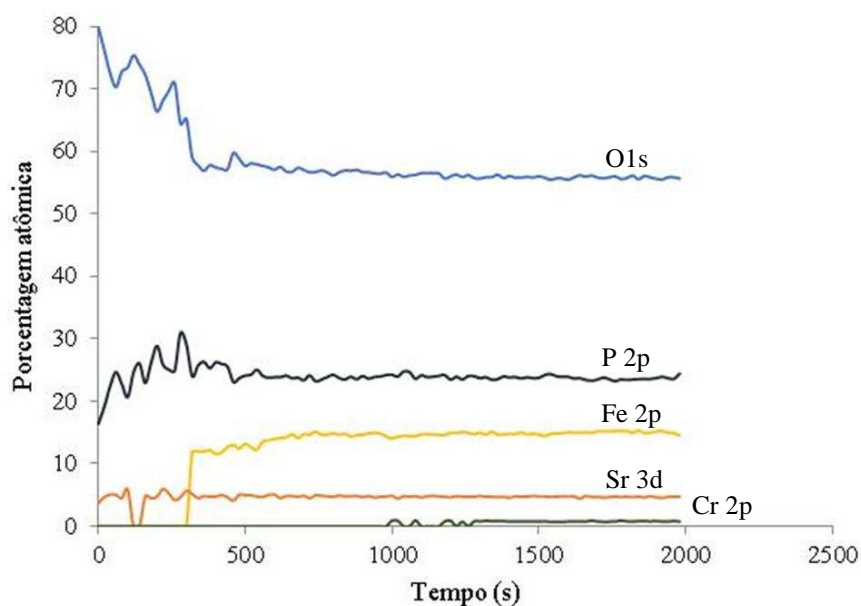


Figura 39: Análise do perfil de profundidade da porcentagem atômica em função do tempo de *sputtering* para os elementos O1s, P 2p, Fe 2p, Sr 3d e Cr 2p para a camada de fosfato de estrôncio depositada galvanostaticamente sobre o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

5.5 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

O mapeamento por EDS para os elementos Fe, Sr, P e O da camada de fosfato de estrôncio depositada sobre o aço ISO 5832-1 é mostrado na Figura 40. Esses elementos foram selecionados, tendo como objetivo quantificar e verificar a existência de fosfato de estrôncio depositado na superfície do substrato metálico.

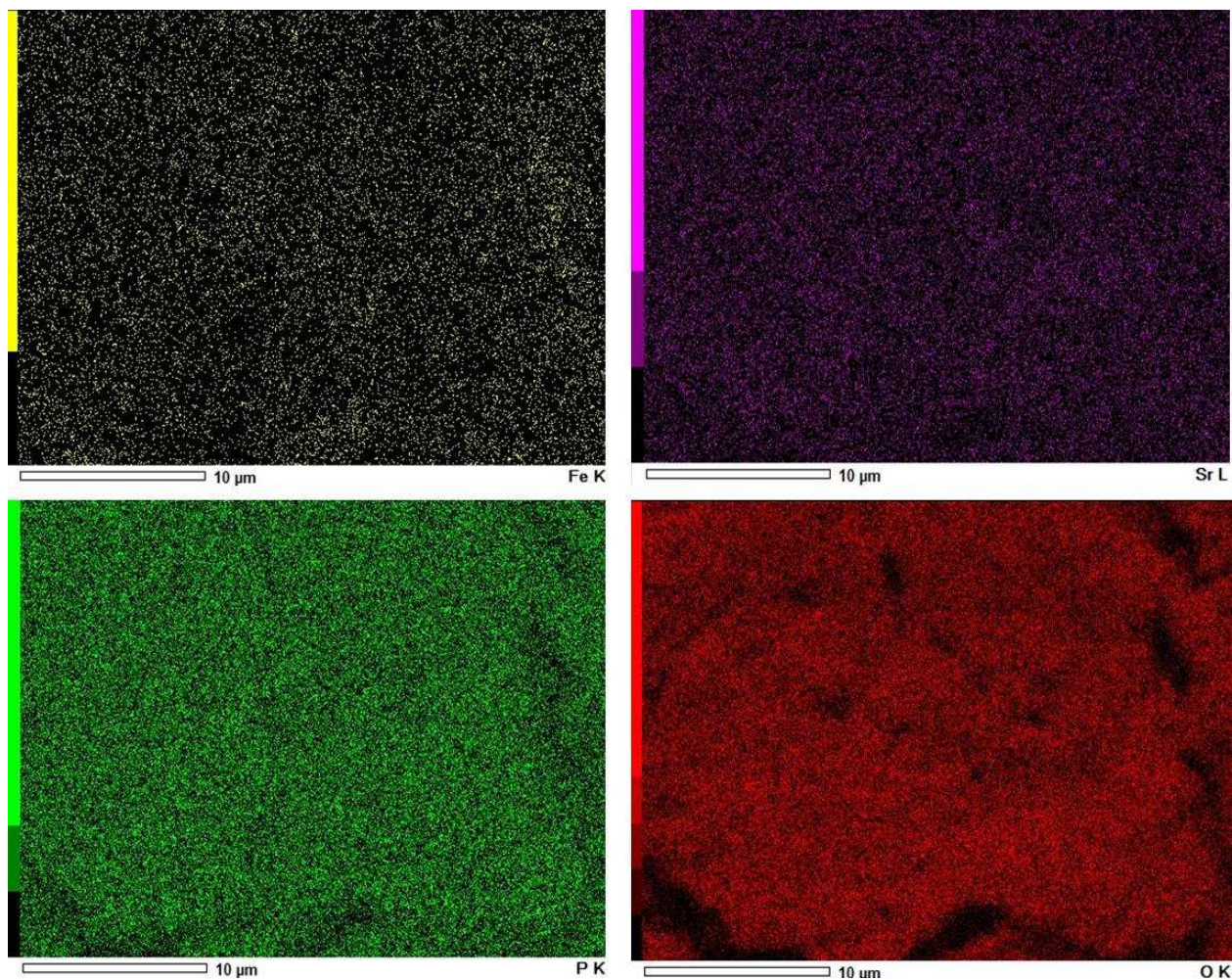


Figura 40: Mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de um aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 revestido por fosfato de estrôncio; onde a) Fe; b) Sr; c) P e d) O.

A baixa concentração do elemento Fe no mapeamento pode ser relacionada a um recobrimento eficaz do substrato metálico pela camada de fosfato de estrôncio, sendo possível também fazer uma correlação com a espessura da camada, evitando a penetração da radiação e posterior alcance do substrato. O oxigênio está presente na composição da camada de fosfato de estrôncio.

As altas concentrações de P e Sr estão relacionadas à composição principal da camada depositada, comportamento já esperado considerando que resultados anteriores confirmaram a presença de uma camada compacta.

5.6 Ensaaios eletroquímicos

5.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist e Bode (ângulo de fase e módulo de Z) obtidos para os ensaios realizados com o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 sem revestimento e revestido por PPy-0,1 M, PPy-0,5 M (V.C.), PPy-0,5 M, duplex-0,1 M e duplex 0,5 M são apresentados nas Figuras 41 e 42. Os ensaios foram conduzidos em solução de PBS a 37° C.

Os diagramas de Nyquist (Fig. 41) mostram a variação da parte imaginária da impedância (Z'') em função da parte real (Z') e têm a finalidade de fornecer uma análise qualitativa do comportamento de corrosão. Na Figura 41.a são apresentados os diagramas completos, enquanto nas Figuras 41.b e 41.c os mesmos resultados são mostrados com escala expandida a fim de visualizar a região de médias para altas frequências de modo mais detalhado. Os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo o qual está relacionado à resistência à corrosão de um eletrodo, de modo que quanto maior for o raio do semicírculo, maior será a resistência à corrosão (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A condição PPy-0,5 M apresentou um comportamento mais capacitivo em relação à condição PPy-0,1 M, o que pode ser relacionado a um melhor recobrimento da superfície do substrato metálico, conforme mostrado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura na Seção 5.3.1 (Figuras 19 e 20). A presença de menos defeitos em sua superfície confere uma melhor proteção contra a penetração e posterior ataque de íons agressivos, aumentando sua capacidade de proteção. A condição PPy-0,1 M apresenta um comportamento difusivo marcante, onde se observa uma reta inclinada em baixas frequências, aproximadamente a 45°, logo após o arco capacitivo; já para a condição PPy-0,5 M, este comportamento é menos marcante, mas também é possível observar o componente difusivo. O mesmo comportamento também foi observado para um eletrodo de Fe revestido por polianilina (PAni), que é um polímero condutor com características semelhantes ao polipirrol, o qual foi relacionado ao transporte de íons dopantes, no caso, o HSO_4^- dentro do filme (MENEGUZZI, 2000). Um comportamento difusional semelhante também foi observado para um substrato de alumínio revestido por PAni, o qual foi relacionado

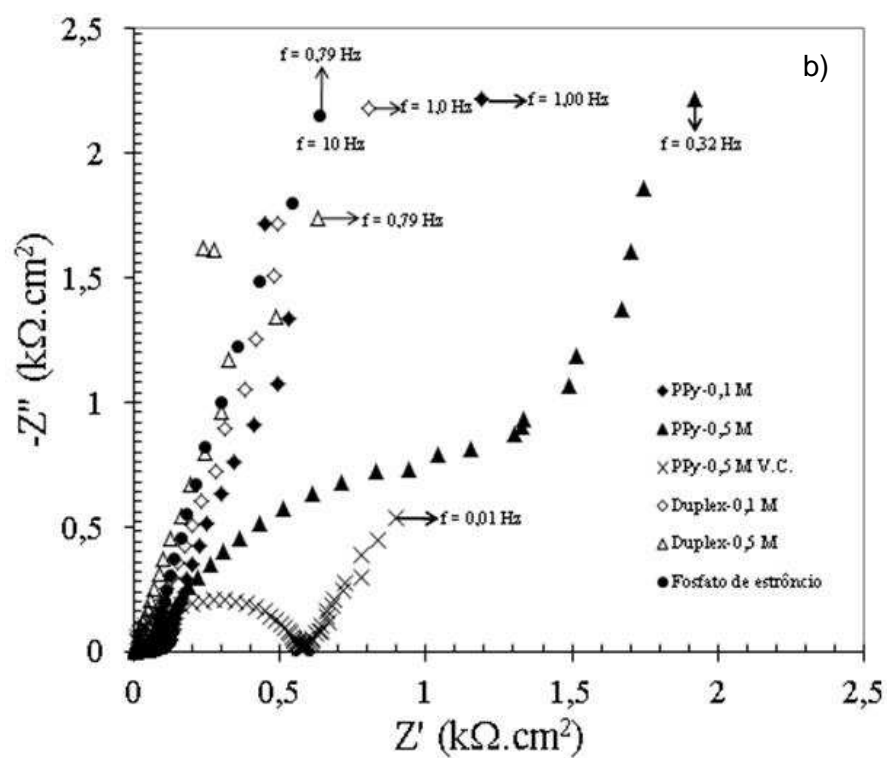
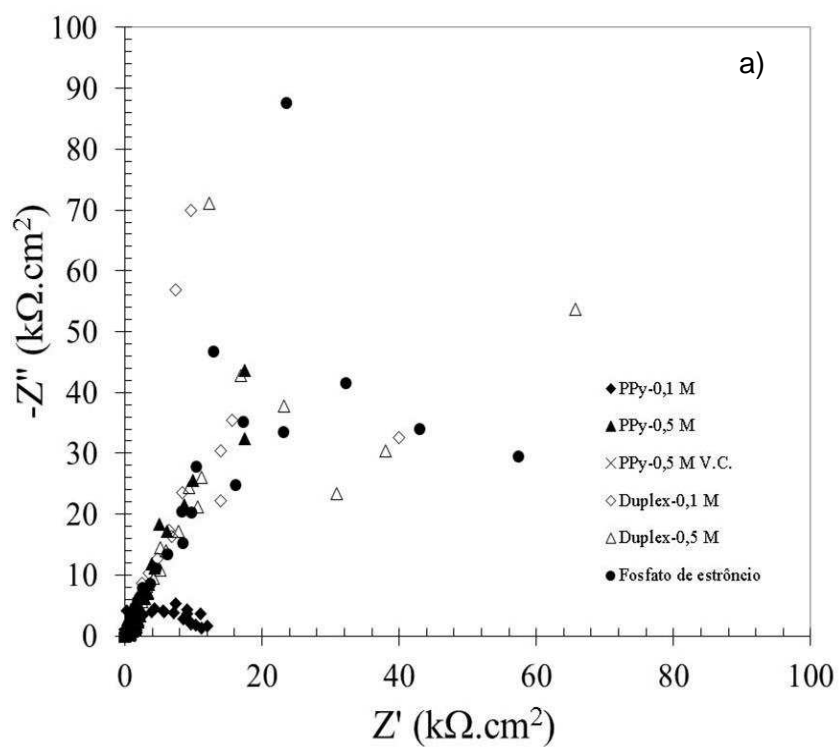
ao aumento da porosidade do revestimento depositado, de modo a permitir a permeação do eletrólito através dos poros, chegando até a superfície do substrato metálico (BANDEIRA, 2017). Um estudo analisou a resposta eletroquímica de substratos metálicos com revestimentos defeituosos e apontou que quando um revestimento defeituoso é submetido a testes eletroquímicos com corrosão ativa, há duas respostas possíveis: i) a presença de um semicírculo em altas frequências relacionado à resposta do revestimento; e ii) a presença de um semicírculo em baixas frequências como resposta à pilha eletroquímica formada no defeito. Também foi relacionado o efeito de algumas variáveis como tamanho do defeito, condutividade e espessura do revestimento (THOMPSON & CAMPBELL, 1994). No presente experimento, a presença deste comportamento capacitivo nestas condições pode ser relacionada às duas situações apresentadas, já que na condição PPy-0,1 M é notada uma quantidade maior de defeitos, conforme mostrado nas imagens obtidas por MEV nas Figuras 17 e 18.

A condição PPy-0,5 M V.C. também apresentou um comportamento difusivo, conforme mostrado da Figura 41.a. Em baixas frequências, os valores de impedância sofrem uma queda em relação as demais condições, indicando uma maior susceptibilidade à corrosão. Tal comportamento deve-se à sua baixa resistência à penetração de íons agressivos, o que pode ser relacionado à presença de defeitos em sua morfologia.

O revestimento de fosfato de estrôncio também apresentou comportamento capacitivo marcante, confirmando a deposição de uma camada uniforme e sem defeitos, conforme imagens obtidas por MEV (Figuras 21 e 22). A camada resultante pode ser relacionada à deposição “camada por camada” (*layer by layer*), o que proporcionou um revestimento mais eficaz contra o ataque de íons agressivos. Apresentou um comportamento semelhante às condições duplex-0,1 M e duplex-0,5 M, o qual também é observado nos diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância).

Para a condição duplex-0,1 M, o arco capacitivo apresentou um comportamento semelhante ao do fosfato de estrôncio e inferior ao da condição duplex-0,5 M, o que está relacionado à maior presença de defeitos na camada interior de PPy-0,1 M. O diagrama de Nyquist para o substrato metálico é apresentado no detalhe à direita da Figura 41.a, exibindo valores maiores de impedância, ou seja, apresenta menor susceptibilidade à corrosão.

A condição duplex-0,5 M apresentou um comportamento mais capacitivo quando comparado aos arcos apresentados para as outras condições, o que pode ser relacionado ao aumento da espessura da camada duplex quando comparada às camadas individuais de polipirrol ou de fosfato de estrôncio. Tal comportamento pode ser relacionado à sua morfologia, conforme imagens obtidas por MEV apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25. Além da camada interna de PPy-0,5 M, a camada de fosfato de estrôncio foi depositada camada por camada, de forma a aumentar a espessura do revestimento e o fazendo agir como uma barreira física mais eficiente contra íons agressivos.



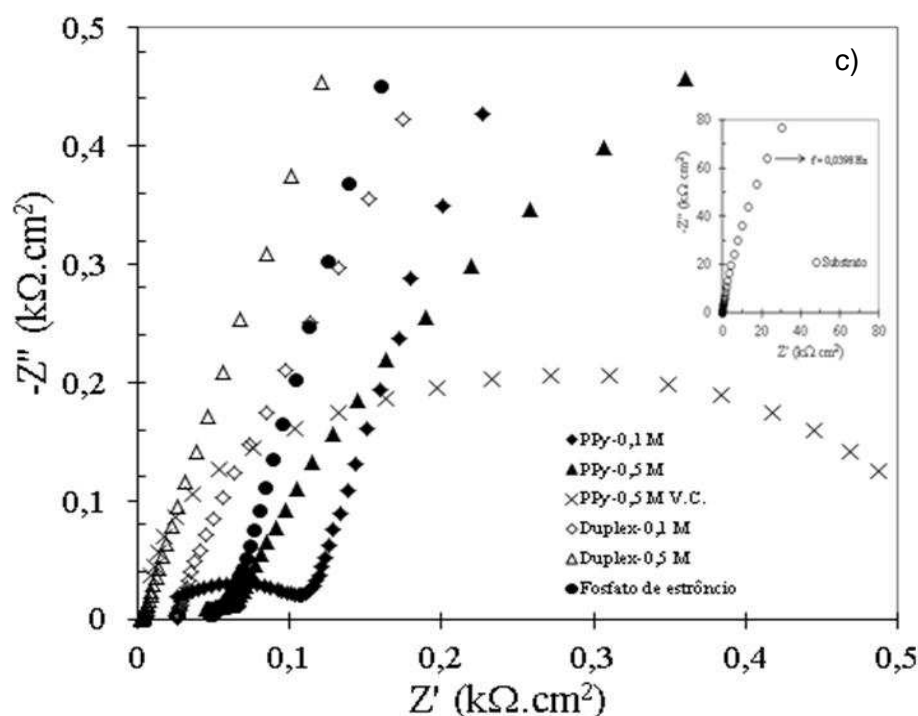


Figura 41: Diagrama de Nyquist para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M (V.C.), PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M, fosfato de estrôncio e substrato em a) diagramas completos e b) e c) escalas expandidas para mostrar com mais detalhe a região de alta frequência. Dados obtidos em solução de PBS a 37° C.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase), são apresentados na Figura 42.a. Para o substrato metálico, é observado um comportamento capacitivo, caracterizado pela formação de um patamar com ângulo de fase de -80° que se mantém na faixa de frequências entre aproximadamente 100 Hz e 0,1 Hz, apresentando pequena queda para frequências mais baixas.

Para a condição PPy-0,5 M, o ângulo de fase -50° é alcançado em baixas frequências por volta de 1 Hz; para frequências mais altas ocorre uma queda do ângulo de fase, sugerindo a ocorrência de reações de transferência de carga na interface filme/substrato. A condição PPy-0,1 M apresenta um comportamento capacitivo mais marcante em uma faixa de frequências por volta de 0 a 1,5 Hz, onde o ângulo de -70° é alcançado, porém seu comportamento predominante ocorre em ângulos de fase que oscilam entre -10° a -40° na região de média para altas frequências. Dentre as duas condições descritas, a condição PPy-0,1 M apresentou um comportamento mais capacitivo, pois alcançou um ângulo de fase mais próximo a -80° em um maior patamar de frequências mais baixas.

Para a condição PPy-0,5 V.C., há uma queda acentuada do ângulo de fase na região de altas para médias frequências do diagrama, atingindo 0° próximo a 100 Hz, indicando um comportamento puramente resistivo e a ocorrência de reações de transferência de carga decorrentes do processo corrosivo na interface com o substrato.

Para a condição de fosfato de estrôncio, o ângulo de fase de -70° é atingido em um amplo patamar na região de baixa para médias frequências (-1 a 2 Hz). Na região de altas frequências, permanece em um ângulo de fase de -10° , apresentando um comportamento pouco capacitivo.

A condição duplex-0,1 M apresenta um comportamento capacitivo mais marcante no ângulo de -70° em um patamar mais amplo na região de baixa para médias frequências (0 a 2,5 Hz). Na região de altas frequências, permanece em um ângulo de fase entre -10° e -20° , apresentando um comportamento pouco capacitivo.

A condição duplex-0,5 M o ângulo de fase -80° é atingido, permanecendo neste patamar em uma faixa de frequência mais ampla (0 a 3,5 Hz), incluindo regiões de baixas e médias frequências. A redução do ângulo de fase está diretamente relacionada a reações de transferência de carga associadas a processos de corrosão que se passam na superfície do eletrodo (XU *et al.*, 2013). Tal afirmação também vale para as outras condições onde o mesmo fenômeno é observado.

O gráfico de Bode com o módulo da impedância ($\log |Z|$ versus $\log f$) mostrado na Figura 42.b, indica que as condições PPy-0,5 M e fosfato de estrôncio apresentaram valores mais altos de impedâncias. Para quase todas as condições (com exceção da condição PPy-0,5 M V.C.), o comportamento é caracteristicamente capacitivo, com os diagramas de Bode exibindo uma relação linear entre o módulo de impedância e a frequência com uma inclinação próxima a -1 na faixa de médias e baixas frequências. Para a condição PPy-0,5 V.C., o módulo de impedância se torna aproximadamente independente da frequência aplicada, indicando um comportamento resistivo da superfície do eletrodo, o qual é associado a processos de corrosão. A condição duplex-0,5 M apresentou um valor mais elevado para o módulo de impedância nas regiões de baixas frequências, resultando em uma maior resistência à corrosão.

A condição duplex-0,5 M apresentou um comportamento capacitivo superior dentre as condições analisadas, o que pode ser relacionado à morfologia

das camadas depositadas, conforme mostrado nas Figuras 23, 24 e 25. A rugosidade média (Ra) da camada interna polimérica apresentou um valor de $1,73 \pm 0,15 \mu\text{m}$, o que pode ter promovido uma maior ancoragem da camada superior de fosfato de estrôncio, promovendo uma maior aderência. Tal comportamento também foi observado para um aço inoxidável austenítico 316L também revestido por uma camada duplex composta por PPy e hidroxiapatita modificada com estrôncio, o qual apresentou comportamento superior às condições analisadas (substrato metálico, PPy e HAp-Sr) (GOPI, D.; *et al.*, 2013).

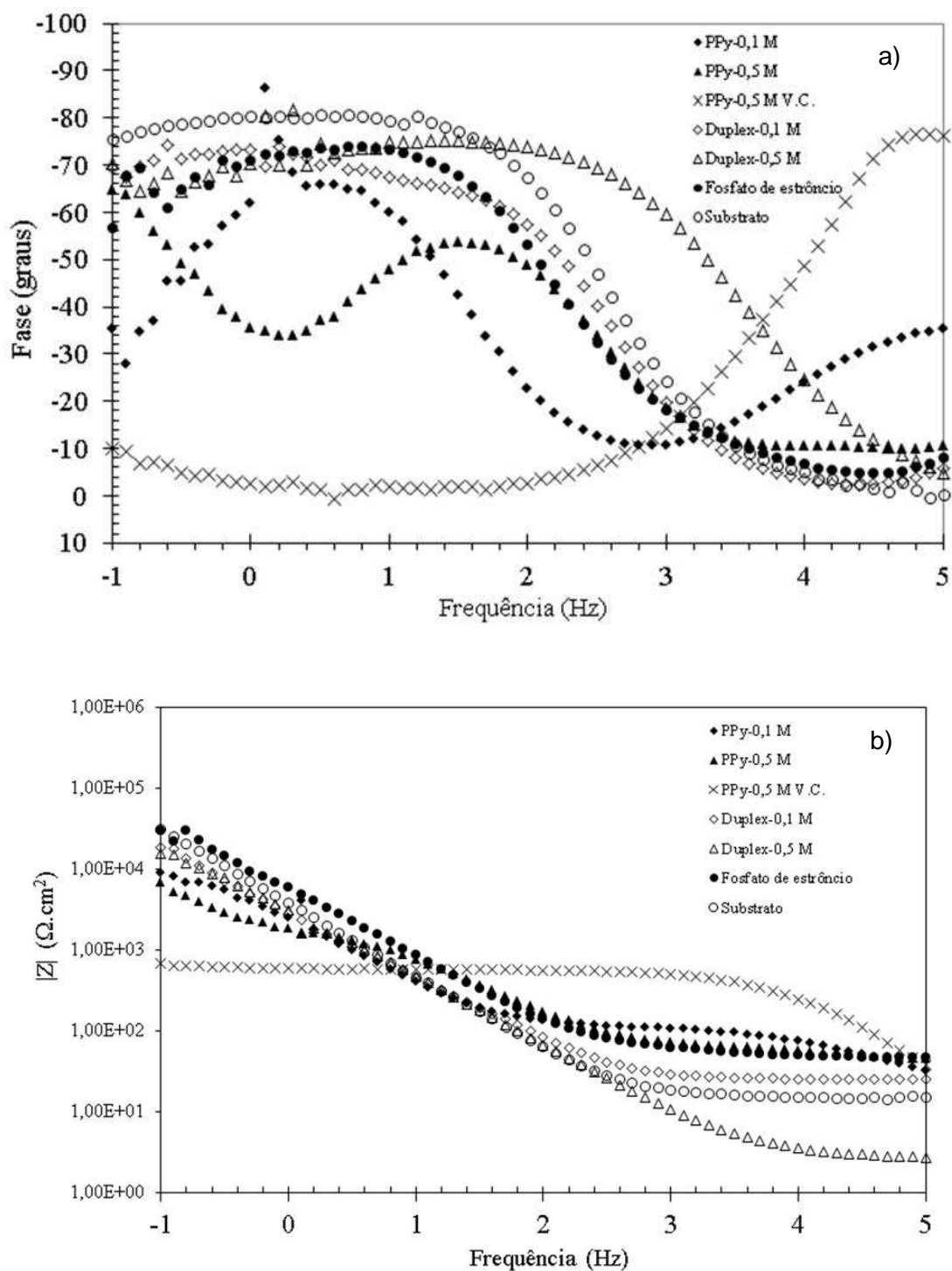


Figura 42: Diagrama de EIE para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M (V.C.), PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M, fosfato de estrôncio e substrato: a) Bode- ângulo de fase; e b) Bode – módulo de impedância. Dados obtidos em solução de PBS a 37° C.

5.6.2 Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não revestido e nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, PPy-0,5 M (V.C.), duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio são mostradas na Figura 44. Os testes foram conduzidos logo após as medições de espectroscopia de impedância eletroquímica. A Tabela 18 apresenta valores encontrados para o potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente passiva (i_{pass}) (correspondente à densidade de corrente na metade da região passiva da curva de polarização) e potencial de formação de pite (E_{pite}).

As curvas de polarização para o substrato e para as condições PPy-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio, não indicaram controle ativo nos ramos anódicos, de modo que as densidades de corrente de corrosão não foram determinadas, sendo a cinética de corrosão dada pela densidade de corrente passiva (MCCAFERTY, 2010).

Tabela 18: Parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica.

Amostra	E_{corr} ($V_{Ag/AgCl}$)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	I_{pass} ($\mu A.cm^{-2}$)	E_{pite} $V_{Ag/AgCl}$
Substrato	-0,72	-	5,01	-
PPy-0,1M	-0,39	-	0,81	-
PPy-0,5 M	-0,21	-	0,76	+0,63
PPy-0,5 M V.C.	-0,15	7,94	-	-
Duplex-0,1 M	-0,25	-	1,26	+0,75
Duplex-0,5 M	-0,27	-	1,51	-
Fosfato de estrôncio	-0,08	-	0,50	-

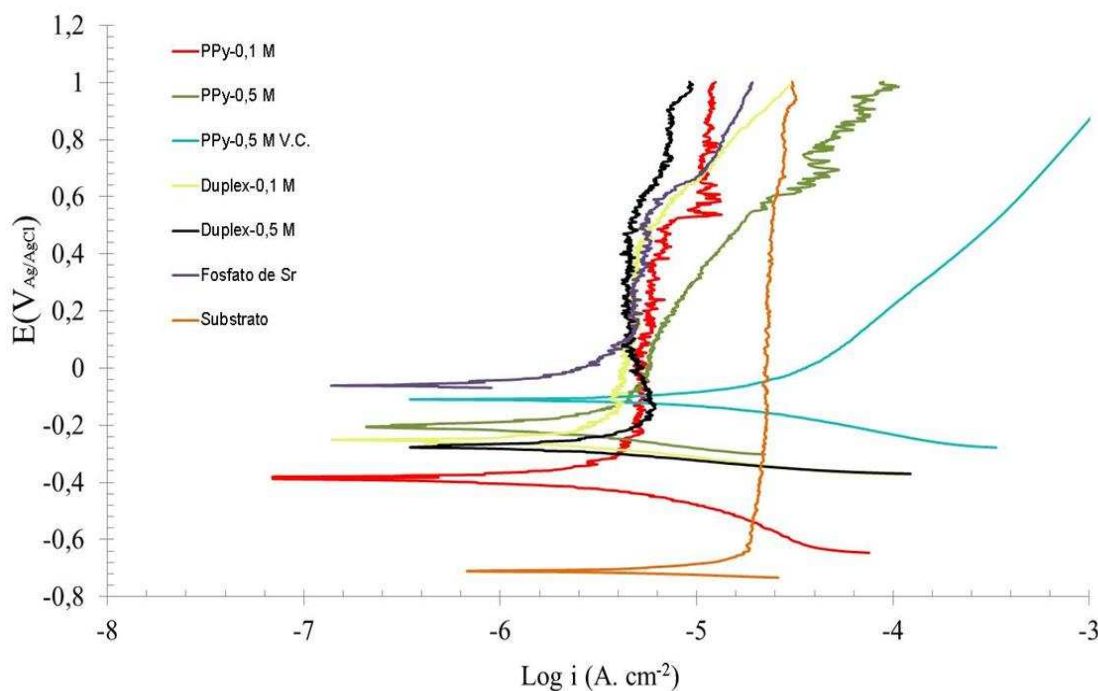


Figura 43: Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não revestido e para as condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, PPy-0,5 M V.C., duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio.

Conforme a Tabela 17, os potenciais de corrosão (E_{corr}) das amostras revestidas por fosfato de estrôncio e PPy-0,5 M foram deslocados para valores mais nobres em comparação aos potenciais apresentados para as outras condições. Tal efeito também foi observado em um experimento realizado em um aço inoxidável AISI 316L revestido por filme de polipirrol eletropolimerizado em sua superfície (GONZÁLEZ & SAIDMAN, 2012).

Tanto a camada polimérica PPy-0,5 M quanto a camada de fosfato de estrôncio eletrodepositadas sobre o substrato metálico tendem a diminuir a atividade eletroquímica na superfície do metal, ainda que os ensaios de EIE indicaram que tais camadas não são totalmente imunes à penetração de eletrólito. É interessante ressaltar que para os ensaios de EIE, a condição que apresentou melhor desempenho frente à corrosão foi a duplex-0,5 M, a qual é composta pelas duas condições que apresentaram potencial de corrosão mais nobre. A morfologia superficial desempenha um papel importante quando se trata da capacidade de proteção frente à corrosão de revestimentos. Resultados semelhantes também foram relatados por Gopi et al. para um aço AISI 316L revestido com condições

semelhantes às testadas neste trabalho (GOPI, D.; *et al.*, 2013). De acordo com a Tabela 13, a densidade de corrente passiva (i_{pass}) para as condições PPy-0,5 M e fosfato de estrôncio apresenta valores mais baixos quando comparados aos obtidos para as outras condições.

Os valores de E_{corr} e i_{pass} para o substrato apresentam um potencial de corrosão mais anódico e maior densidade de corrente passiva, resultando em uma alta taxa de dissolução do eletrodo. Para a condição PPy-0,1 M, observa-se um valor para E_{corr} bastante anódico com uma i_{pass} relativamente alta. A condição PPy-0,5 M V.C. apresenta um valor para E_{corr} mais nobre, porém com uma densidade de corrente de corrosão alta ($7,94 \mu A.cm^{-2}$), apresentando um comportamento tipicamente ativo e a resistência à corrosão mais baixa entre as condições avaliadas neste trabalho. As condições duplex-0,1 M e duplex-0,5 M apresentaram valores muito próximos para E_{corr} e i_{pass} , o que pode ser associado a um bom recobrimento do revestimento e à morfologia obtida, conforme mostrado nas imagens obtidas por MEV.

O início da corrosão por pite foi identificado nas curvas de polarização para as condições PPy-0,5 M e duplex-0,1 M, para as quais a região passiva não se estende até o final do teste, evidenciado por um aumento acentuado da densidade de corrente, indicando a quebra da passividade e formação de pites. Os valores do potencial para formação de pite (E_{pite}) são apresentados na Tabela 14.

As condições em que a amostra é revestida apenas por filmes de PPy-0,1 M e PPy-0,5 M não ofereceram uma proteção efetiva contra a dissolução do substrato; este resultado está conforme os dados apresentados pelos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, o que pode ser relacionado aos sítios defeituosos encontrados na superfície dos filmes poliméricos observados nas micrografias feitas por MEV nas Figuras 17 a 20. A condição do revestimento de fosfato de estrôncio apresenta um comportamento protetivo superior quando comparada às condições de PPy-0,1 M e PPy-0,5 M, fato que está diretamente associado principalmente ao baixo valor de densidade de corrente obtido e também à morfologia da camada obtida (Figuras 21 e 22), as quais apresentam um aspecto uniforme e não defeituoso. Apesar de apresentar tais características, a camada de fosfato de estrôncio atua retardando a penetração de íons agressivos, mas não evita totalmente o processo de corrosão.

A camada duplex-0,5 M depositada sobre o substrato metálico tende a diminuir a atividade eletroquímica da superfície do metal, confirmando os resultados obtidos por EIE. Tal efeito pode ser explicado pela atuação das duas camadas como barreiras físicas mais eficientes contra a penetração de íons agressivos.

6 CONCLUSÕES

Os revestimentos de PPy-0,1 M, PPy-0,5 M, duplex-0,1 M, duplex-0,5 M e fosfato de estrôncio foram obtidos com sucesso por meio de eletrodeposição sobre a superfície de amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1.

A morfologia apresentada pela condição PPy-0,1 e PPy-0,5 M, apesar de homogênea, apresenta alguns defeitos em sua superfície, os quais podem agir como sítios concentradores de íons agressivos, comprometendo sua resistência à corrosão.

Resultados de XPS confirmaram a presença de ligações características para os filmes poliméricos nas condições PPy-0,1 M, PPy-0,5 M e PPy-0,5 M V.C., assinalando um nível de dopagem maior para a terceira condição (60,22% at.) devido a maior concentração do monômero pirrol na solução, fazendo com que esta condição apresentasse um desempenho inferior nos testes eletroquímicos explicado pelo alto nível de dopagem da camada polimérica depositada. Para a camada de fosfato de estrôncio observou-se a presença de ligações típicas de Sr, P e O por XPS; na análise de perfil de profundidade da porcentagem atômica em função do tempo de sputtering, os sinais do substrato metálico não são identificados no início da análise sobre o substrato, porém após 280 s para o Fe 2p e 1000 s para o Cr 2p, sinais são detectados devido à penetração do feixe de íons de argônio, permitindo que o mesmo alcance o substrato metálico. Para os elementos P 2p e Sr 3d, os sinais permanecem constante devido ao recobrimento eficaz do substrato pela camada de fosfato de estrôncio. A presença de O1s se dá pela própria composição do fosfato de estrôncio e pela presença de grupos funcionais hidroxila e carbonila.

Resultados de EDS para a camada de fosfato de estrôncio sobre o aço ISO 5832-1 revelaram a presença de P e Sr depositados em sua superfície, confirmando que o procedimento de deposição adotado foi eficiente para obtenção do filme.

A resistência à corrosão do substrato revestido por PPy-0,1 M e PPy-0,5 M foi afetada pelos defeitos existentes no filme depositado, conforme indicado pelo EIE e testes de polarização potenciodinâmica. Tais resultados podem ser relacionados à penetração do eletrólito por meio dos defeitos do revestimento, prejudicando sua capacidade protetiva; assim como o revestimento de fosfato de estrôncio, que mesmo apresentando resultados superiores ao das condições PPy-

0,1 M e PPy-0,5 M, ainda é vulnerável ao ataque de íons agressivos, já que apresenta uma morfologia pouco compacta. O revestimento duplex-0,5 M apresentou melhor comportamento frente à corrosão, tanto nos testes de EIE quanto em polarização potenciodinâmica.

Apesar do deslocamento anódico do potencial de corrosão após a deposição da camada duplex-0,5 M, os resultados sugerem que o procedimento de eletropolimerização e de deposição da camada fosfato de estrôncio podem ser otimizados para se obter uma camada mais compacta e sem defeitos. A variação da concentração de monômero de pirrol na solução de eletropolimerização, e modificações nos parâmetros de deposição de fosfato de estrôncio podem ser alternativas para melhorar as propriedades de corrosão da camada duplex.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da adesão dos revestimentos ao substrato.
- Avaliação da molhabilidade dos revestimentos a partir da medição do ângulo de contato.
- Caracterização dos revestimentos por Difractometria de Raios-X.
- Comparação entre o revestimento de fosfato de estrôncio e de hidroxiapatita.
- Avaliação da proliferação celular *in-vitro*.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. (2008). Norma ABNT NBR ISO 5832-1 *Parte 1: Aço Inoxidável Conformado - Implantes Cirúrgicos*. ABNT.
- AOKI, H. (1991). Hydroxyapatite Coating on Metals. *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, Tokyo*, 123 - 136.
- AOKI, H. (1991). *Science and medical applications of hydroxyapatite*: Ishiyaku Euroamerica.
- ARAUJO, T. L. C., A.A. (2004). Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico. *Revista Mackenzie*.
- ARMES, S. P. (1987). Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. *Synthetic Metals*, 20(3), 365-371.
- ATEH, D. D. N., H. A.; VADGAMA, P. (2006). Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 3(Issue 11).
- BALINT, R., CASSIDY, N. J., & CARTMELLI, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341-2353. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>
- BALLINT, R. C., N.J S.; CARTMELL, Cassidy b, Sarah H. Cartmell. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, vol. 10, 2341 - 2353.
- BANDEIRA, R. M. (2017). *Estudos da proteção à corrosão da liga de alumínio AA7075-T6 por revestimentos a base de polianilina*. Universidade de São Paulo.
- BARBOSA, M. C. (2013). Estudo de parâmetros termodinâmicos na eletrodeposição de hidroxiapatita em nanotubos de carbono verticalmente alinhados. São José dos Campos: INPE.
- BRUCE, P. G. (1997). *Chemistry of Solid State Materials 5: Solid State Electrochemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.
- BUSS, G. A. M. D., K. S; VICENTE, M.G. (2011). Utilização de aços inoxidáveis em implantes. *BIT – Boletim Informativo de Tecnovigilância, Brasília*.
- CALVO, P. A. R., J.; GRANDE, H.; MECERREYES, D.; POMPOSO, J. A. (2002). Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid-and m-hydroxycinnamic acid-related compounds. *Synthetic Metals*, 126(1), 111-116.
- CAPUCCINI, C., TORRICELLI, P., SIMA, F., BOANINI, E., RISTOSCU, C., BRACCI, B., . . . BIGI, A. (2008). Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition: in vitro osteoblast and osteoclast response. *Acta Biomaterialia*, 4(6), 1885-1893.
- CASTRO, R. C., J. J. (1975). *Welding Metallurgy of Stainless and Heat-Resisting Steels*. Cambridge University Press.: Great Britain.
- CHUNG, C. J., & LONG, H. Y. (2011). Systematic strontium substitution in hydroxyapatite coatings on titanium via micro-arc treatment and their osteoblast/osteoclast responses. *Acta Biomaterialia*, 7(11), 4081-4087. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.07.004>
- COLLIER, J. H. C., J. P.; HUDSON, T. W.; SCHMIDT, C. E. (2000). Synthesis and characterization of polypyrrole–hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 50(4), 574-584.

- CUI, X. H., J. F.; WILER, J. A.; ANDERSON, D. J.; MARTIN, D. C. (2001). Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. *Sensors and Actuators A: Physical*, 93(1), 8-18.
- DAI, L. (2004). *Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications*. Londres: Springer.
- DE MELLO, L. M. F. (2000). *Análise da resistência à corrosão de materiais para implantes com revestimento cerâmico de hidroxiapatita.*, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- DEBONI, M. C. Z. (1991). *Hidroxiapatita em Odontologia. Principais Aspectos do seu uso na Recomposição do Rebordo Alveolar Mandibular*. USP, São Paulo.
- DJOSIC, M. S., PANIC, V., STOJANOVIC, J., MITRIC, M., & MISKOVIC, V. B. (2012). The effect of applied current density on the surface morphology of deposited calcium phosphate coatings on titanium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 400, 36-43. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.040>
- DOROZHNIKIN, S. V. (2013). Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics. *Materials*, vol. 6, p. 3840 - 3942.
- EL JAOUHARI, A., EL ASBAHANI, A., BOUABDALLAOUI, M., AOUZAL, Z., FILOTÁS, D., BAZZAOU, E. A., . . . HARTMANN, D. (2017). Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole. *Synthetic Metals*, 226, 15-24. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.01.008>
- FATHI, M. H. S., M.; SAATCHI, A.; MORTAZAVI, V.; MOOSAVI, S. B. (2003). In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, bioceramic-metallic, coated stainless steel dental implants. . *Dental Materials*, vol. 19, p. 188-198. .
- FONTANA, M. G. G., N D. (1978). *Corrosion Engineering*. Japão Ed. McGraw-Hill.
- FULMER, M. T. M., R. I.; BROWN, P. W. (1992). Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 3(4), 299-305.
- GARNER, B. G., A.; HODGSON, A. J.; LIU, L.; WALLACE, G. G. (1999). Polypyrrole–heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth. *Journal of Biomedical Materials Research*, 44(2), 121-129. doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199902)44:2<121::AID-JBM1>3.0.CO;2-A
- GHASEMI-MOBARAKEH, L. P., M. P.; NASR-ESFAHANI, M. H.; BAHARVAND, H.; KIANI, S.; AL-DEYAB, S. S.; RAMAKRISHNA, S. (2011). Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 5(4), e17-e35. doi: 10.1002/term.383
- GIORDANI, E. J. F., I.; BALANCIN, O. (2007). Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. *Rem: Revista Escola de Minas*, 60, 55-62.
- GIRIJA, T. C. S., M. V. (2006). Investigation of polyaniline-coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals*, 156(2), 244-250.
- GOMES, A. L. S., & PINTO, V. B. B. (2002). Contribuição termodinâmica à nucleação anódica de hidroxiapatita em titânio. *Anais do SULMAT*, 1, 1375-1384.
- GOMEZ, N. L., J. Y.; NICKELS, J. D.; SCHMIDT, C. E. (2007). Micropatterned Polypyrrole: A Combination of Electrical and Topographical Characteristics for

- the Stimulation of Cells. *Advanced Functional Materials*, 17(10), 1645-1653. doi: 10.1002/adfm.200600669
- GONZÁLEZ, M. B., QUINZANI, O. V., VELA, M. E., RUBERT, A. A., BENÍTEZ, G., & SAIDMAN, S. B. (2012). Study of the electrosynthesis of hollow rectangular microtubes of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 162(13), 1133-1139.
- GONZÁLEZ, M. B., & SAIDMAN, S. B. (2012). Corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerized onto steel in the presence of salicylate. *Progress in Organic Coatings*, 75(3), 178-183.
- GOPI, D., RAJESWARI, D., RAMYA, S., SEKAR, M., PRAMOD, R. D., DWIVEDI, J., . . . RAMASESHAN, R. (2013). Enhanced corrosion resistance of strontium hydroxyapatite coating on electron beam treated surgical grade stainless steel. *Applied Surface Science*, 286, 83-90.
- GOPI, D., RAMYA, S., RAJESWARI, D., & KAVITHA, L. (2013). Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, 130-136.
- GOTMAN, I. (1997). Characteristics of Metals Used in Implants. *Journal Endourol*, 11(6), pages. 89-383.
- GUIMARD, N. K. G., N.; SCHMIDT, C. E. (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*, 32(8), 876-921. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012>
- HAMAN, J. D. B., A. A.; LUCAS, L. C.; CRAWMER, D. E. (1995). High-velocity oxyfuel thermal spray coatings for biomedical applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 4(2), 179-184. doi: 10.1007/bf02646110
- HENCH, L. L. (1998). Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*, v. 19, p. 1419 - 1423.
- HENCH, L. L., & POLAK, J. M. (2002). Third-generation biomedical materials. *Science*, 295(5557), 1014-1017.
- HENCH, L. L., & WILSON, J. (1993). Introduction to Bioceramics. *World Scientific*, p. 1-23.
- HERNANDEZ-PEREZ, T., MORALES, M., BATINA, N., & SALMON, M. (2001). Effect of the electrosynthesis method on the surface morphology of the polypyrrole film an atomic force microscopy study. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5), C369-C375.
- HERNÁNDEZ, R. e. a. (1999). Hidroxiapatita Y Sus Aplicaciones. *Revista Mexicana de Física*, vol. 45, p. 144-147.
- HOWMEDICA. (1997). X-change : revision instruments system. In S. Corporation (Ed.). Ed. Howmedica.
- HUANG, L. Z., X.; HU, J.; LANG, L.; ZHANG, P.; WANG, Y.; CHEN, X.; WEI, Y.; JING, X. (2008). Synthesis of biodegradable and electroactive multiblock polylactide and aniline pentamer copolymer for tissue engineering applications. *Biomacromolecules*, 9(3), 850-858.
- JOHNSON, S., HALUSKA, M., NARAYAN, R. J., & SNYDER, R. L. (2006). In situ annealing of hydroxyapatite thin films. *Materials Science and Engineering: C*, 26(8), 1312-1316. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.023>
- KANAZAWA, T. (1989). *Inorganic phosphate materials* (Vol. 52): Elsevier Science Ltd.
- KAWACHI, E. Y., BERTRAN, C. A., REIS, R. R. D., & ALVEZ, O. L. (2000). Bioceramics: tendencies and perspectives of an interdisciplinary area. *Química Nova*, 23(4), 518-522.

- KAYNAK, A. R., L.; GEORGE, G. A. (2000). Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging. *Materials Research Bulletin*, 35(6), 813-824. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00280-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00280-4)
- KHOR, K. A. C., P. (1994). Characterization of thermal sprayed hydroxyapatite powders and coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 3(1), 45-50. doi: 10.1007/bf02648998
- KIM, D. H. R.-B., S. M.; HENDRICKS, J. L.; SEQUERA, C.; MARTIN, D. C. (2007). Effect of Immobilized Nerve Growth Factor on Conductive Polymers: Electrical Properties and Cellular Response. *Advanced Functional Materials*, 17(1), 79-86. doi: 10.1002/adfm.200500594
- KIM, H. W., KOH, Y. H., KONG, Y. M., KANG, J. G., & KIM, H. E. (2004). Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by a powder precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15(10), 1129-1134.
- KLOPROGGE, J. T., DUONG, L., V.; WOOD, B. J., & FROST, R. L. (2006). XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 572-576. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.054>
- KOCH, S. B., R.; TIKHOVSKI, I.; BRAUER, H.; RUNIEWISCZ, A.; DUDZINSKI, W.; FISCHER, A. (2002). Mechanical, chemical and tribological properties of nickel-free high nitrogen steel X13CrMnMoN18-14-3. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 33, p. 705-771.
- KOKUBO, T., & TAKADAMA, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27(15), 2907-2915. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- KORUDA, D. H., S.; HANAWA, T.; KATADA, Y. (2002). Corrosion behaviour of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel in simulated biological environments. *Materials Transactions*, vol. 43(n. 12), p. 3100-3104.
- LAKARD, B., PLOUX, L., ANSELME, K., LALLEMAND, F., LAKARD, S., NARDIM, M., & HIHN, J. Y. (2009). Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells. *Bioelectrochemistry*, 75(2), 148-157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.03.010>
- LARSON, F. G. (1994). For Medical Implants. *Med. Device Diagn. Ind.*, April.
- LE, D. P. Y., Y. H.; KIM, J. G.; CHO, S. M.; SON, Y. K. (2009). Corrosion characteristics of polyaniline-coated 316L stainless steel in sulphuric acid containing fluoride. *Corrosion Science*, 51(2), 330-338. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.028>
- LEE, J. W. S., F.; NICKELS, J.; SCHIDT, C. E. (2006). Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion. *Biomacromolecules*, 7(6), 1692-1695.
- LeGEROS, R. Z. (1991). Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. *Monogr Oral Sci. Basel*, vol. 15, 1-10.
- LeGEROS, R. Z. (2002). Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 395, 81-98.
- LEONARDI, A. (2011). Prótese total de joelho - como é feita a cirurgia? Retrieved 29/05/2017, from <http://adrianoleonardi.com.br/protese-total-do-joelho-como-e-feita-a-cirurgia/>

- LIAO, D., ZHOU, Z., GU, Y., & CHEN, D. (2002). A fundamental study on bioreactions of Sr-HA. *Hua xi kou qiang yi xue za zhi= Huaxi kouqiang yixue zazhi= West China journal of stomatology*, 20(3), 172-174, 183.
- LIMA, P. M. (2004). *Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários*. (Tese de Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- LIMA, R. S., KHOR, K. A., LI, H., CHEANG, P., & MARPLE, B. R. (2005). HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*, 396(1), 181-187.
- LIU, D. M. (1997). Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(4), 227-232.
- LO, K. H. S., C. H.; LAI, J. K. L. . (2009). Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering*, vol. 65, p. 39–104,.
- MADHAN KUMAR, A. S., P.; FUJISHIMA, A.; GASEM, Z. M. (2014). Hierarchical polymer nanocomposite coating material for 316L SS implants: Surface and electrochemical aspects of PPy/f-CNTs coatings. *Polymer*, 55(21), 5417-5424. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.073>
- MCCAFERTY, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. NY, USA: Springer.
- McGUIRE, M. (2008). *Stainless Steels for Design Engineers*. . Ohio: Materials Park.
- MENEGUZZI, A. (2000). Eletrosíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química: aplicação na proteção contra a corrosão.
- MENGOLI, G., MUNARI, M. T., BIANCO, P., & MUSIANI, M. M. (1981). Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(12), 4247-4257.
- OHRING, M. (2001). *Materials science of thin films*: Academic press.
- OLIVEIRA, V. M. C. A., AGUIAR, C., VAZQUEZ, A. M., ROBIN, A., & BARBOZA, M. J. R. (2014). Improving Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy through Plasma-Assisted PVD Deposited Nitride Coatings. *Corrosion Science*, 88, 317-327. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.047>
- ORÉFICE, R. L. P., M. M.; MANSUR, H. S. (2006). *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações I*, 530.
- PETITJEAN, J. A., S.; LACROIX, J. C.; LACAZE, P.C. (1999). Ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on oxidizable metals in a one-step process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478(1), 92-100.
- PICKERING, F. B. (1983). *Physical Metallurgy and Design of Steels*. England: Applied Science Publishers LTD.
- PIRES A. L.; BIERHALZ, C. K. A. M., M. A. (2015). Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, Vol. 36 (No. 8), 957-971.
- PRON, A. G., F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M. . (1988). The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. *Synthetic Metals*, 24(3), 193-201.
- PUZIY, A. M., PODDUBNAYA, O. I., SOCHA, R. P., GURGUL, J., & WISNIEWSKI, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 46(15), 2113-2123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>
- RATNER, B. D. H., A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. (2013). *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*. Oxford: Elsevier.
- RAVAGLIOLI, A., & KRAJEWSKI, A. (2012). *Bioceramics: Materials· Properties· Applications*: Springer Science & Business Media.

- RAVICHANDRAN, R. S., S.; VENUGOPAL, J. R.; MUKHERJEE, S.; RAMAKRISHNA, S. (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, rsif20100120.
- RENAUDIN, G., LAQUERRIERE, P., FILINCHUK, Y., JALLOT, E., & NEDELEC, J. M. (2008). Structural characterization of sol-gel derived Sr-substituted calcium phosphates with anti-osteoporotic and anti-inflammatory properties. *Journal of Materials Chemistry*, 18(30), 3593-3600.
- RIVERS, T. J. H., T. W., SCHMIDT, C.E., (2002). Synthesis of a novel, biodegradable electrically conducting polymer for biomedical applications. *Adv Funct Mater*, vol. 7, 12 - 37.
- ROSA, S. B., P. F.; BUTTON, S. T.; BERTAZZOLI, R. (2001). In-vitro corrosion resistance study of hot worked Ti-6Al-7Nb alloy isotonic medium. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 18(n.01), p. 47-59.
- SCHNEIDER, S. G. (2001). *Obtenção e caracterização da liga ti-13nb-13zr para aplicação como biomaterial*. (Tese de Doutorado), IPEN, São Paulo.
- SHEN, Y., LIU, J., LIN, K., & ZHANG, W. (2012). Synthesis of strontium substituted hydroxyapatite whiskers used as bioactive and mechanical reinforcement material. *Materials Letters*, 70, 76-79.
- SHEPHERD, J. H., SHEPHERD, D. V., & BEST, S. M. (2012). Substituted hydroxyapatites for bone repair. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23(10), 2335-2347.
- SHIRAKAWA, H. L., E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*(16), 578-580.
- SOUSA, S. R. B., M. A. (1996). Effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from Ti6Al4V substrates. *Biomaterials*, 17(4), 397-404. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)89655-4](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9612(96)89655-4)
- TABACIAROVA, J. M., M.; FEDORKO, P.; OMASTOVÁ, M. (2015). Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 392-401.
- TERRA, J., DOURADO, E. R., EON, J. G., ELLIS, D. E., GONZALEZ, G., & ROSSI, A. M. (2009). The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(3), 568-577.
- THOMPSON, I., & CAMPBELL, D. (1994). Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates. *Corrosion Science*, 36(1), 187-198. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90119-8)
- TIAN, M., CHEN, F., SONG, W., SONG, Y., CHEN, Y., WAN, C., . . . ZHANG, X. (2009). In vivo study of porous strontium-doped calcium polyphosphate scaffolds for bone substitute applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(7), 1505-1512.
- TSENG, Y. H., KUO, C. S., LI, Y. Y., & HUANG, C. P. (2009). Polymer-assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticle. *Materials Science and Engineering: C*, 29(3), 819-822. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.07.028>
- UNION, E. (2017). Final Report Summary - I.D.A.C. (Implant Disposable Antibacterial Coating (I.D.A.C.): a Novel Approach to Implant-Related Infections in Orthopaedics and Trauma Surgery.).

- VAN LUYN, M. J. A. V. W., P. B.; BLAAUW, E. H.; LETA, R.; NIEUWENHUIS, P. (1994). Modulation of the tissue reaction to biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5(9), 671-678. doi: 10.1007/bf00120354
- VERBERCKMOES, S. C., BEHETS, G. J., OSTE, L., BERVOETS, A. R., LAMBERTS, L. V., DRAKOPOULOS, M., . . . DE BROE, M. E. (2004). Effects of strontium on the physicochemical characteristics of hydroxyapatite. *Calcified tissue international*, 75(5), 405-415.
- VERBERCKMOES, S. C., DE BROE, M. E., & D'HAESE, P. C. (2003). Dose-dependent effects of strontium on osteoblast function and mineralization. *Kidney International*, 64(2), 534-543.
- VERCIK, L. C. d. O., DE ASSIS, C. M., FOOK, M. V., DOS SANTOS, M. L., & GUASTALDI, A. C. (2003). Recobrimento de apatitas in vitro sobre titânio: Influência do tratamento térmico. *Eclética química*, 25-31.
- WALLACE, G. G. S., M.; ZHAO, H. (1999). Conducting electroactive polymer-based biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(4), 245-251. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936\(98\)00113-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-9936(98)00113-7)
- WANG, Y., QIU, Y., CHEN, Z., & GUO, X. (2017). Corrosion of polypyrrole: Kinetics of chemical and electrochemical processes in NaOH solutions. *Corrosion Science*, 118, 96-108.
- WU, C., RAMASWAMY, Y., KWIK, D., & ZREIQAT, H. (2007). The effect of strontium incorporation into CaSiO₃ ceramics on their physical and biological properties. *Biomaterials*, 28(21), 3171-3181.
- XU, A., ZHANG, F., LUO, B., JIN, F., & ZHANG, T. (2013). Investigation the Deterioration Process of Organic Coating Using Changing Rate of Phase Angle at High Frequency United to Neural Network. *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, p. 773 - 779.
- XUE, W., HOSICK, H. L., BANDYOPADHYAY, A., BOSE, S., DING, C., LUK, K. D. C., . . . LU, W. W. (2007). Preparation and cell-materials interactions of plasma sprayed strontium-containing hydroxyapatite coating. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4685-4693.
- YANG, Y. C., & CHANG, E. (2003). The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress. *Thin Solid Films*, 444(1), 260-275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00810-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00810-1)
- YOUNG, V., & OTAGAWA, T. (1985). XPS studies on strontium compounds. *Applications of Surface Science*, 20(3), 228-248. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90083-2](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90083-2)
- ZHANG, X. M., S. K. (2004). Bulk Synthesis of Polypyrrole Nanofibers by a Seeding Approach. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12714-12715. doi: 10.1021/ja046359v
- ZHUANG, Y., JIANG, X., ROGACHEV, A. V., PILIPTSOU, D. G., YE, B., LIU, G., . . . RUDENKOV, A. S. (2015). Influences of pulse frequency on the structure and anti-corrosion properties of the a-C:Cr films. *Applied Surface Science*, 351, 1197-1203. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.157>
- ZUO, Y., WANG, H., & XIONG, J. (2002). The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corrosion Science*, 44(1), 25-35. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00039-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00039-7)