



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ANÁLISE DE TENSÃO SUPERFICIAL DO AÇO AISI
316L TRATADO POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA À
PLASMA

IGOR BRUNO ALVES NEVES
NATAL- RN, 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ANÁLISE DE TENSÃO SUPERFICIAL DO AÇO INOX AISI 316L TRATADO POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA À PLASMA

IGOR BRUNO ALVES NEVES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico, orientado pelo Prof. Dr. Thercio Henrique de Carvalho Costa.

NATAL - RN
2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Neves, Igor Bruno Alves.

Análise de tensão superficial do aço inox AISI 316L tratado por oxidação eletrolítica à plasma / Igor Bruno Alves Neves. - Natal, 2022.

39f.: il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Mecânica. Natal, RN, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Thercio Henrique de Carvalho Costa.

1. Aço - Monografia. 2. Hidroxiapatita - Monografia. 3. Aço Inox AISI 316L - Monografia. 4. Tensão Superficial - Monografia. 5. Engenharia Mecânica - Monografia. I. Costa, Thercio Henrique de Carvalho. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 624.014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Natal, 15 de dezembro de 2022.

Ao(s) **décimo quinto** dia(s) do mês de **dezembro** do ano de **dois mil e vinte e dois**, às **dezesseis horas**, na **sala 414 - CTEC**, instalou-se a banca examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso do(a) aluno(a) **IGOR BRUNO ALVES NEVES**, matrícula **20200149560**, do curso de Engenharia Mecânica. A banca examinadora foi composta pelos seguintes membros: **THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO COSTA**, orientador; **JONHATTAN FERREIRA RANGEL**, examinador interno; **JOÃO FREIRE DE MEDEIROS NETO**, examinador externo. Deu-se início à abertura dos trabalhos pelo(a) **THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO COSTA**, que após apresentar os membros da banca examinadora, solicitou a (o) candidato (a) que iniciasse a apresentação do trabalho de conclusão de curso, intitulado “**ANÁLISE DE TENSÃO SUPERFICIAL DO AÇO INOX 316L TRATADO POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA**”, marcando um tempo de trinta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, **THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO COSTA**, orientador, passou a palavra aos examinadores para arguirem o(a) candidato(a); após o que fez suas considerações sobre o trabalho em julgamento; tendo sido PROVADO, o(a) candidato(a), conforme as normas vigentes na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A versão final do trabalho deyerá ser entregue à Coordenação do Curso de Engenharia Mecânica, no prazo de 07 dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora e constante na folha de correção anexa. Conforme o que rege o Projeto Político Pedagógico do Curso de Engenharia Mecânica da UFRN, o(a) candidato(a) não será aprovado(a) se não cumprir as exigências acima.



THERCIO HENRIQUE DE CARVALHO COSTA

Orientador



JONHATTAN FERREIRA RANGEL

Examinador interno



JOÃO FREIRE DE MEDEIROS NETO

Examinador externo

Aos meus avós paternos: Tereza Maria e Isaias Inácio (*in memoriam*).

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela infinita misericórdia.

Agradeço aos meus pais, e aos meus familiares que me incentivaram durante toda a graduação.

Aos colaboradores e amigos do LabPlasma: à Bruna, Ana Maria, Luciano e João Neto por toda ajuda prática e teórica durante a execução do trabalho. Aos companheiros de TCC: Francisco, Aíssa e Gilliard, pela rede de ajuda.

Aos colegas de turma que me incentivaram.

E ao meu orientador Thercio, que destaco de maneira especial pela paciência, incentivo, apoio e disponibilidade.

Neves, Igor Bruno Alves. **Análise da tensão superficial do aço inox do AISI 316L tratado por oxidação eletrolítica à plasma**. 2022. 39 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

Resumo

O trabalho tem como objetivo avaliar as alterações nas coordenadas da tensão superficial do aço AISI 316L tratado através da oxidação eletrolítica à plasma (PEO) com adição de hidroxiapatita. A técnica ângulo de contato foi utilizada para a caracterização superficial, e o método de Van Oss – Chaudhury – Good para avaliação superficial, o artifício é utilizado para obtenção direta das coordenadas de tensão superficial, e indiretamente, avaliação da proliferação celular e bacteriana. As amostras foram revestidas em diferentes configurações, variou-se o tempo e a polaridade de tratamento, 10 e 20 segundos para amostra tratada em potencial anódico e 90 e 180 segundos para amostra tratada em potencial catódico. Posteriormente, realizou-se testes de molhabilidade (ângulo de contato) usou-se três diferentes líquidos para cada amostra: água, glicerol e xileno. Os resultados constataram um aumento da hidrofiliabilidade superficial em todas as amostras que passaram por tratamento. E registraram coordenadas de tensão superficial total média de: 58,72 mJ/m² para as amostras tratadas em potencial anódicas; 55,10 mJ/m² catódicas e 34,63 mJ/m² para não tratada.

Palavras-chave: Tensão superficial, Hidroxiapatita, Aço Inox AISI 316L

Neves, Igor Bruno Alves. **Surface tension analysis of AISI 316L stainless steel treated by plasma electrolytic oxidation**. 2022. 39 p. Conclusion work project (Graduate in Mechanical Engineering) - Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2022.

Abstract

This work aims to evaluate the changes in the surface tension coordinates of AISI 316L steel treated by plasma electrolytic oxidation (PEO) with addition of hydroxyapatite. The contact angle technique was used for surface characterization, and the Van Oss - Chaudhury - Good method for surface evaluation, the artifact is used to obtain directly the surface tension coordinates, and indirectly, evaluation of cell and bacterial proliferation. The samples were coated in different configurations, varying the time and polarity of treatment, 10 and 20 seconds for samples treated at anodic potential, and 90 and 180 seconds for samples treated at cathodic potential. Subsequently, wettability tests (contact angle) were performed using three different liquids for each sample: water, glycerol, and xylene. The results showed an increase in surface hydrophilicity in all samples that underwent treatment. And recorded average total surface tension coordinates of: 58.72 mJ/m² for the anodic potential treated samples; 55.10 mJ/m² cathodic and 34.63 mJ/m² for untreated.

Keywords: Surface tension, Hydroxyapatite, Stainless steel AISI 316L

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Objetivo Geral	2
1.2	Objetivos Específicos	3
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Aço inoxidável AISI 316L	4
2.2	Oxidação eletrolítica à plasma (PEO)	5
2.2.1	Mecanismo de formação de revestimento	6
2.3	Hidroxiapatita (HA).....	9
2.4	Caracterização por ângulo de contato	12
3	Metodologia	16
3.1	Materiais.....	16
3.1.1	Aço Inoxidável AISI 316L.....	16
3.1.2	Solução eletrolítica	16
3.2	Equipamentos	16
3.2.1	Reator de plasma por oxidação eletrolítica (PEO).....	16
3.2.2	Capturador de ângulos	17
3.3	Métodos	18
3.3.1	Preparação das amostras.....	18
3.3.2	Tratamento à Plasma (PEO)	19
3.3.3	Tensão Superficial.....	19
3.3.4	Método de Van Oss – Chaudhury - Good.....	20
4	Resultados e Discussões	22
5	Conclusões	26
6	Referências	27
7	Apêndices	31

1 Introdução

Os chamados biomateriais compõem uma linha de pesquisa em ascensão na área de evolução dos materiais. O tema, recente, tem ganhado importância por conta da necessidade da substituição de partes do corpo humano por intervenções materiais, principalmente pela ortopedia ou ortodontia, seja pelo aumento da expectativa de vida (e da longevidade), no geral, da população mundial, ou do aumento dos acidentes com consequências permanentes (Morejón Alonso, 2011; Menezes, 2022).

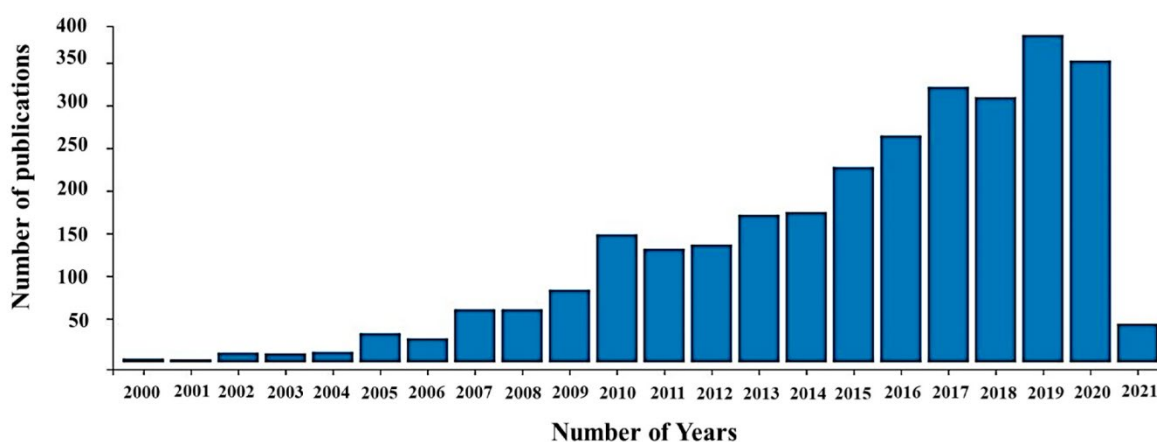
O objetivo das pesquisas nessa área, a princípio, é minimizar as reações indesejadas que provocam a rejeição, e tornar o material mais inerte possível para o corpo humano (Menezes, 2022). Os materiais precisam interagir, verdadeiramente, com o tecido ósseo e promover respostas fisiológicas como a proliferação celular (López Esteban, 2014).

O aço inoxidável AISI 316L já é um dos mais utilizados comercialmente para o uso biomédico e também na indústria de produção de alimentos, possui ótimas propriedades de resistência mecânica, porém, mesmo inoxidável, o meio corporal interno é altamente corrosivo, e favorece o desprendimento de íons metálicos do aço, que pode servir de agente alergênico, ou, até mesmo, cancerígeno atribuindo, assim, uma vida útil finita à prótese metálica. Uma das saídas avaliadas para aumentar o tempo de permanência, sem intervenção, da prótese no corpo é o revestimento superficial do implante por deposição cerâmico de hidroxiapatita, (HA) (Brasil *et al.*, 2001).

A Hidroxiapatita, considerado um material bioativo, tem sido muito estudado por promover a osseointegração, que é a união estável da superfície e mecânica da prótese e do tecido ósseo. A sua composição química atribui características semelhante ao tecido ósseo, e por promover essa integração é utilizado para melhorar a aceitação de enxertos de outros materiais, principalmente de titânio. E várias técnicas podem ser utilizadas para depositar essa camada cerâmica na superfície metálicas: deposição química de vapor (CVD), oxidação por micro arcos (MAO), oxidação eletrolítica à plasma (PEO) (Lugovskoy e Lugovskoy, 2014).

A técnica, PEO, utilizada neste trabalho, descrito por Sikdar *et al.*(2021) como um tratamento eletroquímico de superfície promissor, vem sendo utilizado como técnica de modificação de superfície, porém encontra limitações pela sensibilidade aos vários parâmetros que influenciam no resultado final da deposição. A Figura 1 mostra o número de publicações sobre a técnica alternativa de deposição, de 2000 à 2021. Pesquisas recentes buscam melhorar a deposição final conforme o objetivo, e mensurar os efeitos de cada variável é imprescindível para aperfeiçoar, ainda mais, a técnica.

Figura 1 - Número de publicações de pesquisas sobre PEO de 2000 à 2021.



Fonte: Sikdar *et al.*(2021)

O presente trabalho pode contribuir para endossamento das pesquisas de recursos experimentais e alternativas para deposição de filmes finos em aços inoxidáveis, AISI 316L, já utilizado pela indústria para aplicação nos ramos alimentícios e biomédicos.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar as alterações nas coordenadas da tensão superficial do aço AISI 316L tratado através da oxidação eletrolítica à plasma com adição de hidroxiapatita, para contribuir na consolidação da técnica como alternativa para deposição de filmes finos em aços inoxidáveis.

1.2 Objetivos Específicos

- Preparar as amostras do aço inoxidável AISI 316L.
- Realizar a deposição da camada de hidroxiapatita através da oxidação eletrolítica à plasma.
- Testar a molhabilidade da camada superficial e avaliar a tensão superficial da amostra.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aço inoxidável AISI 316L

Os aços com grande resistência a oxidação e a corrosão, medida de perda de peso, massa ou volume em função do tempo, são denominados aços inoxidáveis. Para alcançarem essa característica, o teor de cromo presente na liga deve ultrapassar 12% da composição (Silva e Mei, 2010).

A resistência à corrosão de ligas compostas por ferro e cromo está relacionada ao fenômeno da passivação, que pode ser explicado como a formação de uma camada de óxido mistos (ferro, cromo ou outros elementos da liga) e a dissolução desta camada no âmbito corrosivo. A maneira como se formará essa camada: impermeabilidade, taxa de dissolução em meio corrosivo, é que definirá características resistivas à corrosão (Silva e Mei, 2010).

Os aços AISI 316L são inoxidáveis (inox). Seus componentes que formam a liga contém, cerca de, 17,5% de cromo, 13% de níquel, 2,6% de molibdênio, 0,03% de carbono, 0,4% de silício e 1,7% de manganês (Senatore *et al.*, 2007). Pertencem aos grupos dos aços inoxidáveis austeníticos, grupo caracterizado pela presença do cromo e níquel como componentes de liga, além do ferro, e que não endurecem por tratamento térmico de têmpera (Silva e Mei, 2010).

Possuem baixo teor de carbono, menos de 0.03%, para evitar a sensitização, fenômeno de empobrecimento de cromo nas regiões do contorno de grão onde o material se torna mais suscetível à corrosão ou oxidação. O fenômeno ocorre por conta da precipitação de carbonetos de cromo, o carbono em excesso retira cromo da solução na matriz austenítica, pelo fato de que os contornos, por ser uma região com alta energia, favorecem a precipitação de segundas fases como o Cr_{23}C_6 ¹ (Silva e Mei, 2010).

Segundo Brasil *et al.* (2001), o aço AISI 316L é um dos favoritos para produção de implantes, porque é um dos que possui menor quantidade de carbono em sua composição, o que diminui a sua reação com o oxigênio.

¹ Principal carboneto precipitado, que cada átomo de carbono retira, aproximadamente, quatro átomos de Cromo (Silva e Mei, 2010).

Mesmo assim, Silva e Mei (2010) afirma que nenhum material é inteiramente inoxidável.

Ainda que a composição química contribua para resistência corrosiva, a degradação do implante acontece quando ocorre a corrosão, e resulta na liberação de íons do metal, e o cromo e níquel, dentre eles são os mais alergênicos e oncogênicos (Brasil *et al.*, 2001). Para evitar problemas, Black (1988) preconiza que a remoção dos implantes deve acontecer a cerca de um a dois anos no corpo de um humano jovem.

2.2 Oxidação eletrolítica à plasma (PEO)

O processo de deposição de filmes finos por oxidação eletrolítica à plasma, *plasma electrolytic oxidation* (PEO), é uma técnica promissora de tratamento eletroquímico de superfície dos materiais e tem como objetivo depositar uma camada espessa, dura e densa de um revestimento em substratos como: alumínio, titânio, magnésio ou outros substratos de liga leve (Sikdar *et al.*, 2021).

A técnica de modificação de superfície por plasma permite, a partir do controle dos seus parâmetros, produzir diferentes tipos de superfícies segundo aplicação específica e requisitos exigidos (Chu *et al.*, 2002). A de criação de revestimentos pelo PEO é utilizado principalmente para as áreas biomédicas, eletrônica, aeroespacial e automotiva, apresentando vantagens, que justificam o seu uso em vez de outros processos de tratamento superficial (Sikdar *et al.*, 2021).

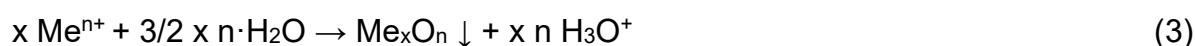
A capacidade de formar filmes com boa adesão, e a resistência ao desgaste dos revestimentos PEO, intimamente relacionadas ao mecanismo de formação tornam o processo atraente e promissor. Além do mais, o revestimento formado pode melhorar a dureza, a resistência ao desgaste ou corrosão e favorecer a biocompatibilidade ou bioatividade do substrato tratado (Nascimento Neto, 2017).

O processo de formação dos revestimentos pelo PEO é um processo complexo, pois envolve três operações simultâneas: a reação eletroquímica, reação química plasma e a difusão térmica do oxigênio. O processo gera três camadas, uma externa mais porosa, uma intermediária densa, e uma interna densa e mais fina (Sikdar *et al.*, 2021).

Apesar de porosas, as camadas formadas pelo PEO podem efetivamente proteger o substrato contra corrosão, porque os poros podem ser corrigidos por óxidos fundidos devidos as altas temperaturas próximos aos canais de descarga do plasma, aumentando a resistência a corrosão do material base (Lugovskoy e Zinigrad, 2013).

2.2.1 Mecanismo de formação de revestimento

O Sikdar *et al.* (2021) descrevem as equações química gerais, que descrevem o complexo processo de formação de revestimento por oxidação eletrolítica à plasma:



Onde:

Me: caracteriza o material metálico utilizado como substrato;

n: é o número de elétrons transferidos;

e⁻ : é o elétron;

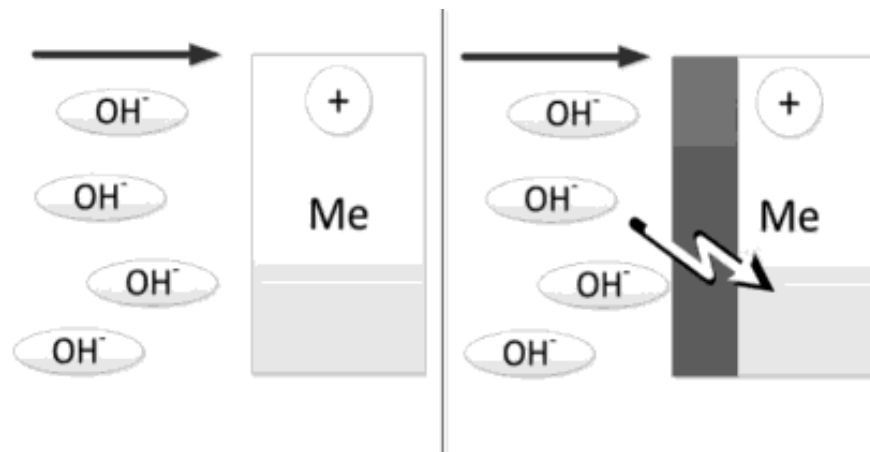
Cat: é o cátion.

As reações eletroquímicas do processo: a evolução do oxigênio e oxidação de metal acontecem no ânodo, ver equação (1) e (2). A geração anódica de oxigênio acontece por conta campo elétrico alto, e ânions de oxigênio (O²⁻) e se põe em direção do anodo, até que nele forme uma camada de óxido metálico com o substrato. Que dependo do substrato, da composição eletrolítica e das reações químicas ocorridas, pode resultar na dissolução superficial, ou na formação do filme de óxido anódico, ver equação (3). Simultaneamente, há intensa evolução do gás hidrogênio, equação (4). E reduções de cátions na superfície do cátodo, equação (5).

As Figura 2 e Figura 3, mostra, em ilustrações, as principais etapas de formação do revestimento no processo de deposição por PEO, e os parâmetros desse filme depois de formado.

A Figura 2 ilustra o processos de formação da camada dura e espessa de revestimento do aço. Descargas de microarcos quebram a camada de óxido do substrato, por conta da alta tensão e corrente alternada envolvida no processo. Nos canais de descargas, onde é observado temperaturas e pressões extremas, acontecem processos complexos de transformações de fase que resultam na formação da casca (Lugovskoy e Zinigrad, 2013).

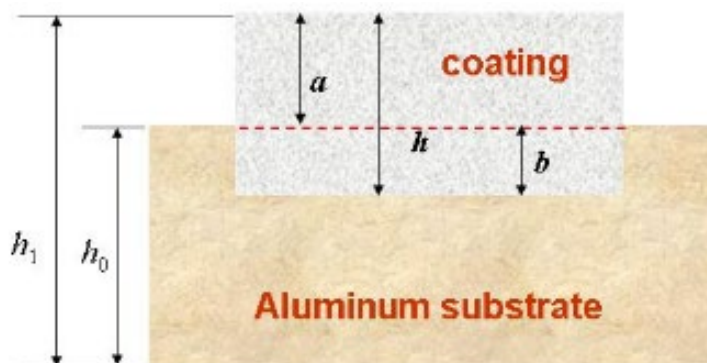
Figura 2 - Principais etapas da formação de oxido no tratamento PEO.



Fonte: Adaptado de Lugovskoy e Zinigrad (2013)

A Figura 3 apresenta a amostra depois de receber a camada proveniente do processo de oxidação eletrolítica à plasma, e parametriza os principais elementos da amostra segundo variáveis:

Figura 3 - Esquema da deposição de camada no substrato de Alumínio.



Fonte: Wang *et al.*(2020)

Onde:

h_0 – espessura da amostra antes do tratamento PEO;

h_1 – espessura da amostra depois do tratamento PEO;

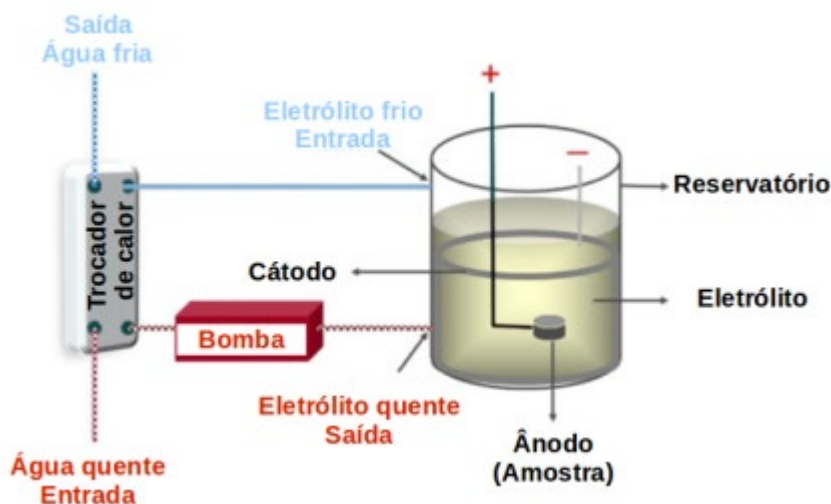
h – espessura do revestimento depositado;

a – crescimento do revestimento para fora;

b - revestimento que cresce em direção ao substrato.

Na Figura 4, está ilustrado o esquema da ferramenta mais encontrada na aplicação experimental do tratamento e como é comumente utilizada. Composto por um reservatório, que recebe a solução eletrolítica, onde a amostra é depositada. O reservatório possui uma entrada e uma saída para circular o fluxo de fluido eletrolítico, uma bomba é responsável pela manutenção do fluxo, enquanto acontece as reações.

Figura 4 - Esquema experimental para realização de tratamentos PEO.



Fonte: adaptado de Shokouhfar e Allahkaram (2016).

Os parâmetros para obtenção do revestimento são de grande relevância, segundo o Chu *et al.* (2002), a partir do controle dos seus parâmetros é possível criar diferentes tipos de revestimentos, de acordo com as especificações exigidas. O Martin (2013 apud Sikdar *et al.*, 2021) elenca alguns parâmetros que influenciam o processo, entre eles, as características da fonte (alternada ou contínua, uni ou bipolar); o que ele define como parâmetros primários: intensidade da tensão, densidade da corrente elétrica, oscilação do pulso, e o ciclo do trabalho no processo (positivo ou negativo). Além dos parâmetros ajustáveis, o autor cita fenômenos indesejados que podem influenciar na qualidade do resultado, entre eles, a liberação excessiva de gases durante o tratamento, quebra de tensão desenvolvida, fusão local e oxidação do substrato.

2.3 Hidroxiapatita (HA)

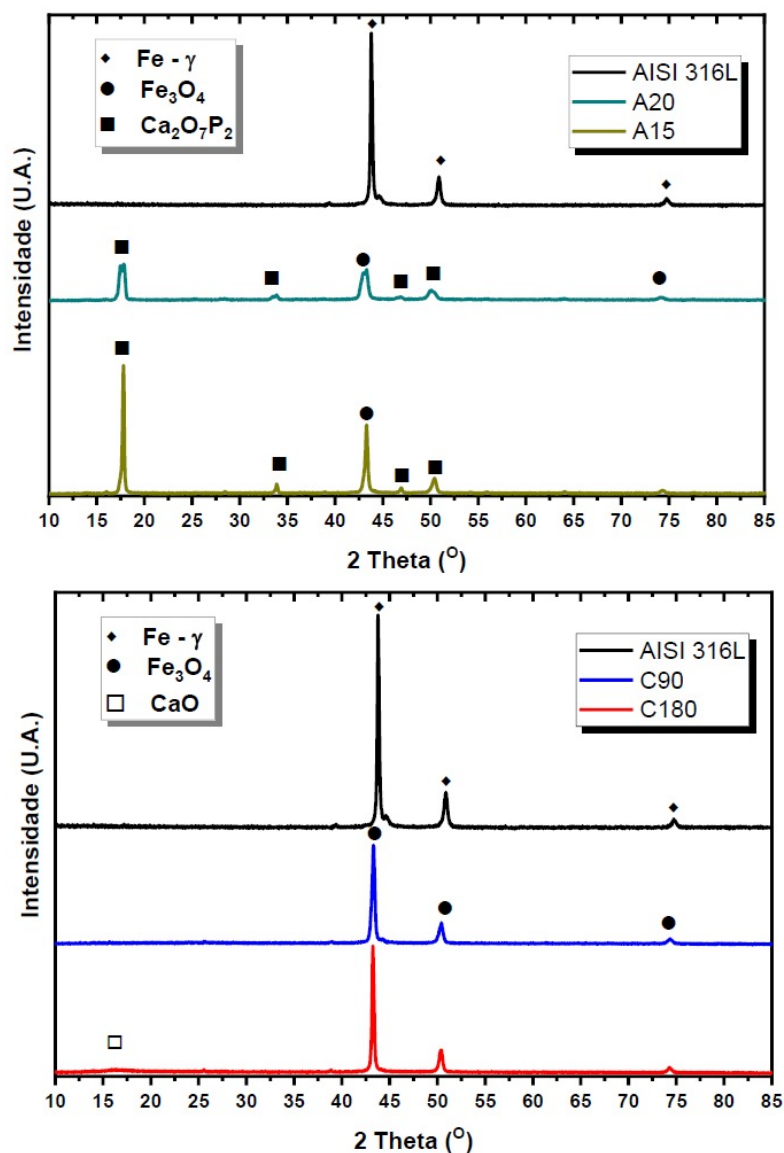
A hidroxiapatita é uma cerâmica insolúvel feita de cálcio e fósforo, cuja fórmula química dos cristais é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é o principal constituinte mineral dos tecidos ósseos (*hard tissue*), tecido presente nos ossos e dentes, cerca de 65% da massa óssea de um adulto. (Merolli e Leali, 2013; Osaka, 1991).

Dependendo das suas condições de formação, a hidroxiapatita tem simetria hexagonal, os cristais, pode ter forma de agulhas ou de placas, e podem ser reconhecidas pela proporcionalidade $\text{Ca} : \text{P} = 1.67$ (Lugovskoy e Lugovskoy, 2014).

A Hidroxiapatita é o material valioso para utilização na substituição óssea, encontrou sua importância por conta da semelhança dos seus cristais com os de apatita carbonatada, presente nos ossos e dentes humanos. Para mais, vários estudos envolvendo animais apontam a excelente biocompatibilidade do material, favorável às interações com o tecido ósseo (Rabiee *et al.*, 2010).

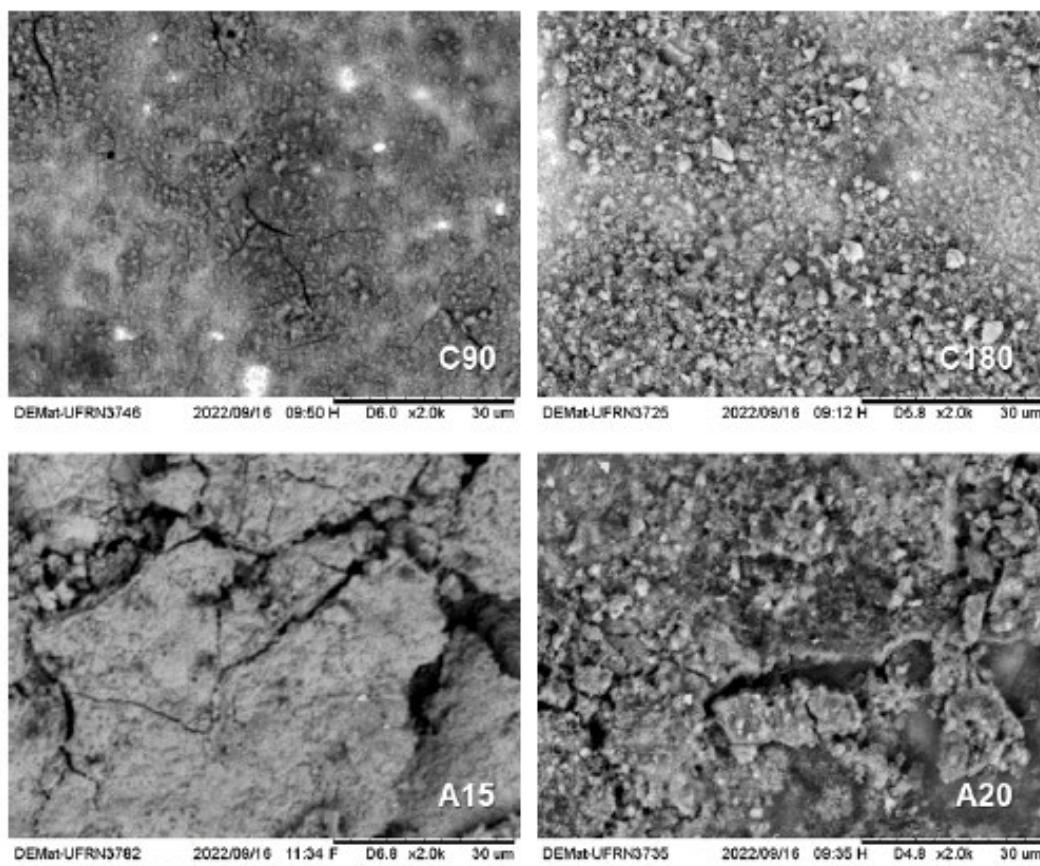
Os revestimentos de hidroxiapatita, depositados nos diferentes tipos de substratos, são estudados por conta da sua morfologia, ver Figura 5 e Figura 6; e dos vários tipos de formações em função dos parâmetros e suas influências, ver Tabela 1.

Figura 5 - Caracterização por DRX das amostras de aço inox AISI 316L revestidas de HA por PEO.



Fonte: Santos *et al.*(2022)

Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras revestidas de HA por PEO.



Fonte: Santos *et al.*(2022)

Tabela 1 - Elementos presente no aço AISI 316L após deposição dos filmes (Resultado do FRX).

Aço 316L na posição de cátodo durante 1 minuto		Aço 316L na posição de cátodo durante 2 minuto		Aço 316L na posição de cátodo durante 3 minuto	
Elemento Químico	Porcentagem	Elemento Químico	Porcentagem	Elemento Químico	Porcentagem
Ferro (Fe)	70,68%	Ferro (Fe)	69,15%	Ferro (Fe)	67,82%
Cromo (Cr)	18,46%	Cromo (Cr)	18,33%	Cromo (Cr)	17,76%
Níquel (Ni)	7,72%	Níquel (Ni)	7,45%	Níquel (Ni)	7,06%
Fósforo (P)	1,36%	Fósforo (P)	1,91%	Fósforo (P)	5,07%
Cobre (Cu)	0,49%	Cálcio (Ca)	1,71%	Sílcio (Si)	0,69%
Cálcio (Ca)	0,48%	Cobre (Cu)	0,47%	Cálcio (Ca)	0,68%
Molibdênio (Mo)	0,33%	Sílcio (Si)	0,46%	Cobre (Cu)	0,47%
Sílcio (Si)	0,33%	Molibdênio (Mo)	0,31%	Molibdênio (Mo)	0,30%
Enxofre (S)	0,16%	Enxofre (S)	0,16%	Enxofre (S)	0,14%
		Potássio (K)	0,05%		
Total	100,00%	Total	100,00%	Total	100,00%
Ca/P	0,36	Ca/P	0,9	Ca/P	0,13

Aço 316L na posição de ânodo durante 1 minuto		Aço 316L na posição de ânodo durante 2 minuto		Aço 316L na posição de ânodo durante 3 minuto	
Elemento Químico	Porcentagem	Elemento Químico	Porcentagem	Elemento Químico	Porcentagem
Ferro (Fe)	57,85%	Ferro (Fe)	61,95%	Ferro (Fe)	68,73%
Cromo (Cr)	17,39%	Cromo (Cr)	18,08%	Cromo (Cr)	18,85%
Cálcio (Ca)	16,65%	Cálcio (Ca)	11,29%	Níquel (Ni)	7,43%
Níquel (Ni)	5,80%	Níquel (Ni)	6,37%	Cálcio (Ca)	2,91%
Fósforo (P)	1,27%	Fósforo (P)	1,14%	Fósforo (P)	0,60%
Cobre (Cu)	0,43%	Cobre (Cu)	0,45%	Cobre (Cu)	0,55%
Molibdênio (Mo)	0,27%	Sílicio (Si)	0,34%	Sílicio (Si)	0,37%
Sílicio (Si)	0,25%	Molibdênio (Mo)	0,28%	Molibdênio (Mo)	0,37%
Enxofre (S)	0,08%	Enxofre (S)	0,10%	Enxofre (S)	0,15%
Zinco (Zn)	0,03%	Zinco (Zn)	0,02%	Zinco (Zn)	0,03%
Total	100,00%	Total	100,00%	Total	100,00%
Ca/P	13,16	Ca/P	9,87	Ca/P	4,82

Fonte: Tavares (2022)

No caso do Fattah-alhosseini *et al.*(2021) e Aktug(2016), o foco é investigar, além das morfologias e da formação, os parâmetros de aceitação biológica e de proliferação celular e bacteriana, comparando-os a partir da molhabilidade da superfície tratada.

2.4 Caracterização por ângulo de contato

A caracterização por ângulo de contato tem como objetivo avaliar as propriedades superficiais do material em questão. O processo deve sondar o desenvolvimento das interações na superfície estudada, e investigar, indiretamente, propriedades como: atrito, adesão, molhabilidade, biocompatibilidade, entre outros (Beake, Ling e Leggett, 1998; Chai *et al.*, 2004; Kozbial *et al.*, 2017).

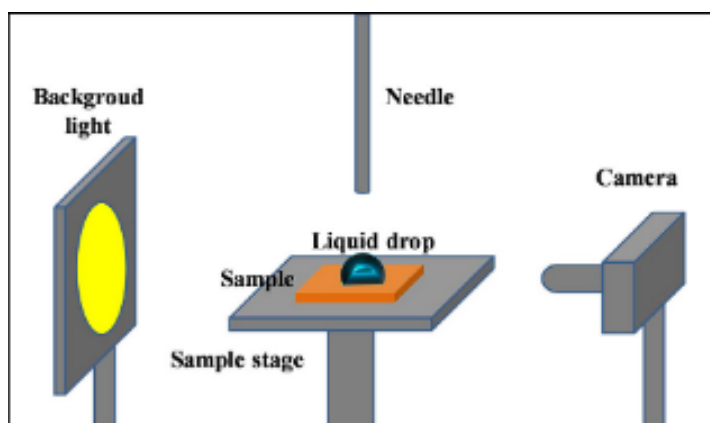
Os mecanismos físico-químicos da adesão bacteriana compreende o modelo termodinâmico baseado na análise da energia livre dos líquidos em contato com as superfícies. A avaliação do contato busca quantificar os efeitos apresentados como aspectos da teoria clássica DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbee), que explica e relaciona a adesão bacteriana em função, como consequência, das componentes

dispersivas de Lifshitz–Van der Waals, e das interações ácido-base e eletroestáticas (Teughels *et al.*, 2006; Yoda *et al.*, 2014).

O método de medição de ângulo de contato por gota séssil é o mais comum entre o meio experimental para medir a tensão superficial de materiais. A proposta é avaliar a o comportamento resultante da interação entre a gota e a superfície, como sondagem para caracterização da superfície. A tensão superfície é uma das características que pode ser determinada por esse método (Medeiros Neto, 2020).

A medição mais comumente aplicada, experimentalmente, do ângulo de contato é feita através da captura direta do ângulo tangente, ver Figura 7, do ponto de contato das três fases, sólido – líquido – gasoso, no perfil da gota séssil, ver Figura 8. O valor do ângulo de contato obtido é um parâmetro importante para os cálculos que se baseiam nesse valor, através dele é possível mensurar características de umectação (molhabilidade) da superfície do material (Liber-Knéc e Lagan, 2021).

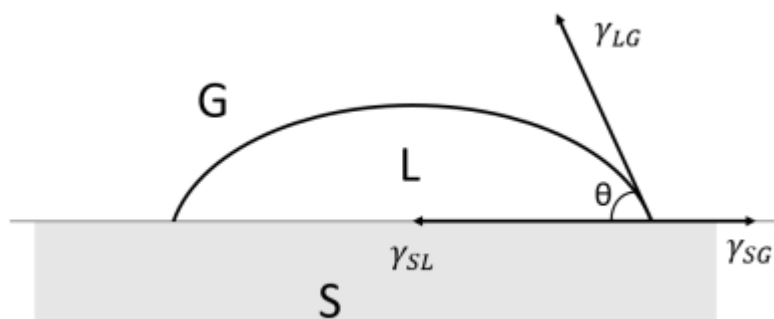
Figura 7 - Esquema de captura do ângulo de contato por método óptico direto de gota séssil.



Fonte: Zhao e Jiang (2017)

O estado estático mecânico da gota sobre a superfície auxilia a avaliação do comportamento da gota sob ação das três tensões interfaciais de líquido. E através da equação de Young, equação (6), é possível relacionar as tensões interfaciais (representado por γ), líquido – gasoso (LG), sólido - gasoso (SL) e sólido - líquido (SL), ver Figura 8.

Figura 8 - Tensões interfaciais entre as três fases em equilíbrio estático.



Fonte: Medeiros Neto (2020)

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Onde:

θ : o ângulo de contato

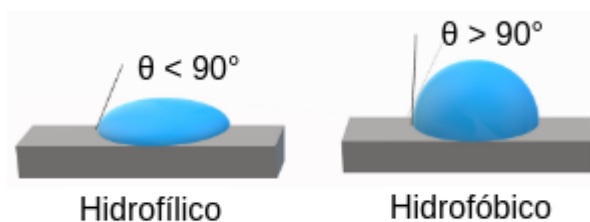
γ_{LG} : é a tensão interfacial das fases líquido – gasoso

γ_{SG} : sólido – gasoso

γ_{SL} : sólido - líquido.

Segundo Fowkes (1962), as interações de entre as moléculas envolvidas no contato serão fortes se o líquido for polar, e a superfície do material em contato também for polar. Porém, se um for apolar e o outro polar, essas interações não serão fortes, e o líquido tenderá a ter uma adesão menor, e molhará menos a superfície. Esse tipo de força atrativa que relaciona a intensidade da aderência do líquido à superfície pode ser quantificado como a energia livre de superfície.

Figura 9 - Comportamento de molhabilidade da superfície por ângulo de contato.



Fonte: Adaptado de Rosales e Esquivel (2020).

De acordo com abordagem de Van Oss; Chaudhury e Good (1988), a energia livre de um sólido é dividida em dois componentes: apolar Lifshitz-van der Waals (γ_s^{LW}), dispersiva, e as interações polar ácido-base (γ_s^{AB}), ver equação (7):

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (7)$$

E a componente ácido-base (γ_s^{AB}) pode ser descrita como combinação de receptores de elétrons (γ^+) básicas, e de doadores de elétrons (γ^-) ácidas.

$$\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (8)$$

Desse modo, a equação (7) pode ser descrita de uma maneira alternativa, como é comum encontrar nas referências, ver equação 9:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (9)$$

Finalmente, a partir da equação de Young-Dupré, obtém-se a equação (10). Dessa vez, a expressão relaciona a energia livre da superfície do líquido e o ângulo de contato obtido previamente.

$$\frac{1}{2}(1 + \cos \theta)\gamma_L = \sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \quad (10)$$

Para solução do problema, essa equação deve solucionar os valores de três parâmetros importantes, γ_s^{LW} , γ_s^+ e γ_s^- . Isso implica que a medição do ângulo de contato deve ser medida com três líquidos distintos, um com coordenada apolar mais expressiva e dois com coordenadas polares mais expressivas. Essa teoria ficou conhecida como teoria ácido-base (Liber-Knéc e Lagan, 2021). E tem sido utilizada, experimentalmente, para avaliar interações de proteínas, e outros biopolímeros, com sólidos hidrofóbicos (Lotfi, Nejib e Naceur, 2013).

3 Metodologia

Nesse tópico será detalhado todo processo que constituiu a pesquisa: as ferramentas e equipamentos que foram utilizados, os materiais analisados, a preparação do maquinário, parâmetros utilizados no tratamento e preparação das amostras.

3.1 Materiais

3.1.1 Aço Inoxidável AISI 316L

O material utilizado como substrato para o tratamento e deposição do revestimento em hidroxiapatita (HA) foi o aço inoxidável AISI 316L, da família dos austeníticos. As amostras foram obtidas através do corte das barras cilíndricas (tarugos) de aço inox, com dimensões, aproximadas, de 16 mm de diâmetro de seção transversal, e 3 mm de espessura. As amostras são embutidas a frio em resina epóxi para facilitar o apoio nos processos de lixamento e polimento (preparação superficial da amostra).

3.1.2 Solução eletrolítica

Para realização do tratamento à plasma por oxidação eletrolítica, é necessário que as amostras de aço estejam imersas numa solução, preparada previamente, para a formação da camada desejada do filme fino. No experimento, foi utilizado uma solução contendo 1 litro de água destilada, 10 gramas de acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$), 1 grama de beta glicerol fosfato, BGP, ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$) e aproximadamente 3 mililitros ácido nítrico (HNO_3) 65% PA, este último para atribuir acidez ao pH da solução.

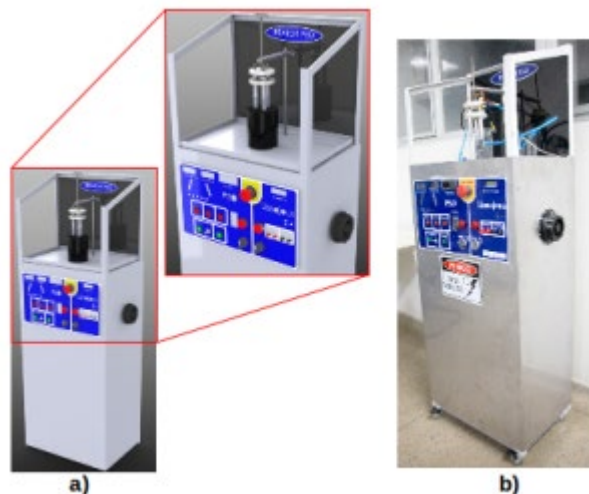
3.2 Equipamentos

3.2.1 Reator de plasma por oxidação eletrolítica (PEO)

O reator para tratamento superficial por oxidação eletrolítica à plasma é o equipamento desenvolvido no próprio LabPlasma com intuito de realizar o tratamento superficial em amostras de materiais que possam ser utilizados em implantes,

depositando os filmes que favoreçam a aceitação dos enxertos, ver Figura 10, conforme o Nascimento Neto (2017).

Figura 10 - a) Modelo feito em CAD 3D b) Fotografia do modelo real PEO.

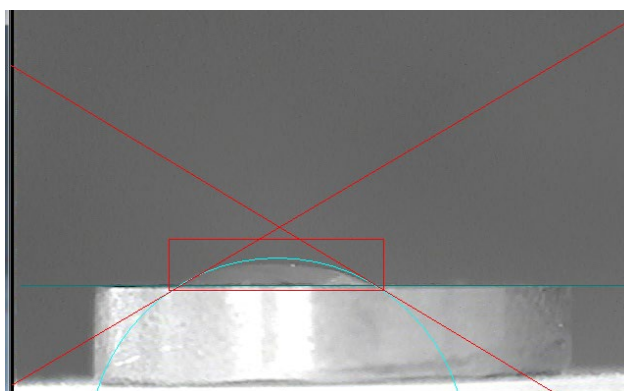


Fonte: Nascimento Neto (2017)

3.2.2 Capturador de ângulos

Desenvolvido também no LabPlasma, esse equipamento é utilizado para capturar o ângulo formado na interação da gota do fluido com a superfície do aço com o revestimento através da aproximação por tangentes das extremidades da gota. O dispositivo consiste numa câmera, posicionada com ajuda de um suporte, ligada diretamente ao computador e através de *software* capturam a imagem da configuração da gota, em seguida realiza o processamento e calcula, por aproximação, os ângulos de interação, ver Figura 11.

Figura 11 - Ângulo de contato traçado pelo software.

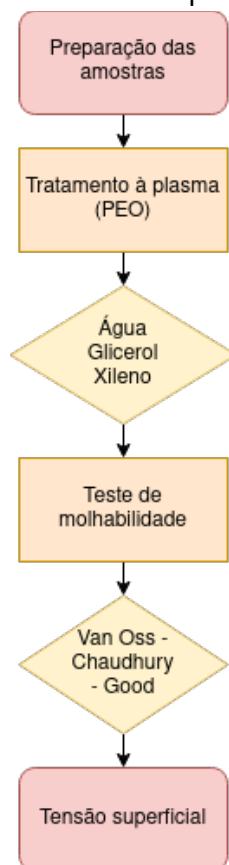


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.3 Métodos

A Figura 12 ilustra logicamente os processos realizados durante a pesquisa, o fluxograma esquematiza as etapas dos processos realizados até a obtenção dos resultados:

Figura 12 – fluxograma ilustrativo do procedimento experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

3.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram obtidas através do corte das barras cilíndricas do aço inoxidável AISI 316L.

Após o corte e embutimento as amostras passaram pelo lixamento, onde são utilizadas lixas d'água de carbeto de silício de granulometrias crescentes: 180, 220, 360, 400, 600, 1200 e por fim 2000.

Para o polimento, foi utilizada a politriz com pano de polimento banhado com uma solução abrasiva de alumina.

3.3.2 Tratamento à Plasma (PEO)

As amostras provenientes do processo metalográfico eram levadas para o reator PEO, já com intuito de promover o tratamento. As peças de aço eram desembutidas e seguiam para o porta amostra do reator posicionadas e imersas no recipiente com a solução eletrolítica.

A polaridade era estabelecida pela configuração dos cabos. As conexões eram situadas: um na porta amostra, e outro no contra eletrodo. Para o tratamento catódico, eram ligados o cabo fase no porta amostras, e o terra no contra eletrodo. Em caso de tratamento anódico, havia uma permuta dos cabos fase e terra, nas conexões.

O tempo de tratamento era previamente definido no reator. O período ajustado no cronômetro representa a quantidade de segundos que a amostra vai passar pelo tratamento, desde o começo da passagem de corrente, início do tratamento, até a interrupção da energia, final do tratamento.

A inicialização do processo de deposição acontece após o ajuste da tensão inicial feita de maneira manual na parte lateral do chassi do equipamento. Durante o processo, a tensão e a corrente são mostradas no multímetro digital presente no visor do equipamento para monitorar os parâmetros enquanto o tratamento acontece.

3.3.3 Tensão Superficial

A última etapa da pesquisa constitui um dos métodos de caracterização física do material, a tensão superficial.

Para o aço inox AISI 316L foram utilizados água, glicerol e xileno como líquidos auxiliares para calcular a tensão superficial pelo método de Van Oss Chaudhury Good. As componentes: ácida (γ_L^+), básica (γ_L^-) e de Lifshitz van der Waals (γ_L^{LW}), estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Componentes ácidas (γ_L^+), básicas (γ_L^-) e de Lifshitz-van der Waals (γ_L^{LW}) de tensões interfaciais.

Líquidos	γ_L^+ [mJ/m ²]	γ_L^- [mJ/m ²]	γ_L^{LW} [mJ/m ²]
Água	25,50	25,50	21,80
Glicerol	3,92	57,40	34,00
Xileno	0,00	0,58	30,1

Fonte: DIVERSIFIED Enterprises (2022)

Uma amostra de cada tipo e uma sem tratamento (peça controle) receberam uma gota de cada um dos três líquidos: água, glicerol e xileno, nessa ordem, e foram analisadas através do capturador de ângulos, descrito na seção 3.2.2. O software realizava o processamento e retornava como parâmetro de saída o valor do ângulo aproximado de interação. Eram capturados 10 valores de ângulos, de cada configuração de amostra, e realizado uma média para estudo.

3.3.4 Método de Van Oss – Chaudhury - Good

O próprio valor dos ângulos de contato forma um indicador passível e digno de análise. Porém, os valores capturados foram extraídos com a finalidade de utilizá-los como parâmetro de entrada, descritivo, do método de Van Oss Chaudhury Good, segundo a equação 10. A partir dos componentes ácido-base e Lifshitz Van der Waals dos líquidos usados no teste, bem como o ângulo médio de contato que cada gota formava com as diferentes superfícies analisadas, foi possível desenvolver a seguinte matriz:

$$\begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_{L_a}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L_a}^-} & \sqrt{\gamma_{L_a}^+} \\ \sqrt{\gamma_{L_g}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L_g}^-} & \sqrt{\gamma_{L_g}^+} \\ \sqrt{\gamma_{L_x}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L_x}^-} & \sqrt{\gamma_{L_x}^+} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_S^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_S^+} \\ \sqrt{\gamma_S^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\gamma_{L_a} \cdot (1 + \cos \bar{\theta}_a)}{2} \\ \frac{\gamma_{L_g} \cdot (1 + \cos \bar{\theta}_g)}{2} \\ \frac{\gamma_{L_x} \cdot (1 + \cos \bar{\theta}_x)}{2} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Onde γ_L é a tensão de superfície total do líquido, que pode ser calculado, segundo a equação (8) e (9) para os valores de cada líquido, expressos na Tabela 2. Ou consultado nas tabelas de tensão superficial total para alguns líquidos, ver Tabela 3. O θ é a média dos ângulos obtidos do teste de molhabilidade. Os índices 'a', 'g' e 'x' referem-se, respectivamente, à água, glicerol e xileno.

Tabela 3 - Tensão superficial total dos líquidos (γ_L).

Líquidos	γ_L [mJ/m²]
Água	72,80
Glicerol	64,00
Xileno	30,10

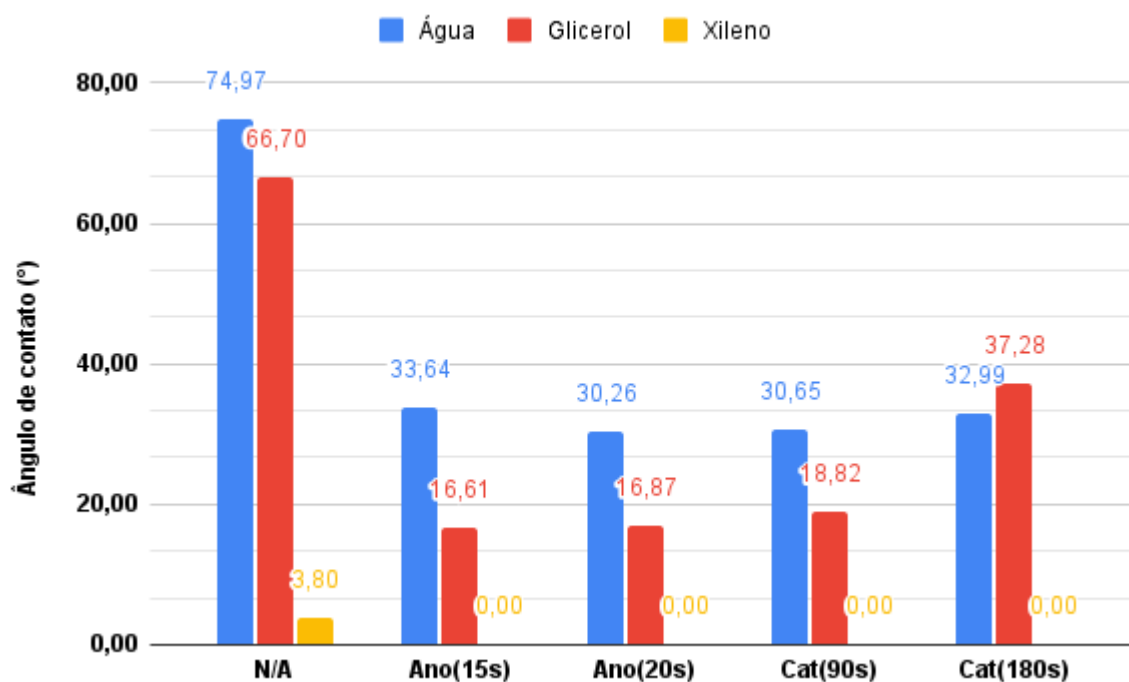
Fonte: DIVERSIFIED Enterprises (2022)

O conjunto solução para a equação (11) foi calculado com ajuda numérica por algoritmo em *python*, ver Apêndices, e expressa o valor das componentes ácido – base e Van der Waals (dispersão) da superfície de hidroxiapatita (HA) depositada no aço inox AISI 316L, substrato.

4 Resultados e Discussões

Como resultados do teste de molhabilidade, os ângulos capturados formados estão dispostos na Figura 13:

Figura 13 - Resultado de ângulo de contato por tipo de tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nota-se que os valores dos ângulos formados entre a face tratada do material e a água possuem semelhança experimental. O mesmo se repete ao xileno, que apresentou total aderência a superfície tratada em todos os testes, e o glicerol apresentou valores parecidos para as amostras tratadas na polaridade anódica, mas valores maiores, diferentes entre eles, no caso catódico.

Os resultados do teste de ângulo de contato para a superfície das amostras tratadas foram bem menores em comparação com a não tratada (N/A). Uma diminuição de cerca de 57,50% (43,08°) usando água. Evidenciando um aumento da afinidade com água (hidrofilicidade) nas amostras que passaram por tratamento.

Para o caso do teste com glicerol, constatou-se uma diminuição de, aproximadamente, 74,90% (49,96°) nas amostras tratadas na configuração anódica. E diminuição de cerca de 57,94% (38,65°) nos casos catódicos.

Mesmo assim, a maior diferença visual registrada, foi no caso do xileno que passou de um ângulo de contato de cerca de $3,8^\circ$ para o não tratado, valor que apresenta um ressaltado visual da gota na face do material. Para uma absorção total, 0° , nas superfícies com tratamento (desaparecimento do contorno da gota na superfície).

A interpretação desses valores obtidos ganha importância quando comparados e classificados segundo a Figura 9, análise que permite ponderar a interação da superfície das amostras obtidas para reconhecer, entre elas, a mais hidrofílica, ou hidrofóbica.

Segundo Lotfi *et al.* (2013), a hidrofiliabilidade e hidrofobicidade são parâmetros determinantes da molhabilidade, por conta da redistribuição dos grupos funcionais na superfície de um biomaterial em contato com uma célula. Como exemplo, as superfícies com hidrofiliabilidade moderada favorece a adesão e proliferação das células fibroblastos², comprovadamente.

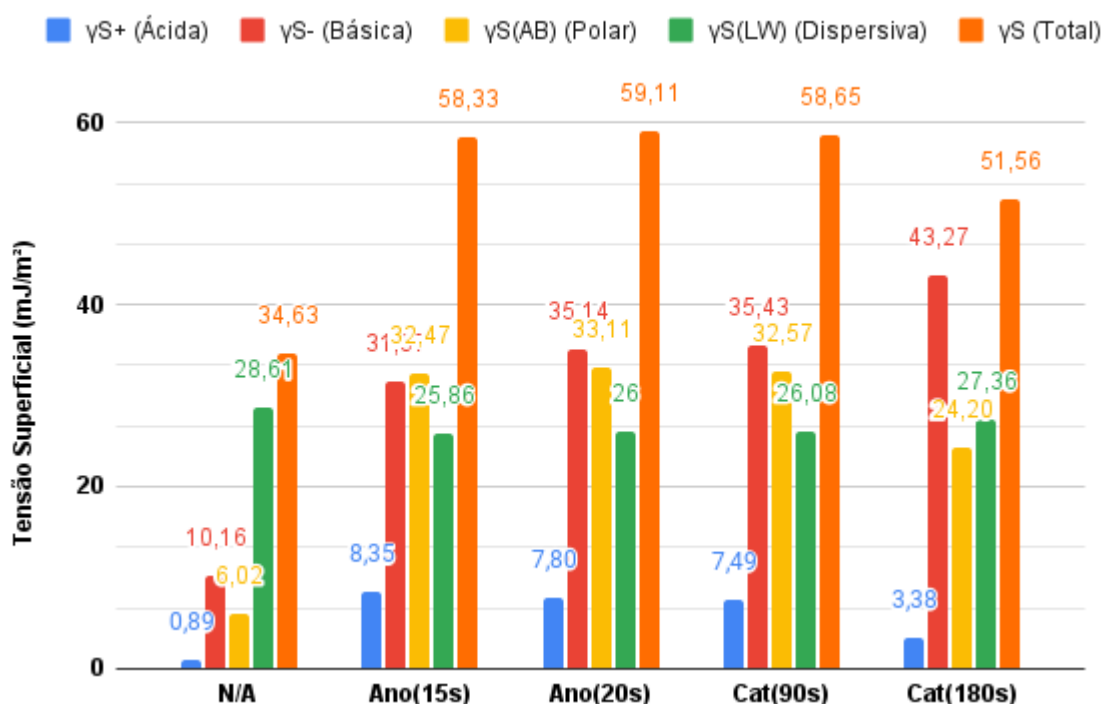
Segundo Kaseem e Choe (2021), as superfícies com maior hidrofiliabilidade (afinidade com a água) favorecerem o processo de osseointegração, pela força e rapidez com que os osteoblastos³ se fixam a esse tipo de superfície, se comparado as hidrofóbicas.

A partir dos valores médios dos ângulos capturados, foi aplicado os passos segundo a seção 3.3.4, para obtenção dos resultados finais das componentes ácidas, básicas, polar e dispersivas obtidos para cada amostra. Através da determinação das componentes que descreve fisicamente a superfície da amostra, a tensão superficial foi determinada e disposto conforme o gráfico da Figura 14.

² São células fusiformes com núcleo elíptico que, em geral, constituem o maior número de células do tecido conjuntivo, além de sintetizarem grande parte da matriz extracelular que o compõe (Isaac *et al.*, 2010).

³ São células responsáveis pela síntese da matriz óssea e sua calcificação. A matriz não calcificada é formada e mineralizada como resultado de deposição de cristais de hidroxiapatita (ELEY, SOORY e MANSON, 2012).

Figura 14 – Componentes ácida(γ_s^+), básica(γ_s^-), ácido-base (γ_s^{AB}), dispersiva (γ_s^{LW}) e total (γ_s) da Tensão superficial da amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As componentes ácidas interfaciais registradas nas amostras tratadas de caráter anódicas são maiores que as catódicas e bem maior que o da amostra não tratada. Nas amostras tratadas com menores menor tempo de tratamento, as componentes ácidas apresentaram maiores valores. O menor valor registrado foi na amostra não tratada.

Para as componentes básicas, a análise para os valores se inverte, as amostras que foram tratadas anodicamente apresentam resultados menores, enquanto os catódicos apresentaram valores maiores. E em cada grupos, as amostras submetidas a mais tempo de tratamento apresentaram valores maiores de componente básica. Novamente, o menor valor captado foi na amostra que não passou por tratamento.

O componente ácido-base (AB), ou polar, observado em todas as amostras, convergiu para um valor constante, semelhantes para o caso experimental, destacando-se apenas as amostras Cat(180s) e a (N/A), que não recebeu tratamento. Como a componente polar é calculada considerando os valores dos componentes

ácido e básico, equação (8), no caso da ácida, encontrou-se um perfil padrão para o aumento dos valores, e da básica, o perfil inverso. Na aglutinação dos resultados, os valores tenderam a um valor parecido, exceção dos casos já citados.

As componentes de Lifshitz Van der Waals convergiram para um valor médio de 26,78 mJ/m² em todas as amostras com desvio relativo máximo de 6,82% na amostra sem tratamento.

Por fim, o valor da tensão superficial total de superfície médio para as amostras que passaram por revestimento é de 56,91 mJ/m², com desvio relativo de 9,40% na amostra Cat(180s). A diferença calculada da tensão superficial da média das amostras tratadas para a amostra não tratada foi cerca de 22,28 mJ/m² (queda de 60,85%).

Segundo Ramsden (2013), essa avaliação é importante, pois se a tensão superficial (energia) da superfície for maior à tensão superficial do que vai ser adsorvido (proteína) o processo acontecerá espontaneamente. E com os valores energia livre interfacial é possível estimar a energia necessária para criar interface de absorção proteica da adesão celular, pela perspectiva estática.

5 Conclusões

Através da avaliação da molhabilidade e tensão superficial foi possível registrar as diferenças que a polaridade e tempo de tratamento podem causar na superfície da amostra e antever a interação dessa face em meio biológico.

Através dos resultados, notou-se um aumento: da afinidade da superfície das amostras tratadas com a água (hidrofilicidade), das coordenadas: ácido-base, γ_s^{AB} , mostrando que o tratamento resultou numa maior interação da superfície da amostra com líquidos que possuem caráter polar. A γ_s^{LW} , apolar, apresentou modificações sem grande expressividade, o que pode ser explicado pelo baixo ângulo de contato apresentado durante o uso do xileno, até antes mesmo do tratamento das amostras.

A tensão superficial total da superfície das amostras tratadas aumentaram significativamente, evidenciando uma maior disponibilidade para as interações da superfície com o líquido, favorecendo o crescimento celular.

Os resultados devem ser correlacionados com futuros testes de proliferação celular e biológico, in vitro e in vivo, pois para as células tem natureza eletroestática distintas, e cada tipo tem suas particularidades de afinidade elétrica que deve ser investigado sob a perspectiva da tensão superficial.

Os dados obtidos se distanciaram dos outros resultados observados obtidos seguindo a mesma metodologia, o que indica que o processo precisa de melhorias no controle dos parâmetros, para garantir a confiança na reprodutibilidade do experimento. E para aperfeiçoamento dos implantes, mais variáveis devem ser estudadas como: rugosidade da superfície, composição química, histerese de ângulo de contato; para o uso prático.

6 Referências

- AKTUĞ, Salim Levent *et al.* Bioactivity and biocompatibility of hydroxyapatite-based bioceramic coatings on zirconium by plasma electrolytic oxidation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 1020-1027, 2017.
- BEAKE, Ben D.; LING, John SG; LEGGETT, Graham J. Scanning force microscopy investigation of poly (ethylene terephthalate) modified by argon plasma treatment. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 8, p. 1735-1742, 1998.
- BLACK, Jonathan. Does corrosion matter?. **The Journal of bone and joint surgery**. British volume, v. 70, n. 4, p. 517-520, 1988.
- BRASIL, Fabrício Bernardo de Jesus *et al.* Placas de aço inoxidável 316L aplicadas no reparo de fratura experimental diafisária do rádio e ulna de cães. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 53, p. 37-43, 2001.
- CHAI, J.; LU, F.; LI, B.; KWOK, D. Y. Wettability interpretation of oxygen plasma modified poly (methyl methacrylate). **Langmuir**, v. 20, n. 25, p. 10919–10927, 2004.
- CHU, Paul K. *et al.* Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 36, n. 5-6, p. 143-206, 2002.
- DIVERSIFIED ENTERPRISES. **Accu Dyne Test**. Disponível em: <https://www.accudynetest.com/surface_tension_table.html>. Acesso em: 27 jul. 2022.
- ELEY, Barry M.; SOORY, Mena; MANSON, Julius David. **Periodontia**. Elsevier Health Sciences, 2012.
- FATTAH-ALHOSSEINI, Arash *et al.* Surface characterization of bioceramic coatings on Zr and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 101283, 2021.
- FOWKES, F. M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 382, 1962

ISAAC, Cesar *et al.* Processo de cura das feridas: cicatrização fisiológica. **Comunicação & Educação**, v. 89, n. 3-4, p. 125-131, 2010.

KASEEM, Mosab; CHOE, Han-Cheol. Acceleration of bone formation and adhesion ability on dental implant surface via plasma electrolytic oxidation in a solution containing bone ions. **Metals**, v. 11, n. 1, p. 106, 2021.

KOZBIAL, A.; TROUBA, C.; LIU, H.; LI, L. Characterization of the Intrinsic Water Wettability of Graphite Using Contact Angle Measurements: Effect of Defects on Static and Dynamic Contact Angles. **Langmuir**, v. 33, n. 4, p. 959–967, 31 jan. 2017.

LIBER-KNEĆ, Aneta; ŁAGAN, Sylwia. Surface testing of dental biomaterials—determination of contact angle and surface free energy. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 2716, 2021.

LÓPEZ-ESTEBAN, Sonia *et al.* Mechanical performance of a biocompatible biocide soda–lime glass-ceramic. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 34, p. 302-312, 2014.

LOTFI, M.; NEJIB, M.; NACEUR, M. Cell adhesion to biomaterials: Concept of biocompatibility. **Advances in biomaterials science and biomedical applications**, v. 8, p. 208-240, 2013.

LUGOVSKOY, Alex; LUGOVSKOY, Svetlana. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 43, p. 527-532, 2014.

LUGOVSKOY, Alex; ZINIGRAD, Michael. Plasma electrolytic oxidation of valve metals. **Materials Science-Advanced Topics**, v. 1, 2013.

MARTIN, J.; Melhem, A.; Shchedrina, I.; Duchanoy, T.; Nomine, A.; Henrion, G.; Czerwiec, T.; Belmonte, T. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Surf. Coat. Technol.** 2013, 221, 70–76.

MEDEIROS NETO, João Freire de. **Eficiência do plasma de descarga em barreira dielétrica nas alterações físico-químicas do polietileno de alta densidade e do titânio**. 2020. Dissertação de Mestrado. Brasil.

MENEZES, Anderson Wagner Alves de. **Estudo da deposição de hidroxiapatita por PEO em amostras de TI CP2 e aço inoxidável AISI 316LVM**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MENEZES, Anderson Wagner Alves de *et al.* Study of the deposition of hydroxyapatite by plasma electrolytic oxidation (PEO) in stainless steel AISI 316LVM samples. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1578-1589, 2022.

MEROLLI, Antonio; LEALI, Paolo Tranquilli. Hard tissue structure and functionality. **Biomimetic, bioresponsive, and bioactive materials: An introduction to integrating materials with tissues**, p. 81, 2012.

MOREJÓN ALONSO, Loreley. **Avaliação de cimentos ósseos de fosfato de cálcio com adições de aluminato e silicato de cálcio**. 2011.

NASCIMENTO NETO, Arlindo Balbino do. **Projeto e fabricação de um reator para tratamento superficial de implantes por oxidação eletrolítica a plasma**. 2017.

OSAKA, A. *et al.* Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 2, n. 1, p. 51-55, 1991.

RABIEE, S. M.; MOZTARZADEH, F.; SOLATI-HASHJIN, M. Synthesis and characterization of hydroxyapatite cement. **Journal of Molecular Structure**, v. 969, n. 1-3, p. 172-175, 2010.

RAMSDEN, J. J. Biocompatibility of implantable systems. **In: Implantable Sensor Systems for Medical Applications**. Woodhead Publishing, 2013. p. 215-252.

ROSALES, Alicia; ESQUIVEL, Karen. SiO₂@ TiO₂ composite synthesis and its hydrophobic applications: A review. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 171, 2020.

SANTOS, Francisco Douglas das Chagas, *et al.* Caracterização morfológica de aço AISI 316L com deposição de Hidroxiapatita por Oxidação de Plasma Eletrolítico. **BrCD III**. doi: 10.51162/dev2022 p.148-157. 2022.

SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 175-181, 2007.

SHOKOUHFAR, M.; ALLAHKARAM, S. R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 291, p. 396-405, 2016.

SIKDAR, Soumya *et al.* Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1375, 2021.

SILVA, André Luiz V. da Costa e; MEI, Paulo Roberto; MEI, Paulo Roberto. **Aços e ligas especiais**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. ISBN: 9788521205180. 644 p.

TAVARES, Tamenny Hilanna de Figueredo. **Uso da oxidação eletrolítica a plasma (PEO) para deposição de filmes de hidroxiapatita em aço inoxidável AISI 316L**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

TEUGHEL, Wim *et al.* Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. **Clinical oral implants research**, v. 17, n. S2, p. 68-81, 2006.

VAN OSS, Carel J.; CHAUDHURY, Manoj K.; GOOD, Robert J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. **Chemical reviews**, v. 88, n. 6, p. 927-941, 1988.

WANG, Shuaixing *et al.* Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 381, p. 125214, 2020.

YODA, Itaru *et al.* Effect of surface roughness of biomaterials on Staphylococcus epidermidis adhesion. **BMC microbiology**, v. 14, n. 1, p. 1-7, 2014.

ZHAO, Tianyi; JIANG, Lei. Contact angle measurement of natural materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 161, p. 324-330, 2018.

7 Apêndices

APÊNDICE A – Algoritmo utilizado para obtenção dos valores finais das componentes ácido – base, Van der Waals e tensão superficial.

```

import numpy as np
import cmath as math
import matplotlib.pyplot as plt

y1_lw = #valor da componente de Van der Waals do primeiro líquido
y1_bas = #valor da componente de básica do primeiro líquido
y1_acid = #valor da componente de ácida do primeiro líquido
y1_tot= #valor da tensão superficial total do primeiro líquido
theta_1 = #valor do ângulo médio das medições de contato do primeiro liquido

y2_lw = #valor da componente de Van der Waals do segundo líquido
y2_bas = #valor da componente de básica do segundo líquido
y2_acid = #valor da componente de ácida do segundo líquido
y2_tot= #valor da tensão superficial total do segundo líquido
theta_2 = #valor do ângulo médio das medições de contato do segundo liquido

y3_lw = #valor da componente de Van der Waals do terceiro líquido
y3_bas = #valor da componente de básica do terceiro líquido
y3_acid = #valor da componente de ácida do terceiro líquido
y3_tot= #valor da tensão superficial total do terceiro líquido
theta_3 = #valor do ângulo médio das medições de contato do segundo liquido

A = np.array ([[y1_lw, y1_bas, y1_acid], [y2_lw, y2_bas, y2_acid],[y3_lw, y3_bas,
y3_acid]])

b = np.array ([[0.5*y1_tot*(1+ (math.cos(theta_1*0.0174533))), [0.5*y2_tot*(1+
(math.cos(theta_2*0.0174533))), [0.5*y3_tot*(1+ (math.cos(theta_3*0.0174533))]]])

raiz_A = np.sqrt(A)

sol = np.linalg.solve(raiz_A,b)

x = np.square(sol)

y_AB = 2*math.sqrt(x[1]*x[2])

```

```
y_total = x[0]+y_AB
```

```
print('ys_LW é {}'.format(x[0].real)) # Componente de Van der Waals da superfície  
print('ys_+ é {}'.format(x[1].real)) # Componente ácida da superfície  
print('ys_- é {}'.format(x[2].real)) # Componente básica da superfície  
print('ys_AB é {}'.format(y_AB.real)) # Componente ácido-base da superfície  
print('ys_total é {}'.format(y_total.real)) # Componente total da tensão superficial
```