



Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica

Angela Aparecida Vieira

**Produção e caracterização de revestimentos à base de carbono em cerâmica e aço
visando aplicações biomédicas**

São José dos Campos - SP
2021

Angela Aparecida Vieira

Produção e caracterização de revestimentos à base de carbono em cerâmica e aço visando aplicações biomédicas

Tese de doutorado defendida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof^ª Dr^ª Lúcia Vieira

São José dos Campos - SP
2021

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Vieira, Angela Aparecida

Produção e caracterização de revestimentos à base de carbono em cerâmica e aço visando aplicações biomédicas / Angela Aparecida Vieira; orientadora, Lúcia Vieira. - São José dos Campos, SP, 2021.

79 p.

Tese (Doutorado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica.

Inclui referências

1. Engenharia Biomédica. 2. Cerâmica MgAl₂O₄. 3. SS316L. 4. DLC. 5. Grafite microcristalino.. I. Vieira, Lúcia, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica. III. Título.

Eu, Angela Aparecida Vieira, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 20 de Setembro de 2021.



Autor(a) da Obra




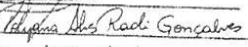
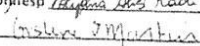
Data da defesa: 06, 08, 2021



ANGELA APARECIDA VIEIRA

"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS A BASE DE CARBONO EM CERÂMICA E AÇO VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS."

Tese aprovada como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF. DR. NEWTON SOARES DA SILVA 
PROF.ª DR.ª LÚCIA VIEIRA 
PROF. DR. MARCO ANTONIO RAMIREZ RAMOS 
PROF.ª DR.ª POLYANA ALVES RADI GONÇALVES - Unifesp 
PROF.ª DR.ª GISLENE VALDETE MARTINS - INPE 

Prof.ª Dr.ª Lucia Vieira
Diretora do IP&D - Univap
São José dos Campos, 06 de agosto 2021

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.” (Madre Teresa de Calcuta)

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pela presença constante nas minhas escolhas.

A minha mãe, pelo seu incentivo diário, amor e carinho de sempre, que mesmo nos momentos difíceis estamos unidas para vencer cada obstáculo que a vida vem colocando em nossos caminhos.

Ao meu pai, que hoje não se encontra mais entre nós, mas que me motivava e me incentivava a correr atrás dos meus sonhos. Agradeço por tudo que me deu e me ensinou, pela generosidade, simplicidade e pelo amor incondicional. Que onde estiver estará presente em tudo em minha vida.

Ao meu namorado Paulo Vinícius, pelo companheirismo, amor e incentivo.

A minha orientadora, Dra. Lúcia Vieira, pela paciência, incentivo e dedicação em passar seus conhecimentos. E me ajudar a me reerguer nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Newton Soares da Silva por sua cooperação e ajuda com a realização dos ensaios biológicos.

Aos meus queridos colegas do Laboratório NanoTecPlasma que contribuíram para a realização deste trabalho com seu auxílio e trabalho em equipe. Em especial a Thaisa Baesso, Polyana Radi, Michely Glenda, Larissa Lobo, Lucas Manfroi e Paulo Macário, muito obrigada por tudo. Por estarem ao meu lado sempre desde o início dessa etapa.

À Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE), ao Instituto Estudo Avançados (IEAv) e à Escola politécnica da Universidade de São Paulo (Poli USP), por disponibilizar em recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Francisco dos Santos e ao Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza pelas amostras de cerâmicas disponibilizadas.

À “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES”, pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que colaboraram para elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A expectativa de vida vem aumentando ao longo dos anos devido ao avanço da medicina, assim o número de idosos vem crescendo, e conseqüentemente vem aumentando as preocupações com as doenças relacionadas com a idade, como osteoporose, artrose, bradicardia, problemas bucais e entre outros. Dessa forma, a procura por implantes ósseos e dentários vem aumentando bem como o desenvolvimento de novos materiais para serem usados como matéria prima para novos implantes tais como: cerâmica, metais e polímeros. Porém alguns desses materiais tem um custo elevado e outros podem causar problemas a longo prazo como por exemplo, a metalose. A metalose consiste em uma degradação do material quando exposto ao fluido corpóreo e é uma das causas responsáveis por quase todas as cirurgias de substituição de prótese. Esta degradação consiste no desprendimento de íons metálicos da prótese e no acúmulo desses íons sobre os tecidos moles do corpo, levando a uma necrose do tecido ou a um crescimento tumoral. Portanto, são apresentados neste trabalho algumas considerações importantes para obtenção e caracterização de filmes e revestimentos de alótropos de carbono. Estes materiais podem ser utilizados como filme ou revestimento para a proteção de materiais implantáveis, bem como para aumentar a vida útil dos implantes. Para este estudo foram produzidos e caracterizados alótropos de carbono na forma de filmes e revestimentos de carbono. Foram produzidos filmes de DLC depositados à plasma utilizando reator “*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*” (PECVD) e *magnetron sputtering* em cerâmica $MgAl_2O_4$. Foram depositados também, revestimentos de carbono contendo fases de grafite microcristalino via *laser cladding* em SS316L. Foram realizadas teste biológicos, caracterização mecânica e microestrutural dos filmes obtidos. Os resultados demonstraram a formação de filme de DLC via PECVD em cerâmica com e sem prata sendo melhor probabilidade estatística do filme de DLC+Ag para aplicação biomédica. No revestimento obtido por *laser cladding* em amostra SS316L foi observada a formação fases de grafite microcristalino e aumento da resistência mecânica do material com o revestimento e melhor probabilidade estatística de osseointegração com a incorporação de TiO_2 . Com as caracterizações e teste biológico foi possível selecionar o filme e revestimento com melhor probabilidade estatística para aplicação biomédica.

Palavras-chave: cerâmica $MgAl_2O_4$; SS316L; DLC; grafite microcristalino.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CARBON-BASED COATINGS ON CERAMIC AND STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Life expectancy has increased over the years due to advances in medicine, so the number of elderly people has been growing, and consequently there has been increasing concerns about age-related diseases such as osteoporosis, osteoarthritis, bradycardia, oral problems and others. Thus, the demand for bone and dental implants has increased as well as the development of new materials to be used as raw material for new implants such as: ceramics, metals, and polymers. However, some of these materials are expensive and others can cause long-term problems, such as metallosis. Metallosis is a degradation of the material when exposed to bodily fluid and is one of the causes responsible for almost all prosthesis replacement surgeries. This degradation consists of the detachment of metallic ions from the prosthesis and the accumulation of these ions on the soft tissues of the body, leading to tissue necrosis or tumor growth. Therefore, some important considerations for obtaining and characterizing carbon allotrope films and coatings are presented in this work. These allotropes can be used as a film or coating to protect implantable materials as well as to extend the life of implants. For this study, carbon allotropes were produced and characterized in the form of carbon films and coatings. Plasma-deposited DLC films were produced using a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) reactor and magnetron sputtering on $MgAl_2O_4$ ceramic. Carbon coatings containing microcrystalline graphite phases were also deposited via laser cladding in SS316L. Biological tests, mechanical and microstructural characterization of the obtained films were carried out. The results showed the formation of DLC film via PECVD in ceramics with and without silver being the best statistical probability of the DLC+Ag film for biomedical application. In the coating obtained by laser cladding on sample SS316L, it was observed the formation of microcrystalline graphite phases and increased mechanical strength of the material with the coating and better statistical probability of osseointegration with the incorporation of TiO_2 . With the characterizations and biological testing, it was possible to select the film and coating with the best statistical probability for biomedical application.

Keyword: ceramic $MgAl_2O_4$; SS316L; DLC; microcrystalline graphite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do elemento de carbono.	13
Figura 2 - Desenho esquemático dentro do reator PECVD com a gaiola ativa.....	15
Figura 3 - Processo de Deposição via <i>Laser Cladding</i>	17
Figura 4 - Diagrama esquemático dos fatores que influenciam o espectro Raman.....	20
Figura 5 - Desenho esquemático dos modos de desgaste presentes no contato entre uma esfera e filme.	24
Figura 6 - Desenho esquemático da estrutura da dupla camada.....	25
Figura 7 - Desenho esquemático das falhas de aderência do filme no substrato.....	27
Figura 8 - (a) Desenho esquemático do teste de esclerometria, sendo (b) perfil da trilha com carga constante e (c) perfil da trilha com carga progressiva.	27
Figura 9 - Desenho esquemático para estudo de deposição de filmes na cerâmica.	29
Figura 10 – (a) Fotografia do reator PECVD utilizado e (b) desenho esquemático do interior do reator.....	30
Figura 11 – Desenho esquemático do reator (a) externo e (b) a câmara de deposição por <i>magnetron sputtering</i>	31
Figura 12 - Fluxograma do processo de deposição do revestimento produzido via <i>laser Cladding</i>	32
Figura 13 - Representação esquemática do processo de irradiação à laser.	34
Figura 14 - Imagens dos equipamentos utilizados no processo de caracterização dos filmes e revestimentos: (a) MEV; (b) Raman; (c) Perfilometro Óptico; (d) FEG e (e) Tribômetro.	37
Figura 15 - Espectros Raman de (a) cerâmica; (b) cerâmica+DLC e (c) cerâmica+ DLC+Ag.	41
Figura 16 - Imagens do MEV e FEG das amostras de (a,d) cerâmica, (b,e) cerâmica+DLC e (c,f) cerâmica+DLC+Ag.....	42
Figura 17 – (a) Imagem do FEG da cerâmica+DLC+Ag com o (b) mapa e (c) gráfico de EDS.	43
Figura 18 - Perfil de rugosidade cerâmica com R_q de cada medida.	45
Figura 19 - Perfil de rugosidade cerâmica+DLC com R_q de cada medida.....	46
Figura 20 - Perfil de rugosidade cerâmica+DLC+Ag com R_q de cada medida.....	47
Figura 21 – Análise estatística de rugosidade das amostras cerâmica, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag.	48

Figura 22 - Análise da viabilidade celular utilizando método de Cristal Violeta na linhagem celular L929 frente a diferentes materiais.	49
Figura 23 - Análise da atividade mitocondrial utilizando método de MTT na linhagem celular L929 frente a diferentes materiais.	50
Figura 24 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica pura.	51
Figura 25 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica+DLC.	52
Figura 26 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica+DLC+Ag.	53
Figura 27 - Medição de espessura de pó por perfilometria óptica.	54
Figura 28 - Espectros Raman para (a) pó de SiC, (b) pó de TiO ₂ de anatase, (c) amostra A2 e (d) amostra A3.	55
Figura 29 - (a) Valores médios de dureza para as amostras A2 e A3, medidos em triplicado ao longo das linhas no revestimento e no substrato. (b) Micrografia SEM transversal mostrando as posições das medições de dureza.	56
Figura 30 - (a)-(c) Coeficientes de atrito para esfera de alumina deslizando contra as amostras, e (d) resultados de potencial de circuito aberto (V vs. Ag / AgCl) para A1, A2 e A3 em solução SBF. Linha preta: A1; linha verde: A2; linha azul: A3.	59
Figura 31 - (a) Micrografia da amostra A2 em corte transversal; (b) acessado por análise EDS ao longo da seção transversal na linha amarela.	61
Figura 32 - MEV das amostras: (a) A2; (b) A3; (c) A2 com células de osteoblastos MG-63 (a seta indica lamelipódios); (d) A3 com células de osteoblastos MG-63 com (a seta indica lamelipódios).	62
Figura 33 - Viabilidade das células MG-63 nos diferentes materiais. Os valores foram obtidos em médias e desvios-padrão de três experimentos. A mesma letra “a” indica diferença significativa (p <0,0001). Os pares de letras “ab” e “ac” não indicam diferença significativa.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição de filme de DLC via PECVD para amostra de cerâmicas.	30
Tabela 2 - Parâmetros de deposição via <i>magnetron sputtering</i>	32
Tabela 3 - Composição das soluções usadas para aspersão das amostras antes da irradiação do laser.....	33
Tabela 4 - Descrição das amostras.	34
Tabela 5 – Porcentagem em massa de cada amostra.	43
Tabela 6 - Evolução dos valores de OCP para as amostras A1, A2 e A3 durante as etapas dos testes de tribocorrosão.	58
Tabela 7 - Valores médios de COF obtidos durante os testes de deslizamento alternativo para as amostras A1, A2 e A3.	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

Ag	Prata
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
Al	Alumínio
C	Carbono
Ca⁺	Íon de cálcio
Cl⁻	Íon de cloreto
CMC	Carboximetilcelulose
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO₂	Dióxido de Carbono
COF	Coefficiente de atrito
Cr	Cromo
CV	Cristal Violeta
CVD	Deposição Química a Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DLC	<i>Diamond Like Carbon</i>
DLC+Ag	<i>Diamond Like Carbon</i> com nanopartícula de prata
DRX	Difração de Raios X
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FEG	Feixe eletrônico por emissão de campo
HCO₃⁻	Íon bicarbonato
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
K⁺	Íon potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgAl₂O₄	Aluminato de magnésio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MO	Microscopia Óptica
Mo	Molibdênio

Na⁺	Íon sódio
N₂	Nitrogênio
Ni	Níquel
OCP	Potencial de Circuito Aberto
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
P	Fósforo
PO₄⁻	Íon fosfato
PSI	<i>Phase-Shifting Interferometry</i>
R_q	rugosidade média quadrática
S	Enxofre
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i>
Si	Silício
SiC	Carbeto de Silício
SiC+TiO₂	Carbeto de Silício com nanopartículas de Dióxido de Titânio
TiO₂	Dióxido de Titânio
VSI	<i>Vertical Scanning Interferometry:</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo Geral	12
1.2 Objetivo Específico	12
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	13
2.1 Carbono	13
2.2 Técnicas de Deposição	14
<i>2.2.1 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)</i>	<i>14</i>
<i>2.2.2 Magnetron Sputtering</i>	<i>15</i>
<i>2.2.3 Laser cladding.....</i>	<i>16</i>
2.3 Substratos.....	18
2.3.1 Cerâmica	18
2.3.2 SS316L.....	18
2.4 Técnicas de caracterização	19
<i>2.4.1 Análise química</i>	<i>19</i>
<i>2.4.2 Análise da morfologia</i>	<i>21</i>
2.5 Tribologia	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Deposição de filmes em cerâmicas (MgAl₂O₄).....	28
3.2 Deposição via Laser Cladding em amostra SS316L.....	32
3.3 Parâmetros utilizados na caracterização das amostras	34
3.4 Avaliação biológica.....	37
3.4.1 Teste de Citotoxicidade.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Deposição de filmes em cerâmicas (MgAl₂O₄)	40
<i>4.1.1 Raman</i>	<i>40</i>

<i>4.1.2 MEV e FEG</i>	41
<i>4.1.3 EDS</i>	42
<i>4.1.4 Perfilometro Óptico</i>	43
<i>4.1.5 Viabilidade celular</i>	48
<i>4.1.6 Teste de esclerometria</i>	50
4.2 Deposição via Laser Cladding em amostra SS316L	53
<i>4.2.1 Perfilometria</i>	53
<i>4.2.2 Espectro Raman</i>	54
<i>4.2.3 Análise de dureza</i>	55
<i>4.2.4 Medidas de coeficiente de fricção (COF) e comportamento eletroquímico</i>	56
<i>4.2.5 Análise transversal de EDS</i>	60
<i>4.2.6 Morfologias dos revestimentos e das superfícies com células osteoblastos</i>	61
<i>4.2.7 Viabilidade celular e análises estatísticas</i>	62
5 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A demanda por novos implantes, vem crescendo devido ao envelhecimento da população [1]. Para melhorar a qualidade de vida, estudos com novos materiais ou modificações de superfície para implantes vem sendo feitos, utilizando novos biomateriais ou melhorando os existentes [2]. Atualmente as próteses ortopédicas podem ser feitas totalmente de metais ou parcialmente, utilizando também cerâmicas e polímeros. Neste contexto, cada material tem suas desvantagens, como o metal que em contato direto com os fluidos corpóreos, pode gerar metalose ao longo do tempo diminuindo a vida útil do implante [3]. Já a biocerâmica tem resistência mecânica reduzida não podendo utilizar em regiões que precisam de sustentação [4]. Eles também têm suas vantagens como o material metálico é fácil de moldar, tem resistência a torção, compressão e desgaste. As biocerâmicas tem a vantagem de ser bioativas, biocompatíveis, menor adesão de biofilme e sem liberação de produtos corrosíveis [5]. Mas com os avanços, estudos de modificação de superfície e o uso de novos revestimentos nos biomateriais são feitos para aumentar o tempo de vida útil do implante no paciente, melhorando a qualidade de vida.

A vida útil de um biomaterial é conhecida na literatura internacional como “*life span*” [6]. Para que o indivíduo tenha qualidade de vida com o implante, não basta que seja biocompatível, ou que apresente valores altos de significância estatística quanto a viabilidade celular [7]. Estes fatores podem ser modificados por processos corrosivos, quando o implante fica por anos em contato com os fluidos corpóreos. Os fluidos corpóreos apresentam componentes como sais, aminoácidos, açúcares, proteínas, vestígios de metais e entre outros. Esses componentes produzem ânions como cloreto (Cl^-), fosfato (PO_4^-) e bicarbonato (HCO_3^-) e cátions como potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^+) e magnésio (Mg^+) que atuam na degradação de materiais metálicos por processos corrosivos [8].

Para melhorar as propriedades dos implantes, novos revestimentos à base de carbono vem sendo estudados como filme de DLC (do inglês *Diamond-like Carbon*), que tem como propriedades desejáveis o baixo coeficiente de atrito e alta durabilidade [9]. Outro revestimento que pode ser utilizado em metais para evitar a metalose, é o carbeto de silício (SiC), que apresenta propriedades como: alta resistência à radiação, alta dureza, biocompatibilidade, resistência à alta temperatura, entre outras propriedades físico-químicas, que o qualificam para aplicações na área biomédica [10–12]. Além desses revestimentos, partículas e nanopartículas vem sendo estudadas para serem incorporadas nos revestimentos, como dióxido de titânio (TiO_2) e prata (Ag). O TiO_2

tem propriedade fotocatalítica e acelera e auxilia na adesão da osseointegração [13] e a prata (Ag) tem como propriedade antimicrobiana [14].

A prata é bem conhecida por ser antimicrobiana, assim é um excelente material a ser incorporado aos revestimentos para implantes dentários, porém estudo de citotoxicidade deve ser realizado [14]. Neste trabalho, estudo de osseointegração foi realizado para os revestimentos de SiC com e sem TiO₂ e o estudo de citotoxicidade foi realizado para os filmes de DLC com e sem prata.

1.1 Objetivo Geral

Realizar a deposição de filmes aderentes de DLC com e sem Prata em amostras de cerâmica via PECVD e *Magnetron sputtering* e revestimentos com pó de SiC e SiC+TiO₂ em SS316L via *Laser cladding* e estudar suas propriedades visando aplicações biomédicas.

1.2 Objetivo Específico

- a) Produzir filmes aderentes de DLC e DLC+Ag sobre substrato cerâmico MgAl₂O₄;
- b) Produzir revestimentos de carbono aderentes via *laser cladding* sobre SS316L;
- c) Caracterizar os filmes produzidos através das técnicas de Espectroscopia Raman, Perfilometria Óptica, Microscopia óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (FEG), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Difração de Raios-X e Microindentação Vickers;
- d) Estudo tribológicos;
- e) Realizar análise comparativa de viabilidade celular dos filmes depositados.

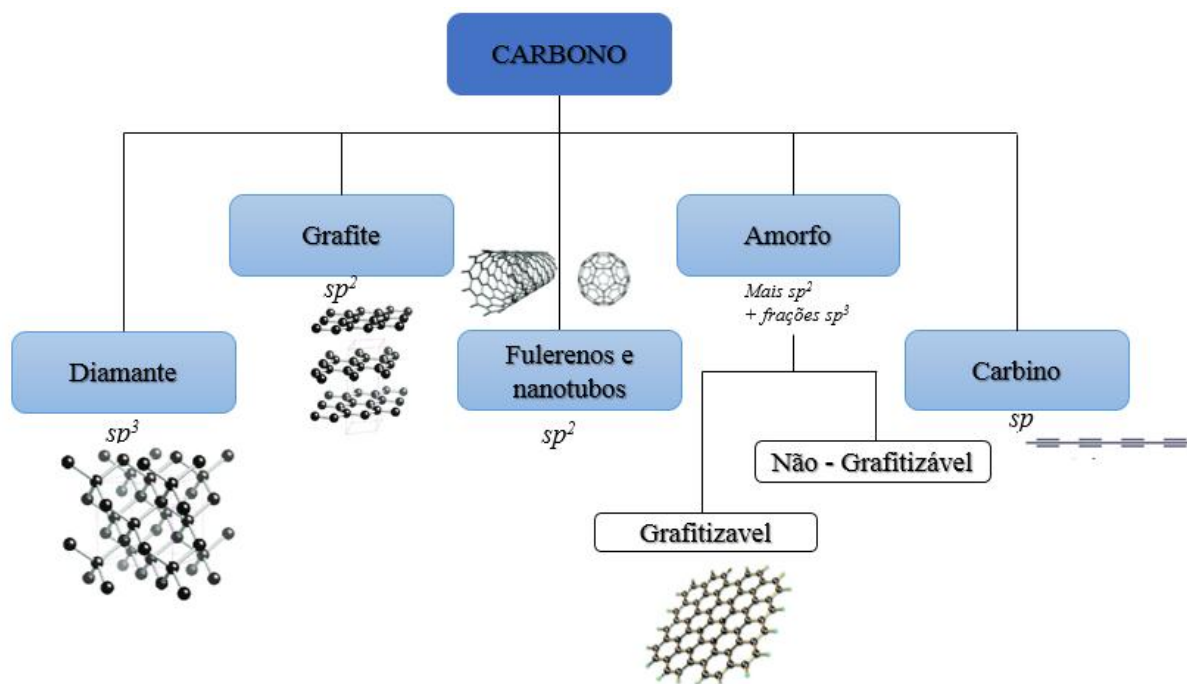
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste tópic, foram abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, como classificação dos revestimentos produzidos, as técnicas de produção, os substratos utilizados e as técnicas de caracterização utilizadas.

2.1 Carbono

Carbono é um elemento químico encontrado em abundância em todo o planeta Terra, que pode existir em três diferentes hibridizações, sp^3 , sp^2 e sp^1 , dessa forma um mesmo elemento químico o carbono, tem a característica de formar substâncias simples com diferentes propriedades alotropicas [15,16]. Alótropos de carbono são compostos formados inteiramente de carbono com diferentes estruturas físicas, conhecidos como: diamante, grafite, fulerenos e nanotubos, amorfos e carbinos [17,18]. A Figura 1 contém um desenho esquemático dos alótropos de carbono de acordo com as respectivas hibridizações. Os carbinos compreendem as formas de carbono do tipo fuligem, o negro de fumo e outras, não especificadas nem compreendidas em outras posições.

Figura 1 - Alótropos do elemento de carbono.



Fonte: Adaptado de Falcão e Oganov [18,19].

O diamante e o grafite ambos são de ocorrência natural, podem ser produzidos artificialmente e são comercialmente disponíveis. O diamante tem hibridização sp^3 , alta dureza, alta condutividade térmica sendo utilizado como abrasivo e em joias. O grafite tem hibridização sp^2 , alta condutividade elétrica sendo utilizado como lubrificante e como componentes de eletrodos [18].

DLC (do inglês, *Diamond Like Carbon*) é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma parte significativa de ligações sp^3 e sp^2 . Tem excelentes propriedades físicas e química como dureza e módulos de elasticidade relativamente elevados. Tendo a vantagem de ser mais facilmente obtido e poder ser depositado em grandes áreas [16]. Existem muitas formas de se depositar DLC em um substrato, porém uma das técnicas mais utilizadas para alcance de boa aderência e homogeneidade dos filmes é o processo *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) [20]. Outras técnicas podem ser utilizadas e as diferenças entre elas estão apresentadas no item 2.2.

2.2 Técnicas de Deposição

Nesse item serão descritas algumas das principais técnicas de deposição utilizados nesse trabalho: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), *magnetron sputtering* e *Laser Cladding*.

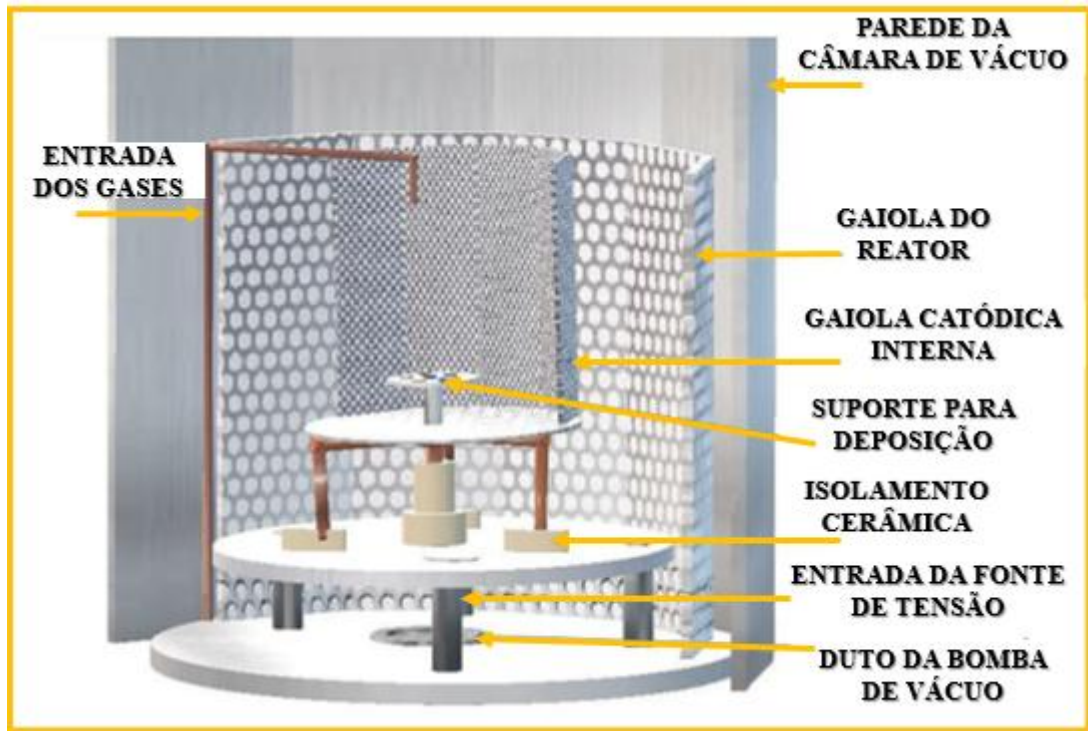
2.2.1 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

PECVD (do inglês, *plasma enhanced chemical vapor-deposition*) é uma técnica rápida, com baixo custo comparado a outras técnicas de deposição via plasma e com crescimento uniforme e homogêneo do filme [21]. O reator PECVD consiste em dois eletrodos em áreas diferentes, onde ocorre a descarga elétrica no eletrodo menor, onde os substratos são colocados, este eletrodo é submetido a um potencial catódico, e a parede do reator é considerada o outro eletrodo [20]. Com uma atmosfera de gás entre os dois eletrodos e uma baixa pressão na ordem de 10^{-3} Torr, as espécies ativas são ionizadas dentro do plasma e se direcionam para o eletrodo menor formando assim o filme no substrato. [20,22,23].

Para se obter a aderência necessária do filme ao substrato, bem como uma boa qualidade do filme, devem ser controlados alguns parâmetros durante a deposição, como: fluxo do gás, tensão, corrente e pressão, pois qualquer alteração pode afetar a propriedade química do filme

depositado e com esse controle elementos químicos podem ser incorporados como Ag (prata) e Si (silício) [24]. Neste trabalho, foi utilizado o reator PECVD com fonte DC pulsada com gaiola ativa que é utilizada para aumentar a densidade do plasma e a temperatura do substrato, onde o porta amostra é isolado e a gaiola atua como catodo, conforme demonstrado na Figura 2 [22].

Figura 2 - Desenho esquemático dentro do reator PECVD com a gaiola ativa.



Fonte: Macário, 2019 [23].

2.2.2 Magnetron Sputtering

O método de deposição por *sputtering* consiste na aplicação de um gás neutro, geralmente gás argônio, dentro de uma câmara em ambiente baixa pressão, que é introduzido um potencial de energia através de uma fonte de corrente alternada (CA), corrente contínua (CC), rádio frequência (RF) entre outros [25]. Os íons energéticos de argônio gerados pelo plasma de descarga luminescente, removem o material do alvo, ocorrendo assim a “pulverização catódica”, de átomos do alvo, que podem então condensar no substrato como uma película fina como revestimentos mais duros e resistentes ao desgaste, com baixo atrito e resistentes à corrosão. Basicamente consiste no bombardeamento iônico de uma placa alvo (ou catodo), ou seja, ocorre a erosão catódica de um alvo do material [26–28].

Para melhorar o rendimento de prata dispersa no filme de carbono, foi utilizada a técnica de deposição por *magnetron sputtering*, que consiste em uma montagem de ímãs nas proximidades do alvo de prata (Ag), de uma forma que aprisiona os elétrons na região, ou seja, os ímãs são colocados de tal forma que um polo é colocado no eixo central do alvo e o outro polo formando um anel de ímãs na borda externa do alvo. Assim, ocorre um aumento das colisões ionizantes elétron-átomo formando um plasma denso na região do alvo [26]. Tendo um bombardeamento de íons gerados pelo plasma ocorrendo uma pulverização catódica que pode condensar no substrato formando um filme fino [26].

Neste trabalho, foi utilizado o Sistema *magnetron sputtering* com um alvo de prata.

2.2.3 Laser cladding

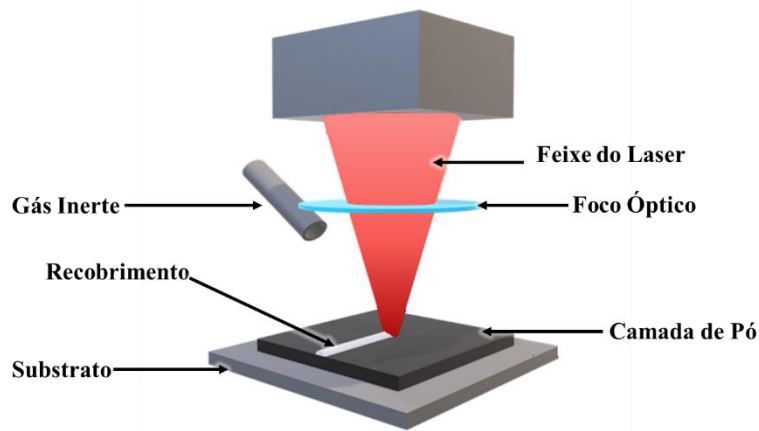
O *laser cladding* é uma técnica que trata a superfície do material com laser [29,30], modificando as propriedades térmicas, mecânicas e químicas da superfície do material [31]. Isso ocorre devido a elevada densidade de energia do laser e a rápida transferência de calor do laser para o substrato [29,30].

Essa técnica baseia-se na fusão ou sinterização de revestimento, onde o feixe de laser é utilizado para fundir ou sinterizar o material no substrato. A deposição da camada de material a ser revestido antes da passagem do laser pode ser feita de diferentes maneiras, são elas [30,32]

- Camada de pó depositada (verde);
- Camada pré-aspergida utilizando plasma;
- Posicionamento de chapa;
- Alimentação com arame ou fita;
- Alimentação simultânea com o pó [32].

A Figura 3 contém um desenho esquemático da técnica de revestimento via *laser cladding*. A matéria-prima utilizada é em geral um pó depositado no substrato como uma camada fundida. O pó é utilizado porque ele é fundido mais facilmente devido à alta energia livre da superfície dos pós [33]. Para cada tamanho de área, espessura da camada e a complexidade do substrato a ser revestido, um tipo de laser deve ser escolhido. O laser de CO₂ (dióxido de carbono) é utilizado para grandes áreas, grandes espessuras e substratos regulares [34].

Figura 3 - Processo de Deposição via *Laser Cladding*.



Fonte: Adaptado de Contin, 2014 [29].

Os principais parâmetros do processo de *laser cladding*, são: densidade da potência do laser, velocidade do deslocamento do feixe do laser sobre o substrato e a espessura da camada de pó [29]. Esses três fatores alteram a microestrutura do revestimento formado e com o controle desses três fatores facilita a automação do processo [35]. Durante a irradiação do laser, é utilizado um gás de proteção, gás argônio, para não ocorrer a oxidação do substrato ou do pó revestido [36].

A potência do laser utilizada durante o processo é muito importante, pois se for muito baixa pode não ocorrer a fundição ou sinterização do pó ao substrato e se a potência for alta, pode ocorrer a diluição indesejada do pó no substrato devido à maior área fundida, assim podendo gerar grandes tensões no substrato e criando trincas [37,38].

Esse processo é muito utilizado na indústria automobilística e na aeronáutica, no reparo de turbinas desgastadas e no processo de prototipagem rápida. [29].

2.3 Substratos

Vários tipos de biomateriais podem ser usados para aplicações em próteses como cerâmicas, metais e polímeros [39]. Neste tópico serão descritos os principais substratos estudados neste trabalho: cerâmica $MgAl_2O_4$ e o SS316L.

2.3.1 Cerâmica

As cerâmicas são compostas por elementos metálicos (alumínio, cálcio, lítio, magnésio, potássio, zircônia, entre outros) e não metálicos (silício, boro, flúor e oxigênio), tendo como base na forma de óxidos, carbonetos e nitretos. Desta forma, podem ser prensadas e sinterizadas na forma desejada [40,41].

A primeira cerâmica utilizada como biocerâmica foi a alumina densa ($\alpha-Al_2O_3$) na década 70 [42]. As biocerâmicas à base de óxido de alumina (Al_2O_3) são biocompatíveis e apresentam elevada resistência mecânica, que tem a capacidade mínima de induzir respostas ao tecido hospedeiro [4,43]. São utilizadas como próteses ortopédicas substituindo ossos ou parte deles, como cabeça de fêmur e substituição de dentes [4]. A biocerâmica Al_2O_3 pode ser dopada com outros óxidos como o óxido de magnésio (MgO) tornando a cerâmica um material com boa estabilidade química, resistente à oxidação e estável em altas temperaturas [44].

A biocerâmica $MgAl_2O_4$ é considerada na odontologia como cerâmica *In-Ceram Spinel* uma cerâmica vítrea infiltrada por aluminato de magnésio, que contém espinélio de magnésio como principal fase cristalina. Espinélio constitui um grupo de minerais que cristalizam no modo octaédrico, podendo ser $MgAl_2O_4$ ou outro óxido metálico com a fórmula geral AB_2O_4 , Onde A representa os cátions que ocupam as posições tetraédricas e B cátions que ocupam posição octaédricas [45]. A cerâmica $MgAl_2O_4$ apresenta resistência à flexão e melhora na translucidez. E indicada para ser utilizado em restauração de coroas parciais e coroas unitárias [40].

2.3.2 SS316L

O aço inoxidável 316L (do inglês, *Stainless steel* (SS) 316L) é um aço cirúrgico composto por cromo-níquel-molibdênio, austenítico com baixo teor de carbono, cuja composição química são 0,03% C, 2% Mn, 0,75% Si, 0,045% P, 0,03% S, 16-18% Cr, 10-14% Ni, 2-3% Mo e 0,10% N_2 [46]. Tem como propriedades a alta ductibilidade, resistência à corrosão e à oxidação, baixo

custo, biocompatibilidade e biofuncionalidade [47,48]. Desta forma sendo utilizado na construção civil e no setor biomédico [46,49].

O aço é importante para aplicações em próteses, mas devido à ocorrência de biocorrosão está sendo substituídos ou aperfeiçoados com outros biomateriais [39]. Porém, por ser um material com maior resistência mecânica e maior dureza em comparação com os outros biomateriais, ainda em alguns implantes não podem ser substituído totalmente, assim revestimentos e tratamentos da superfícies do aço vem sendo estudados [39].

A desvantagem do material é que possui limitações para aplicação em próteses submetidas a atrito, pois apresenta alta taxa de biocorrosão [50] e possui elementos como cobalto, cromo e níquel, que são carcinogênicos [51]. Para evitar o desgaste do material, estudos são realizados com revestimentos resistentes e biocompatíveis.

Nesse trabalho, propõe-se a utilização do revestimento de carbeto de silício com e sem nanopartículas de TiO_2 como uma solução para evitar o desgaste e biocorrosão do aço 316L.

2.4 Técnicas de caracterização

A seguir estão apresentadas as técnicas usadas na caracterização dos filmes e revestimentos produzidos. Para análise da estrutura química foi utilizada a Espectroscopia Raman e a composição química foi analisada por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A morfologia foi caracterizada via perfilometria óptica para análise da rugosidade, via microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG) para análise da topografia em alta resolução.

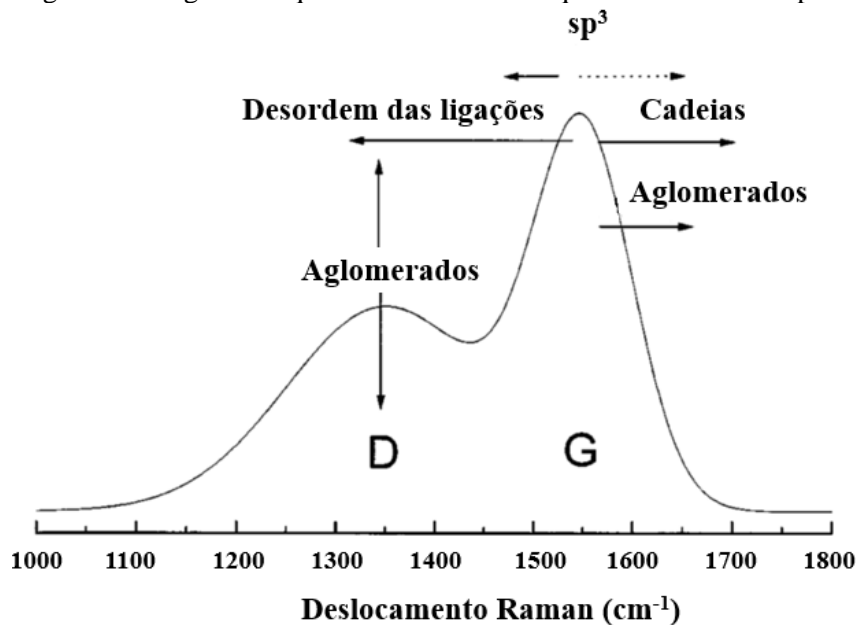
2.4.1 Análise química

Para analisar a estrutura química formada dos filmes e revestimentos produzidos, é utilizada a Espectroscopia de Espalhamento Raman. É uma técnica não destrutiva, onde o material não precisa de um preparo. É também uma técnica fotônica de alta resolução que fornece informações da estrutura química do material analisado, muito utilizada para a caracterização estrutural dos filmes de carbono. Ela baseia na emissão de fótons por um laser que incide sobre a amostra, onde a radiação é espalhada e direcionada ao um espectrômetro e em seguida o sinal da amostra é coletado [23,52]. A diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, está relacionada com as vibrações dos átomos, desta forma, cada tipo de ligação

possuirá um espectro específico em região característica, o que permite identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que compõem o material [53].

Nos filmes à base de carbono, os espectros de Raman apresentam bandas características entre 800-2000 cm^{-1} . Que são denominadas bandas D e G, sendo banda D que representa a porção de desordenada e a banda G que representa a porção ordenada cristalina do material, com ligações tipo sp^2 . As bandas D e G ficam por volta de 1350 e 1560 cm^{-1} respectivamente [16,54]. E a intensidade e a posição dessas bandas depende de alguns fatores que combinados são eles: agrupamento de fase sp^2 , a desordem em relação ao ângulo e ao comprimento de ligação, a presença de hibridização sp^2 em anéis ou cadeias e a relação sp^2/sp^3 [55]. Na Figura 4 representa um diagrama esquemático com os fatores que influenciam na formação do espectro Raman.

Figura 4 - Diagrama esquemático dos fatores que influenciam o espectro Raman.



Fonte: Adaptado de Ferrari e Robertson, 2000 [55].

Para caracterização química dos revestimentos e filmes produzidos pode ser utilizada a Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que é um recurso do MEV que permite a análise elementar ou caracterização química da amostra, permitindo análise semiquantitativa dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em porcentagem de peso [56]. No qual, um feixe de elétrons incide sobre a amostra e dissipada parte da energia absorvida ejetando um elétron da camada central e causando a emissão de raios X [57]. A energia associada a esse elétron é medida por um detector instalado no equipamento. Isso permite a análise composicional de um determinado volume de amostra que foi excitado pela fonte de energia. A posição dos

picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento [58] .

2.4.2 Análise da morfologia

Para analisar a estrutura superficial dos revestimentos e filmes de carbono pode ser utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (*Scanning Electron Microscope – SEM*) que é um equipamento que permite obtenção de informações estruturais. Nesta técnica, um feixe fino de elétrons de alta energia incide na amostra e varre sua superfície, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte estes sinais em imagem de aparência tridimensional [56] que são provenientes da interação inelástica do feixe primário com o substrato, o contraste obtido resulta em uma imagem da topografia da amostra sendo os picos brilhantes e os vales escuros [29].

Para complementar a análise do MEV pode ser utilizada a microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV; FEG- *field emission gun*). Esta é uma técnica de alta resolução ideal para caracterização de materiais nanoestruturados. Com um ponta fina de tungstênio, que conduz a uma resolução melhor que a do filamento convencional. Onde o canhão de elétrons emite e acelera o feixe de elétron que ao atingir a amostra, esse feixe possa gerar um bom sinal [59]. O canhão de emissão de campo cria um campo elétrico intenso em formas pontiagudas, assim permitindo, com uma pequena voltagem de aceleração de elétrons, uma ampliação das superfícies em milhares de vezes. Tendo assim, uma profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros, uma característica útil para estudos de filmes finos [59].

Para analisar a rugosidade de uma superfície com e sem revestimento pode ser utilizada a técnica de perfilometria óptica ou mecânica dependendo do tipo de superfície. A perfilometria óptica é uma técnica de não-contato que permite analisar a rugosidade da superfície e degraus que podem ser usados para medir espessura de filmes depositados. O princípio da análise é através da interferometria da luz, que passa através da óptica integrada do equipamento e é refletida. A luz refletida é separada por um divisor de feixe em dois fatores. Um feixe incidirá na amostra e outro na referência. Se a superfície da amostra estiver focalizada, ambos os feixes irão se recombinar e formar um padrão de interferência de luz e sombra na forma de franjas. Assim, a configuração de interferência é recebida pela câmera CCD e o sinal é transferido para o computador que é processado por um software, produzindo uma imagem topográfica da

superfície [60]. Sendo possível analisar uma área representativa com maior precisão e não só apenas uma linha como ocorre no perfilômetro de contato. Com esta técnica pode-se verificar a rugosidade e a topografia tridimensional da amostra [61].

O perfilometro óptico utilizado nesse trabalho, pode ser operado em dois modos distintos e de acordo com o tipo de amostra, sendo eles:

- *VSI-Vertical Scanning Interferometry*: Um transdutor interno e uma câmera CCD registram periodicamente as franjas, na qual requer luz branca não filtrada para medições. Faz varredura verticalmente por uma distância especificada pelo usuário e utiliza um algoritmo que processa dados de modulação de franja do sinal de intensidade para calcular a altura de superfície [60]. Quando o valor de R_t é menor que $1\mu\text{m}$ a amostra é então analisada utilizando o modo PSI.
- *PSI-Phase-Shifting Interferometry*: usa um algoritmo que processa os dados da fase do sinal de intensidade para calcular as alturas de superfície. Cada algoritmo tem limites. A objetiva de ampliação não se move através do foco e requer luz filtrada. O PSI é usado para superfícies muito lisas como espelhos ou amostras super polidas com rugosidade abaixo de 160nm [60].

2.5 Tribologia

O termo tribologia tem origem no grego Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo) e foi utilizado pela primeira vez em 1966 por H. Peter Jost como definição da “*ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados a isto*” em seu relatório ao comitê do departamento inglês de educação e ciência [62]. Em 1967, Tabor definiu a tribologia como o estudo de “*como as superfícies interagem quando são colocadas juntas e o que acontece quando elas deslizam entre si*” [63].

Atualmente, é definido que a tribologia é a ciência e tecnologia que estuda o desgaste, o atrito e a lubrificação entre duas superfícies em contato e em movimento para explicar e prever o comportamento físico em sistemas mecânicos [64], levando em conta os conhecimentos das áreas de física, química e ciências dos materiais.

No processo de contato entre duas superfícies em movimento relativo: o atrito, os mecanismos de desgastes e as deformações dos materiais envolvidos simultaneamente são uma resposta ao tribossistema [61,65].

Uma das definições de coeficiente de atrito é como sendo a resistência tangencial ao movimento de um corpo em relação ao outro [66]. O coeficiente de atrito (μ) é a razão adimensional entre a força de atrito (F) e a força normal aplicada (C), assim [61]:

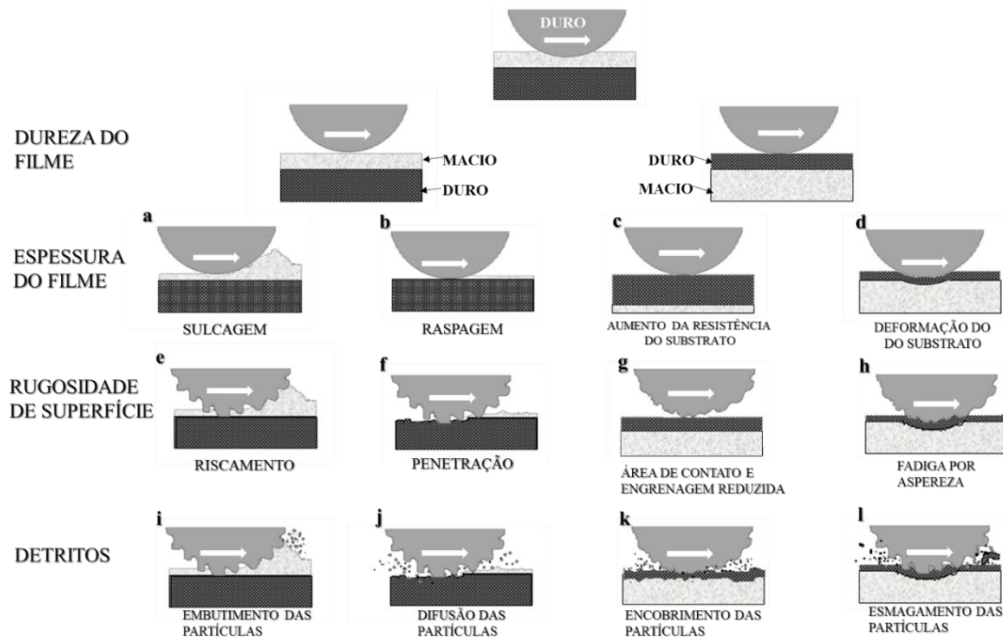
$$\mu = \frac{F}{C}$$

O coeficiente de atrito é importante por exemplo para a compressão do comportamento de um lubrificante sólido durante o movimento, pois o atrito depende das propriedades do material, da velocidade do meio e do tipo de movimento realizado. Após um determinado número de passadas por um mesmo ponto o coeficiente de atrito alcança o estado estacionário. Esse período entre o início do movimento e do estado estacionário é conhecido como *runnig-in* [61].

Outro fenômeno estudado pela tribologia é o desgaste, que é devido a ação mecânica que leva à perda progressiva de material na superfície de um corpo sólido [61]. Assim, para o estudo desse sistema, é importante considerar a relação entre a dureza do substrato e do filme, a espessura do filme, a rugosidade das superfícies e a presença de detritos [64], conforme ilustrado na Figura 5 [67]. Em um sistema onde uma esfera desliza contra um substrato recoberto com um filme podem ocorrer vários modos de desgaste, dependendo da espessura e da dureza do filme, da rugosidade dos materiais, da dureza do substrato e da formação de detritos [64].

Pode ocorrer a sulcagem se o filme for macio e muito espesso sobre o substrato duro (a), e raspagem se o filme for macio e fino (b). Pode ocorrer o aumento da resistência do substrato se o filme for espesso e duro sobre o substrato mole (c) e se o filme for fino e duro pode ocorrer deformação do substrato (d). Pode ocorrer riscos no filme se o filme for macio e espesso, e o substrato duro e a esfera rugosa (e) ou se o filme for macio e fino pode ocorrer a penetração do contra corpo no filme (f). No caso de uma esfera rugosa sobre um filme duro e espesso sobre um substrato macio, pode ocorrer a diminuição da área de contato e da engrenagem da esfera no substrato (g) e pode gerar desgaste por fadiga devido a aspereza no contato se o filme for fino (h). Se o filme for macio sobre um substrato duro pode haver encobrimento dos detritos nas rugosidades das esferas e se o filme for espesso (k) ou esmagamento do detrito para o filme fino (l). Pode ocorrer embutimento se o filme for duro e espesso sobre um substrato mole com a presença de detrito entre a superfície (i) ou a difusão dos detritos no caso de um filme fino (j) [66].

Figura 5 - Desenho esquemático dos modos de desgaste presentes no contato entre uma esfera e filme.



Fonte: Adaptado de Holmberg, 2000 [68].

O desgaste pode ser descrito pelo volume perdido da esfera e/ou do disco de acordo com a norma ASTM G133. Para se calcular o volume desgastado devem ser considerados a forma do desgaste na esfera [69]. Assim, é utilizado a taxa de desgaste da esfera medido por um perfilômetro óptico e feito o cálculo pela seguinte equação:

$$T_d = \frac{V_d}{C \cdot d}$$

T_d : Taxa de desgaste, $\text{mm}^3/\text{N.m}$;

V_d : Volume desgastado (da esfera ou placa), mm^3 ;

C : Carga normal aplicada, N;

D : Distância percorrida, m [56].

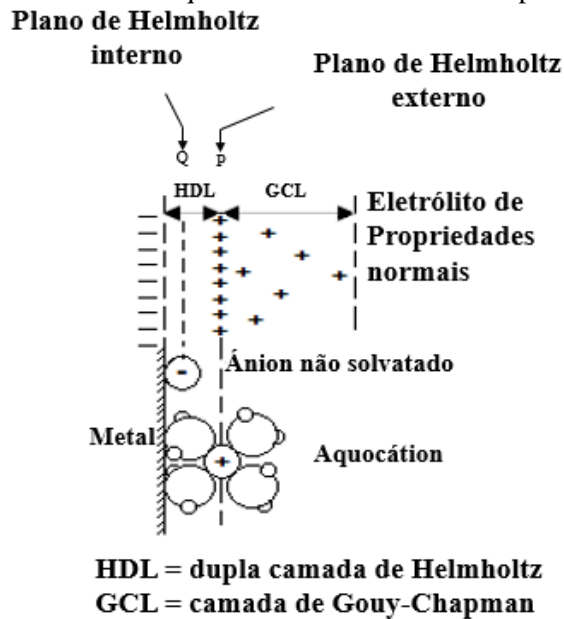
A ação que combina a corrosão e desgaste é conhecida como tribocorrosão, basicamente é um processo de interação físico-química e mecânica, que envolve a oxidação da superfície tribológica em meio corrosivo ocorrendo uma modificação química entre o material e a solução. Esse processo é dependente da composição do eletrólito, do pH e do teor de oxigênio dissolvido no meio [70]. Assim, para prever o comportamento tribológico dos materiais, deve ser estudado o desgaste e a corrosão juntos. Porque um material pode ser resistente a corrosão sem a abrasão

mecânica, mas se sujeito a uma abrasão mecânica pode ter sua corrosão acelerado ou induzida pela remoção de material da superfície. Ou o produto da corrosão pode levar à formação de um filme passivo que inibe o desgaste do material, quando em presença de água, soluções que apresentem espécies iônicas ou pH ácido ou básico [56].

É importante estudar o comportamento eletroquímico do material em condições do meio que será utilizado. Como a corrosão é a degradação do material ou de suas propriedades através de uma reação química no meio que se encontra. A resistência do material à corrosão é uma resposta ao meio em que está inserido [56].

Conforme a norma G199, uma das medidas importantes para o estudo da tribocorrosão é a medida do OCP (*Open Circuit Potencial* ou Potencial de Circuito Aberto) [71]. A Figura 6 mostra um desenho esquemático da estrutura da dupla camada que gera diferença de potencial entre o metal e a solução quando entram em contato.

Figura 6 - Desenho esquemático da estrutura da dupla camada.



Fonte: Adaptado de RADI, 2012 e LANDOLT, 2007 [56,72].

Com a diferença de potencial entre o metal e a solução gerada por causa da dupla camada e o conhecimento do valor do potencial de corrosão, pode se investigar os processos de corrosão do material e também para estudar técnicas de proteção do substrato [56]. A medida do OCP pode ajudar a diferenciar entre a corrosão ativa e a corrosão passiva, pois uma película passiva pode ser formada na superfície do metal pelo mecanismo de precipitação, durante a precipitação o potencial de corrosão aumenta. As corrosões ativas e passiva estão presentes em implantes,

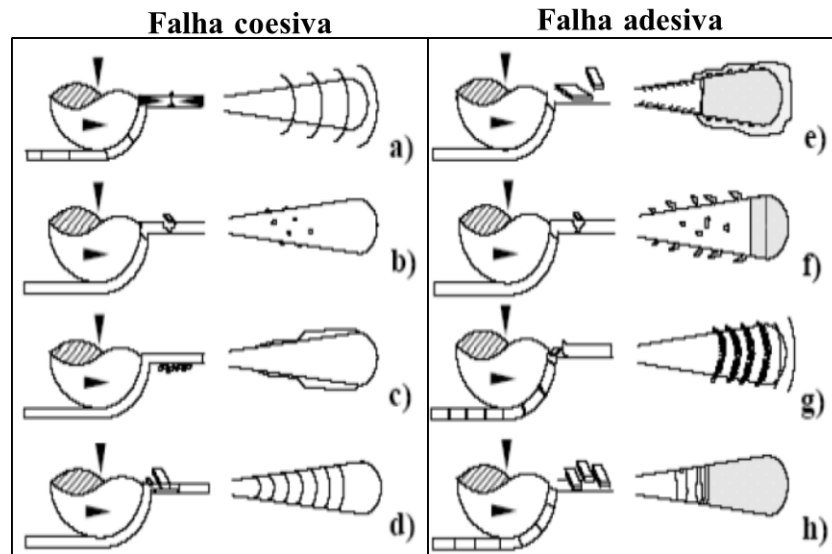
pois são submetidos a contatos tribológicos com o osso durante o movimento e o ambiente biológico contribui para o processo de corrosão [73].

Para o ensaio de aderência de filmes é utilizado o teste de esclerometria, é bastante utilizado. Esse teste analisa o perfil de um risco utilizando um indentador com ponta diamante do tipo Rockwell C, e é aplicável para vários tipos de recobrimentos duros sobre substratos metálicos ou cerâmicos. O risco formado é avaliado de forma semiquantitativa em função dos modos de falha dos principais mecanismos responsáveis pela formação de adesão, entre o revestimento e o substrato, classificados por Burnett e Rickerby e também pelos valores de carga no momento de início de cada modo de falha [74].

Os tipos de falhas podem ser divididos entre falhas coesivas (Figura 7 (a)-(d) que são caracterizadas pela formação de fissuras semicirculares nas superfícies e com pouca exposição do substrato. Tendo as fissuras se propagando através do filme-substrato sem revelar o substrato, assim demonstrando um sinal de alta aderência. As falhas coesivas podem ser dos seguintes modos: (a) fissura por deformação de proa; (b) pequenas delaminações; (c) delaminações lateral; (d) pequenas trincas superficiais [61,74].

As falhas adesivas (Figura 7 (e)-(h)), apresentam a formação de lascas no filme, indicando o filme pouco aderido e quebradiço. As falhas adesivas podem ser dos seguintes modos: (e) remoção inesperada do filme, com exposição do substrato; (f) descascamentos laterais e de pequenas porções de lascas na trilha e expondo o substrato; (g) remoção do filme com exposição do substrato e (h) delaminação contínua com lascas [61,74].

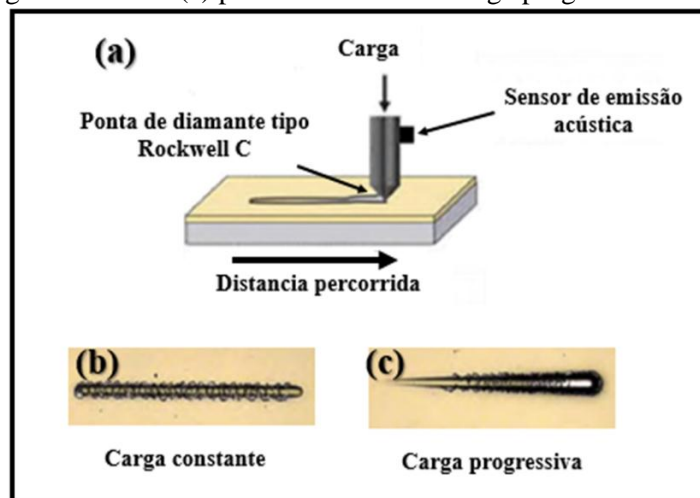
Figura 7 - Desenho esquemático das falhas de aderência do filme no substrato.



Fonte: Adaptado de Radi, 2008 [61].

Conforme a norma ASTM C1624, o teste de esclerometria pode ser feito com modo de carga constante e carga progressiva. Com carga constante, a força e a velocidade de movimento da ponta são constantes durante o risco. Na carga progressiva, a velocidade constante, porém a carga aplicada é aumentada progressivamente durante o risco, até observar a trinca do filme [61]. Na Figura 8 (a) representa o desenho esquema do teste de esclerometria, Figura 8 (b) a trilha na carga constante e Figura (c) a trilha na carga progressiva.

Figura 8 - (a) Desenho esquemático do teste de esclerometria, sendo (b) perfil da trilha com carga constante e (c) perfil da trilha com carga progressiva.



Fonte: Adaptado de Radi, 2012 [56].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse tópico, serão descritos os materiais e métodos utilizados para a obtenção e caracterização dos filmes de carbono produzidos por três técnicas de deposição e em duas substratos: cerâmica e SS316L.

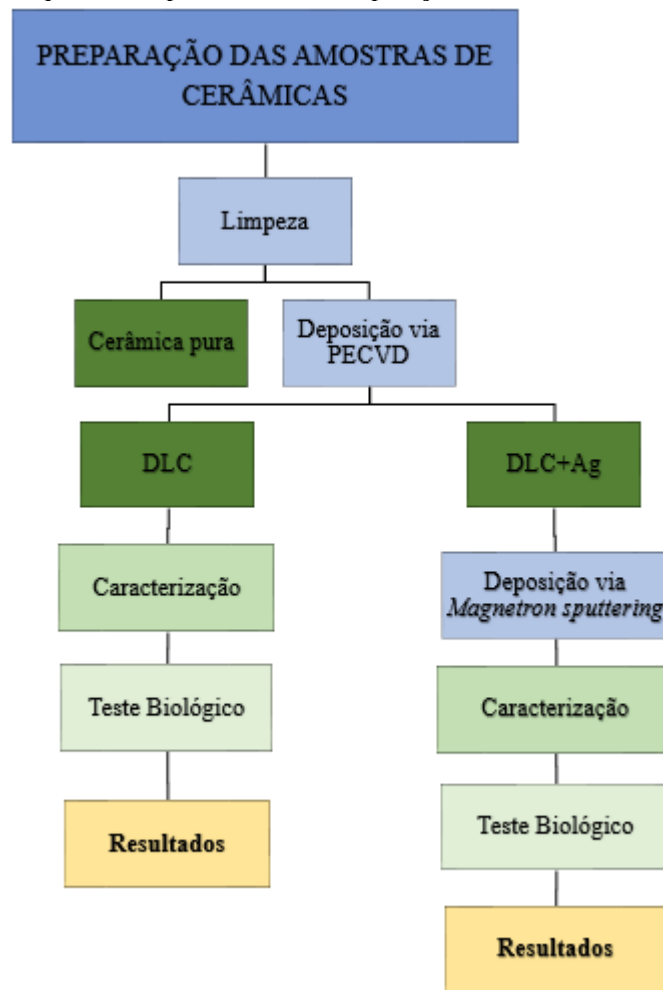
3.1 Deposição de filmes em cerâmicas (MgAl₂O₄)

As cerâmicas baseadas em espinélio, MgAl₂O₄, foram produzidas no Laboratório de Materiais da UNESP de Guaratinguetá pelo Professor Doutor Sérgio Francisco dos Santos e Professor Doutor José Vitor Candido de Souza, biocerâmica com alto ponto de fusão, alta resistência ao ataque químico, baixa expansão térmica e entre outras propriedades [73]. As amostras de cerâmicas foram utilizadas conforme recebidas e passaram por um processo de limpeza com álcool etílico em banho de ultrassom por 15 minutos e depois foram para estufa para secagem durante 1 hora. As amostras foram divididas em 3 grupos: Cerâmica, Cerâmica+DLC e Cerâmica+DLC+Ag.

A deposição de filmes de DLC em cerâmica (MgAl₂O₄), foi realizado via PECVD e *magnetron sputtering*. A Figura 9 contém um fluxograma das etapas de produção e caracterização do filme obtido no substrato. O processo é iniciado com a limpeza das amostras e separando em 2 grupos, as de cerâmica pura e as cerâmicas que foram para deposição do filme no reator PECVD. Após a deposição do filme de DLC via PECVD as amostras foram divididas em 2 grupos, sendo um grupo com cerâmica com DLC e outro cerâmica+DLC para receber a deposição de prata via *magnetron sputtering*. Após esse processo os grupos de cerâmicas foram definidos como: Cerâmica, Cerâmica+DLC e Cerâmica +DLC+Ag, que foram caracterizados quanto a estrutura química, morfologia e testes biológicos.

As cerâmicas foram recobertas com o filme de DLC e DLC+Ag utilizando o reator PECVD do laboratório Nanotecplasma, localizado no Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) conforme demonstrado na Figura 9, que contém a fotografia e um desenho esquemático do interior do reator. Para o processo de deposição foi utilizada descarga contínua (DC) pulsada com gaiola ativa para formação do plasma [22].

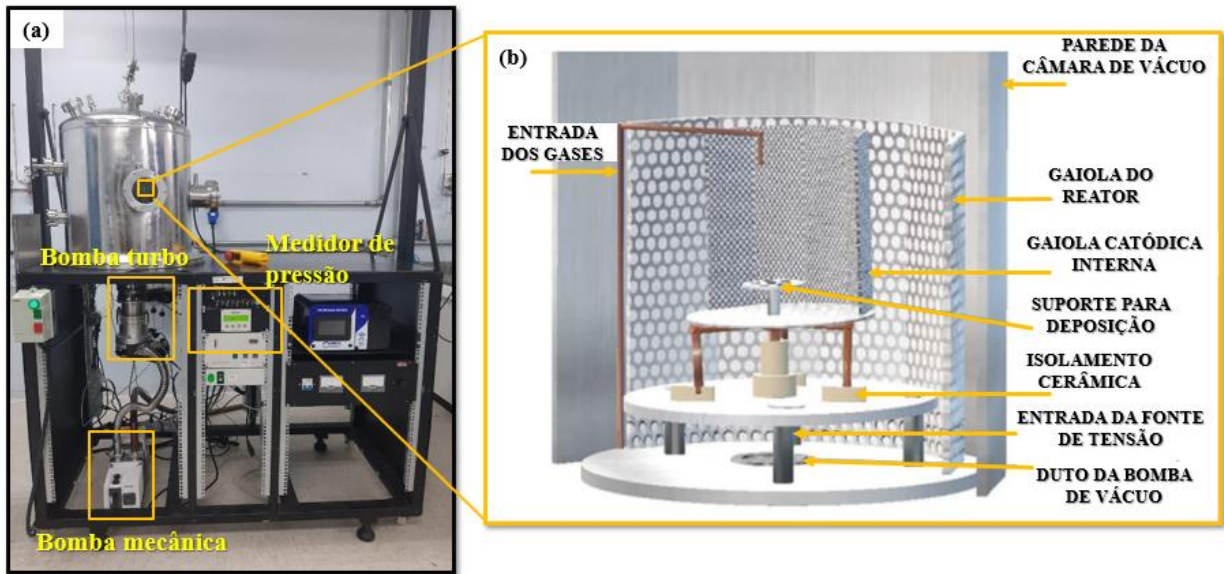
Figura 9 - Desenho esquemático para estudo de deposição de filmes na cerâmica.



Fonte: o autor, 2021.

O reator utilizado neste trabalho é composto por uma câmara de vácuo contendo um porta amostra com 10 cm de diâmetro e também é o catodo, no qual as amostras são posicionadas. Para aumentar o confinamento dos íons do plasma foi utilizado uma gaiola de 22 cm de diâmetro e 25 cm de altura, conforme a Figura 10 (b) (Patente nº PIBR BR10201403237) [23].

Figura 10 – (a) Fotografia do reator PECVD utilizado e (b) desenho esquemático do interior do reator.



Fonte: Adaptado de Macário, 2019 [23].

Para produção de vácuo no interior do reator foi utilizado a bomba mecânica e uma bomba turbo molecular. A pressão de fundo foi de 10^{-4} Torr ou $133,4 \times 10^{-4}$ Pascal (Pa) utilizando o medidor de pressão, conforma identificação na Figura 10 (a). O processo de limpeza à plasma de Argônio (Ar) foi utilizado para retirar óxidos da superfície do substrato.

Na sequência foi realizado o processo de deposição de silício. Esta deposição de silício atua como interface entre o substrato e o filme de DLC e tem efeito de redução de gradiente de dilatação térmica entre o substrato e o filme, aumentando a aderência do filme. A deposição de silício é feita com gás silano (SiH_4). A deposição do filme de DLC foi realizada com o uso do gás Acetileno (C_2H_2) como precursor de Carbono. Na Tabela 1, contém os parâmetros de deposição utilizados.

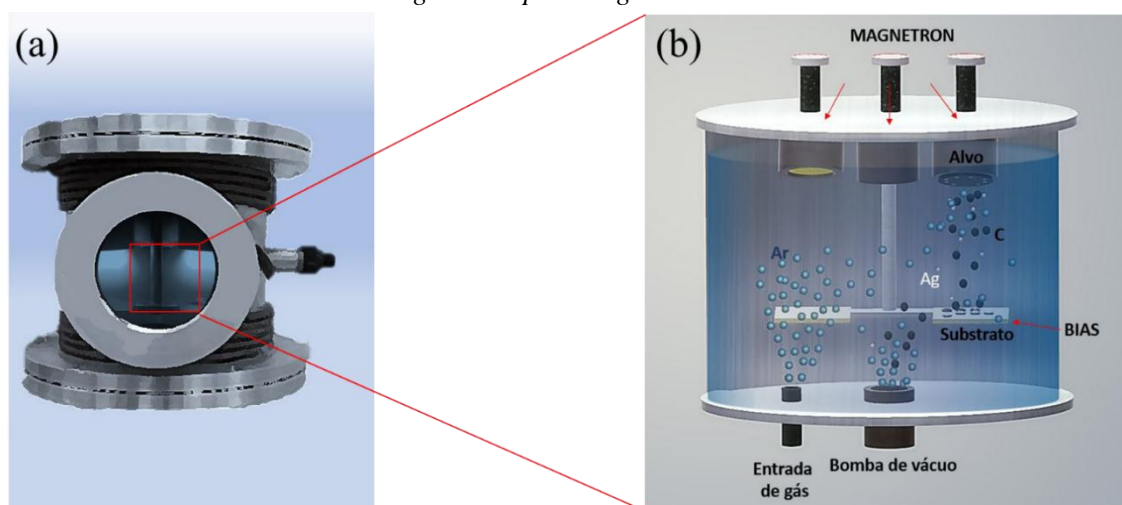
Tabela 1 - Parâmetros de deposição de filme de DLC via PECVD para amostra de cerâmicas.

Etapas	Gás	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Vazão (SCCM)	Corrente (A)	Tempo (min)
Limpeza	Ar	$3,1 \times 10^{-3}$	600	10,0	0,05	10
Interface	SiH_4	$8,9 \times 10^{-3}$	700	5,00	0,05	20
Deposição	C_2H_2	$6,2 \times 10^{-3}$	800	15,0	0,05	120

Fonte: o autor, 2021.

Após deposição do filme de DLC via PECVD as amostras do grupo cerâmica+DLC+Ag foram levadas para deposição da prata via reator *magnetron sputtering*, localizado no Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, assim essas mesmas amostras foram para o reator de *magnetron sputtering*, com um disco de prata (Ag) (99,99%) com 100 mm de diâmetro e 3 mm de espessura que foi posicionado no reator na região do alvo acoplado ao sistema conforme a Figura 11.

Figura 11 – Desenho esquemático do reator (a) externo e (b) a câmara de deposição por *magnetron sputtering*.



Fonte: o autor, 2021.

Foi feito a limpeza com Argônio (Ar) para remoção de filmes de óxidos residuais nas superfícies do substrato. Após a limpeza foi girado no sistema de carrossel a exposição do alvo de prata com deposição. A distância das amostras do alvo foi de 6,5 cm, utilizando os parâmetros demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de deposição via *magnetron sputtering*.

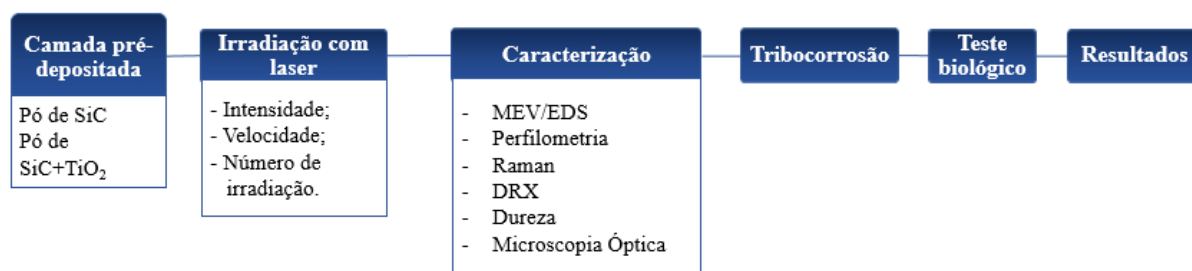
Etapas	Pressão (Pa)	Tensão (V)	Potência (W)	Corrente (A)	Fluxo (sccm)	Frequência (kHz)	SETPT (W)	Tempo (s)
Limpeza argônio	2,5x10 ⁻³	194	35	0,18	10,0	200	194	600
Deposição da prata	2x10 ⁻³	316	50	0,16	10,0	200	50	5,58

Fonte: o autor 2021.

3.2 Deposição via Laser Cladding em amostra SS316L

Nesse tópico, estão descritos os materiais e métodos utilizados para a obtenção e caracterização dos filmes via *Laser Cladding*. A Figura 12 contém o fluxograma resumido do processo de deposição. O processo foi iniciado com aspersão de um grupo de amostra de SS316L com uma dispersão de pó de SiC e o outro grupo de amostra de SS316L com uma dispersão de pó de SiC +TiO₂. As amostras após serem pintadas foram para a irradiação do laser de CO₂. Depois caracterizadas a estrutura e a estrutura química do revestimento formado. Em seguida, foram feitos os testes de tribocorrosão e os testes biológicos.

Figura 12 - Fluxograma do processo de deposição do revestimento produzido via *laser Cladding*.



Fonte: o autor, 2021.

As amostras de SS316L foram adquiridas da empresa Terinox[®] (SP, Brasil) com dimensões de 20,0 x 20,0 x 4,5 mm foram polidas com lixa Norton[®] (SP, Brasil) (granulometria 280, 400 e 600), utilizando um aparato de suporte para garantir a uniformidade das amostras. Após o polimento, fez-se a limpeza das amostras por 15 min em banho ultrassônico em água

destilada com detergente enzimático 10%, seguida de lavagem sequencial com água destilada e depois acetona.

A Tabela 3 contém os reagentes utilizados na preparação das misturas de pó e as proporções de álcool utilizadas nas dispersões. O SiC foi adquirido da Guangzhou Manyi Technology Ltda.® (China), o TiO₂ e a carboximetilcelulose (CMC) foram adquiridos da Labsynth® (SP, Brasil) e o álcool etílico foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda® (SP, Brasil). O CMC foi utilizado para aumentar a resistência a verde, ou seja, a aglutinação do pó solto que fica na amostra. As aspersões de SiC e SiC + TiO₂ foram aplicados na forma de aspersão sobre o substrato SS316L, usando uma pistola pneumática. A espessura da camada pintada foi medida por perfilometria óptica em 12 pontos diferentes para determinar a espessura média antes da irradiação com o laser. Este procedimento foi controlado para garantir uma espessura final média adequada antes e depois do revestimento a laser.

Tabela 3 - Composição das soluções usadas para aspersão das amostras antes da irradiação do laser.

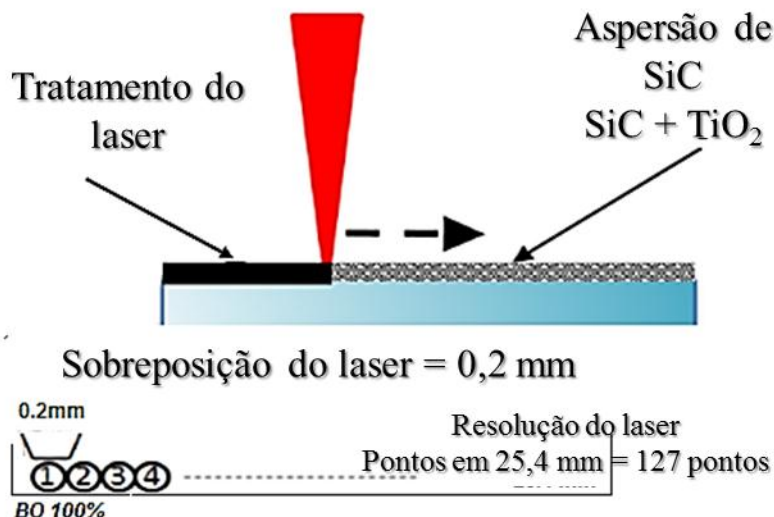
Aspersão	Reagentes	Quantidade (g)
SiC	Pó de Carbetto de Silício (SiC)	99,50
	Carboximetilcelulose (CMC)	0,50
	Álcool Etílico (C ₂ H ₅ OH)	78,90
SiC + TiO ₂	Pó de Carbetto de Silício (SiC)	98,50
	Dióxido de Titânio (TiO ₂)	1,00
	Carboximetilcelulose (CMC)	0,50
	Álcool Etílico (C ₂ H ₅ OH)	78,90

Fonte: o autor, 2021.

A Figura 13 contém uma representação esquemática do processo de irradiação das amostras SS316L aspersão usando um laser de dióxido de carbono (*Synrad Evolutin 125*, DCTA/IEAv). As condições de irradiação do laser foram uma potência de saída controlada de 125 W, 127 pontos distribuídos em 25,4 mm, com comprimento de onda (λ) de 10,6 μ m e um feixe de laser com diâmetro de 0,2 mm, com 50% de sobreposição do feixe de laser e uma distância de 20 cm entre a fonte do laser e a amostra. Foi utilizado uma lente de 125 mm com deslocamento de 10 mm para o foco do laser. Foi utilizado também um fluxo de nitrogênio com vazão de 5 L/min. O fluxo de nitrogênio propiciou a purga do ambiente para evitar a oxidação. Para cada etapa, a irradiação com o laser levou cerca de 0,8 s para toda a amostra, utilizando

uma velocidade de 600 mm/s. As amostras foram divididas em três grupos para posterior análise, conforme Tabela 4.

Figura 13 - Representação esquemática do processo de irradiação à laser.



Fonte: o autor, 2021.

Tabela 4 - Descrição das amostras.

Amostras	Descrição
A1	SS316L
A2	SS316L com aspersão de carbeto de silício e irradiado por <i>laser cladding</i>
A3	SS316L com aspersão de carbeto de silício + TiO ₂ e irradiado por <i>laser cladding</i>

Fonte: o autor.

3.3 Parâmetros utilizados na caracterização das amostras

Para análise química dos filmes formados, foi utilizado espectrômetro raman, modelo *Xplora*, *Olympus BX41*, HORIBA, localizado no Laboratório de Fenômeno de Superfície da Escola Politécnica da USP. Usou-se laser de comprimento de onda de 532 nm, *spot* de 1 μm^2 , com potência de 10%, com 5 acumulações, na faixa de 200 a 4000 cm^{-1} para todas as amostras. Os resultados foram analisados no programa OringPro 8.5, para deconvolução das bandas foi utilizado a função *fitpeaks* do Origin no range de 800 a 2000 cm^{-1} com *type peaks* de Gauss. Foi realizado integração da área sobre as bandas D e G e o deslocamento da banda foi analisado.

Adotou-se os valores teóricos das bandas D e G 1350 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , respectivamente, de acordo com a referência Casiraghi e Ferrari [75].

Para análise da rugosidade e espessura dos filmes e revestimentos formados, foi utilizado o Perfilometro Óptico, modelo Veeco NT9100 no modo VSI, localizado no Laboratório Associado de Sensores do INPE com lente de aumento de 2.0 X. Os resultados foram analisados no programa Vision 3.2.

Para as amostras SS316L a espessura da camada de pó e a morfologia do revestimento foram avaliadas por perfilometria óptica. A espessura do pó foi medida criando um degrau entre o SS316L e a região da aspersão, usando uma fita a fita *Kapton* da empresa Scotch®.

Para análise das morfologias dos filmes, foi utilizado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo EVO-MA10, localizado na Central Analítica IP&D-UNIVAP, onde foi necessário metalizar com ouro as amostras com substrato de cerâmica, no equipamento Emitech K550X. Foi gerado imagens com tensão de aceleração de 20 kV com resolução de 800 X para as amostras de cerâmica. Para as amostras de SS316L foram com resolução de 2000X sem célula e de 3000X com células.

O EDS, que é acoplado ao equipamento foi utilizado para medir o percentual de prata presente no filme, assim verificar a sua distribuição na superfície com o mapa, utilizando a tensão de aceleração de 10 kV para as amostras de cerâmicas. Para as amostras do SS316L, foram usados a tensão de aceleração de 20 kV para determinar as composições químicas dos revestimentos. Essas análises foram realizadas ao longo de uma linha transversal em uma região específica entre o revestimento e o substrato.

A dureza para as amostras SS316L foram medidas por micro-indentação, na seção transversal da amostra utilizando o indentador Vicker, modelo Future-Tech FM 700 localizado no DCTA/IEAv. Aumentando a carga de 0,1 para 30 mN, com uma carga superior estacionária de 30 mN. A profundidade máxima de penetração foi de 525 nm, a fim de evitar interferência do substrato.

Para análise da morfologia das amostras de cerâmicas foi utilizado também o FEG (Microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo), modelo Inspect 50, localizado PMT engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo com elétrons retroespalhados e com aceleração de 5 kV.

Para as análises tribológicas das amostras de cerâmica e SS316L foi utilizado o tribometro, modelo Ultra Micro UMT 2, Bruker, localizado no Laboratório Nanotecplasma no IP&D-UNIVAP. A adesão dos filmes na cerâmica foi obtida através de ensaios de esclerometrias

(*scratching test*) em atmosfera ambiente, utilizando uma ponta de diamante do tipo RockwellC com raio da ponta de ~200 μm , com carga progressiva de 0 a 5N. E depois analisados a morfologia do risco formado no MEV com tensão de aceleração de 20 kV.

Foram realizados testes de tribocorrosão para as amostras SS316L com e sem revestimento. Os ensaios de tribocorrosão foram realizados nos modos estático e dinâmico, utilizando uma célula eletroquímica para medição do potencial em circuito aberto (OCP), em conjunto com um tribômetro, de acordo com o protocolo ASTM G119 [71]. A célula eletroquímica era composta por um potenciostato, um eletrodo de referência Ag / AgCl e um contra eletrodo de platina. O eletrodo de trabalho foram as amostras A1, A2 e A3 conforme a descrição na Tabela 5, em solução de SBF (*simulated body fluid*), uma solução que foi usada para simular fluidos corporais. Foi utilizado uma esfera de alumina em deslizamento sob amostra e os efeitos de atrito e corrosão foram registrados simultaneamente. A solução SBF foi preparada segundo Bohner e Lemaitre, utilizando uma mistura de duas soluções para evitar a precipitação de sólidos [76].

Nos ensaios de tribocorrosão, os OCPs das amostras (A1, A2 e A3) em cada etapa foram medidos durante 1800 s. Esse tempo foi escolhido baseando-se em estudos anteriores do nosso grupo [77], a fim de garantir a estabilização do OCP antes do início dos testes. Os pares tribológicos foram as superfícies das amostras (A1, A2 e A3) posicionadas contra uma esfera de Al_2O_3 ($\phi = 4,76$ mm de diâmetro). Todos os testes foram realizados em triplicata, com carga normal de 1,5 N, e a medida do deslizamento foi de 2 mm, no modo alternativo com frequência de 2,5 Hz durante o período de 1800 s.

Na Figura 14 contém as fotos de todos os equipamentos utilizados para caracterização das amostras.

Figura 14 - Imagens dos equipamentos utilizados no processo de caracterização dos filmes e revestimentos: (a) MEV; (b) Raman; (c) Perfilmetro Óptico; (d) FEG e (e) Tribômetro.



Fonte: o autor, 2021.

3.4 Avaliação biológica

Para a avaliação biológica foi realizado o teste de citotoxicidade com célula L929 para amostras de cerâmicas para teste de biocompatibilidade e MG63 para as amostras de SS316L para teste de osseointegração.

3.4.1 Teste de Citotoxicidade

A linhagem celular clone L929 (ATCC® CRL-1™ NCTC) é uma linhagem contínua de fibroblastos originada do tecido conjuntivo de pulmão. Para o presente estudo, optou-se pela sua utilização, pois tem sido modelo (segundo ISO 10993) em testes de citotoxicidade/viabilidade celular. A amostra foi adquirida do Laboratório de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP, Brasil.

A linhagem celular MG63 (ATCC® CRL-1427™) é uma linhagem de osteosarcoma humano e tem sido utilizada para avaliação de osteointegração. A linhagem foi adquirida do Laboratório de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP, Brasil

Para o cultivo das linhagens celulares L929 e MG63, foram cultivadas em garrafas de cultura com meio MEM (*Minimum Essential Medium – Gibco*) suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (SFB) (*Gibco® – Life Technologies*) e 1% antibiótico/antimicótico (*Gibco® – Life Technologies*), incubadas em estufa com controle automático de temperatura a 37°C e pressão de 5% de CO₂ (*Forma Scientific CO₂ Water Jacketed incubator – Instrucom Ltda, Campo Belo, SP, Brasil*). O crescimento celular foi acompanhado por meio de observações diárias em microscópio invertido Olympus CK40 e o meio trocado a cada dois dias. Quando a formação de uma monocamada confluyente foi observada, ocorre então a transferência das células para as amostras a serem testadas.

A fim de verificar a atividade mitocondrial e mensurar a viabilidade da linhagem L929 24 h após tratamentos, as células foram submetidas ao teste MTT [3 - (4, 5-dimetiltiazol-2-y1) - 2, brometo de 5-difeniltetrazólio] pela quantificação de cristais de formazana por espectrofotômetro [78].

O meio de cultivo foi retirado da placa e as células incubadas com 100µL (placa de 24 poços) de MTT (Sigma - Aldrich®) a 5 mg/mL por 2 h em condições de cultivo e ausência de luz. Após este período, a solução de MTT foi retirada e adicionados 200µL (placa de 24 poços) de DMSO (Dimetilsulfóxido – Sigma - Aldrich®), sendo a placa submetida à agitação por 20 min. Em seguida, foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro (*Elisa Spectra Count™ Packard, USA*) utilizando filtro de 570 nm.

Para avaliar a densidade celular após tratamentos, as células foram submetidas ao teste cristal violeta (CV), que consiste na incorporação do corante ao DNA. No qual, a absorbância é proporcional à quantidade de células na amostra [79]. Foi retirado o excesso do corante e após 24h dos tratamentos, o meio da placa foi retirado e as células incubadas com 100 µL da solução de coloração (5% de CV, 1,7% de NaCl, 3,3% de paraformaldeído, 33,3% de etanol e 56,7% de água) por 3 min em temperatura ambiente. Posteriormente, as placas foram lavadas por 2 min por imersão em água corrente e mantidas em temperatura ambiente por 1 h com 100 µL de DMSO (Dimetil sulfóxido) para eluição das células. Após este período, foi realizada a leitura da absorbância no espectrofotômetro (*Elisa Spectra Count™ Packard, USA*) utilizando filtro de 570 nm.

Para as amostras SS316L foram utilizadas linhagem celular de osteossarcoma humano MG63 (ATCC) para investigar a interação entre as células e os materiais (amostras A1, A2 e A3). As células MG63 foram mantidas em frascos de cultura de 25 cm³ (TPP, Suíça) contendo meio DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium, Gibco*) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB, *Gibco® – Life Technologies*) e 1% de antibiótico e antimicótico (Gibco), com incubação em estufa com controle automático de temperatura a 37°C e pressão de 5% de CO₂ (*Forma Scientific CO₂ Water Jacketed incubator – Instrucom Ltda, Campo Belo, SP, Brasil*). Este meio foi trocado a cada dois dias.

Antes dos testes biológicos, os materiais das amostras (descritos na Tabela 4) foram esterilizados em autoclave. As amostras foram então colocados em tubos Falcon de 15 mL contendo SBF (*Simulated Body Fluid - NaCl 40.0g; MgCl₂.6H₂O 1.52g; CaCl₂.2H₂O 1.84g; Na₂HPO₄ 0.71g; NaHCO₃ 1.76g para 1000mL água destilada*) segundo Barrère et al (2004) [80] e mantidos sob agitação por 7 dias. Após esse período, as amostras foram retiradas e a solução de SBF armazenada para análise de viabilidade celular com a cepa MG63.

O meio de cultura com as células MG63 em suspensão foram coletados dos frascos de 25 cm³ e colocados em tubos Falcon de 15 mL, seguidos de centrifugação por 15 min a 3000 rpm. Pellet foram suspensos em volumes de 1 mL do meio de cultura para contagem de células em câmara de Neubauer. Alíquotas de 100 µL das soluções de SBF foram adicionadas nas culturas de células MG63 (104 células/mL) em suspensão em tubos Eppendorf. Em seguida foi adicionado 1 µL de iodeto de propídio e a leitura em realizada em citômetro de imagem (*Tali®-based Image Cytometer - Life Technologies Corporation*). O iodeto de propídio foi usado para quantificação baseada em fluorescência de células viáveis e não viáveis. O procedimento foi realizado conforme descrito anteriormente [81,82].

A análise estatística foi realizada no software GraphPad Prism® 8.0.1, comparando-se as médias dos três experimentos por ANOVA *two-way* ($p < 0,0001$) e o teste de Tukey.

A análise das morfologias de adesão das células nos revestimentos A2 e A3 foi realizada semeando as células de osteoblastos MG63 nas amostras. Após 24 h, as amostras foram examinadas por MEV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse tópico serão demonstrados e discutidos os resultados obtidos em cada etapa.

4.1 Deposição de filmes em cerâmicas (MgAl_2O_4)

Após a deposição dos filmes sobre as amostras de cerâmicas (MgAl_2O_4) eles foram caracterizados quanto a estrutura química via Espectroscopia Raman, energia dispersiva (EDS), quanto a morfologia via MEV e FEG-MEV e perfilometria óptica.

4.1.1 Raman

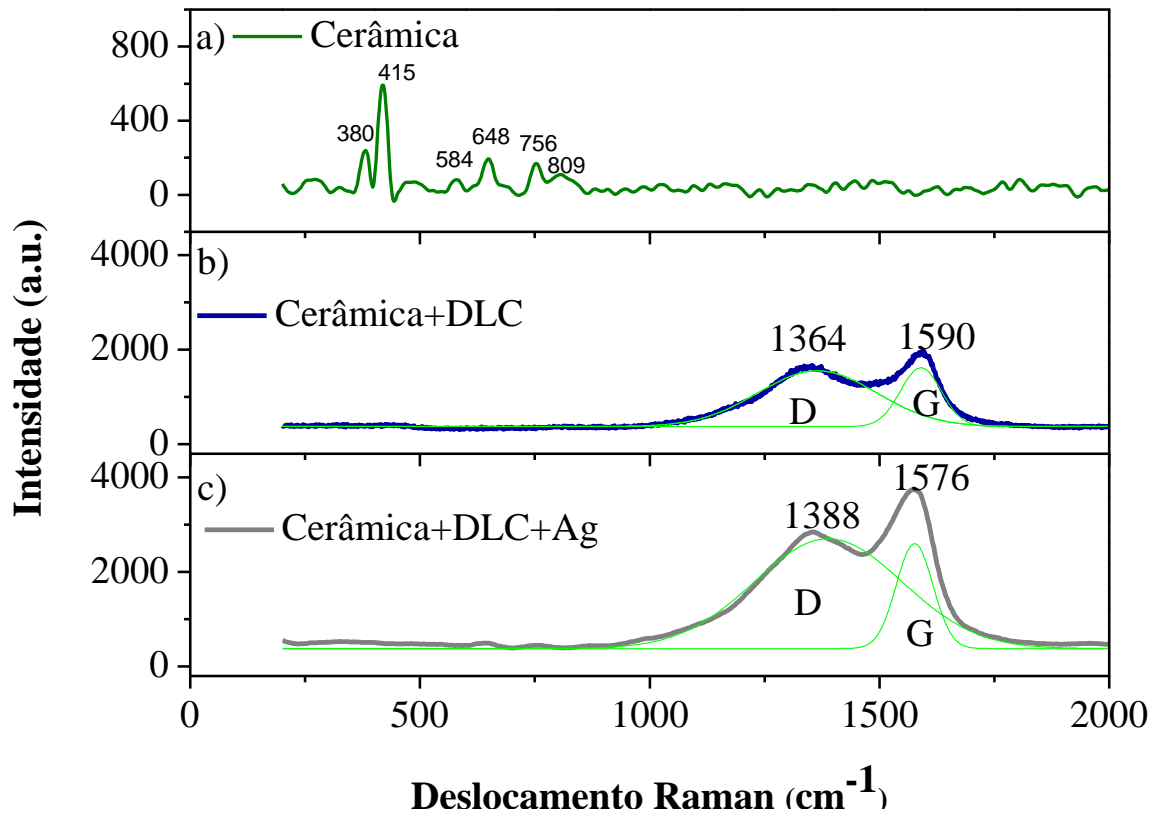
Observa-se na Figura 15 os espectros Raman da cerâmica, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag.

Na Figura 15 (a) observa-se os picos da cerâmica com vibrações de onda em 380 cm^{-1} , 415 cm^{-1} , 584 cm^{-1} , 648 cm^{-1} e 809 cm^{-1} . Que são as vibrações característica da cerâmica, com os modos ativos Raman F_{2g} (1), E_g , F_{2g} (2), F_{2g} (3) e A_{1g} respectivamente. Sendo o 756 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico do tetraedro AlO_4 [83].

Segundo Ferrari e Robertson, [55] a banda D dos filmes de DLC são centrada em 1350 cm^{-1} é e referente a desordem das hibridizações do carbono em sp , sp^2 e sp^3 . Pode ser constatada na Figura 15 (b) que o deslocamento do centro da banda D para valores maiores, (b) 1364 cm^{-1} e (c) 1388 cm^{-1} conforme medido no gráfico. Apresenta uma diferença entre o valor teórico e o valor medido de 14 cm^{-1} para (b) e de 38 cm^{-1} para (c). Tendo um deslocamento para a direita, indicando aumento de cadeias abertas e redução da desordem para o filme de cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag [55].

A derivada das áreas das bandas D e G para valores medidos para o gráfico Figura 15 (b-c) é a razão entre as bandas D e G [55]. A razão I_D/I_G foi de 2,74 para Figura 14 (b) e a posição da banda G foi de 1590 cm^{-1} o que indica a formação de um filme contendo grafite nano cristalino. Comparando com o gráfico da Figura 15 (c), a razão I_D/I_G foi de 4,26 e comparando com a posição da banda G que foi de 1576 cm^{-1} indicando um filme típico de carbono amorfo hidrogenado (DLC) depositado via PECVD. Com a presença da Ag na Figura 15 (c) teve aumento da intensidade das bandas [84].

Figura 15 - Espectros Raman de (a) cerâmica; (b) cerâmica+DLC e (c) cerâmica+ DLC+Ag.



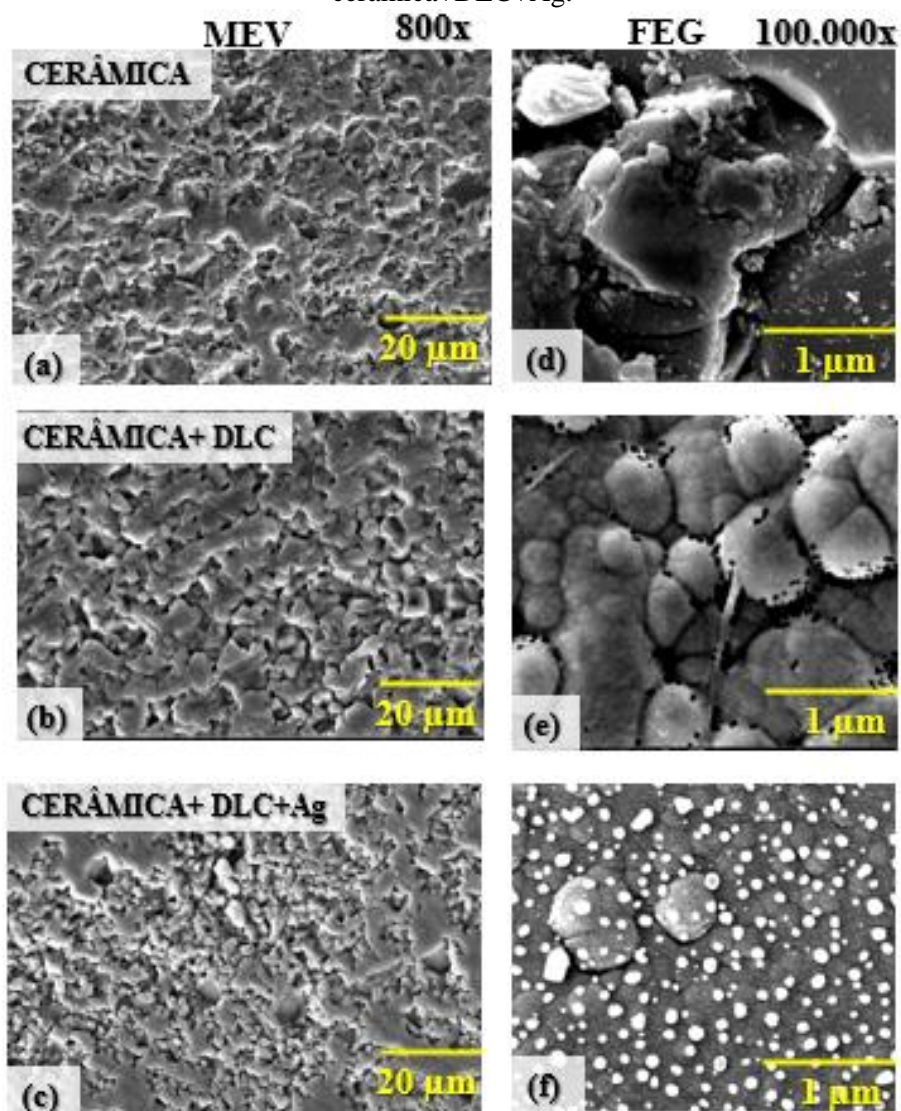
Fonte: o autor, 2021.

4.1.2 MEV e FEG

A Figura 16 (a-c) contém 3 imagens de MEV com aumento de 800 x e Figura 16 (d-f) contém 3 imagens de FEG com aumento de 100.000x utilizando elétrons retroespalhado para melhor detalhamento da morfologia.

Nas micrografias obtidas no MEV, Figura 16 (a-c), observa-se microestruturas homogêneas, porém nota-se que Figura 16 (e) que a morfologia da cerâmica analisada via FEG contendo grãos sem forma definida. Os filmes de DLC e de DLC+Ag, Figura 16 (d-e) a microestrutura apresenta uma rugosidade mais homogênea, os contornos de grão ficaram mais arredondados. Pode ser observado também na Figura 16 (f) o filme de DLC+Ag apresenta pontos brancos, podendo ser as partículas de Ag visto que a imagem foi obtida por eletros retro espalhados que mostra melhor o contraste de metais, conforme comprovado na Figura 17 (c).

Figura 16 - Imagens do MEV e FEG das amostras de (a,d) cerâmica, (b,e) cerâmica+DLC e (c,f) cerâmica+DLC+Ag.



Fonte: o autor, 2021.

4.1.3 EDS

Foi realizado a análise de EDS nas amostras de cerâmica, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag para analisar a composição química semiquantitativa de cada amostra como demonstrado na Tabela 5.

Foi possível identificar e quantificar os elementos presentes na cerâmica em estudo, assim como para as amostras com DLC. A cerâmica+DLC+Ag obteve-se 7,24% de Ag. E segundo Chekan e colaboradores a Ag para ter inibição de bacteriana precisa estar entre 3,5 e 6,0% [85].

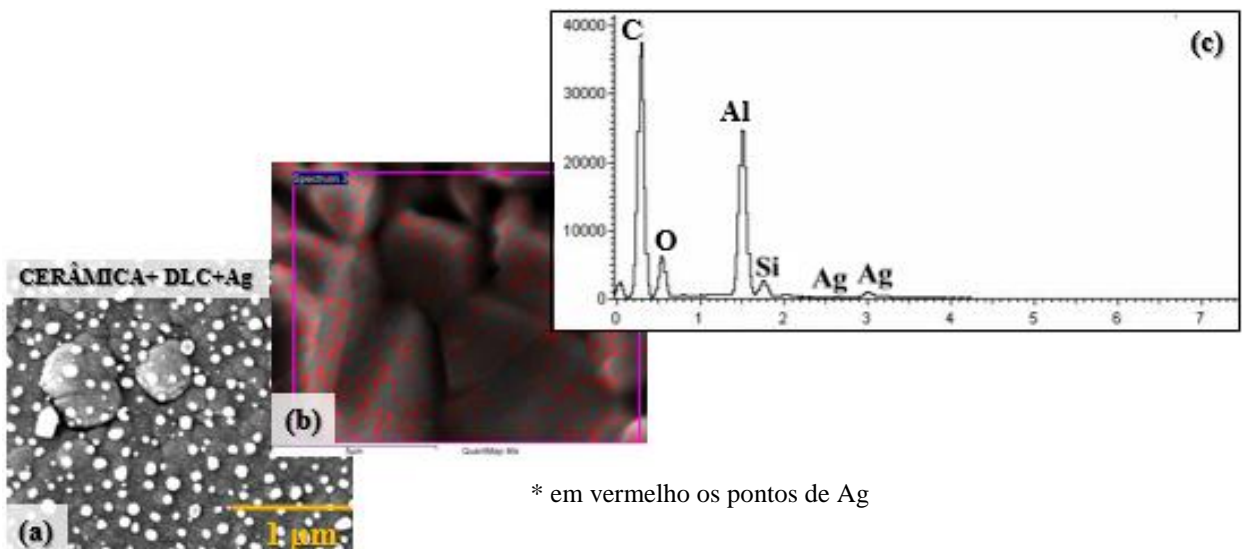
Tabela 5 – Porcentagem em massa de cada amostra.

	% em massa						
	O	Na	Mg	Al	C	Si	Ag
Cerâmica pura	52,38	0,22	0,15	47,24	---	---	---
Cerâmica + DLC	5,56	0,20	0,04	0,58	93,24	0,40	---
Cerâmica+DLC+Ag	---	---	---	---	71,08	6,10	7,24

Fonte: o autor, 2021.

Na Figura 17(a) verifica-se a micrografia de cerâmica+DLC+Ag obtida via FEG. A Figura 17 (b) contém um mapa de espécies químicas da mesma amostra e a Figura 17 (c) contém um espectro de EDS com as espécies químicas detectadas, nota-se que as partículas de pratas (Ag) no filme analisado pelo FEG são confirmado pelo gráfico de EDS.

Figura 17 – (a) Imagem do FEG da cerâmica+DLC+Ag com o (b) mapa e (c) gráfico de EDS.



Fonte: o autor, 2021.

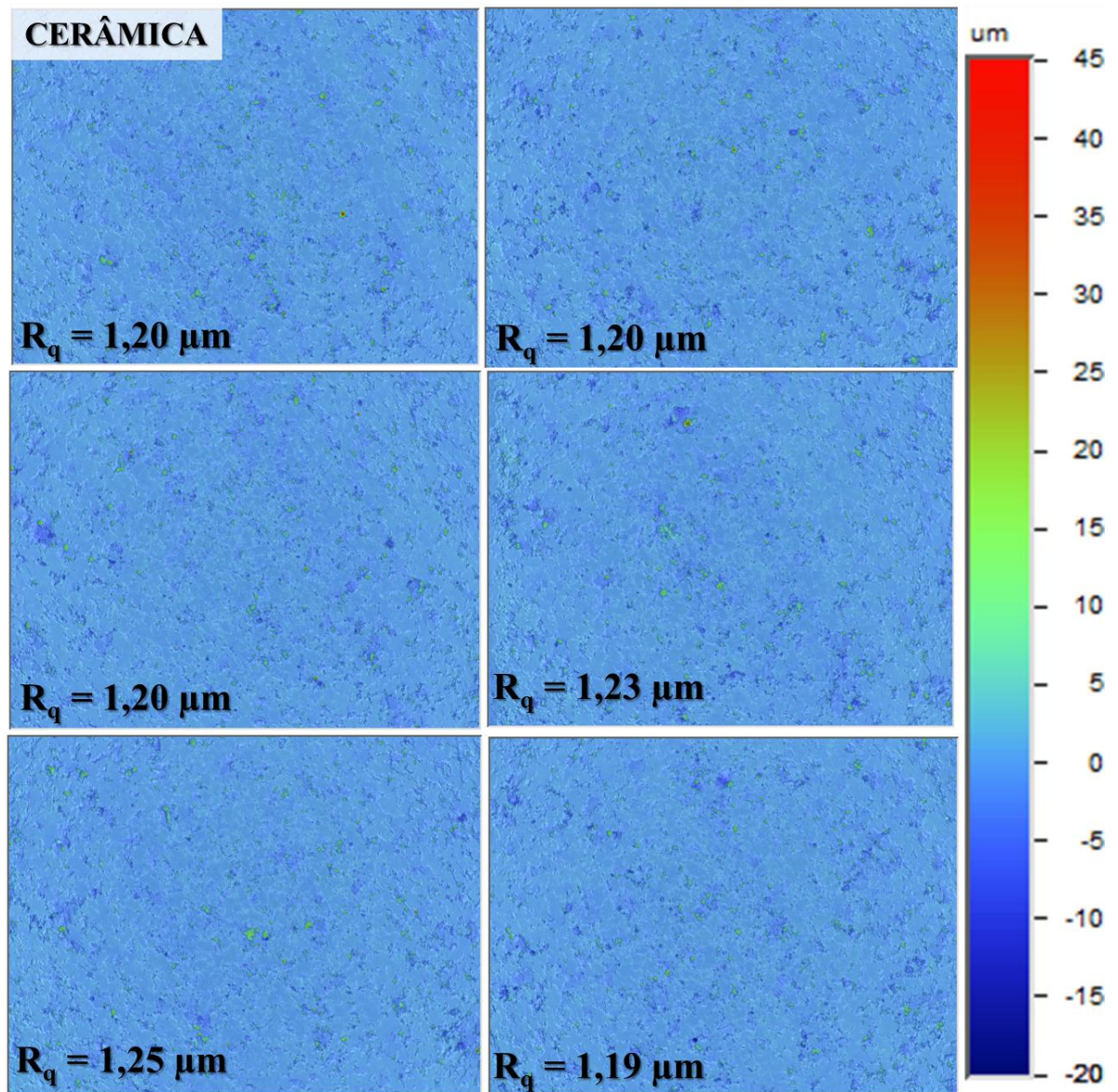
4.1.4 Perfilmetro Óptico

Pelo perfilmetro óptico foram feitas as medidas das rugosidades das amostras: cerâmica pura, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag. Foram obtidas seis medidas de rugosidades de cada

amostra em regiões diferentes para cerâmica (Figura 18), para cerâmica+DLC (Figura 19) e para cerâmica+DLC+Ag (Figura 20). A medida da rugosidade média (R_q) de cada uma foram: cerâmica $R_q = 2,32 \mu\text{m}$, cerâmica+DLC $R_q = 1,75 \mu\text{m}$ e cerâmica+DLC+Ag $R_q = 1,86 \mu\text{m}$. Podemos observar que as rugosidades correspondem com as imagens obtidas no MEV demonstrado na Figura 16. A cerâmica pura apresenta um valor de R_q maior em relação as demais amostras com recobrimentos. Isso é validado pela micrografia da Figura (a) que apresentam uma topografia com poros. Com o filme incorporado a cerâmica o R_q diminuiu assim como os poros, podendo ter ocorrido que o filme recobriu os poros diminuindo a rugosidade. A cerâmica+DLC+Ag pode ter tido aumento da rugosidade comparada a cerâmica+DLC devido as nanopartículas de prata presentes no filme.

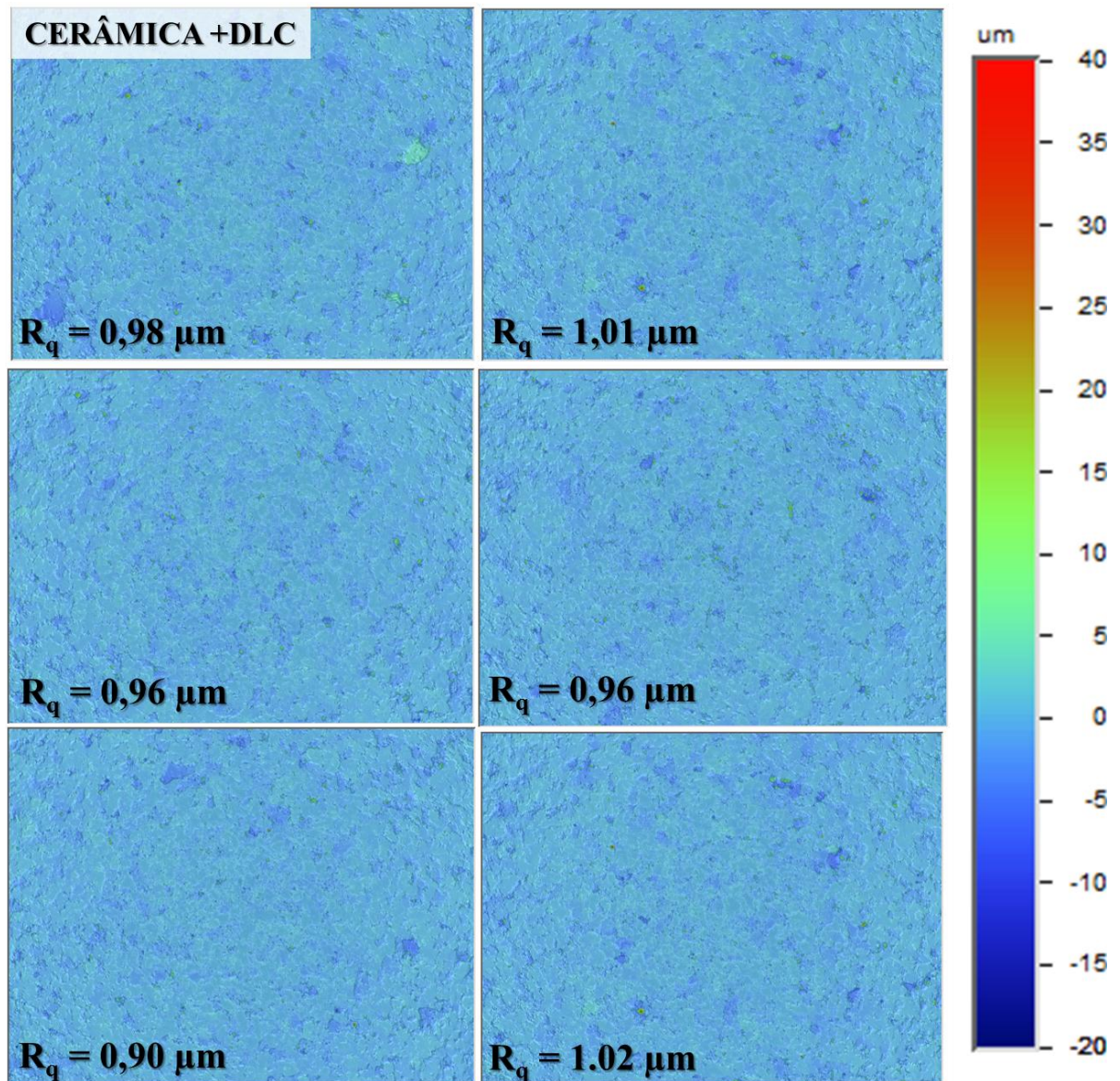
Foi utilizado R_q pois é o valor médio quadrático de todos os desvios do perfil de rugosidade da reta média dentro do comprimento de medição avaliado pelo processador.

Figura 18 - Perfil de rugosidade cerâmica com R_q de cada medida.



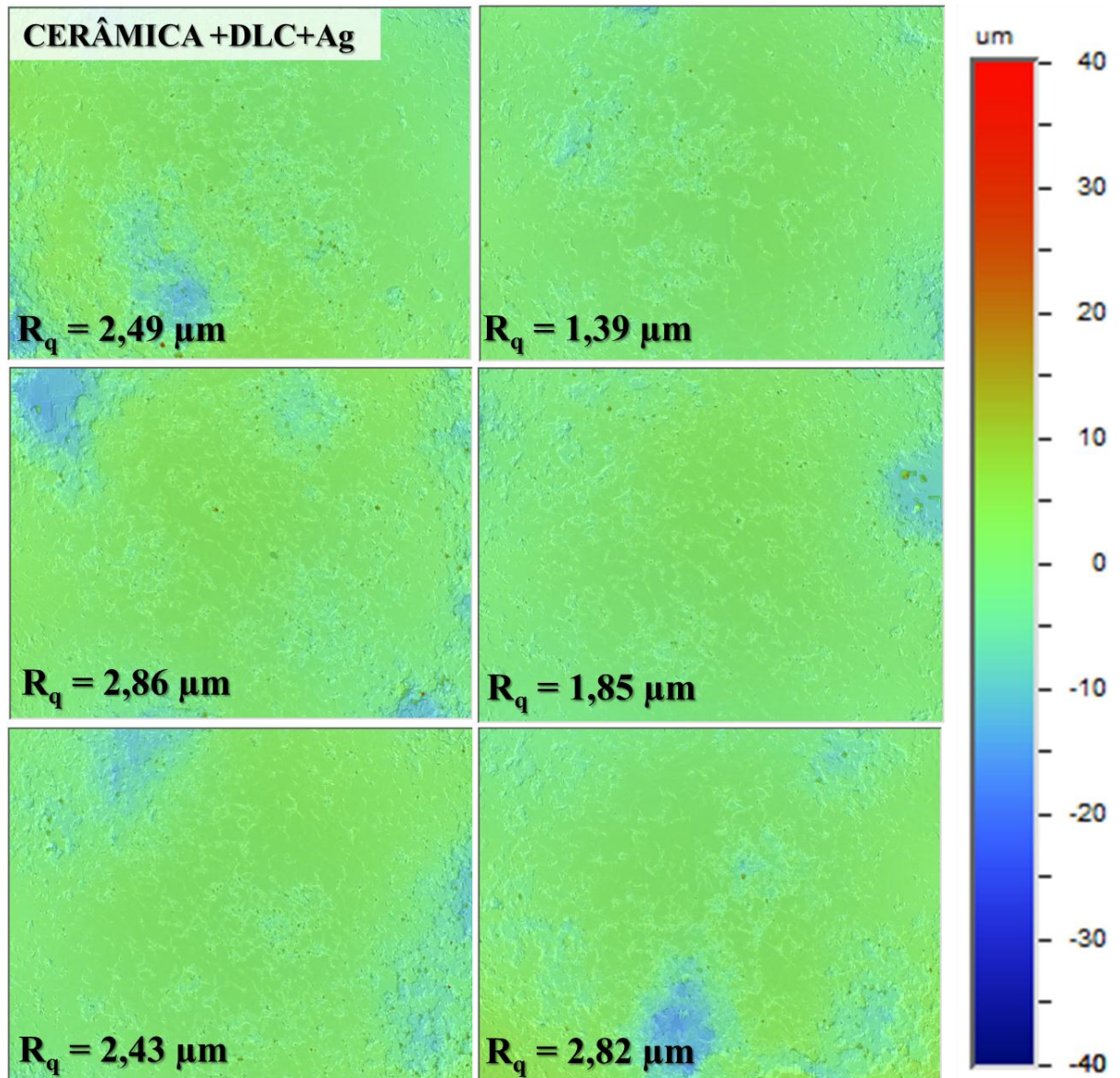
Fonte: o autor, 2021.

Figura 19 - Perfil de rugosidade cerâmica+DLC com R_q de cada medida.



Fonte: o autor, 2021.

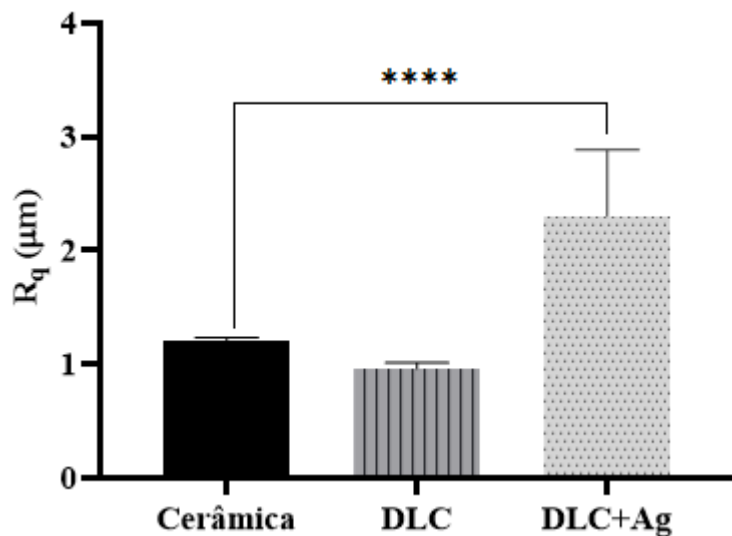
Figura 20 - Perfil de rugosidade cerâmica+DLC+Ag com R_q de cada medida.



Fonte: o autor, 2021.

Observa-se na Figura 21 a análise estatística via ANOVA e teste tukey, da rugosidade medida em 6 amostras, no gráfico foi possível comparar a significância da rugosidade entre as amostras de cerâmica, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag. Pode ser visto, que o filme de cerâmica+DLC+Ag apresentou uma significância de (**** $p < 0,0001$) em relação a cerâmica sem filme, indicando o maior aumento de rugosidade, com a inclusão das nanopartículas de prata no filme de DLC. As demais correlações não apresentaram significância estatística. Os dados estatísticos foi analisados pelo GraphPad Prism® 8.0.1.

Figura 21 – Análise estatística de rugosidade das amostras cerâmica, cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag.



Fonte: o autor, 2021.

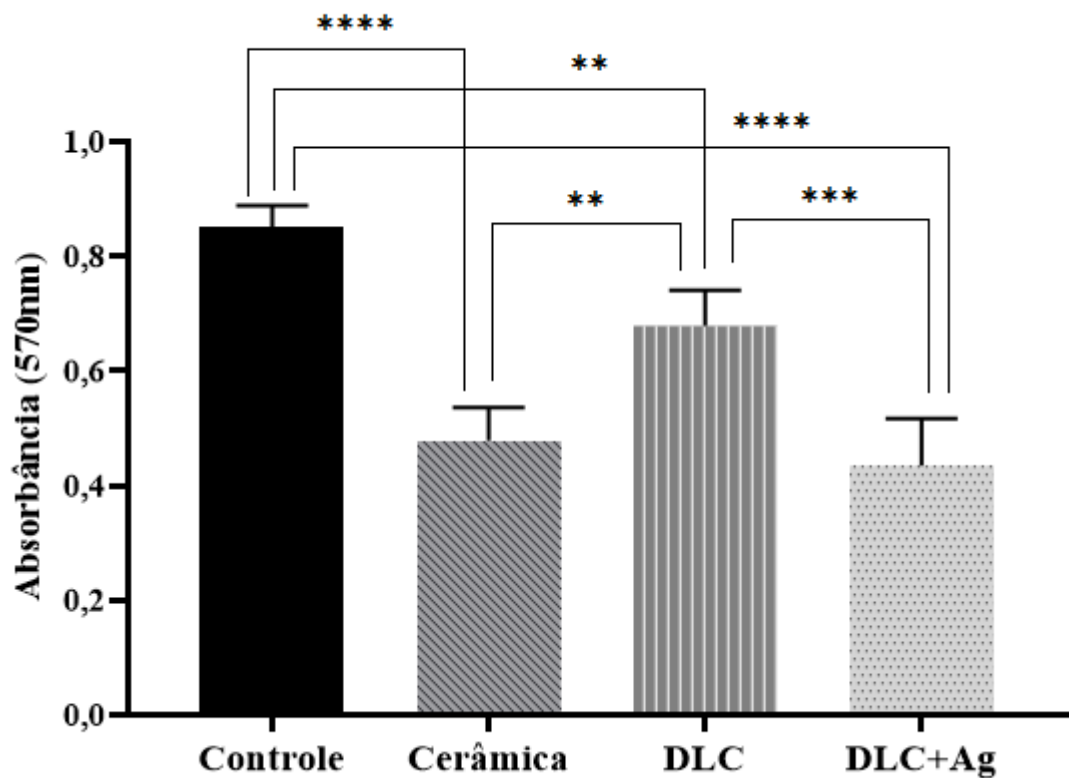
4.1.5 Viabilidade celular

A análise de viabilidade celular foi realizada com dois métodos colorimétricos via espectrometria, o MTT (3-(4,5 dimetiltiazol-2yl) -2-5-difenil-2H tetrazolato de bromo - Sigma, M2128) e cristal violeta (Sigma, HT90-1). O teste com MTT foi utilizado para avaliar quantitativamente a atividade metabólica das células, que através da redução do sal tetrazolato pela enzima hidrogenase succínica presente na mitocôndria das células ocorre a formação de cristais de formazana, as quais adquirem uma coloração violácea. A densidade celular foi realizada com a marcação do DNA corante cristal violeta [78,86,87].

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que o material cerâmico não estimulou a proliferação celular quando comparado ao controle conforme demonstrado na Figura 22. A cerâmica+DLC observou-se um maior estímulo quando comparado ao material cerâmico sem o filme. O maior índice de atividade celular foi observado quando foi associado a prata ao filme de DLC. Para averiguar se a atividade celular era de proliferação ou apoptose foi associado a avaliação da atividade metabólica com o método de MTT. A Figura 22 contém um gráfico de barras com os resultados estatístico com a análise da viabilidade celular utilizando método de Cristal Violeta na linha celular L929 (ATCC® CCL-1 - fibroblastos de camundongo) frente a diferentes materiais. A média e desvio padrão dos três experimentos independentes foi de (**** $p < 0,0001$) para Cerâmica pura e o controle positivo o mesmo ocorreu para a

cerâmica+DLC+Ag. Em relação a comparação de significância estatística do desvio padrão entre a cerâmica+DLC e cerâmica+DLC+Ag foi de ($***p<0,001$). A menor significância estatística do desvio padrão foi entre o controle e a cerâmica+DLC e na cerâmica e cerâmica+DLC com significância estatística no desvio padrão com ($**p<0,01$). Observa-se que o material cerâmico+DLC+Ag induziu uma alta atividade metabólica nas células sendo a melhor diferente significativa ($****p<0,0001$) em relação ao controle.

Figura 22 - Análise da viabilidade celular utilizando método de Cristal Violeta na linhagem celular L929 frente a diferentes materiais.



Fonte: o autor, 2021.

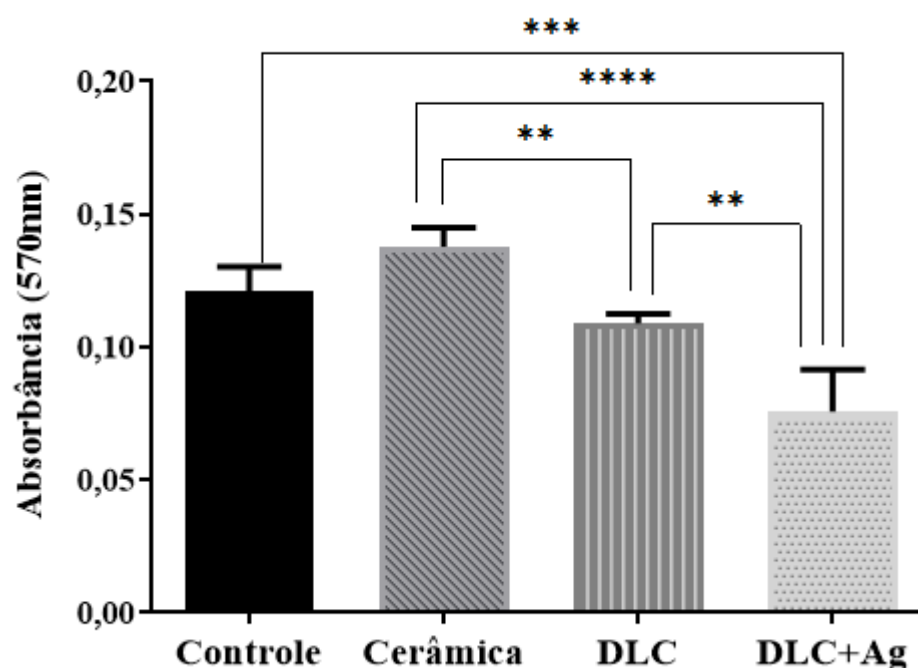
A Figura 23 contém um gráfico de barras com os resultados estatísticos relativo à análise da atividade mitocondrial utilizando método de MTT na linhagem celular L929 (ATCC® CCL-1 - fibroblastos de camundongo) frente a diferentes materiais.

A média e desvio padrão de três experimentos independentes foi de ($**** p<0,0001$) para cerâmica pura e a cerâmica com DLC. O controle positivo em relação a cerâmica+ DLC+Ag teve uma significância de ($*** p<0,001$). Em relação a comparação de significância estatística

do desvio padrão entre a cerâmica+DLC e a cerâmica+ DLC+Ag foi de (** $p < 0,01$). A menor significância estatística do desvio padrão foi entre o controle e a cerâmica+DLC e na cerâmica+DLC+Ag com significância estatística e desvio padrão de (** $p < 0,01$).

Observou-se que o material cerâmico+DLC+Ag induziu uma alta atividade metabólica nas células sendo a melhor significância estatística do desvio padrão (**** $p < 0,0001$) em relação a cerâmica.

Figura 23 - Análise da atividade mitocondrial utilizando método de MTT na linhagem celular L929 frente a diferentes materiais.

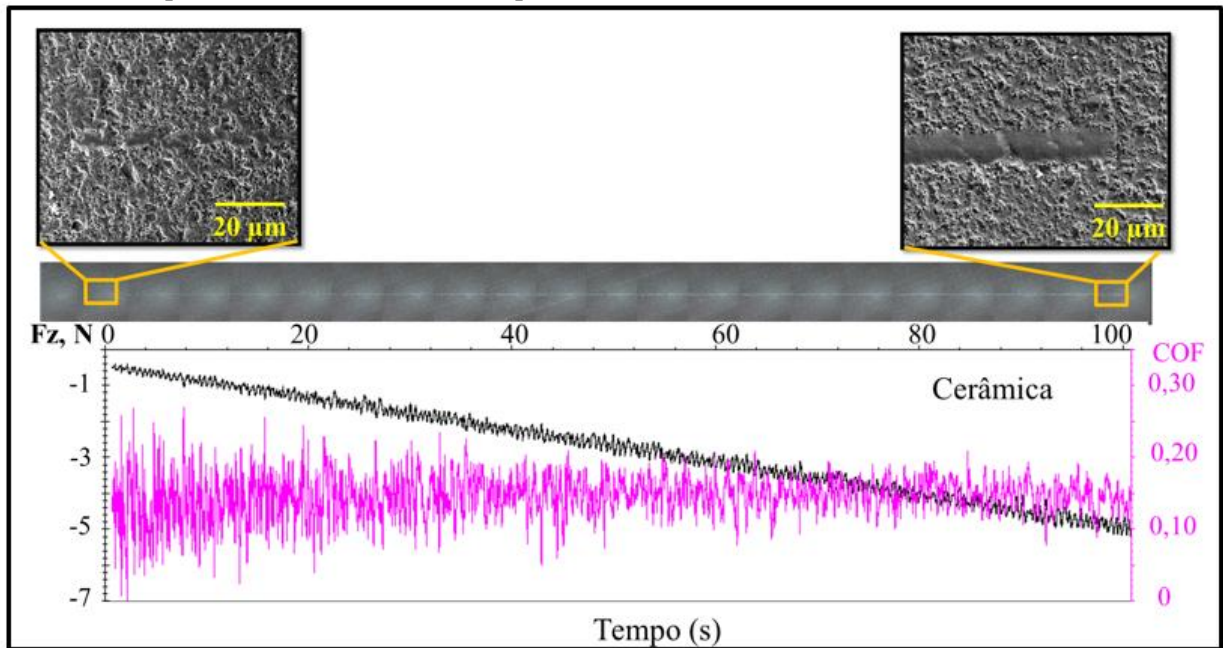


Fonte: o autor, 2021.

4.1.6 Teste de esclerometria

As amostras de cerâmicas foram submetidas ao teste de esclerometria para análise de formação de trincas e variação do coeficiente de atrito do par, ponta de diamante e amostra. Na Figura 24 observa-se o gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre amostra de cerâmica pura, assim não tendo filme depositado não se observa falha de adesão, mas podemos obter o coeficiente de atrito (COF), que teve variações com pontos máximos entre 0,26 a 0,28 no início da medida e se manteve até 44 segundos.

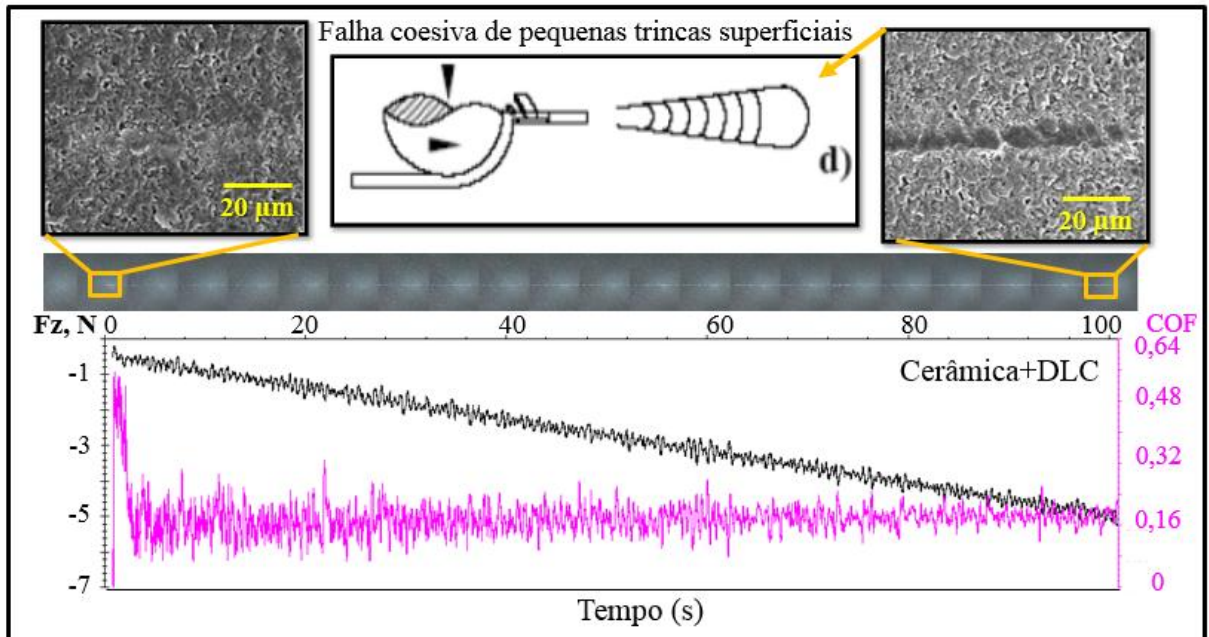
Figura 24 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica pura.



Fonte: o autor, 2021.

Na Figura 25 observa-se o gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre a amostra de cerâmica+DLC, tendo o COF variação com pontos máximo entre 0,26 a 0,28 no início da medida e se manteve até 44 segundos e depois entre 0,16 a 0,24. E com as imagens de MEV com ampliação 308 X das regiões de início e fim das trilhas, podendo concluir que não houve exposição do substrato, ocorrendo falhas coesiva de pequenas trincas superficiais.

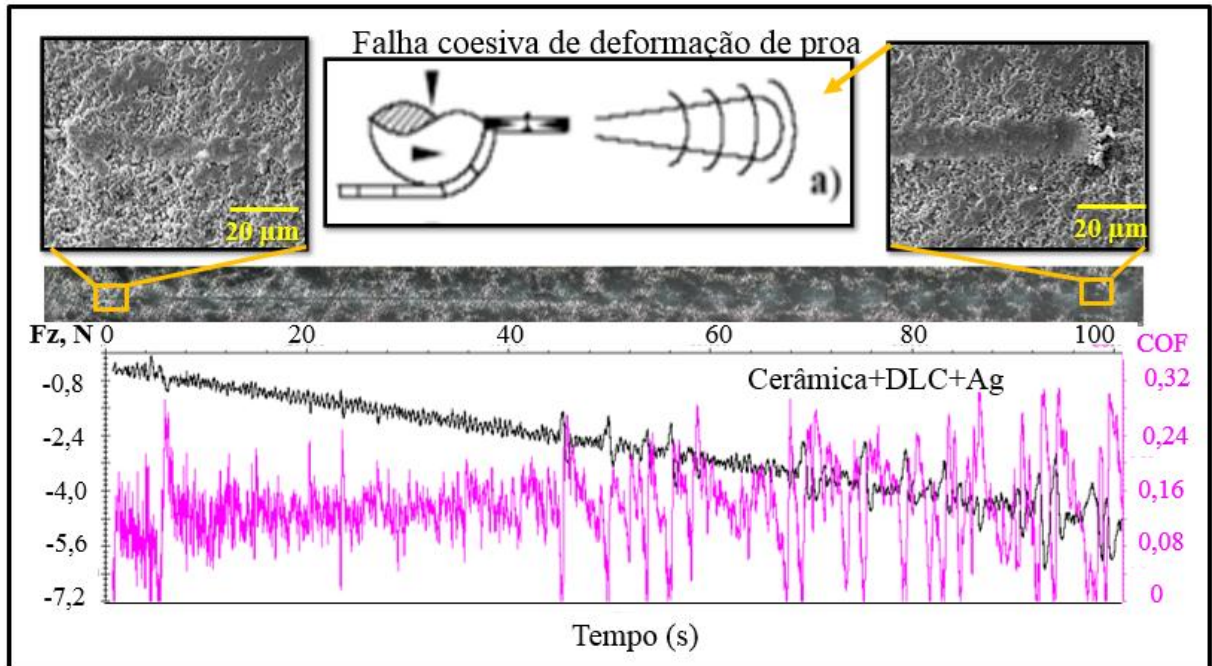
Figura 25 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica+DLC.



Fonte: o autor, 2021.

Na Figura 65 observa-se o gráfico da variação do coeficiente de atrito e da força normal sobre a amostra de cerâmica+DLC+Ag, tendo o COF variação com pontos máximo entre 0,26 a 0,28 no início da medida e se manteve até 44 segundos e depois entre 0 a 0,32. Com as imagens de MEV com ampliação 308 X das regiões de início e fim das trilhas pode concluir que não houve exposição do substrato, ocorrendo na cerâmica+DLC+Ag uma falha coesiva com fissura por deformação de proa.

Figura 26 - Imagem da trilha, valores de carga crítica e coeficiente de atrito obtidos no ensaio de esclerometria para as amostras de cerâmica+DLC+Ag.



Fonte: o autor, 2021.

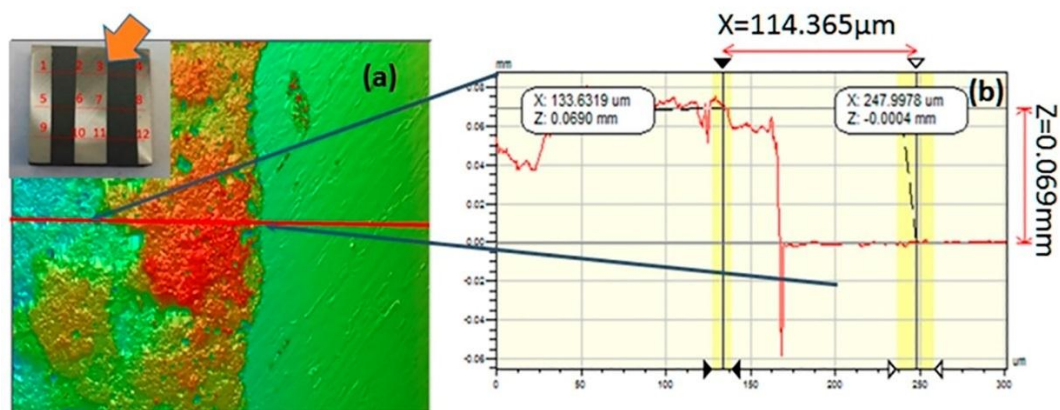
4.2 Deposição via *Laser Cladding* em amostra SS316L

As amostras de SS316L após ter sido revestido com pó de SiC e SiC+TiO₂ e sinterização com laser, foram caracterizadas com quanto a espessura via perfilometria optica, quanto a estrutura química via Espectroscopia Raman, energia dispersiva (EDS) e difração de raio X, dureza via Microindentação Vickers e quanto a morfologia via MEV.

4.2.1 Perfilometria

Espessura da camada de pó antes da irradiação do laser foi medida ao longo de 3 linhas, em 12 pontos da amostra, conforme indicado na Figura 27(a). A espessura média de 12 medições foi de $0,069 \pm 0,010$ mm. O valor Z no lado direito da Figura 27(b) indica a espessura da camada de pó medida entre o topo da camada de pó e o substrato de base. A espessura diminuiu após a irradiação com o laser, devido ao processo de derretimento e à permeabilidade do material, produzindo uma camada sinterizada na superfície do SS316L.

Figura 27 - Medição de espessura de pó por perfilometria óptica.



Fonte: o autor, 2021.

4.2.2 Espectro Raman

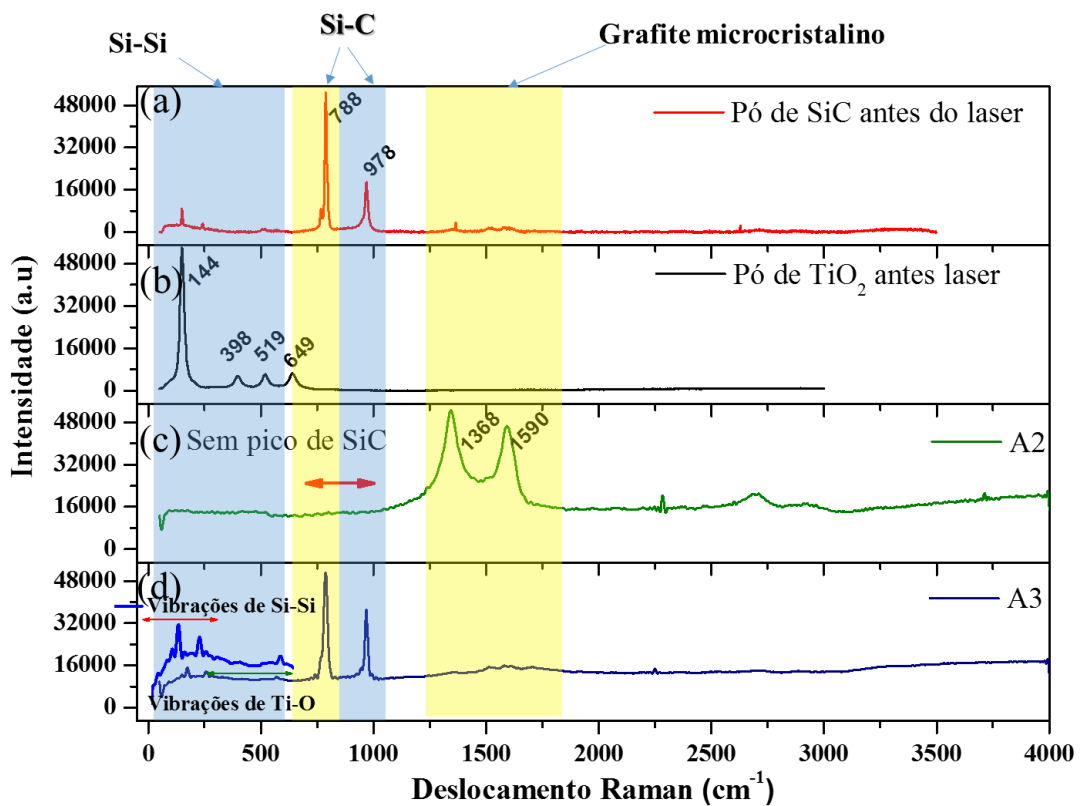
A Figura 28 contém os espectros Raman para os pós de SiC e TiO₂ e as amostras A2 e A3. O espectro Raman para o pó de SiC (Figura 28 (a), linha vermelha) apresentou pequenas bandas entre 200 e 600 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de Si-Si. Além disso, duas bandas centradas em 778 cm⁻¹ e 978 cm⁻¹ foram relacionadas às vibrações de Si-C [88]. O espectro para o pó TiO₂ (Figura 28 (b), linha preta) mostrou quatro bandas TiO₂ características centradas em 144 cm⁻¹ (E_g), 398 cm⁻¹ (b_{1g}), 519 cm⁻¹ (A_{1g}) e 639 cm⁻¹ (por exemplo). As posições da banda de TiO₂ estão associadas ao modo de rede de baixa frequência, enquanto os eixos de ligação estão associados ao modo de alongamento e ao modo de rede de baixa frequência. Esses resultados estão de acordo com os achados de Beattie e Gilson [89] para anatase TiO₂.

A linha verde na Figura 28 (c) mostra o espectro Raman para o revestimento de amostra A2 produzido pelo revestimento a laser de CO₂. Bandas na região espectral entre 1300 e 1600 cm⁻¹ foram devidas à vibração C-C do revestimento de grafite microcristalino [71]. A ausência de bandas para Si-Si entre 200 e 600 cm⁻¹ e para Si-C entre 700 e 1100 cm⁻¹ indicou diminuição das ligações de ligação, o que foi anteriormente atribuído à sublimação de silício durante a passagem do laser [90].

O espectro Raman da amostra A3 (Figura 28 (d), linha azul) mostrou duas pequenas bandas de Si-Si centradas em 144 e 398 cm⁻¹, junto com duas outras bandas relacionadas à grafite microcristalina, centradas em 1368 e 1590 cm⁻¹. Bandas correspondentes às vibrações de Si-C foram observadas em 778 e 978 cm⁻¹. A partir da comparação dos gráficos nas Figura 28 (c) e

(d) para as amostras A2 e A3, respectivamente, pode-se observar que TiO_2 estava presente na amostra A3, conforme indicado por bandas entre 144 e 400 cm^{-1} . Isso indicou que o uso do TiO_2 evitou a grafitação do SiC, conforme demonstrado na Figura 28 (c), onde as bandas de Si-C estavam ausentes na região entre 700 e 1000 cm^{-1} . A intensidade das bandas de Si-C diminuiu após a irradiação do laser, em comparação com o espectro para pó de SiC (linha vermelha) [91]. As bandas características do SiC permaneceram na mesma posição após a irradiação (linha azul), quando comparadas ao pó de SiC (linha vermelha).

Figura 28 - Espectros Raman para (a) pó de SiC, (b) pó de TiO_2 de anatase, (c) amostra A2 e (d) amostra A3.



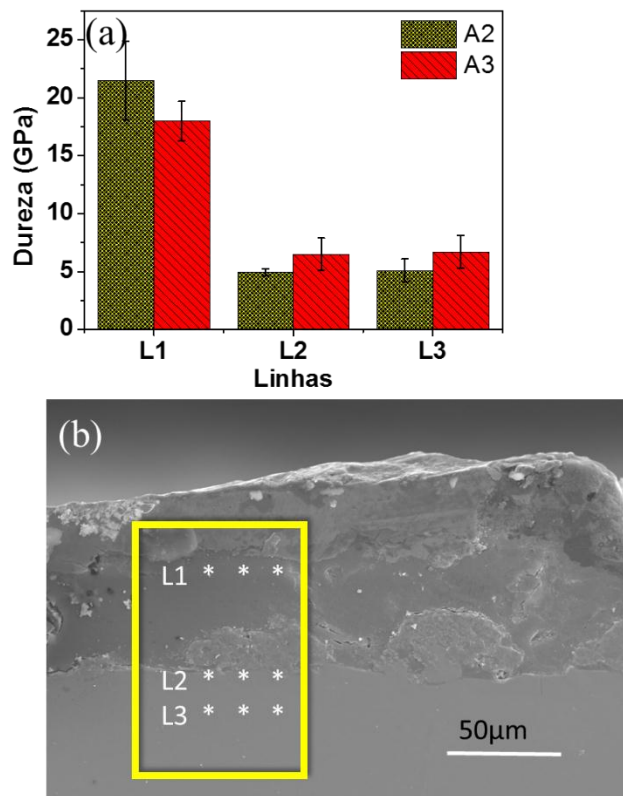
Fonte: o auto, 2021.

4.2.3 Análise de dureza

A Figura 29 (a) contém os valores de dureza associados às posições na imagem MEV (Figura 29 (b)), para medições de indentação nas amostras A2 e A3. A linha 1 (L1) é a região de

revestimento, enquanto as linhas 2 e 3 são regiões no substrato, conforme mostrado na Figura 29 (b). Os valores médios de dureza obtidos a partir de medições em triplicata na mesma posição de linha foram: para a amostra A2 na região de revestimento foi de $21,5 \pm 3,4$ GPa e no substrato foi de $4,9 \pm 0,3$ GPa e para a amostra A3 na região de revestimento foi de $18,0 \pm 1,7$ GPa e no substrato foi de $6,7 \pm 1,4$ GPa. Considerando as barras de erro, as amostras A2 e A3 apresentaram valores de dureza semelhantes, enquanto ambos os revestimentos foram cerca de 400% mais duros que o substrato (A1).

Figura 29 - (a) Valores médios de dureza para as amostras A2 e A3, medidos em triplicado ao longo das linhas no revestimento e no substrato. (b) Micrografia SEM transversal mostrando as posições das medições de dureza.



Fonte: o autor, 2021.

4.2.4 Medidas de coeficiente de fricção (COF) e comportamento eletroquímico

A Figura 30 (a)-(c) contém as curvas do coeficiente de atrito obtidas para as amostras A1, A2 e A3 posicionadas contra uma esfera de alumina em solução SBF, durante os testes de tribocorrosão. Os coeficientes de atrito médios de três medições foram $0,57 \pm 0,29$ (SS316L),

$0,18 \pm 0,07$ (A2) e $0,12 \pm 0,07$ (A3). Os coeficientes de atrito para as amostras A2 e A3 foram significativamente diferentes ($p < 0,01$) do valor obtido para SS316L (A1). Os coeficientes de atrito para as amostras revestidas foram mais estáveis e cerca de três vezes menores do que para a amostra nua, mostrando que o revestimento agiu como um lubrificante na solução de SBF.

A Figura 30 (d) mostra os gráficos de OCP obtidos para as amostras A1, A2 e A3 durante os testes de tribocorrosão. O gráfico para a amostra nua (A1, linha preta) mostrou que o OCP estabilizou em $0,0061 \pm 0,0013$ V quando a amostra foi imersa em solução SBF, durante o modo estático. Quando o atrito foi iniciado, o OCP diminuiu para $-0,2859 \pm 0,0238$ V, devido à remoção do desgaste da camada passiva. Após esta etapa, o OCP aumentou para $-0,0598 \pm 0,0319$ V quando o movimento de deslizamento parou. Conforme relatado por Manhabosco et al. [92], a diminuição e recuperação do OCP ocorreu devido à remoção e formação da camada passiva na superfície da amostra. Portanto, pode-se observar que quando a superfície passivada foi removida, a superfície limpa tornou-se mais suscetível ao desgaste corrosivo durante o movimento de deslizamento [73].

O OCP para a amostra A2 (linha verde) estabilizou em $-0,1405 \pm 0,0071$ V durante o modo estático. Quando o deslizamento da esfera de alumina foi iniciado, o OCP diminuiu ligeiramente e estabilizou em $-0,1715 \pm 0,0083$ V. Depois que o deslizamento foi interrompido, o OCP aumentou e estabilizou em $-0,160 \pm 0,0038$ V.

No caso do revestimento A3, o valor OCP foi de $-0,0774 \pm 0,0145$ V durante o modo estático, com uma ligeira diminuição para $-0,1619 \pm 0,0068$ V quando o deslizamento foi iniciado, seguido por estabilização em $-0,1390 \pm 0,0067$ V. Quando o deslizamento foi interrompido, o potencial estabilizado em $-0,1112 \pm 0,0021$ V.

A Tabela 6 contém a evolução do OCP para as amostras A1, A2 e A3 antes, durante e após o teste de deslizamento recíproco, com cada etapa durando 1800 s. Este tempo foi estabelecido em testes anteriores e garantiu que a estabilização foi alcançada nas diferentes etapas. Tendência de corrosão significativamente maior foi observada durante o teste de deslizamento, especialmente para a amostra SS316L (A1), com um valor de $-0,2859 \pm 0,0238$ V vs. Ag / AgCl. O OCP estabilizou em diferentes valores antes e após o deslizamento, indicando que as amostras apresentaram diferentes tendências de corrosão, mas com rápida remoção de uma camada superior presente em todas as amostras. Após o deslizamento, o OCP aumentou imediatamente para valores mais nobres, devido à reconstituição do filme passivo na pista de desgaste. O mesmo comportamento foi relatado por Alves et al.[93]. As oscilações observadas nos valores de potencial podem ser atribuídas à repassivação mecânica e eletroquímica [88,94].

Os valores de potencial para as amostras revestidas A2 e A3 foram menores antes do deslizamento, em comparação com a liga SS316L, devido à natureza semi-isolante dos revestimentos, e ambos apresentaram diferença significativa ($p < 0,01$) em relação à amostra A1. As mesmas tendências no comportamento de corrosão foram observadas anteriormente por Cheng et al. [95] para uma liga Ti-6Al-4V revestida com uma cerâmica dura, destinada a aplicações em implantes de quadril.

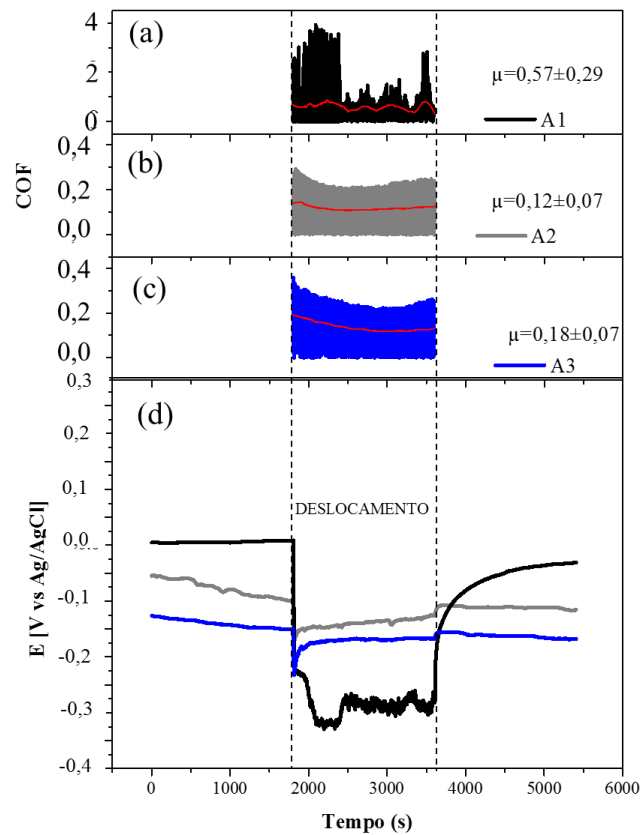
Tabela 6 - Evolução dos valores de OCP para as amostras A1, A2 e A3 durante as etapas dos testes de tribocorrosão.

	Estático	Deslizando	Estático
	E (V vs. Ag/AgCl)		
A1	0,0061 ± 0,0013	-0,2859 ± 0,0238	-0,0598 ± 0,0319
A2	-0,1405 ± 0,0071	-0,1715 ± 0,0083	-0,160 ± 0,0038
A3	-0,0774 ± 0,0145	-0,1390 ± 0,0067	-0,1112 ± 0,0021

* Diferença significativa de A1 (SS316L) e A2 e A3 x amostras; $p < 0,01$.

Fonte: o autor, 2021.

Figura 30 - (a)-(c) Coeficientes de atrito para esfera de alumina deslizando contra as amostras, e (d) resultados de potencial de circuito aberto (V vs. Ag / AgCl) para A1, A2 e A3 em solução SBF. Linha preta: A1; linha verde: A2; linha azul: A3.



Fonte: o autor, 2021.

A Tabela 7 contém os valores médios do coeficiente de atrito registrados durante os testes de deslizamento alternativo para as amostras A1, A2 e A3. A amostra A1 (SS316L) apresentou COF médio 3 vezes maior do que a amostra A2 (SiC) e 4,7 vezes maior do que a amostra A3 (SiC + TiO₂). Os valores mostraram que ambos os revestimentos reduziram o coeficiente de atrito da superfície SS316L, de acordo com o trabalho de Guruvenket et al. [96], que mostrou que os revestimentos de SiC reduziram o atrito na superfície do SS316L.

Tabela 7 - Valores médios de COF obtidos durante os testes de deslizamento alternativo para as amostras A1, A2 e A3.

Coefficiente de atrito	
A1	0,57 ± 0,29
A2	0,18 ± 0,07
A3	0,12 ± 0,07

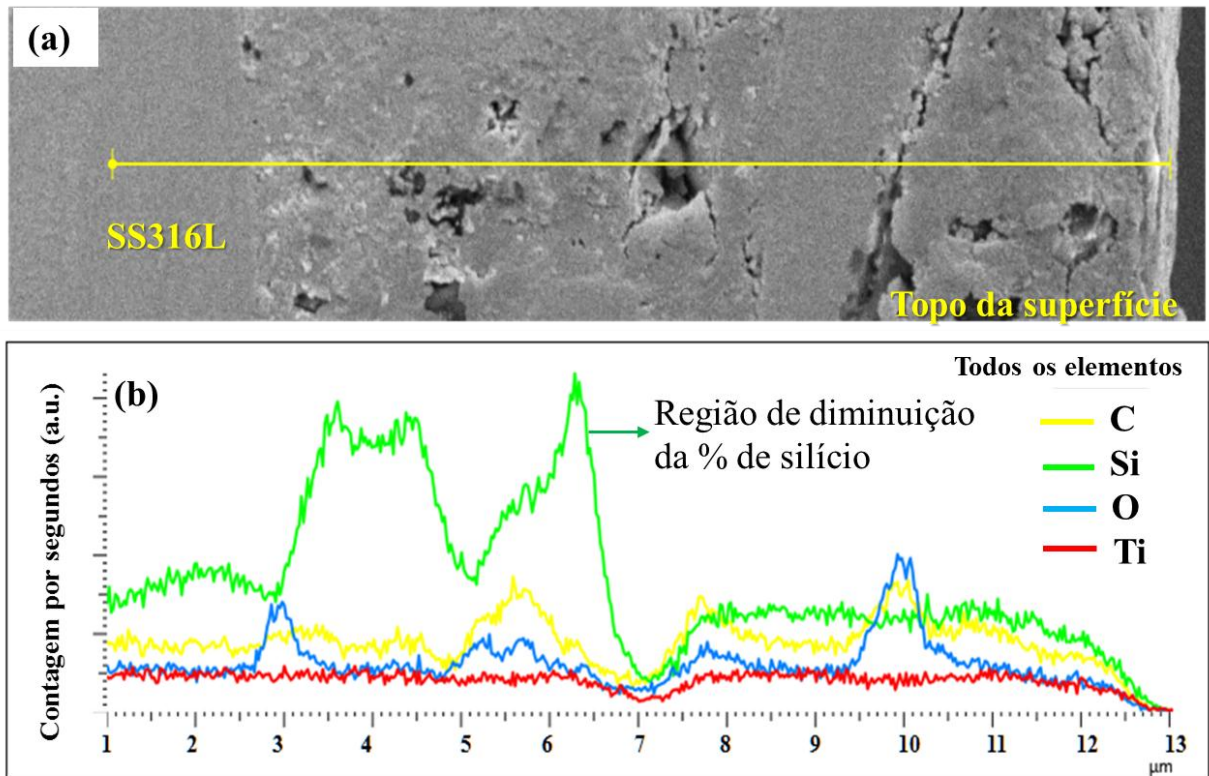
* Diferença significativa de A1 (SS316L) e A2 e A3 x amostras; p <0,01.

Fonte: o autor, 2021.

4.2.5 Análise transversal de EDS

O perfil EDS para a região mostrada na Figura 31 (a) foi usado para avaliar a diminuição de silício no revestimento de SiC (amostra A2) após a operação de revestimento a laser. Os espectros mostrados na Figura 31 (b) indicaram que após o laser ter removido o silício da superfície do SiC, a superfície do revestimento permaneceu como micro-grafite, conforme indicado pela análise Raman (Figura 28 (c)). A Figura 31 (b) mostra os gráficos de EDS obtidos para a amostra A2, mostrando as distribuições dos elementos ao longo da linha mostrada na Figura 31 (a), considerando os teores de carbono (amarelo), silício (verde), oxigênio (azul) e titânio (vermelho). As respostas para os elementos de aço foram retiradas, a fim de observar apenas as contribuições dos revestimentos. O teor de silício foi maior na interface entre o revestimento e o substrato. De 3 a 7 μm , carbono, oxigênio e titânio apareceram com a mesma distribuição média da interface para o topo da superfície do revestimento, também é possível observar a redução do silício. Durante o tratamento com laser de CO_2 , o silício foi removido por sublimação causada pela radiação infravermelha na faixa de comprimento de onda de 10,6 μm . Conforme mostrado na Figura 13, as amostras A2 e A3 foram posicionadas na região focal do laser. Uma sobreposição de feixe de 50% foi usada para todas as amostras. De Almeida Marimbondo et al.[97] observaram o mesmo comportamento de sublimação usando parâmetros semelhantes com o mesmo laser.

Figura 31 - (a) Micrografia da amostra A2 em corte transversal; (b) acessado por análise EDS ao longo da seção transversal na linha amarela.



Fonte: o autor, 2021.

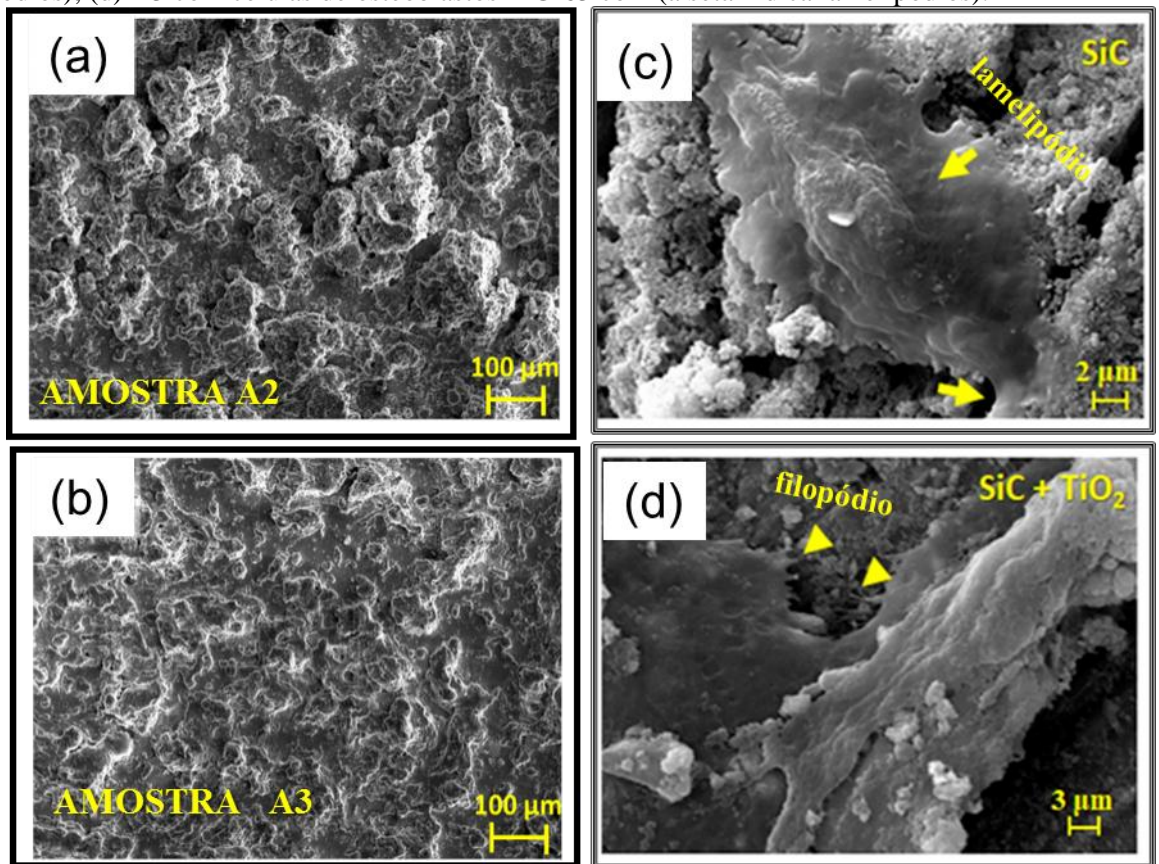
4.2.6 Morfologias dos revestimentos e das superfícies com células osteoblastos

Imagens do MEV mostrando as morfologias de revestimento das amostras A2 e A3, com ampliação de 2000x, são fornecidas na Figura 32 (a) e (b), respectivamente. Morfologia semelhante de SiC após tratamento a laser foi observada em outro lugar [90], com estrutura de superfície granular devido à coalescência de grãos de pó. No presente trabalho, as superfícies das amostras A2 e A3 apresentaram morfologias mais lisas decorrentes da sinterização da crosta, com valores de rugosidade (R_a) de 8,58 e 3,25 μm para A2 e A3, respectivamente. Após a irradiação do laser, a espessura do revestimento ficou em torno de 13 μm (Figura 27), com as superfícies apresentando poros em forma de covinhas causadas pela ação do laser, ao invés dos furos relatados em outro trabalho [98].

As Figura 32 (c) e (d) mostram imagens de MEV (com aumento de 3000x) das superfícies das amostras A2 e A3, respectivamente, com células de osteoblasto MG63. As células eram alongadas, com estruturas semelhantes a dedos (lamelipódios e filopódios) que conferiam mobilidade e disseminação às células. Os osteoblastos estavam bem distribuídos nas superfícies,

exibindo viabilidade e proliferação. Mattila et al. [99] observaram características semelhantes na avaliação da arquitetura molecular dos filópodes e funções celulares. Os filópodes são protrusões achatadas de células osteoblásticas que se fixam à superfície do material pela ação da actina, formando lamelipódios. A presença de filópodes celulares é uma característica da adesão celular na superfície de um material [99,100]. A presença de filópódios e lamelipódios alongados e aderentes poderia explicar a excelente adesão e disseminação efetiva das células osteoblásticas nos revestimentos. A mesma estrutura foi descrita em detalhes em trabalho anterior [100].

Figura 32 - MEV das amostras: (a) A2; (b) A3; (c) A2 com células de osteoblastos MG-63 (a seta indica lamelipódios); (d) A3 com células de osteoblastos MG-63 com (a seta indica lamelipódios).



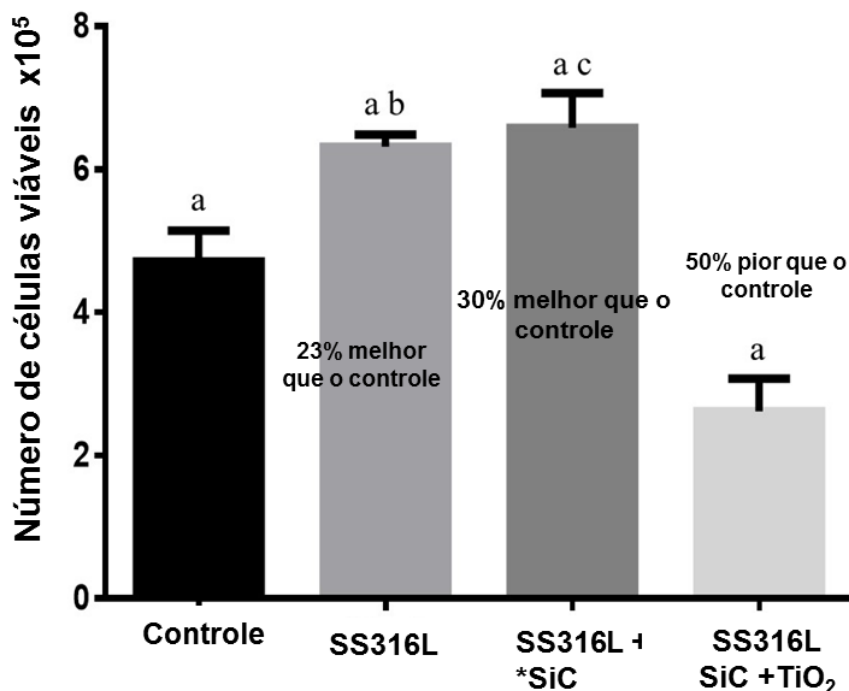
Fonte: o autor, 2021.

4.2.7 Viabilidade celular e análises estatísticas

A Figura 33 contém os resultados da análise estatística da viabilidade das células osteoblastos MG-63 na presença das diferentes amostras. Os valores foram obtidos em médias e desvios-padrão de três experimentos. A letra “a” indica diferença significativa ($p < 0,0001$). Os pares de letras “ab” e “ac” não indicam diferença significativa.

Os resultados mostraram que os osteoblastos foram capazes de aderir, espalhar e aumentar em todas as amostras durante o tempo de cultivo. No entanto, algumas diferenças importantes foram observadas na análise estatística. A melhor viabilidade celular foi na presença da amostra A2, o que pode ser explicado pela composição química, uma vez que as análises de Raman (Figura 28 (c)) e EDS (Figura 31 (b)) indicaram que a irradiação laser levou a uma diminuição do silício na superfície da amostra A2. Chen et al. [101] também observaram a sublimação do silício durante a irradiação com laser. Devido a esta sublimação, a superfície A2 consiste principalmente de carbono, com traços de silício [90]. A superfície de carbono proporcionou maior viabilidade das células MG-63. Em contrapartida, a amostra A3 apresentou retenção de carboneto de silício na superfície superior, conforme indicado pelos espectros Raman (Figura 28), em concordância com a pior viabilidade celular, confirmando que o silício levou à baixa integração celular. Os resultados para as amostras A1 (SS316L puro) e A2 não foram significativamente diferentes. Em comparação com o controle, foi observada maior viabilidade celular para essas amostras, com aumentos de 23% e 30% para A1 e A2, respectivamente, indicando que as superfícies dessas amostras levaram a um melhor crescimento celular [102].

Figura 33 - Viabilidade das células MG-63 nos diferentes materiais. Os valores foram obtidos em médias e desvios-padrão de três experimentos. A mesma letra “a” indica diferença significativa ($p < 0,0001$). Os pares de letras “ab” e “ac” não indicam diferença significativa.



Fonte: o autor, 2021.

5 CONCLUSÃO

Com o estudo de deposição de filme de DLC e DLC+Ag na cerâmica ($MgAl_2O_4$) foi possível a deposição do DLC na cerâmica, conforme demonstrado com o espectro Raman que apresentou as bandas D e G que são a identidade do DLC. Teve uma leve variação da razão I_D/I_G , mas a diminuição da razão cai conforme o número de anéis por cluster e fração de grupos em cadeia aumenta, assim a variação foi baixa com a presença da prata não alterando a qualidade de filme e a Ag aumento as intensidades das bandas D e G.

Os resultados de EDS, quanto ao mapa e ao gráfico dos espectros, contêm 7,24% de Ag presente nos filmes de DLC+Ag. Foi possível a deposição da Ag através do *reator magnetron sputtering*. Confirmando a morfologia do MEV e FEG que podemos observar pontos brancos pelo FEG. Com a perfilometria óptica o filme de DLC+Ag podemos observar o aumento da rugosidade, assim com as técnicas de caracterização podemos confirmar a presença de Ag no filme de DLC.

Com o teste de esclerometria observamos a boa aderência dos filmes, pois apesar de ter ocorrido falha coesiva no filme de DLC+Ag, ambos os filmes não expos o substrato após o teste de esclerometria.

Desta forma podemos concluir que a cerâmica possui aplicabilidade na medicina pois inibe a proliferação celular, porém induz uma alta atividade metabólica demonstrando plena atividade celular.

Com o estudo da deposição de revestimento de SiC via *laser cladding* podemos observa que os resultados da espectroscopia Raman contém que o revestimento produzido pelo *laser cladding* de pó de SiC cristalino (amostra A2) não apresentou ligação Si – Si e Si – C, com o espectro sendo semelhante ao do grafite microcristalino. O espectro para o revestimento produzido pelo *laser cladding* de pó de SiC misturado com anatase TiO_2 (amostra A3) apresentou bandas correspondentes a Si – Si, Si – C, e TiO_2 . A presença de TiO_2 evitou a evaporação de silício.

Os resultados de EDS contêm que o silício no revestimento diminuiu após a irradiação do laser (amostra A2), provavelmente devido à sublimação. A técnica de perfilometria óptica mostrou a morfologia homogênea da amostra A3, para a qual o revestimento proporcionou melhor proteção do substrato contra corrosão durante o teste de tribocorrosão sob modo dinâmico na solução SBF, em comparação com a amostra A2.

Os revestimentos das amostras A2 e A3 melhoraram a proteção do SS316L contra tribocorrosão, em comparação com o SS316L (amostra A1). A análise de dureza mostrou que ambos os revestimentos eram mais duros do que o substrato, sendo o valor da dureza do revestimento A3, 36% superior ao do SS316L. A comparação dos resultados para as amostras A2 e A3 mostrou que a inclusão do pó de TiO₂ anatase não diminuiu a dureza do revestimento.

Os resultados para os revestimentos A2 e A3 produzidos por *laser cladding* em um ambiente de ar demonstrou que SiC – TiO₂ é um material promissor para a produção de filmes adequados para uso em aplicações biomédicas, aumentando a resistência à corrosão e reduzindo o coeficiente de atrito. Uma descoberta significativa para a amostra A3 foi que a presença de TiO₂ aumentou a resistência térmica do revestimento de SiC, com as bandas no espectro Raman correspondentes para Si – Si e Si – C. O uso de uma mistura de revestimento contendo SiC e TiO₂ evitou a sublimação de silício durante revestimento a laser. Esses resultados abrem perspectivas para o uso de revestimentos de SiC-TiO₂ para proteger as superfícies, sem alterar a estrutura química. Um baixo teor de silício na superfície após a irradiação do laser pode desempenhar um papel crucial na resistência à tribocorrosão e viabilidade celular.

REFERÊNCIAS

- [1] BURG, K. J. L.; PORTER, S.; KELLAM, J. F. Biomaterial developments for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 21, n. 23, p. 2347–2359, 2000.
- [2] ALVES, H. L. R.; STAINER, D.; BERGMANN, C. P. Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 20, n. 2–3, p. 81–88, 2004.
- [3] SAYED-NOOR, A. S.; SJÖDÉN, G. O. Severe Metallosis After Total Elbow Arthroplasty — A Case Report. **American Association for Hand Surgery**, v. 5, p. 86–89, 2009.
- [4] KAWACHI, E. *et al.* Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518–522, 2000.
- [5] ARSLAN, Y. *et al.* The Effect of Synthesis Conditions on Calcium Silicate Bioceramic Materials. **Journal of Natural and Applied Sciences**, v. 23, n. 3, p. 727–737, 2019.
- [6] KARAKOCA, S. *et al.* Retrospective study of treatment outcomes with implant-retained extraoral prostheses: Survival rates and prosthetic complications. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 103, n. 2, p. 118–126, 2010.
- [7] BAUER, S. *et al.* Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 3, p. 261–326, 2013.
- [8] SINGH, R.; DAHOTRE, N. B. Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, n. 5, p. 725–751, 2007.
- [9] WU, D. *et al.* A comparative study of tribological characteristics of hydrogenated DLC film sliding against ceramic mating materials for helium applications. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 884–894, 2018.
- [10] DAVES, W. *et al.* Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 18, p. 5892–5898, jul. 2011.
- [11] WRONSKI, C. R.; MATERIALS, E.; SILICON, H. A. Amorphous silicon technology: coming of age. **Solar Energy**, p. 373–379, 1994.
- [12] TAKAYUKI NARUSHIMA, TAKASHI GATO, T. H. High-Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 1386–1390, 1989.
- [13] LEE, S. *et al.* Hydroxyapatite-TiO₂ Hybrid Coating on Ti Implants. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 20, p. 195–208, 2006.
- [14] QIAO, S. *et al.* Ag-plasma modification enhances bone apposition around titanium dental

implants: An animal study in labrador dogs. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 653–664, 2015.

[15] PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes**. Park Ridge, New Jersey, U.S.A: [s.n.].

[16] ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engeneerig**, v. 37, p. 129–281, 2002.

[17] PASTRANA-MARTÍNEZ, L. *et al.* Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! **Química**, v. 128, p. 21–27, 2013.

[18] FALCAO, E. H. L.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, p. 524–531, 2007.

[19] OGANOV, A. R. *et al.* **Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions**. [s.l: s.n.]. v. 75

[20] SANTOS, T. B. **Deposição e caracterização de filmes em polímeros visando aplicações biomédicas e aeroespaciais**. 2019. Universidade do Vale do Paraíba - Univap. 2019.

[21] MEYYAPPAN, M. *et al.* Carbon nanotube growth by PECVD: A review. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 205–216, 2003.

[22] RAMOS, M. A. R. **Propriedades e parâmetros de escala de filmes de DLC depositados sobre aço ferramenta usando sistema PECVD modificado com cátodo adicional**. 2016. 143 f. Tese (doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2016.

[23] MACÁRIO, P. F. **Deposição de filmes de carbono tipo diamante em ligas de alumínio visando a redução de corrosão e contaminação microbiana em tanques de combustíveis para aviação**. 2019. 124 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2019.

[24] ASAKAWA, R. *et al.* Combining polymers with diamond-like carbon (DLC) for highly functionalized materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 676–685, 2011.

[25] TRAIANO, D. **Construção de um reator a plasma para deposição de filmes finos com a técnica de magnetron sputtering**. 2019. 66f. Trabalho de Conclusão de Cursos (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Guarapuava, 2019.

[26] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

[27] SMITH, D. L. .; HOFFMAN, D. W. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**. [s.l: s.n.]. v. 49

[28] RAFIEIAN, D. *et al.* Controlled formation of anatase and rutile TiO₂ thin films by reactive magnetron sputtering. **AIP Advances**, v. 5, n. 9, 2015.

- [29] CONTIN, A. **Deposição de Diamante CVD sobre Aço 304 com interface de SiC obtida por laser cladding**. 2014. Dissertação (Mestrado Engenharia Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE. 2014.
- [30] GROHOL, C. M.; SHIN, Y. C.; FRANK, A. Laser cladding of aluminum alloy 6061 via off-axis powder injection. **Surface and Coatings Technology**, v. 415, n. March, p. 127099, 2021.
- [31] READY, J. F. **Industrial Applications of Lasers**. Second ed. San Diego - CA, USA: Academic Press, 1997.
- [32] ELIJAH KANNATEY-ASIBU, J. **Principles of laser materials processing**. 2009. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [33] SILVA, S. DOS A. **Tratamentos superficiais a laser por fusão e obtenção de liga em peças sinterizadas de Ti- Mo e Ti-Nb**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- [34] ION, J. **Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application**. [s.l: s.n.].
- [35] DUTTA, J.; KUMAR, A.; LI, L. Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. **Tribology International**, v. 42, p. 750–753, 2009.
- [36] CONTIN, A. et al. Laser cladding of SiC multilayers for diamond deposition on steel substrates. **Diamond & Related Materials**, v. 65, p. 105–114, 2016.
- [37] DOWDEN, J. **The theory of laser Material Processing**. [s.l: s.n.].
- [38] SALEHI, D.; BRANDT, M. Melt pool temperature control using LabVIEW in Nd:YAG laser blown powder cladding process. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 29, n. 3–4, p. 273–278, 2006.
- [39] PILLIAR, R. M. Modern metal processing for improved surgical implants. **Biomaterials**, v. 12, p. 95–100, 1991.
- [40] GOMES, E. A. *et al.* Cerâmicas odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 319–325, 2008.
- [41] RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, 2013.
- [42] DREESMAN, H. Resorption characteristics of calcium sulphate implants. **Beitr. Klin. Chir**, v. 9, p. 804, 1894.
- [43] PEZZOTTI, G. Bioceramics for hip joints: The physical chemistry viewpoint. **Materials**, v. 7, n. 6, p. 4367–4410, 2014.
- [44] SOUSA, T. A. et al. Investigation of the performance of ceramic tools of alumina doped with magnesium oxide in the dry machining of compacted graphite iron. **Materials Research**

Express, v. 6, n. 4, 2019.

[45] TOLEDO, O. J. C. **Síntese de nanopartículas do espinélio Fe₂CoO₄ e investigação do seu potencial catalítico na oxidação de uma matéria-prima oriunda da pirólise da madeira**. 2017. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

[46] DIAS, A. DE O. **Análise da Influência dos Parâmetros de Pulsção na Soldagem do Aço Inoxidável AISI 304 Através do Arame Tubular AWS E316LT1-4**. 2009. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

[47] MUTHUKUMARAN, V. *et al.* Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel. **Materials and Design**, v. 31, n. 6, p. 2813–2817, 2010.

[48] CHENGLONG, L. *et al.* Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti / TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel. **Materials Letters**, v. 59, p. 3813–3819, 2005.

[49] SAOUBI, R. M. *et al.* Residual stress analysis in orthogonal machining of standard and resulfurized AISI 316L steels. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 96, p. 225–233, 1999.

[50] ISHIDA, M. A. **Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Minas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[51] SARGEANT, A.; GOSWAMI, T. Hip implants – Paper VI – Ion concentrations. **Materials & Design**, v. 28, p. 155–171, 2007.

[52] SALA, O. **Fundamentos a Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.

[53] IMELIC, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst characterization: physical techniques for solid materials**. New York: Springer, 1994.

[54] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 – cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 63, n. 12, p. 2–5, 2001.

[55] FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000.

[56] GONÇALVES, P. A. R. **Triboquímica analítica: estudo da dependência dos parâmetros tribológicos com a modificação superficial em filmes à base de carbono**. 2012. 163 f. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

[57] MELO, D. F. DE. **Estudo da viabilidade para fabricação de fibra óptica polimérica (FOP) por extrusão vertical**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

[58] CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímero**. São Paulo: [s.n.], v. 430.

[59] BARRETO, M. DE F. E O. **Caracterização micro-nanoestrutural e química de argamassas de cimento Portland**. 2014. Tese (doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

[60] PAULA, L. O. DE. **Estudos de tribocorrosão em substratos de ligas de 60 NiTi e Ti-6Al-4V recobertos com DLC na presença de urina sintética**. 2018. 61f. Dissertação (mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2018.

[61] RADI, P. A. **Estudos de Fenômenos tribológicos em Materiais Carbonosos**. 2008. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

[62] JOST, H. P. Tribology - origen and future. **Wear**, v. 136, p. 1–17, 1990.

[63] WINER, W. O. Future trends in tribology. **Wear**, v. 136, p. 19–27, 1990.

[64] NASS, K. C. DE F. **Produção e caracterização de filmes de carbeto de silício amorfo hidrogenado (a-SiC:H) depositados por plasma à partir de precursores líquidos sobre liga de titânio (Ti-6Al-4V)**. 2015. 79 f. Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2015.

[65] KATO, K. Wear in relation to friction — a review. **Wear**, v. 241, p. 151–157, 2000.

[66] KENNETH HOLMBERG, A. M. Coatings tribology : a concept , critical aspects and future directions. **Thin Solid Films**, v. 253, p. 173–178, 1994.

[67] MARU, M. M. **Estudo do desgaste e atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado**. 2003. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

[68] HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; MATTHEWS, A. Tribology of thin coatings. **Ceramics International**, v. 26, p. 787–795, 2000.

[69] **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus 1** , 2000.

[70] DIOMIDIS, N. et al. A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials. **Lubrication Science**, v. 21, p. 53–67, 2009.

[71] ASTM G119-93. Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. **Wear and Erosion, Metal Corrosion**, v. 93, n. Reapproved, p. 1–7, 1994.

[72] LANDOLT, D. **Corrosion and surface chemistry of metals**. 1 ed ed. [s.l.] EPFL Press, 2007.

- [73] OLIVEIRA, F. G. *et al.* Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. **Applied Surface Science**, v. 341, n. 2015, p. 1–12, 2018.
- [74] BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. The scratch adhesion test: An elastic-plastic indentation analysis. **Thin Solid Films**, v. 157, n. 2, p. 233–254, 1988.
- [75] CASIRAGHI, C. F. A. R. J., FERRARI, A. C., & ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical review B**, v. 72, n. 8, 2005.
- [76] BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? **Biomaterials**, v. 30, n. 12, p. 2175–2179, 2009.
- [77] OLIVEIRA, S. M. M. *et al.* Tribocorrosion studies on diamond-like carbon film deposited by PECVD on 304 stainless steel in simulated body fluid. **Biomedical Physics & Engineering Express**, v. 5, n. 4, p. 45012, 2019.
- [78] MOSMANN, T. Rapid Colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, v. 65, p. 55–63, 1983.
- [79] CASTRO-SILVA, I. I. *et al.* Preliminary analysis of the influence of low intensity laser (GaAlAs) in proliferation of human deciduous dental pulp derived cells. **Innov Implant J Biomater Esthet**, v. 4, p. 48–52, 2009.
- [80] BARRERE, F. *et al.* Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants. **Biomaterials**, v. 25, n. 14, p. 2901–2910, 2004.
- [81] AL-RUBEAI, M. *et al.* A rapid method for evaluation of cell number and viability by flow cytometry. **Cytotechnology**, v. 24, n. 2, p. 161–168, 1997.
- [82] CHAN, L. L. *et al.* Rapid image-based cytometry for comparison of fluorescent viability staining methods. **Journal of Fluorescence**, v. 22, n. 5, p. 1301–1311, 2012.
- [83] VITOR, P. A. M. *et al.* Caracterização e avaliação do emprego de espinélio MA nanoestruturado na resistência à oxidação de grafites. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, Brasil**, v. 4, n. 2, p. 4885–4895, 2016.
- [84] MARCIANO, F. R. *et al.* Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 5–8, p. 1010–1014, 2009.
- [85] CHEKAN, N. M. *et al.* Biological activity of silver-doped DLC films. **Diamond and Related Materials**, v. 18, n. 5–8, p. 1006–1009, 2009.
- [86] FONSECA, M. DE O. **Influência do Cortisol no desenvolvimento de células tumorais**. 2015. 39 p f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade do Vale do Paraíba, 2015.
- [87] OLIVEIRA, E. R. A. DE. **Estudo da Atividade Biológica do Interferon Alfa-2B em Células Hep-2C para Aplicação em Ensaios de Determinação de Potência**. 2010. 82 f.

Dissertação (mestrado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2010.

- [88] AZZI, M. *et al.* Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. **Wear**, v. 267, n. 5–8, p. 860–866, jun. 2009.
- [89] BEATTIE, I. R.; GILSON, T. R. Single Crystal Laser Raman Spectroscopy. **Proceedings the royal of society A**, v. 307, p. 407–429, 1968.
- [90] LUSQUINHOS, F. *et al.* Laser cladding of SiC/Si composite coating on Si-SiC ceramic substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1588–1593, 2008.
- [91] ZHU, Y. *et al.* The improvement in oxidation resistance of CVD-SiC coated C/C composites by silicon infiltration pretreatment. **Carbon**, v. 36, n. 7–8, p. 929–935, 1998.
- [92] MANHABOSCO, T. M.; MULLER, I. L. Tribocorrosion of Diamond-Like Carbon Deposited on Ti6Al4V. **Tribol Lett**, v. 33, p. 193–197, 2009.
- [93] ALVES, S. A. *et al.* Tribocorrosion Behavior of Calcium- and Phosphorous-Enriched Titanium Oxide Films and Study of Osteoblast Interactions for Dental Implants. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 1, n. 3, p. 1–21, 2015.
- [94] AZZI, M.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.-E. Tribocorrosion test protocols for sliding contacts. **Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings**, p. 222–238, 2011.
- [95] CHENG, K. Y. *et al.* Enhanced Tribocorrosion Resistance of Hard Ceramic Coated Ti-6Al-4V Alloy for Hip Implant Application: In-Vitro Simulation Study. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 5, n. 9, p. 4817–4824, 2019.
- [96] LI, D. *et al.* Corrosion and tribo-corrosion behavior of a-SiC_x:H, a-SiN_x:H and a-SiC_xN_y:H coatings on SS301 substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9–10, p. 1616–1622, 2010.
- [97] MARIBONDO, G. N. K. DE A. *et al.* Growth and characterization of graphene on polycrystalline SiC substrate using heating by CO₂ laser beam. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1329–1334, 2016.
- [98] PAULA, L. O. *et al.* Tribo-Corrosion and Corrosion Behaviour of Titanium Alloys with and Without DLC Films Immersed in Synthetic Urine. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 3, p. 1–12, 2018.
- [99] MATTILA, P. K.; LAPPALAINEN, P. Filopodia: Molecular architecture and cellular functions. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, v. 9, n. 6, p. 446–454, 2008.
- [100] VAN DER VALK, P. *et al.* Interaction of fibroblasts and polymer surfaces: relationship between surface free energy and fibroblast spreading. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 17, n. 5, p. 807–817, 1983.
- [101] CHEN, X. J. *et al.* Optimization of the design of a crucible for a SiC sublimation growth

system using a global model. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1810–1814, 2008.

[102] DE ARAÚJO, L. A.; ADDOR, F.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Use of silicon for skin and hair care: An approach of chemical forms available and efficacy. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 91, n. 3, p. 331–335, 2016.