

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS DO SISTEMA Fe-Mn

GUSTAVO FIGUEIRA

SÃO CARLOS-SP

2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS BIOABSORVÍVEIS DO SISTEMA Fe-Mn

Gustavo Figueira

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Piter Gargarella

Coorientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Agência Financiadora: CNPq (Processo 132515/2017-2)

SÃO CARLOS-SP

2019

DEDICATÓRIA

A Deus.

A minha família.

E a você, caro leitor.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais com dupla-diplomação pela Universidade Federal de São Carlos - Brasil e Polytech Grenoble - França (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Figueira, realizada em 25/03/2019:

Prof. Dr. Piter Gargarella
UFSCar

Prof. Dr. Guilherme Zepón
UFSCar

Profa. Dra. Alessandra Cremasco
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que em Sua Bondade me concedeu a inteligência necessária para compreender a grandiosidade da Criação através da minha pesquisa.

Ao Prof. Piter pela orientação e por me ajudar a desenvolver meu potencial como aluno e pesquisador, me ensinando muito mais que apenas metodologia científica. Ao Prof. Carlos por todo auxílio na bancada e na teoria, sem o qual não seria capaz de desenvolver este projeto.

Aos membros da banca Profa. Alessandra e Prof. Zepon, pela disponibilidade em contribuir com a avaliação deste trabalho. Agradeço também ao Prof. Bolfarini que, juntamente com o Prof. Zepon, contribuíram (e muito) para o direcionamento deste projeto através do exame de qualificação.

À toda equipe do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial aos técnicos da área de Metais e dos funcionários do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), por todo serviço prestado durante este projeto. Aos colegas mestrandos, doutorandos e pós-doutorandos do Mezanino pelos cafés e conversas, nem sempre científicas, mas sempre agradáveis.

Aos meus pais, José Carlos e Ana Keyla, cujo esforço e sacrifício formaram o alicerce da minha história e me permitiram desenvolver a minha carreira. À minha esposa, Lívia, por deixar os dias difíceis mais leves e sempre me impulsionar a ir além, me motivando e dando um sentido ainda maior para o meu trabalho. Ao meu irmão, Rafael, e minha cunhada, Renata, que acompanharam de perto minha trajetória em São Carlos e ajudaram no meu amadurecimento. Aos bons amigos que fiz nos últimos dois anos, Bruna, Osmar, Menotti e tantos outros, com os quais aprendo todos os dias e que fizeram o período do meu Mestrado ser muito mais agradável.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) pela excelência no ensino e infraestrutura. Ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa através da minha bolsa de Mestrado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Stents são dispositivos médicos que promovem a abertura e sustentação mecânica de vasos sanguíneos obstruídos e, uma vez aplicados, não podem ser retirados. A fabricação de *stents* bioabsorvíveis é desejável para evitar diversas complicações clínicas posteriores, como a restenose. *Stents* metálicos bioabsorvíveis fabricados à base de Fe merecem destaque devido à baixíssima toxicidade e bom compromisso entre resistência mecânica e utilidade. Contudo, a resistência à corrosão dessas ligas ainda é muito alta em comparação ao tempo de vida útil do *stent*. Tais propriedades, aliadas à modificação da taxa de corrosão do Fe pela adição de elementos de liga, mostra o potencial desse sistema na fabricação de *stents*. Nesse contexto, o objetivo da presente dissertação é avaliar a obtenção de ligas do sistema Fe-Mn por meio de eletrodeposição, com enfoque nos parâmetros de processo e sua influência na morfologia superficial e microestrutura. As amostras foram obtidas por eletrodeposição a partir de um eletrólito-base de 0,4 M FeCl₂ + 0,4 M MnCl₂, com a adição de aditivos como cloreto de amônio, sacarina sódica e dodecil-sulfato de sódio. Os depósitos com melhor qualidade superficial foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia e Difração de Raios-X. Os resultados indicaram que a deposição simultânea de Fe-Mn no potencial de -1,7 V vs. Ag/AgCl resulta na formação de uma microestrutura dendrítica, levando também à presença de defeitos como porosidade e trincas. Contudo, a adição de cloreto de amônio permite a incorporação de maior teor de Mn com menores valores de potencial, mantendo a formação de uma microestrutura homogênea e com um nível inferior de defeitos. A sacarina sódica e o dodecil-sulfato de sódio também se mostraram efetivos em melhorar a qualidade superficial do depósito, indicando que a utilização de aditivos é indispensável na obtenção de ligas Fe-Mn obtidas por eletrodeposição.

Palavras-chave: eletrodeposição; ligas bioabsorvíveis; *stents*; biomateriais; Fe-Mn.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR STENTS PRODUCTION WITH IRON-BASED BIOABSORBABLE ALLOYS

Stents are medical devices which promote the opening and mechanical support of clogged blood vessels and, once applied, cannot be removed. The manufacture of bioabsorbable stents is desirable to avoid several subsequent clinical complications, such as restenosis. Bioabsorbable metallic stents manufactured with iron-based alloys deserve prominence due to the very low toxicity and good compromise between mechanical strength and ductility. However, the corrosion resistance of these alloys is still very high compared to the lifetime of the stent. Such properties, coupled with the modification of the Fe corrosion rate by the addition of alloying elements, shows the potential of this system in the manufacture of stents. In this context, the objective of this project is to evaluate the manufacture of Fe-Mn-based alloys by means of electrodeposition, especially the process parameters and their influence on the surface morphology and microstructure. The samples were obtained by electrodeposition from a base electrolyte of 0.4 M FeCl₂ + 0.4 M MnCl₂, with the addition of additives such as ammonium chloride, sodium saccharin and sodium dodecyl sulfate. The deposits with the best surface quality were analyzed by Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy and X-Ray Diffraction. The results indicated that the simultaneous deposition of Fe-Mn in potentials beyond -1.7 V vs. Ag/AgCl results in the formation of a dendritic microstructure, also leading to the presence of defects such as porosity and cracks. On the other hand, the addition of ammonium chloride allows the incorporation of higher Mn content with lower values of potential, maintaining the formation of a homogeneous microstructure and with lower level of defects. Sodium saccharin and sodium dodecyl sulfate were also effective in improving the surface quality of the deposit, indicating that the use of additives is indispensable in obtaining Fe-Mn alloys obtained by electrodeposition.

Keywords: electrodeposition; bioabsorbable alloys; stents; biomaterials; Fe-Mn.

PUBLICAÇÕES

- FIGUEIRA, G.; ROVERE, C.AD.; GARGARELLA, P. Eletrodeposição de ligas bioabsorvíveis à base de Fe para aplicação em stents. *In*: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS. Anais.....Foz do Iguaçu - PR. Novembro, 2018.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Ligas bioabsorvíveis para stents.....	5
3.2 Eletrodeposição: definição conceitual de parâmetros	12
3.3 Influência dos parâmetros de processo	15
3.3.1 Densidade de corrente de deposição (i_{dep}).....	16
3.3.2 Temperatura do eletrólito	18
3.3.3 Aditivos	19
3.3.4 pH do eletrólito.....	21
3.3.5 Substrato	22
3.4 Produção de ligas por eletrodeposição	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1. Validação do dispositivo de deposição	28
4.2. Deposição de ligas Fe-Mn	30
4.3. Técnicas de caracterização	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Validação do dispositivo de eletrodeposição.....	35
5.2 Seleção de parâmetros para deposição de Fe-Mn.....	38
5.3 Incorporação de Mn aos depósitos de Fe	40

5.3.1. pH	40
5.3.2. Potencial de deposição	41
5.3.3. Concentração de NH_4Cl	48
5.3.4. Aditivos diversos	51
6 CONCLUSÕES.....	55
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
7.1 Estudo do impacto do aporte térmico do processo de corte a laser	57
7.2 Modificação da composição-base do eletrólito	57
7.3 Ensaio mecânicos	58
7.4 Ensaio de corrosão <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i>	58
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1-1: Propriedades mecânicas das ligas para <i>stents</i> SS316L e Fe35Mn [14].	2
Tabela 3-1: Conjunto de requisitos para um material bioabsorvível para <i>stents</i> [24].	7
Tabela 3-2: Materiais com potencial para aplicação em <i>stents</i> bioabsorvíveis e seus respectivos tempos de degradação [27].	7
Tabela 3-3: Solução de Fischer-Langbein.	10
Tabela 3-4: Eletrólito utilizado por Ruiz-Gómez <i>et al.</i> [74] para a deposição de Fe-Mn.	24
Tabela 4-1: Reagentes utilizados na formulação do eletrólito Fischer-Langbein.	28
Tabela 4-2: Condições experimentais para os principais depósitos obtidos para a avaliação de E_{dep} e concentração de NH_4Cl	31
Tabela 5-1: Composição global por EDS e eficiência catódica das amostras obtidas por eletrodeposição com diferentes potenciais.	46
Tabela 5-2: Composição química das fases presentes na amostra E+A-. Valores normalizados para as proporções de Fe e Mn.	48
Tabela 5-3: Composição global por EDS e eficiência catódica das amostras obtidas por eletrodeposição com diferentes concentrações de NH_4Cl	50

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3-1: Representação da inserção de um <i>stent</i> através do procedimento de angioplastia. 1) Localização da obstrução em uma artéria coronária. 2) Posicionamento do <i>stent</i> . 3) Abertura do balão. 4) <i>Stent</i> após a retirada do cateter. Adaptado de Francis <i>et al.</i> [22].	5
Figura 3-2: <i>Stents</i> metálicos sustentando a abertura de uma artéria. a) Imagem clínica real [23]. b) Representação gráfica de um caso de restenose.	6
Figura 3-3: Variação de E_{corr} e i_{corr} em solução de Hank para diferentes ligas ferrosas em função do processamento: metalurgia do pó [35], fundição [36, 37] e eletrodeposição [38].	9
Figura 3-4: Imagens de MEV da superfície de depósitos de Fe obtidos com diferentes valores de i_{dep} [40].	11
Figura 3-5: Diagrama de fases Fe-Mn, adaptado de Huang [76] e da base de dados MTDATA [77].	12
Figura 3-6: Representação de Tafel para um sistema genérico. Figura de autoria do autor.	13
Figura 3-7: Cobre puro depositado por eletrodeposição por pulsos, variando a densidade de corrente do pulso (i_{pulse}). À esquerda, microestrutura refinada (baixo i_{pulse}). À direita, microestrutura dendrítica (alto i_{pulse}) [54].	15
Figura 3-8: Microestrutura de estanho puro em função da densidade de corrente de deposição (i_{dep}). O valor de i_{dep} aumenta de 0,0833 (a) a 10 A/cm ² (i) [53].	16
Figura 3-9: Evolução microestrutural de um eletrodepósito de Ni com diferentes concentrações de sacarina: (a) 0,3 g.L ⁻¹ , (b) 0,45 g.L ⁻¹ , (c) 0,65 g.L ⁻¹ , (d) 0,95 g.L ⁻¹ [59].	20
Figura 3-10: Padrões de DRX para o depósito de Ni com diferentes concentrações de sacarina: (a) 0,3 g.L ⁻¹ , (b) 0,45 g.L ⁻¹ , (c) 0,65 g.L ⁻¹ , (d) 0,95 g.L ⁻¹ [59].	20
Figura 3-11: Diagrama de Pourbaix do Fe, a 25°C em meio aquoso.	21
Figura 3-12: Diagrama de Pourbaix do Mn, a 25°C em meio aquoso.	22

Figura 3-13: Concentração de Fe, Mn e O no filme depositado em função da concentração de NH_4Cl no eletrólito. Adaptado de Ruiz-Gómez <i>et al.</i> [74].	25
Figura 3-14: Teor de Fe incorporado e diferentes morfologias do depósito em função da concentração de Fe no eletrólito. Adaptado de Ruiz-Gómez <i>et al.</i> [74].	26
Figura 4-1: Metodologia geral empregada durante o projeto.	27
Figura 4-2: Célula eletrolítica desenvolvida para o processo de eletrodeposição.	29
Figura 4-3: Sistema experimental para a eletrodeposição galvanostática.	29
Figura 4-4: Sistema experimental para deposição potencioestática.	31
Figura 5-1: a) Amostra de Fe puro obtida com geometria cilíndrica. b) Aspecto superficial da amostra depositada, imagem de microscopia ótica.	35
Figura 5-2: Amostra cilíndrica de Fe em BSE-MEV (a) e análise química por EDS da região destacada em a , evidenciando a presença de Fe (b) , Ti (c) e Al (d) .	37
Figura 5-3: Diagramas de Pourbaix sobrepostos do Fe (vermelho) e Mn (azul).	38
Figura 5-4: Curvas de polarização para diferentes concentrações de NH_4Cl . Composição do eletrólito: 0,4 M FeCl_2 ; 0,4 M MnCl_2 ; 0,17 M NH_4Cl ; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M sacarina sódica; $0,1 \cdot 10^{-4}$ M DDS. pH 1,0.	39
Figura 5-5: Morfologia dos depósitos. a. -1,3 V vs. Ag/AgCl. b. -1,7 V vs. Ag/AgCl.	41
Figura 5-6: Evolução da corrente durante o tempo de deposição, em função do potencial aplicado.	42
Figura 5-7: Difractogramas de raios-X para os depósitos obtidos em diferentes potenciais. Fe14,3%, MnO ₂ 35,5% e FeMn ₂ O ₄ 50,3%.	44
Figura 5-8: Imagens de MEV-BSE das amostras obtidas em diferentes potenciais: -1,3 (a. e c.) e -1,7 V vs. Ag/AgCl (b. e d.) . As setas indicam a direção de deposição.	45
Figura 5-9: a. Heterogeneidade do depósito E+A- b. Presença de dendritas na amostra E+A-.	47

Figura 5-10: Espectro pontual de EDS para a amostra E+A- (-1,7 V vs. Ag/AgCl), evidenciando a presença de Fe, Mn, Cl e O.	47
Figura 5-11: Amostra E+A- (-1,7 V vs. Ag/AgCl). Do lado superior esquerdo em diante: Imagem BSE e mapeamento EDS com imagem composta, mapeamento do Fe (verde) e do Mn (vermelho).	48
Figura 5-12: Aspecto superficial do depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com: a. 0,17 M NH ₄ Cl; b. 0,50 M NH ₄ Cl.	49
Figura 5-13: Imagens de MEV-BSE do depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com 0,50 M NH ₄ Cl.	49
Figura 5-14: Depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com 0,50 M NH ₄ Cl. a. Imagem BSE. b. Mapeamento EDS.	50
Figura 5-15: Evolução do teor de Fe e Mn ao longo da espessura do depósito.	51
Figura 5-16: Avaliação dos aditivos. a. Deposição sem DDS. b. Deposição sem sacarina sódica.	52

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BSE	<i>Backscattered electrons</i>
DDS	Dodecil-sulfato de sódio
DRX	Difração de Raios-X
E^0	Potencial de eletrodo padrão
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{th}	Potencial de eletrodo no equilíbrio termodinâmico
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
F	Constante de Faraday
FEG	<i>Field-emission gun</i>
Fe-α	Ferrita (Fase α do Fe)
Fe-γ	Austenita (Fase γ do Fe)
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i_{dep}	Densidade de corrente de deposição
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_t	Massa do depósito teórica
n	Coeficiente de Encruamento
R	Constante universal dos gases
SE	<i>Secondary electrons</i>
V vs. ECS	Volts em referência ao eletrodo de calomelano saturado
V vs. Ag/AgCl	Volts em referência ao eletrodo de Ag/AgCl
Y	Eficiência catódica
ZTA	Zona Termicamente Afetada
%_w	Porcentagem em massa
e_{max}	Alongamento máximo
σ_{LRT}	Limite de resistência à tração
σ_e	Limite de escoamento
η	Sobretensão

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O setor médico tem demandado, nas últimas décadas, um aprimoramento contínuo de materiais metálicos biocompatíveis, em especial na fabricação de componentes para o sistema cardiovascular e próteses ortopédicas. Dentre tais produtos, destacamos os *stents*, dispositivos utilizados nos procedimentos de angioplastia a fim de desobstruir os vasos sanguíneos bloqueados por capas de gordura e manter a sustentação mecânica desses vasos [1].

O processo mais utilizado na manufatura de *stents* é a usinagem a laser de fios trefilados. Contudo, defeitos inerentes ao processo como a Zona Termicamente Afetada (ZTA), micro-rebarbas e microtrincas podem afetar a qualidade do *stent* e/ou aumentar o custo dos processos pós-usinagem [2]. Dessa forma, outros processos de fabricação vêm sendo estudados afim de sanar essa problemática, com destaque para processos *bottom-up* ou de prototipagem rápida [3]. Dentre tais processos figura a eletrodeposição, que permite a obtenção de cilindros de parede fina sem a presença de linhas de solda e com baixa rugosidade superficial, constituindo assim uma técnica com alto potencial para fabricar *stents* [4].

Com relação ao material que constitui o *stent*, as ligas bioabsorvíveis fomentam o interesse da comunidade científica por permitirem um tratamento menos invasivo, em contraste com os metais tradicionalmente utilizados (aço inoxidável, tântalo, nióbio, ligas CoCr ou Nitinol) [5]. O conceito de bioabsorção consiste em permitir que o corpo humano seja capaz de eliminar o implante naturalmente, inserindo os produtos de corrosão no metabolismo ou não. Diferentes vantagens advém da bioabsorção, tais como: (i) diminuição da probabilidade de migração do implante e de irritações ou outras complicações clínicas; (ii) não há necessidade de procedimentos para a remoção do implante; (iii) nos casos onde o carregamento mecânico é importante, as tensões passam a agir gradualmente sobre os tecidos à medida que a resistência mecânica do implante diminui, evitando fenômenos como *stress shielding*; (iv) futuros procedimentos cirúrgicos não terão interferência de tais implantes após a absorção [6]. Os implantes bioabsorvíveis vêm sendo

aplicados em diversas áreas da medicina, desde implantes ortopédicos [7] até os *stents* [8] e outros dispositivos cardiovasculares, e são produzidos com diferentes classes de materiais, como polímeros [9–11] e ligas metálicas [12, 13].

Dentre as ligas metálicas, podemos destacar as ligas Fe-Mn como possíveis substitutos para os aços inoxidáveis austeníticos tradicionalmente utilizados. Sendo um elemento γ -estabilizador, o Mn pode substituir elementos de liga mais caros, como o Cr e o Ni, em detrimento da resistência à corrosão, o que é desejável para a bioabsorção [14]. Além disso, as ligas Fe-Mn permitem a obtenção de um conjunto de propriedades mecânicas, de corrosão e magnéticas que é adequado à produção de dispositivos bioabsorvíveis. Esse é o caso da liga Fe35Mn, obtida por metalurgia do pó e que apresenta propriedades mecânicas comparáveis ao aço SS316L, liga amplamente empregada em dispositivos médicos, conforme exibido na Tabela 1-1 [14]. Além disso, o Mn permite evitar elementos de liga que possam ser nocivos ao corpo humano, como o Ni, supostamente cancerígeno [15].

Tabela 1-1: Propriedades mecânicas das ligas para *stents* SS316L e Fe35Mn [14].

Material	σ_{LRT} MPa	σ_e Mpa	e_{max} %	n	Dureza HRA
SS316L	580 ± 2	250 ± 2	56 ± 2	0,37 ± 0,02	36 ± 2
Fe35Mn	550 ± 8	235 ± 8	31 ± 5	0,30 ± 0,05	38 ± 2

Diferentes processos de fabricação são utilizados para a manufatura de dispositivos médicos bioabsorvíveis, incluindo a eletrodeposição. Um dos principais empregos da eletrodeposição está no tratamento superficial visando o aumento da biocompatibilidade do substrato [16], aumento da resistência à corrosão [17], funcionalização da superfície para alterar o mecanismo de corrosão [18] e aplicação controlada de medicamentos (*drug delivery*) [19].

Apesar dos recentes avanços nestes temas de pesquisa, ainda existe uma lacuna na literatura no que diz respeito à utilização do processo de eletrodeposição para a fabricação de ligas bioabsorvíveis à base de Fe-Mn para *stents*. Este trabalho de mestrado visa ajudar a preencher tal lacuna.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho de mestrado é avaliar a obtenção de ligas do sistema Fe-Mn por meio de eletrodeposição, com enfoque nos parâmetros de processo e sua influência na morfologia superficial e microestrutura.

Para tanto, um sistema de eletrodeposição foi montado e validado, e as condições experimentais que possibilitam a deposição de uma liga Fe-Mn foram levantadas a partir da literatura. Tais condições foram então aplicadas experimentalmente e a análise microestrutural do depósito permitiu avaliar a influência de alguns dos parâmetros de processo, como a concentração de cloreto de amônio, potencial de deposição e uso de aditivos (sacarina sódica e dodecil-sulfato de sódio).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ligas bioabsorvíveis para stents

Stents são dispositivos com morfologia de rede e forma cilíndrica, aplicados no procedimento de angioplastia. A grosso modo, eles são inseridos com o auxílio de um cateter e expandidos uma vez que estão no local da obstrução. A expansão do *stent* pode ser assistida por um balão na ponta do cateter ou por meio do emprego de uma liga com memória de forma [20]. Portanto, é necessário que o comportamento mecânico (estático e em fadiga) e de corrosão do *stent* seja bem controlado, de forma que o contato com o fluido corporal não comprometa a sua funcionalidade [21]. A Figura 3-1 detalha a forma de aplicação de um *stent* [22]. A Figura 3-2.a apresenta um *stent* em uma situação clínica real, sustentando a abertura de uma artéria [23].

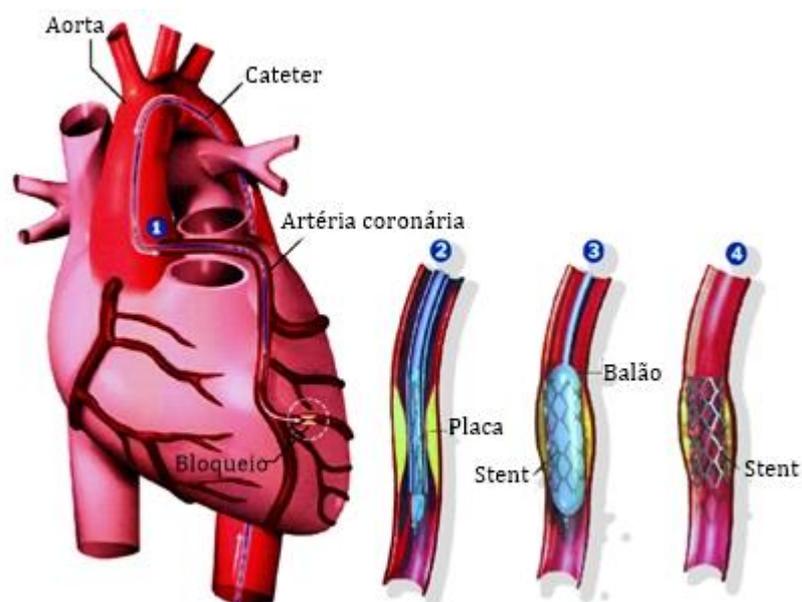


Figura 3-1: Representação da inserção de um *stent* através do procedimento de angioplastia. 1) Localização da obstrução em uma artéria coronária. 2) Posicionamento do *stent*. 3) Abertura do balão. 4) *Stent* após a retirada do cateter. Adaptado de Francis *et al.* [22].

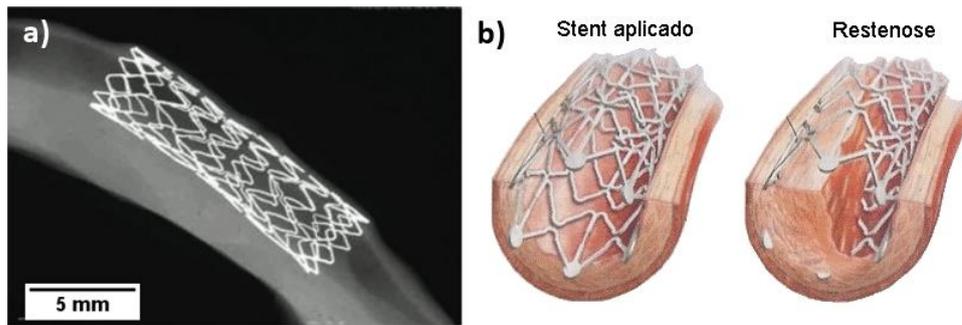


Figura 3-2: *Stents* metálicos sustentando a abertura de uma artéria. **a)** Imagem clínica real [23]. **b)** Representação gráfica de um caso de restenose.

Uma vez inseridos no organismo, os *stents* não podem ser retirados, implicando em uma possível fratura e consequente lesão do vaso sanguíneo. De fato, 37% dos *stents* fraturam dentro de 11 meses após aplicação [21]. A fratura do *stent* pode levar a complicações clínicas graves. Dentre elas podemos destacar a restenose (Figura 3-2.b), que consiste na obstrução do vaso sanguíneo devido à formação excessiva de tecido celular gerada, por exemplo, pela cicatrização excessiva de uma lesão [23]. Portanto, é desejável a eliminação do *stent* antes que a integridade do vaso sanguíneo seja comprometida, evitando assim a restenose e outras complicações. A remoção do *stent* é possível unicamente através da utilização de materiais bioabsorvíveis, ou biodegradáveis, que serão eliminados ou absorvidos pelo corpo humano. A Tabela 3-1 apresenta os requisitos e propriedades necessários para ligas bioabsorvíveis para aplicação em *stents* [24, 25]. Além do cumprimento dos requisitos indicados na tabela, um dos grandes desafios na fabricação de *stents* bioabsorvíveis está na interação do material e seus produtos de corrosão com o tecido vascular, sendo que deve ser evitada qualquer intoxicação local ou inflamação que estimule o crescimento do tecido neointimo e levando à restenose [26].

Diferentes materiais podem ser utilizados na fabricação de *stents* bioabsorvíveis, desde polímeros até materiais metálicos. Alguns dos principais materiais utilizados são indicados na Tabela 3-2. Os materiais poliméricos são os mais empregados comercialmente até então [27], porém, apresentam baixa resistência mecânica e rigidez, além de estar frequentemente associados ao risco de desenvolvimento de trombose tardia [28]. Ao contrário, as ligas

metálicas exibem propriedades mecânicas mais apropriadas para tal aplicação. Duas grandes famílias de ligas são amplamente estudadas, à base de Mg e à base de Fe.

Tabela 3-1: Conjunto de requisitos para um material bioabsorvível para *stents* [24].

Critério	Propriedade	Requisitos
Bioabsorção	Durabilidade mecânica	De 3 a 6 meses
	Absorção total	Entre 12 e 24 meses
Biocompatibilidade	Toxicidade	Ausente
	Inflamatoriedade	Ausente
	Potencial alergênico	Ausente
	Formação de partículas	Ausente
Microestrutura	Morfologia	Grãos homogêneos e equiaxiais
	Tamanho de grão	< 30 µm
Propriedades mecânicas	Limite de escoamento	> 200 MPa
	Limite de tração	> 300 MPa
	Razão limite de escoamento/módulo elástico	> 0,16
	Alongamento na ruptura	> 15-18%
	Recuperação elástica na expansão	< 4%
	Limite de vida em fadiga	> 10 - 20 x 10 ⁶ Ciclos
Propriedades de corrosão	Taxa de corrosão	< 0,02 mm/ano*

* Faixa de valores estipulada para ligas à base de Mg.

Tabela 3-2: Materiais com potencial para aplicação em *stents* bioabsorvíveis e seus respectivos tempos de degradação [27].

Nome	Tempo de degradação (meses)	Nome	Tempo de degradação (meses)
Poli(D,L-ácido láctico)	>12	Poli(trimetileno carbonato)	>12
Poli(L-ácido láctico)	>24	Polianidrido	1-6
Poli(ácido glicólico)	6-12	Poliuretano	>6
Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)	1-28	Magnésio	<3
Poli(ε-caprolactona)	>24	Ferro	>24

Sendo um dos elementos traço presentes no corpo humano, as ligas à base de Mg são promissoras para a aplicação como *stents*. Tais ligas são muito pesquisadas para implantes biomédicos devido, entre outras propriedades, à sua baixa densidade, elevada resistência específica, ótima estabilidade dimensional e boa biocompatibilidade [29]. No entanto, o Mg apresenta alta taxa de corrosão, levando à fratura prematura do implante, antes mesmo da regeneração completa do tecido vascular [30]. A literatura reporta que a corrosão *in vivo* de *stents* à base de ligas de Mg se inicia logo ao final do primeiro mês após a aplicação, tornando-se completa no prazo estimado de três meses, período insuficiente para a recuperação do paciente [31]. Logo, os esforços recentes com relação a tais ligas se dão sobretudo no sentido de aumentar o seu tempo de vida útil [28]. Um segundo desafio para a sua aplicação é a alta taxa de formação de hidrogênio durante o seu processo de corrosão, levando ao aparecimento de bolhas subcutâneas que pode gerar grande risco clínico ao paciente [32].

Por outro lado, as ligas de Fe oferecem vantagens particulares para a aplicação em *stents*, levando em consideração que o Fe é um componente importante na constituição da hemoglobina. Os mecanismos de assimilação, armazenamento e transporte do Fe no organismo são bem conhecidos e a massa de um *stent* (entre 40 e 50 mg) é capaz de fornecer menos Fe que uma única transfusão de sangue (entre 200 e 250 mg de Fe) [33]. Além disso, tais ligas não exibem a mesma evolução de hidrogênio que as ligas de Mg, oferecendo menos riscos clínicos ligados a esse aspecto.

As ligas ferrosas também se destacam por sua excelente biocompatibilidade e taxas de corrosão inferiores às ligas de Mg, oferecendo um tempo de vida superior. Peuster et al. [34] realizou testes *in vivo* em 16 coelhos brancos completamente desenvolvidos, nos quais foram inseridos *stents* constituídos de Fe 99,8%. Verificou-se que, em um período de 18 meses, não houve indícios de restenose, inflamações ou de intoxicação devido ao acúmulo de Fe. Contudo, a taxa de corrosão *in vivo* foi muito baixa e futuras pesquisas devem procurar diminuir a resistência à corrosão, sem, no entanto, levar à danificação do *stent* nos primeiros seis meses. É importante ressaltar

também que, segundo o mesmo autor, as taxas de corrosão *in vivo* tendem a ser menores que as taxas de corrosão *in vitro*, realizados pela imersão do material em meio fisiológico simulado sob condições controladas [34].

A Figura 3-3 apresenta os valores reportados na literatura do potencial (E_{corr}) e da densidade de corrente (i_{corr}) de corrosão obtidos para ligas ferrosas obtidas por diferentes processos. Em todos os estudos, as propriedades de corrosão foram obtidas em ensaios *in vitro*, sob condições controladas e com a imersão do material em solução de Hank, a fim de simular o fluido corporal. Os valores de E_{corr} foram convertidos para uma mesma escala de referência (no caso, V vs. ECS) para permitir uma comparação coerente dos resultados. Conforme indicado pelo sentido da seta, as ligas eletrodepositadas permitem uma diminuição de E_{corr} e aumento de i_{corr} , o que leva a maiores taxas de corrosão em relação às ligas fundidas e sinterizadas. Um segundo resultado importante diz respeito às ligas sinterizadas, nas quais a adição de Mn levou a um aumento considerável de i_{corr} .

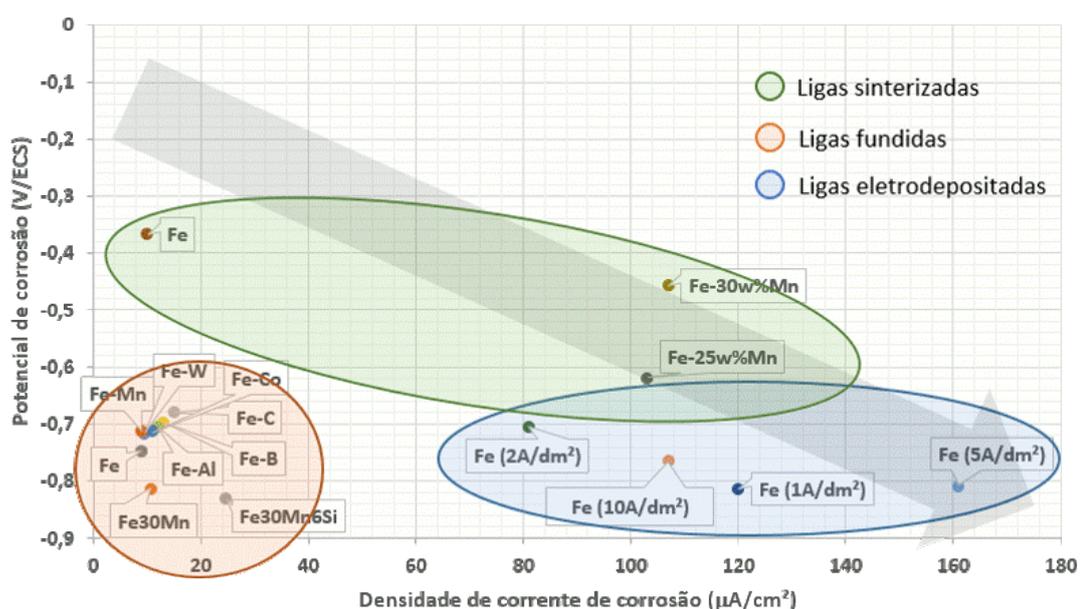


Figura 3-3: Variação de E_{corr} e i_{corr} em solução de Hank para diferentes ligas ferrosas em função do processamento: metalurgia do pó [35], fundição [36, 37] e eletrodeposição [38].

A literatura reporta dois tipos distintos de eletrólitos para a obtenção de depósitos de Fe: à base de sulfato ou à base de cloreto. Os eletrólitos à base de sulfato são mais baratos e podem operar em temperaturas mais baixas.

Contudo, resultam em baixo rendimento catódico devido à baixa condutividade e geram depósitos frágeis, com elevadas tensões residuais [39]. Os eletrólitos à base de cloreto permitem a formação de depósitos mais dúcteis e com maior eficiência catódica, que consiste em um dos parâmetros de rendimento do processo de eletrodeposição e que será descrito com maiores detalhes nas seções posteriores. Todavia, deve-se evitar a presença de íons Fe^{3+} , pois estes diminuem a eficiência catódica e aumentam a tendência ao *pitting*, à formação de depósitos frágeis e com altas tensões residuais [39]. Um dos eletrólitos à base de cloreto mais reportadas na literatura é a solução de Fischer-Langbein, cuja composição é apresentada na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Solução de Fischer-Langbein.

Composto químico	Fórmula química	Concentração		Função
		M*	g.L ⁻¹	
Cloreto ferroso	FeCl_2	3,16	400	Fornecedor de íons Fe^{2+}
Cloreto de cálcio	CaCl_2	0,72	80	Eletrólito suporte
Sacarina sódica	$\text{NaC}_7\text{H}_4\text{NSO}_3$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	1	Surfactante
Dodecil-sulfato de sódio	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	$8,67 \cdot 10^{-4}$	0,25	Agente anti-pitting

* Valores convertidos a partir das concentrações reportadas em g.L⁻¹.

Depósitos de ferro puro foram obtidos com esse eletrólito para diferentes valores de densidade de corrente de deposição (i_{dep}): 1, 2, 5 e 10 A.dm⁻², conforme exibido na Figura 3-4 [40]. É possível verificar que o aumento da i_{dep} levou a uma alteração morfológica da superfície, passando de uma morfologia suave, obtida para baixos valores de i_{dep} , para uma morfologia com aspecto piramidal e facetado para maiores valores de i_{dep} . Tal alteração se dá devido ao aumento da formação de bolhas de H_2 na superfície do depósito durante o processo, alterando as características da superfície [40].

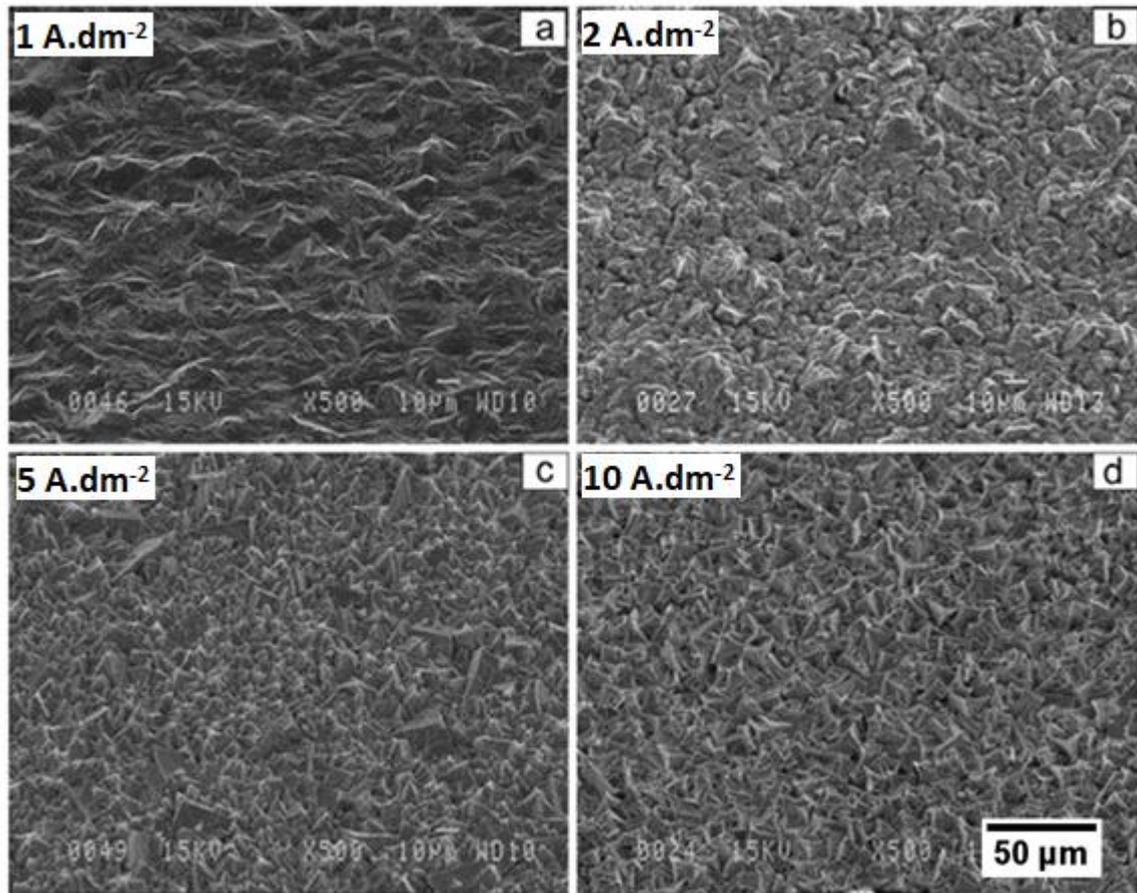


Figura 3-4: Imagens de MEV da superfície de depósitos de Fe obtidos com diferentes valores de i_{dep} [40].

Tais dados nos levam a concluir que ligas ferrosas eletrodepositadas, especialmente com adição de Mn, podem ser alternativas viáveis para a aplicação em *stents*. Contudo, não foram encontrados estudos referentes à corrosão de ligas Fe-Mn eletrodepositadas, indicando uma lacuna existente na pesquisa de materiais para *stents*. Os diferentes parâmetros do processo de eletrodeposição podem favorecer a formação de depósitos com distintas microestruturas, considerando as fases possíveis para o sistema Fe-Mn (Figura 3-5).

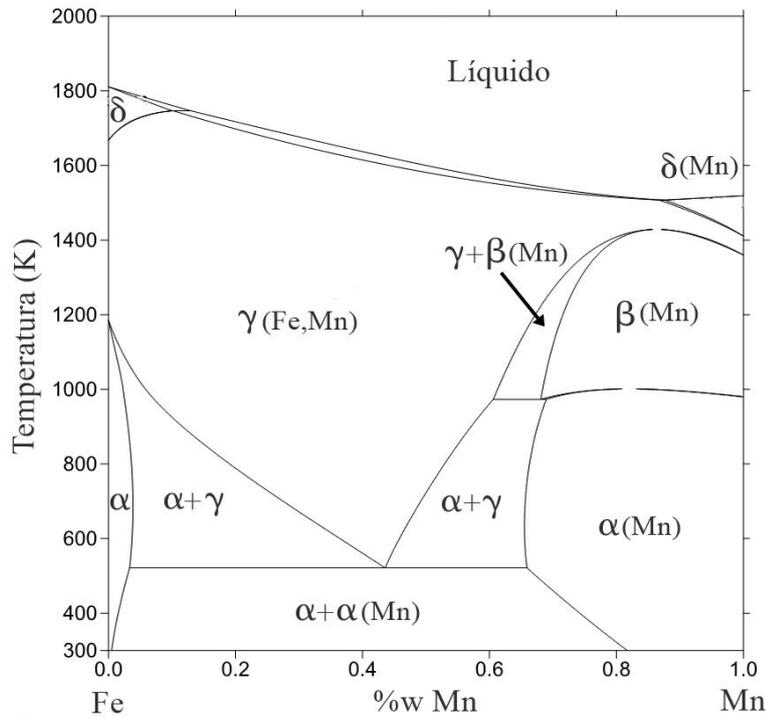


Figura 3-5: Diagrama de fases Fe-Mn, adaptado de Huang [41] e da base de dados MTDATA [42].

3.2 Eletrodeposição: definição conceitual de parâmetros

A eletrodeposição é um processo de transformação de materiais que se utiliza da semi-reação catódica de uma reação de oxidorredução para produzir recobrimentos e/ou peças sólidas a partir de uma solução iônica.

Sendo um processo eletroquímico, o potencial de eletrodo no equilíbrio termodinâmico (sem a aplicação de uma diferença de potencial externa), E_{th} , é descrito pela Lei de Nernst [43]:

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{NF} \cdot \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad (3.1)$$

na qual R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), F a constante de Faraday ($96,5\cdot 10^3 \text{ s}\cdot\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}$), N o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, E^0 o potencial de eletrodo padrão, T a temperatura e a_{Ox} e a_{Red} as atividades das espécies nos estados oxidado e reduzido, respectivamente [44].

A fim de deslocar o equilíbrio da reação e depositar o metal desejado, uma diferença de potencial deve ser imposta ao sistema. A diferença entre o potencial imposto U e o potencial de eletrodo é chamado sobretensão: $\eta = U - E_{th}$ [45, 46]. Cada valor de sobretensão corresponde a um valor de densidade de corrente elétrica i , de acordo com a equação de Butler-Volmer [47]:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.2)$$

na qual α_a e α_c são os coeficientes de transferência anódico e catódico, respectivamente. É fato que $\alpha_a + \alpha_c = 1$ e uma aproximação muito empregada é $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$.

A linearização da equação de Butler-Volmer permite a construção de um gráfico $\text{Log}(i)$ em função da sobretensão η (ou potencial U), também conhecido como representação de Tafel (Figura 3-6) [48]. Para um processo anódico ($\eta > 0$) e catódico ($\eta < 0$) as equações que descrevem a densidade de corrente são, respectivamente:

$$\log i = \log i_0 + \left(\frac{\alpha_a \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \quad (3.3)$$

$$\log i = \log i_0 - \left(\frac{\alpha_c \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right) \quad (3.4)$$

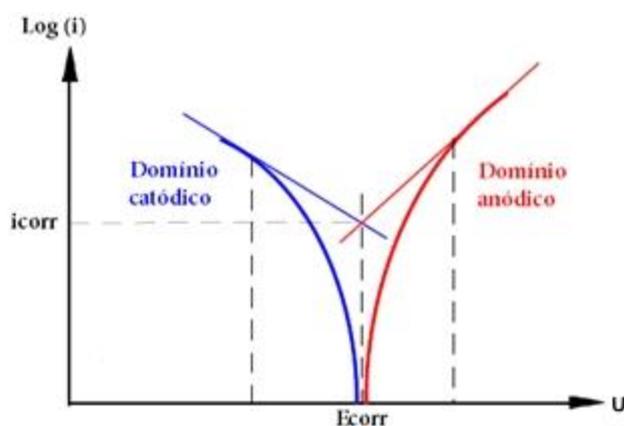


Figura 3-6: Representação de Tafel para um sistema genérico. Figura de autoria do autor.

A representação de Tafel permite a determinação dos valores de E_{corr} e densidade de corrente de corrosão i_{corr} a partir dos dados da curva de

polarização do sistema. Permite também verificar a existência de barreiras cinéticas (como a limitação de reação pela transferência de massa insuficiente) [49]. Tais informações podem dar indícios de como o material do eletrodo se comporta em regime de corrosão.

É importante notar que uma dada sobretensão pode corresponder a diferentes reações concomitantes, o que pode diminuir a eficiência do processo ou depositar espécies indesejadas. Em soluções aquosas e para potenciais suficientemente baixos, pode ocorrer a formação de bolhas de hidrogênio pela eletrólise da água. Essas bolhas se adsorvem na superfície do cátodo e diminuem a área efetiva do eletrodo, o que compromete a eficiência do processo e a qualidade do depósito, além de promover a fragilização do produto formado [50, 51].

Um parâmetro que permite avaliar o processo é a *eficiência catódica* (Y), que fornece um índice da eficiência de uma célula eletrolítica com base na massa de camada depositada [52]. A partir da lei de Faraday, determinamos a quantidade de massa m_t gerada pela reação:

$$m_t = \frac{\epsilon \cdot i \cdot A \cdot t}{F} \quad (3.5)$$

onde t é o tempo do processo, F a constante de Faraday, i a densidade de corrente e A a área do eletrodo. O equivalente químico ϵ das espécies eletroativas presentes é dado pela relação entre a fração atômica f de cada elemento, a massa atômica M e o número de elétrons n associado ao elemento e que participam da reação:

$$\epsilon = \sum_i \left(\frac{f_i \cdot M_i}{n_i} \right) \quad (3.6)$$

A razão entre o valor teórico e o experimental resulta no valor de Y [53]. Sendo m_p a massa real do depósito e $\epsilon_q = \epsilon/F$, o equivalente eletroquímico da espécie depositada, Y é definido por:

$$Y(\%) = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100\% = \frac{m_p}{\epsilon_q \cdot I \cdot t} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

No caso da deposição de ligas binárias A-B, a eficiência catódica é definida através das frações mássicas $w\%$ de ambos os componentes [54]:

$$Y(\%) = \frac{(m_p \cdot w\%^A) / \epsilon_q^A + (m_p \cdot w\%^B) / \epsilon_q^B}{I \cdot t} \quad (3.8)$$

Além dos fatores citados anteriormente, a microestrutura e as propriedades finais do depósito (mecânicas, de corrosão e outras) são afetadas por uma série de parâmetros. Alguns desses parâmetros serão vistos em maior detalhe na seção a seguir.

3.3 Influência dos parâmetros de processo

A variação de parâmetros do processo de eletrodeposição, como composição química do eletrólito, densidade de corrente, presença de aditivos, pH, temperatura, agitação do eletrólito, entre outros, favorecem a formação de diferentes microestruturas, assim como diferentes morfologias superficiais e rugosidade [55]. Um exemplo é ilustrado na Figura 3-7: o aumento da densidade de corrente permitiu a formação de uma microestrutura dendrítica em vez de uma microestrutura mais refinada [56].

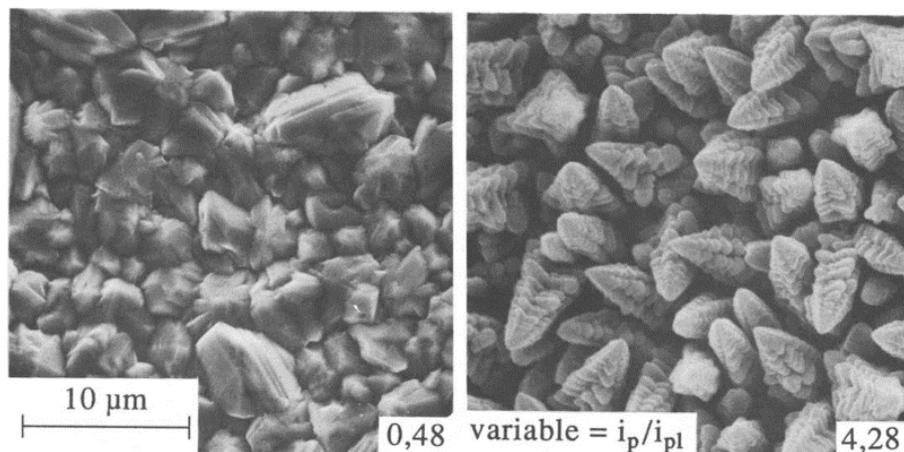


Figura 3-7: Cobre puro depositado por eletrodeposição por pulsos, variando a densidade de corrente do pulso (i_{pulse}). À esquerda, microestrutura refinada (baixo i_{pulse}). À direita, microestrutura dendrítica (alto i_{pulse}) [56].

Uma das bases do presente trabalho é compreender como alguns parâmetros do processo de eletrodeposição impactam a microestrutura do

material. Alguns resultados citados na literatura estão compilados nesta seção a fim de apresentar os parâmetros de interesse: densidade de corrente de deposição, temperatura do eletrólito, aditivos, pH do eletrólito e substrato.

3.3.1 Densidade de corrente de deposição (i_{dep})

Um parâmetro fundamental no controle do processo é a i_{dep} . É um parâmetro de suma importância tecnológica, haja vista que está diretamente ligado com o tempo total do processo de deposição: quanto maior a densidade de corrente, maior quantidade de íons reduzidos na superfície do cátodo em um mesmo tempo de processo, desde que haja espécies eletroativas que possam ser reduzidas. O desenvolvimento microestrutural com o aumento da i_{dep} pode ser observado através da deposição de Sn puro, reportado por Sharma *et al.* [55], conforme ilustrado na Figura 3-8.

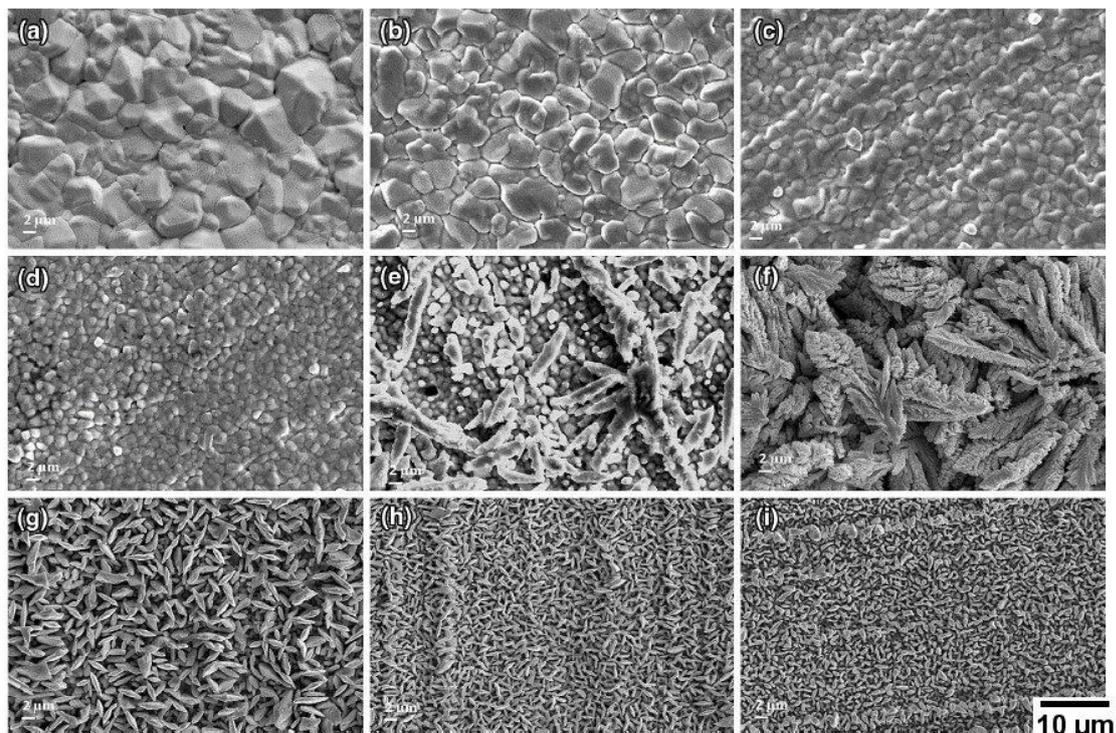


Figura 3-8: Microestrutura de estanho puro em função da densidade de corrente de deposição (i_{dep}). O valor de i_{dep} aumenta de 0,0833 (a) a 10 A/cm² (i) [55].

É possível, com algumas ressalvas, traçar uma analogia entre i_{dep} e o super-resfriamento em processos convencionais de solidificação. Quanto maior

o super-resfriamento, maior a instabilidade da interface sólido-líquido, passando de uma microestrutura colunar para dendrítica. Sharma *et al.* [55] descreveu este mecanismo baseado no modelo da camada exposta metal-íon (MIDL) proposto por Watanabe [57], dividindo a Figura 3-8 em três regiões:

- **0,083 a 0,3 A/cm² (Figura 3-8.a-d):** em baixos valores de i_{dep} , o depósito exibe uma morfologia uniforme, brilhante e com grãos equiaxiais. Além disso, o aumento progressivo da i_{dep} dentro dessa faixa de corrente implica no refinamento gradual do tamanho de grão. Por fim, a uma dada espessura durante a deposição, o filme se torna não-uniforme e algumas protuberâncias se formam na superfície do depósito, justificando a irregularidade da superfície de deposição.
- **0,5 a 1,0 A/cm² (Figura 3-8.e-f):** esta faixa de densidade de corrente implica no aumento da taxa de difusão dos íons Sn^{2+} em direção à superfície do eletrodo, até o ponto em que a taxa de difusão é maior do que a solução é capaz repor. Para reações no domínio anódico, isso resultaria em uma limitação por difusão. Mas para reações no domínio catódico, como é o caso da eletrodeposição, um gradiente de composição é criado na interface solução/cátodo, causando uma desestabilização da frente de deposição e resultando no crescimento dendrítico. De fato, a formação de protuberâncias na superfície do depósito leva a um aumento da i_{dep} localmente. Quando o número de protuberâncias é relativamente baixo, a sua taxa de crescimento é alta, levando a um crescimento dendrítico randômico. É verificado também um aumento na formação de H_2 durante a deposição com o aumento de i_{dep} .
- **2,0 a 10,0 A/cm² (Figura 3-8.g-i):** a elevada formação de H_2 nessa i_{dep} implica na formação de um depósito pouco compacto, contendo porosidade excessiva e baixa aderência ao cátodo. A morfologia do depósito é similar a grãos de arroz, ligados entre si em formato de rede. Nessa faixa de i_{dep} , o número de protuberâncias na superfície do depósito aumenta, reduzindo a sua taxa de crescimento e evitando o crescimento em formato dendrítico. Contudo, as regiões entre as protuberâncias (denominadas vales) passam a crescer às custas de um fluxo de átomos a partir das protuberâncias.

Esse mecanismo de crescimento leva a uma rede uniforme de aspecto piramidal, o que é observado como algo similar à morfologia de um grão de arroz. O formato piramidal é resultado da minimização da energia superficial através da exposição dos planos cristalográficos de menor energia.

É importante ressaltar que os valores de densidade de corrente mencionados anteriormente dizem respeito à deposição de Sn puro, nas condições experimentais utilizadas por Sharma *et al.* [55]. Cada sistema (eletrólito + substrato) estabelece diferentes potenciais de acordo com a densidade de corrente aplicada e vice-versa. Portanto, uma comparação similar pode ser aplicada também à deposição com potencial constante (potenciostática). Relacionar com o potencial de deposição e explicar que esses valores de corrente variam de material para material.

3.3.2 Temperatura do eletrólito

A temperatura do eletrólito tem influência sobre o limite de saturação e o coeficiente de difusão das espécies eletroativas presentes no eletrólito, alterando a taxa de deposição. Todavia, esse efeito da temperatura pode ser pouco expressivo caso os coeficientes de difusão das espécies eletroativas aumentem na mesma proporção [58]. Além disso, a temperatura pode atuar sobre a morfologia do depósito e no alívio de tensões.

Poucos estudos são encontrados na literatura sobre a influência da temperatura na eletrodeposição de ligas à base de Fe, possivelmente devido ao impacto maior de outros parâmetros. Myung *et al.* [59] reporta que as tensões residuais nos filmes eletrodepositadas de Fe a partir de eletrólitos de cloreto diminuem drasticamente com o aumento da temperatura na faixa de 25 a 90°C, independentemente da densidade de corrente aplicada. Além disso, foi verificado que maiores temperaturas favoreceram o crescimento de grãos em detrimento da nucleação, levando a uma microestrutura mais grosseira [59]. Todavia, é natural considerar também que, quanto maior a temperatura, maior

o custo total do processo e mais acentuada será a cinética de oxidação da amostra depositada.

3.3.3 Aditivos

O uso de aditivos para modificar o eletrólito é uma das estratégias mais empregadas em eletrodeposição. Dentre os principais aditivos, podemos destacar: (i) surfactantes; (ii) eletrólitos-suporte, visando aumento da condutividade elétrica da solução; (iii) agentes anti-*pitting*, para retardar a corrosão do depósito; (iv) agentes complexantes, que podem facilitar ou retardar a deposição de uma dada espécie eletroativa.

A adição de surfactantes ao banho eletrolítico é fundamental para favorecer a retirada das bolhas de hidrogênio formadas na superfície do eletrodo [60], reduzir o tamanho de grão [61–64] e auxiliar no alívio de tensões internas [59, 65, 66]. Alguns dos surfactantes mais usados são os sais de sódio [65], butinediol [62] e compostos organo-sulfurados [59] como a sacarina. A sacarina é um dos aditivos mais empregados, usada na eletrodeposição de ligas de Ni [61, 62] e ligas ferrosas [59] em proporções de até 5 g.L^{-1} de solução. Apesar de seus efeitos positivos em termos de refino de grão, pode ser uma fonte de contaminação de enxofre, o que pode ser deletério para as propriedades mecânicas [63].

A fim de verificar em detalhes os efeitos do uso de surfactantes, Qin et al. [61] realizou a eletrodeposição de um recobrimento de Ni sobre um substrato de aço com uma concentração variável de sacarina. A Figura 3-9 ilustra a eficiência da sacarina enquanto refinador de grão. É possível verificar que um teor adicional de sacarina inferior a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ levou à redução do tamanho de grão em uma ordem de grandeza: o tamanho de grão vai de 586 nm com $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de sacarina para 22 nm com $0,95 \text{ g.L}^{-1}$.

Dois outros efeitos da adição de sacarina na formação do recobrimento de Ni foram verificados por Difração de Raios-X (DRX), conforme indicado na Figura 3-10. A intensidade dos picos muda de acordo com a concentração de sacarina, indicando mudança de textura. Essa mudança na intensidade se dá

pela mudança do plano preferencial de crescimento devido a variações na energia de superfície [61].

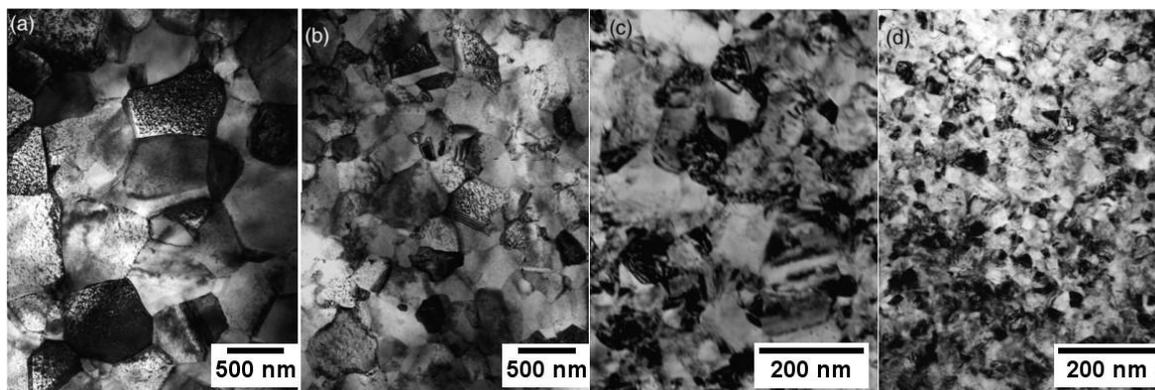


Figura 3-9: Evolução microestrutural de um eletrodepósito de Ni com diferentes concentrações de sacarina: (a) 0,3 g.L⁻¹, (b) 0,45 g.L⁻¹, (c) 0,65 g.L⁻¹, (d) 0,95 g.L⁻¹ [61].

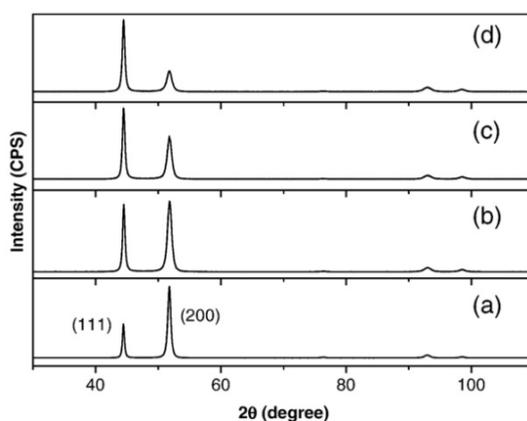


Figura 3-10: Padrões de DRX para o depósito de Ni com diferentes concentrações de sacarina: (a) 0,3 g.L⁻¹, (b) 0,45 g.L⁻¹, (c) 0,65 g.L⁻¹, (d) 0,95 g.L⁻¹ [61].

Um outro exemplo do uso de aditivos é a utilização do NH₄Cl como estabilizador na deposição de Fe-Mn. A presença dos íons Cl⁻ é benéfica para a deposição do Mn devido à estabilização do íon Mn⁺ em solução pela formação de complexos [67]. Além disso, presença do íon NH₄⁺ contribui não somente para o aumento da condutividade elétrica do eletrólito, como também previne a precipitação de óxidos e hidróxidos de Mn [68]. Devido à sua importância para a deposição de ligas Fe-Mn, este aditivo será melhor discutido nas seções seguintes.

3.3.4 pH do eletrólito

O pH do eletrólito tem influência direta sobre a estabilidade de cada espécie eletroativa, como é indicado pelos diagramas de Pourbaix, ou diagramas E x pH. Tais diagramas indicam qual o conjunto de potencial e pH que leva à estabilidade de uma determinada espécie. Para que haja a deposição, deve-se, portanto, operar em condições que levem à estabilidade das espécies reduzidas metálicas. A Figura 3-11 e a Figura 3-12 são os diagramas de Pourbaix para o Fe e Mn, respectivamente, considerando um meio aquoso a 25°C.

A análise dos diagramas de Pourbaix podem indicar algumas das faixas de valores para dados parâmetros de processo. Por exemplo, em soluções básicas, ocorre a formação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn antes mesmo da aplicação do potencial. Caso tais compostos venham a se formar, ocorreria a sua precipitação e conseqüente redução da concentração de Fe^{2+} e Mn^{2+} em solução, disponíveis para a deposição. Dessa forma, é imperativo realizar a eletrodeposição do sistema Fe-Mn a partir de soluções ácidas. Dentro da faixa de pH entre 0 e 3, existe uma pequena diferença da eficiência catódica na deposição de filmes de ferro, conforme reportado por Lai, McGeough e Lau [69].

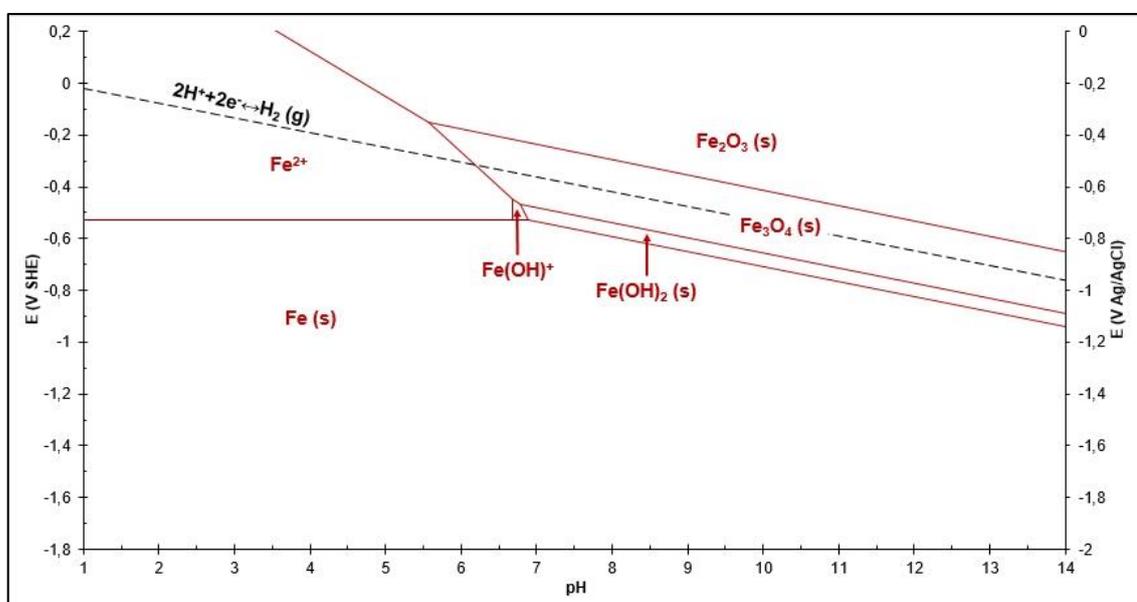


Figura 3-11: Diagrama de Pourbaix do Fe, a 25°C em meio aquoso.

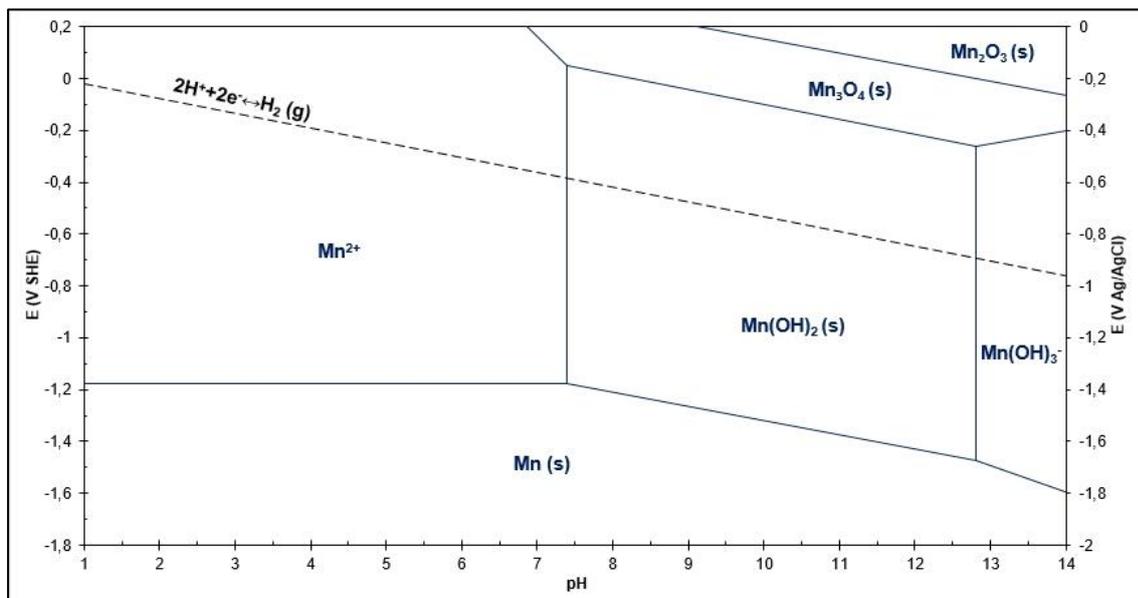


Figura 3-12: Diagrama de Pourbaix do Mn, a 25°C em meio aquoso.

Considerando também a inclinação da curva de equilíbrio da formação de H₂ (linha pontilhada das Figura 3-11 e Figura 3-12), é mais vantajoso utilizar soluções com maiores valores de pH dentro dessa faixa pois haveria uma menor tendência à formação de H₂.

3.3.5 Substrato

A condição da interface na qual ocorre a reação de redução das espécies eletroativas é função da história termomecânica do substrato. Visando a eletrodeposição de ligas à base de Fe, o titânio e suas ligas se mostram candidatos promissores para atuarem como substrato durante a eletrodeposição devido à baixa adesão dos depósitos de Fe em sua superfície [70]. Isso é possível através da camada passiva (~5-10 nm) formada pela reação do Ti com oxigênio à temperatura ambiente. Tal camada é composta por três composições de óxido distintas [71]:

- TiO, que constitui a camada de óxido mais próxima ao metal;
- Ti₂O₃, que atua como camada intermediária;

- TiO_2 , camada mais externa e mais espessa de óxido, possui estrutura do tipo anatase.

Outros materiais que formam camada passiva poderiam ser visados como substrato, como as ligas de Al e aços inoxidáveis. Contudo, um dos fatores favoráveis à utilização de ligas de Ti é a alta estabilidade do seu filme passivo sob polarização catódica [72].

Ao submeter a liga de Ti a temperaturas acima de 500°C em atmosfera contendo O_2 , processo de oxidação progride e aumenta a espessura da camada de óxido. Tal tratamento é referido na literatura como oxidação térmica [73]. Se realizado em baixas temperaturas, a camada de óxido formada não possui aumento significativo na espessura. Por outro lado, se o tratamento é realizado em temperaturas muito elevadas ($> 800^\circ\text{C}$) ou por tempo muito prolongado, a camada de óxido pode tornar-se quebradiça e pouco aderente ao substrato [74].

A composição de óxido também será alterada de acordo com a temperatura do tratamento térmico. Em temperaturas acima de 800°C e na presença de Al, a camada tende a ser formada por uma mistura de TiO_2 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme reportado na literatura para a liga Ti-6Al-7Nb. Já os elementos de liga que permanecem em solução sólida, como o Nb e até mesmo o Al abaixo de 800°C , atuam reduzindo a difusividade do oxigênio, retardando o processo de oxidação [75].

Portanto, um pré-tratamento do substrato pode oferecer condições mais propícias para a remoção das ligas eletrodepositadas.

3.4 Produção de ligas por eletrodeposição

Poucos trabalhos na literatura reportam a deposição de ligas binárias Fe-Mn por eletrodeposição. Um dos maiores desafios com relação a esta liga está no potencial de redução muito negativo do Mn, o que implica na elevada produção de hidrogênio durante o processo. Além disso, o modo de incorporação do Mn também é igualmente importante na consolidação da microestrutura e da morfologia.

Um dos trabalhos reportados na literatura sobre a eletrodeposição de Fe-Mn é o estudo realizado por Ruiz-Gómez *et al.* [76], que consiste na deposição de filmes finos (70 nm) de Fe-Mn utilizando eletrólito aquoso à base de cloreto. Realizou-se uma deposição potenciostática a -1,7 V vs. Ag/AgCl para favorecer a redução dos íons Mn^{2+} , à temperatura ambiente e em pH 3. A Tabela 3-4 indica as concentrações de cada espécie presente no eletrólito utilizado.

Tabela 3-4: Eletrólito utilizado por Ruiz-Gómez *et al.* [76] para a deposição de Fe-Mn.

Composto químico	Fórmula química	Concentração		Função
		mM	(g.L ⁻¹)*	
Cloreto ferroso	FeCl ₂	0,004 – 0,4	0,5 – 50,7	Fornecedor de íons Fe ²⁺
Cloreto de manganês	MnCl ₂	0,4	50,3	Fornecedor de íons Mn ²⁺
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	3	0 – 26,7	Estabilização de Mn ²⁺

* Valores convertidos a partir das concentrações reportadas em mol.L⁻¹.

Este eletrólito é bem menos concentrado do que o eletrólito de Fischer-Langbein para a deposição do Fe puro, que utiliza 400 g.L⁻¹ FeCl₂ e aditivos. Os resultados reportados por Ruiz-Gómez *et al.* [76] corroboram estas teses. A Figura 3-13 exhibe os teores de Fe, Mn e O presentes no filme depositado em função da concentração de NH₄Cl no eletrólito, cuja composição foi de 0,4 mM FeCl₂ + 0,4 M MnCl₂. Pode-se observar que a adição de NH₄Cl favorece a incorporação de Mn no depósito. Contudo, é importante ressaltar que a adição de 1,0 M NH₄Cl resulta na incorporação de 80%_a de Mn, enquanto a adição de 0,5 M NH₄Cl resulta em 20%_a Mn. Considerando que a concentração de Mn desejada para a fabricação de *stents* na faixa de 20 a 35%_w Mn [77], devido à microestrutura austenítica e efeito de memória de forma, podemos afirmar que uma concentração de NH₄Cl até 1,0 M é adequada para a obtenção de ligas para *stents*, nas mesmas condições experimentais.

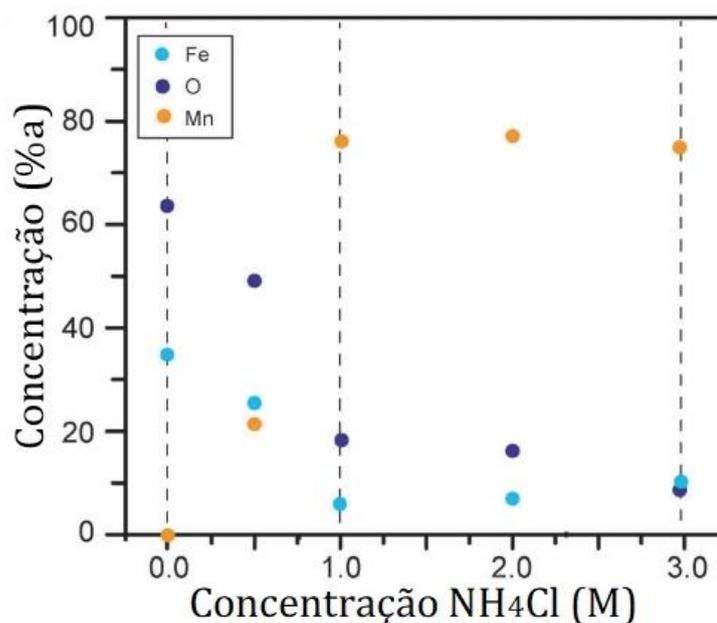


Figura 3-13: Concentração de Fe, Mn e O no filme depositado em função da concentração de NH₄Cl no eletrólito. Adaptado de Ruiz-Gómez *et al.* [76].

Além da concentração de NH₄Cl, a concentração de Fe²⁺ no eletrólito também foi avaliada. A Figura 3-14 exibe o teor de Fe incorporado no depósito em função da concentração de Fe no eletrólito. Como esperado, o aumento da concentração de Fe no eletrólito implica no aumento do teor de Fe no depósito, de forma que uma pequena variação na concentração de Fe²⁺ (0 a 10%) implica em uma ampla variação na composição do depósito (10 a 90%). Foi também verificado que o teor de Fe incorporado está relacionado à microestrutura do depósito. Depósitos ricos em Fe (Região I) tendem a ser não-aderentes e possuem grande quantidade de defeitos como trincas na superfície. Depósitos ricos em Mn (Região III) apresentam maior aderência ao substrato e ausência de trincas, porém uma maior rugosidade superficial. Depósito de composição intermediária (Região II) apresentam, por sua vez, características mais balanceadas, com maior homogeneidade e menor formação de defeitos [76].

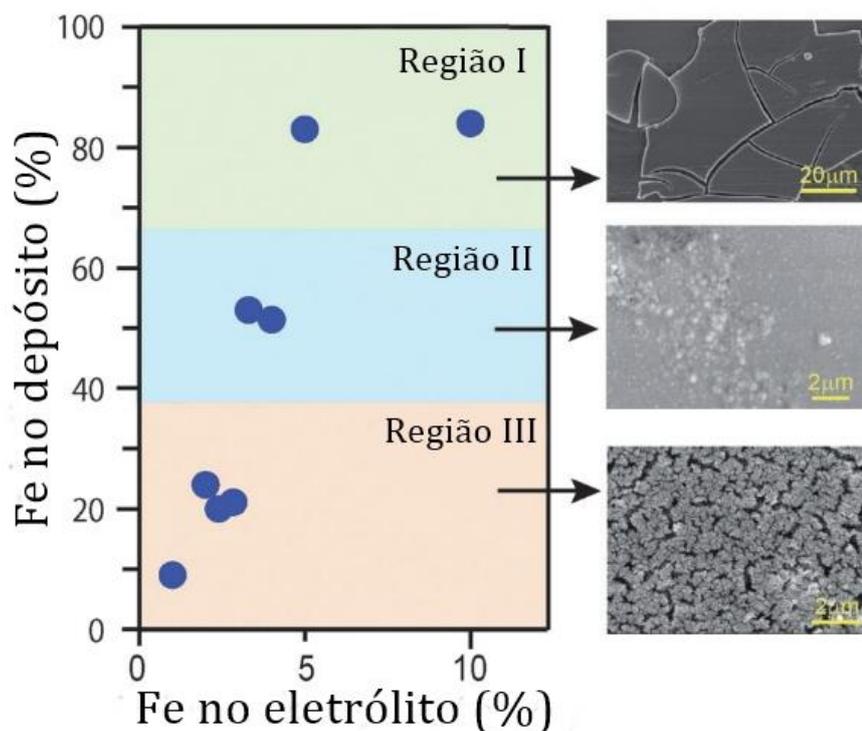


Figura 3-14: Teor de Fe incorporado e diferentes morfologias do depósito em função da concentração de Fe no eletrólito. Adaptado de Ruiz-Gómez *et al.* [76].

Os resultados reportados por Ruiz-Gómez *et al.* [76] oferecem algumas indicações dos parâmetros que devem ser empregados para investigar a formação de depósitos de larga espessura (>50 μm) de ligas Fe-Mn através de eletrodeposição. É necessário ressaltar que depósitos de espessura micrométrica envolvem aspectos tecnológicos mais complexos, como a evolução do eletrólito durante a deposição, o tempo de exposição do filme à solução e o controle da morfologia superficial do depósito. De fato, o maior tempo necessário ao processo também levanta questionamentos referentes à evolução microestrutural ao longo da deposição, assim como na formação de defeitos como porosidade e trincas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão abordados os diversos materiais e métodos empregados nesta pesquisa. Em linhas gerais, a metodologia empregada para este projeto seguiu a estrutura descrita na Figura 4-1. A organização da metodologia empregada no texto a seguir reflete a forma como os resultados serão apresentados no capítulo seguinte (ver seção 5), de forma a facilitar a compreensão da discussão dos resultados.

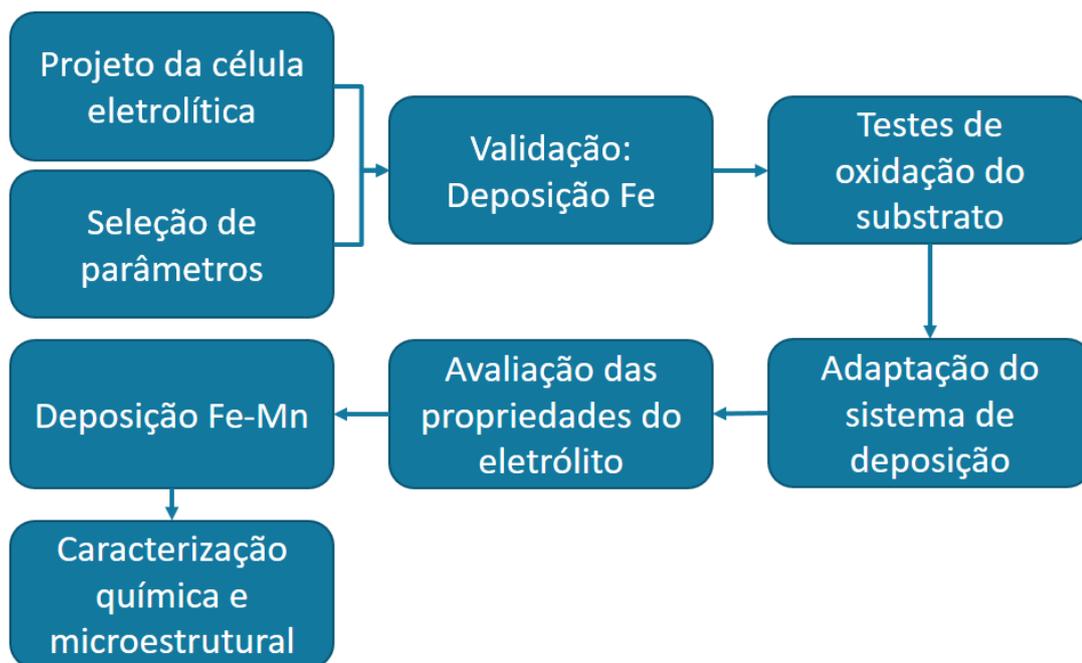
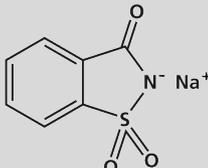
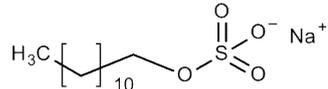


Figura 4-1: Metodologia geral empregada durante o projeto.

Todos os eletrólitos utilizados para o processo de eletrodeposição foram produzidos a partir dos reagentes descritos na Tabela 4-1, que apresenta os seus respectivos níveis de pureza e graus de hidratação. As concentrações de cada composto serão apresentadas convenientemente nos parágrafos seguintes. O pH do eletrólito foi convenientemente ajustado pela adição de HCl ou NaOH e a medição do mesmo foi realizada com pHmetro Quimis® Q4000MT.

A aplicação de temperatura e agitação foi realizada por meio de um agitador magnético Labnet AccuPlate™ D0420, sobre o qual a célula era posicionada. O monitoramento da temperatura no seio da solução foi realizado com o auxílio de um termômetro.

Tabela 4-1: Reagentes utilizados na formulação do eletrólito Fischer-Langbein.

Composto químico	Fabricante	Fórmula química	Estrutura molecular	Pureza (%)
Cloreto ferroso	Sigma-Aldrich	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	99,0
Cloreto de cálcio	Labsynth	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	99,0
Cloreto de manganês	Labsynth	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	99,0
Cloreto de amônia	Labsynth	NH_4Cl	-	99,5
Sacarina sódica	Labsynth	$\text{NaC}_7\text{H}_4\text{NSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		98,0
Dodecil-sulfato de sódio (DSS)	Labsynth	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$		90,0

4.1. Validação do dispositivo de deposição

A célula eletrolítica projetada para o presente projeto é apresentada na Figura 4-2. As ligas foram depositadas sobre o cátodo cilíndrico (substrato) central com 3 mm de diâmetro no centro da célula, com o auxílio de quatro ânodos dispostos radialmente. Esta geometria do substrato e disposição dos ânodos foi escolhida visando uma distribuição de corrente uniforme ao longo do eletrólito e a formação de um depósito homogêneo. Optou-se por cilindros da liga Ti-6Al-4V para o material do substrato. Tais cilindros foram submetidos a lixamento e polimento graduais, com acabamento final realizado com pasta de diamante 1 μm . Os ânodos, também no formato cilíndrico, foram fabricados por solidificação em molde de cobre após fusão em atmosfera inerte de Fe 99,97% (Alfa Aesar).

O controle da densidade de corrente aplicada foi realizado através de uma fonte de alimentação Array 3645A, que permitiu trabalhar com uma densidade de corrente elétrica constante. A montagem do sistema experimental é exibido na Figura 4-3. O volume de eletrólito utilizado a cada processo era de 300 mL.

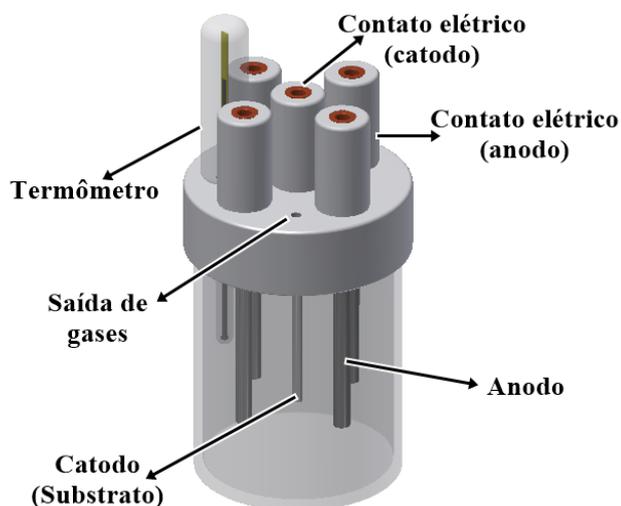


Figura 4-2: Célula eletrolítica desenvolvida para o processo de eletrodeposição.

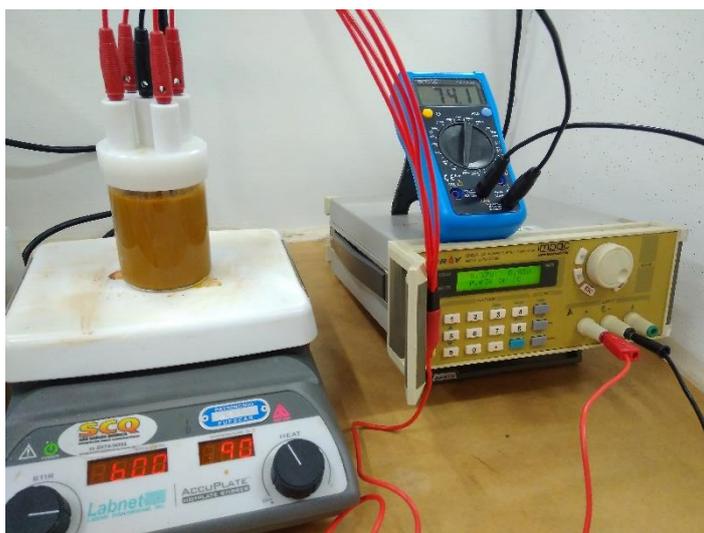


Figura 4-3: Sistema experimental para a eletrodeposição galvanostática.

O eletrólito utilizado foi a solução de Fischer-Langbein (Tabela 3-3), nas seguintes condições experimentais:

- **Eletrólito:**

3,16 M FeCl ₂	4,87.10 ⁻³ M sacarina		
0,72 M CaCl ₂	8,67.10 ⁻⁴	M	DDS

- **i_{dep} aplicado:** 2 A/dm²
- **Temperatura:** 90°C
- **pH:** 1
- **Âodos:** Fe (consumível)

4.2. Deposição de ligas Fe-Mn

Eventualmente, optou-se por um segundo sistema experimental para a deposição das ligas Fe-Mn, exibido na Figura 4-4. A opção por este sistema é discutida brevemente no próximo capítulo (ver seção 5.3). Este sistema operou em regime potencioestático, com base nas condições reportadas por Ruiz-Gómez *et al.* [76] para a deposição de filmes finos de Fe-Mn, porém com maior concentração de FeCl₂. Alguns dos parâmetros foram variados a fim de permitir a avaliação do impacto dos mesmos sobre os depósitos formados.

- **Eletrólito:**

0,4 M FeCl ₂	0 a 4,87.10 ⁻³ M sacarina
0,4 M MnCl ₂	0 a 8,67.10 ⁻⁴ M DDS
0,17 a 0,75 M NH ₄ Cl	

- **E_{dep} aplicado:** -1,3 e -1,7 V vs. Ag/AgCl
- **Temperatura:** 25°C
- **pH:** 1 e 3
- **Âodos:** Pt (não-consumível)

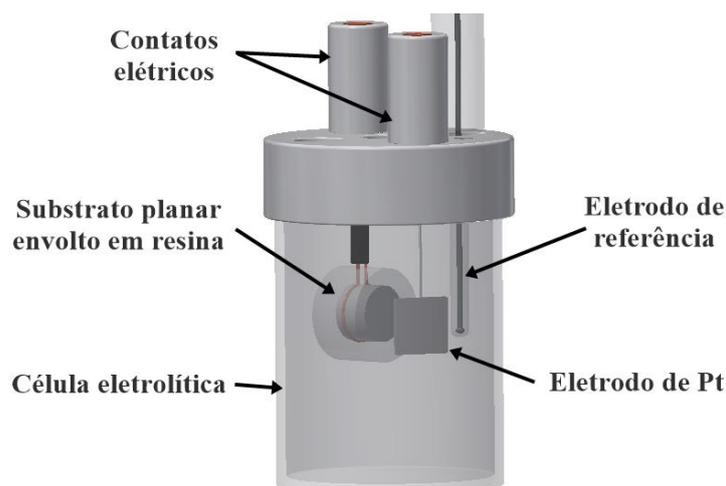


Figura 4-4: Sistema experimental para deposição potencioestática.

As deposições potencioestáticas foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato Solarton SI 1287. Também foi realizada a desaeração do eletrólito através do borbulhamento de N_2 previamente e durante o ensaio. O sistema de troca gasosa foi omitido da Figura 4-4 para permitir uma melhor visualização da disposição dos eletrodos. A solução permaneceu homogeneizada por meio de agitação a 1000 rpm, garantindo que a densidade de corrente não seria limitada pelo transporte de massa.

A partir de tais parâmetros, realizou-se a comparação entre diferentes condições experimentais a fim de avaliar o impacto do E_{dep} e da concentração de NH_4Cl . A Tabela 4-2 indica as relações entre tais condições experimentais, assim como a discussão de resultados gerada em cada caso. A nomenclatura se refere aos valores baixo (-) e alto (+), em módulo, do potencial de deposição (denotado por E) e da concentração de NH_4Cl (denotado por A).

Tabela 4-2: Condições experimentais para os principais depósitos obtidos para a avaliação de E_{dep} e concentração de NH_4Cl .

	E_{dep} (V vs. Ag/AgCl)	$[NH_4Cl]$ (M)	Eletrólito	Condições de operação
E-A-	-1,3	0,17	$FeCl_2$: 0,4 M	25°C
E+A-	-1,7	0,17	$MnCl_2$: 0,4 M	pH 1,0
E+A+	-1,3	0,5	Sacarina: $5 \cdot 10^{-3}$ M DDS: $1 \cdot 10^{-4}$ M	1000 rpm Borbulhamento N_2

Foram também realizados depósitos a fim de verificar o efeito da presença de aditivos, mais especificamente o surfactante e o agente anti-*pitting*. A comparação foi realizada tomando por referência a amostra E-A- da Tabela 4-2 e realizando dois novos depósitos, um sem a sacarina sódica (surfactante) e outro sem o DDS (agente anti-*pitting*).

4.3. Técnicas de caracterização

Toda a manipulação das amostras foi realizada de forma a evitar a oxidação das amostras, desde a retirada imediata após o término da deposição até o acondicionamento das amostras em dessecador. As amostras foram removidas imediatamente após o término do processo de eletrodeposição, lavadas com álcool etílico e secadas ao ar com convecção forçada. Após a secagem completa, a massa do sistema amostra + substrato foi medida em balança de precisão e a massa do depósito foi obtida pela subtração da massa do substrato previamente ao processo de deposição.

A remoção das amostras do substrato foi realizada com o auxílio de uma pequena espátula, que permitiu aplicar força de forma paralela à superfície do substrato, levando à remoção do depósito.

As microscopias ótica e eletrônica de varredura foram ferramentas essenciais na avaliação microestrutural das amostras obtidas. Tais técnicas de caracterização permitirão verificar a morfologia dos grãos formados, a formação de segunda fase devido à introdução de Mn ou de impurezas presentes no eletrólito e a eventual presença de gradientes de microestrutura ou de composição química ao longo da espessura do depósito. Estas informações permitiram avaliar como ocorre a consolidação dos depósitos por eletrodeposição, além de avaliar se houve alguma evolução do processo ao longo do tempo.

A fim de avaliar as seções transversais das amostras, estas foram submetidas ao procedimento padrão de preparação metalográfica: (i) embutimento a frio, (ii) lixamento com lixas de SiC de diferentes granulometrias, (iii) polimento com alumina coloidal. O ataque químico com

Nital não surtiu efeitos desejáveis com respeito à revelação da microestrutura, sendo portanto descartado do procedimento.

A morfologia das fases presentes nas amostras preparadas metalograficamente foi inicialmente verificada por microscopia ótica. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na sequência, permitindo a aquisição de imagens com contraste majoritariamente topográfico em modo SE (*secondary electrons*) e com contraste majoritariamente por número atômico em modo BSE (*backscattered electrons*). Tais imagens atuaram como complemento das imagens obtidas por microscopia ótica. Além disso, o MEV foi indispensável para realizar a análise química semi-quantitativa dos depósitos através de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS). Para tanto, foi utilizado um MEV Philips XL-30 FEG pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE – UFSCar).

Um difratômetro de raios-X Siemens D5005 do LCE – UFSCar foi utilizado para a realização de análises de Difração de Raios-X (DRX), a fim de verificar a composição química e as fases presentes nos depósitos formados.

Por fim, curvas de polarização catódica foram realizadas para verificar o comportamento do eletrólito em diferentes valores de E_{dep} . Para isso, utilizou-se o Potenciostato/Galvanostato Solartron SI 1287 e o mesmo aparato experimental para a deposição potencioestática de ligas Fe-Mn.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são reportados os principais resultados obtidos ao longo deste projeto.

5.1 Validação do dispositivo de eletrodeposição

O primeiro teste realizado com o dispositivo de eletrodeposição foi baseado no trabalho reportado por Moravej *et al.* [70]. O eletrólito utilizado foi a solução de Fischer-Langbein com pH 1,0 a 90°C. Uma densidade de corrente de 2 A.dm⁻² foi mantida por 4h. Durante o processo, a corrente indicada pelo multímetro era equivalente a 1,89 A.dm⁻². O resultado obtido é exibido na Figura 5-1. O depósito se formou de forma homogênea ao longo da superfície do substrato que estava em contato com o eletrólito, apresentando uma morfologia superficial isenta de ramificações (Figura 5-1.a).

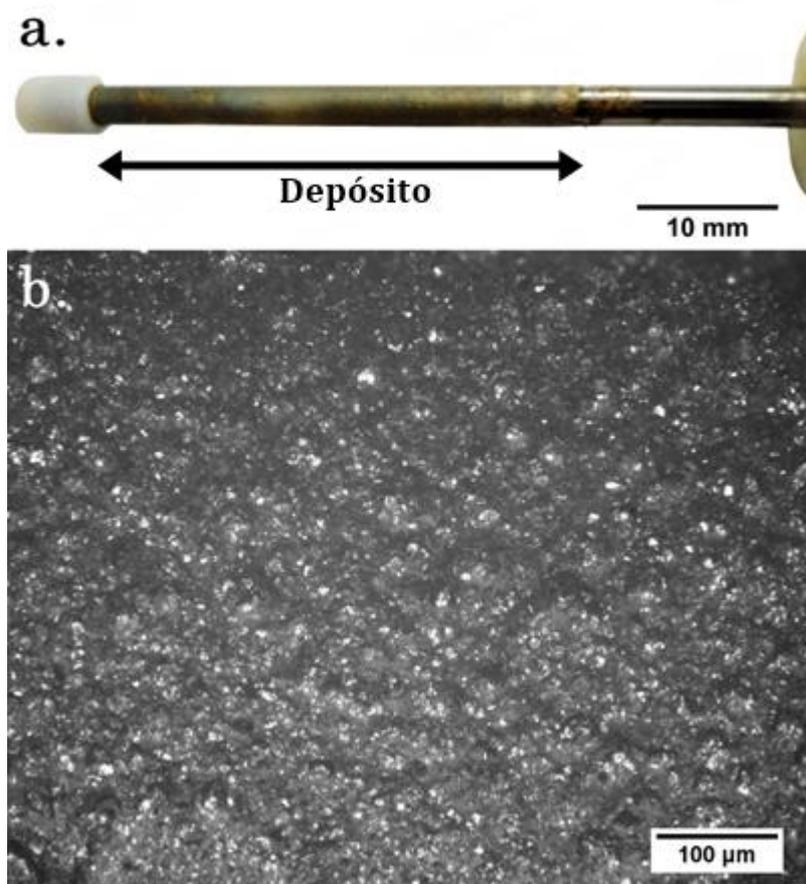


Figura 5-1: a) Amostra de Fe puro obtida com geometria cilíndrica. b) Aspecto superficial da amostra depositada, imagem de microscopia ótica.

O aspecto superficial da amostra (Figura 5-1.b) é similar ao aspecto obtido na deposição de amostras planares de Fe puro (Figura 3-4.b) realizada por Moravej *et al.* [40]. No entanto, não foi possível realizar a remoção do depósito, indicando que a adesão do depósito ao substrato foi maior que o esperado. Pode-se afirmar que a geometria cilíndrica não favoreceu a remoção da amostra depositada, haja vista que qualquer irregularidade na seção transversal do cilindro é capaz de ancorar a amostra e evitar a sua remoção. A Figura 5-2 exibe a análise de um corte longitudinal dessa amostra, na região de contato com o substrato. Foi possível verificar que a eletrodeposição gerou um depósito denso, de espessura $113 \pm 3 \mu\text{m}$, cuja composição é dada basicamente por Fe puro e uma quantidade inferior a 1% de pequenos poros, segundo a análise das micrografias. Não foi detectado nenhum teor de Ti, Al, V, Ca e Na no depósito, que correspondem aos elementos metálicos presentes em maior concentração no sistema. A presença de agrupamentos de Al na interface depósito/substrato (Figura 5-2, d.) constitui partículas externas acumuladas durante o polimento da amostra.

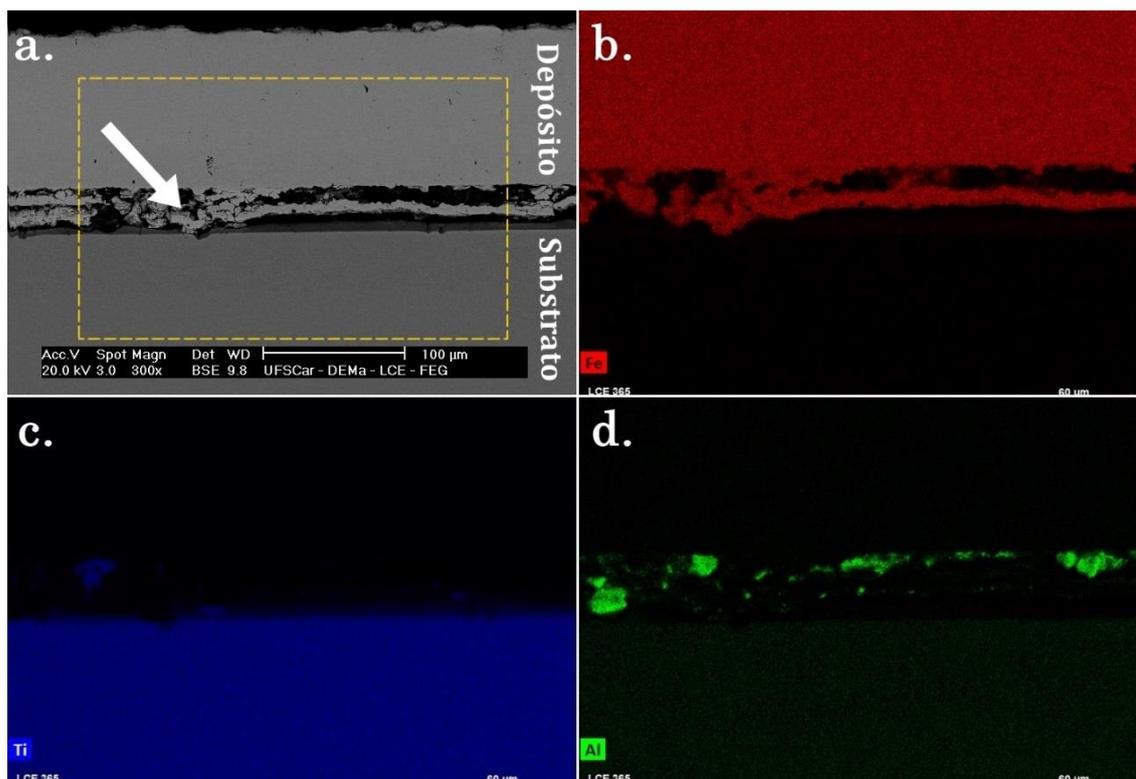


Figura 5-2: Amostra cilíndrica de Fe em BSE-MEV **(a)** e análise química por EDS da região destacada em **a**, evidenciando a presença de Fe **(b)**, Ti **(c)** e Al **(d)**.

Pode-se observar que a amostra exibe descolamento considerável na região próxima ao substrato, indicado pela seta branca na Figura 5-2.a. Este comportamento foi observado ao longo de toda a amostra e não foi observada união metalúrgica entre substrato e amostra, sugerindo que a amostra estava fixada ao substrato em pontos fora do plano de observação. Além disso, a observação desta região sugere que a camada passiva do Ti possui um papel fundamental na baixa adesão do depósito ao substrato.

Nesse sentido, alguns testes preliminares foram realizados com substrato submetido a oxidação térmica, a fim de obter camadas mais espessas de óxido na superfície e verificar a influência da camada de óxido sobre a adesão do depósito ao substrato. Diferentes tempos de tratamento foram realizados (30min, 2h, 4h, 8h e 24h) em substratos planares. Todos os depósitos planos foram destacados com facilidade do substrato, incluindo a condição sem oxidação térmica. Realizou-se uma deposição em substrato

cilíndrico submetido a oxidação térmica durante 24h. No entanto, a remoção do depósito não foi possível, indicando que o perfil geométrico do substrato é um fator limitante para a remoção da amostra. A partir destes primeiros resultados, optou-se por dar prosseguimento ao projeto utilizando substratos com geometria planar sem oxidação térmica.

5.2 Seleção de parâmetros para deposição de Fe-Mn

Uma vez que o sistema de deposição foi validado, foi realizada a seleção de parâmetros para a deposição simultânea de Fe-Mn. A primeira análise realizada foi baseada nos diagramas de Pourbaix do Fe e do Mn. A Figura 5-3 apresenta ambos os diagramas superpostos. A região tachada em azul apresenta uma zona de estabilidade E x pH na qual ambos os metais, Fe e Mn, estão em estado sólido. Dessa forma, tal região apresenta, em hipótese, condições operacionais para a deposição simultânea de Fe-Mn.

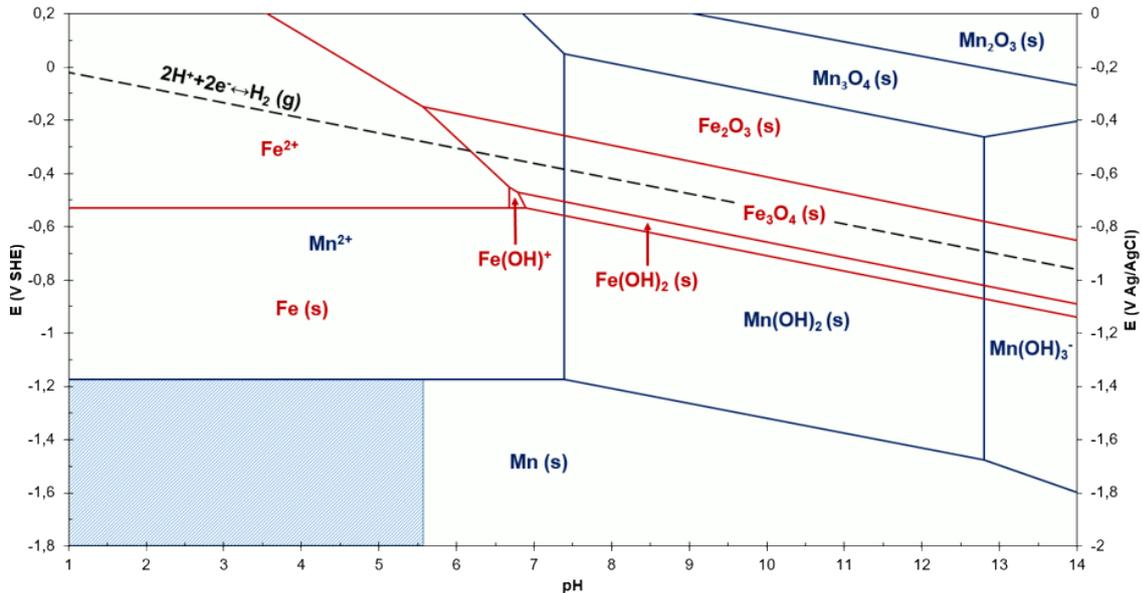


Figura 5-3: Diagramas de Pourbaix sobrepostos do Fe (vermelho) e Mn (azul).

Curvas de polarização catódica foram levantadas com diferentes concentrações de NH_4Cl , a fim de verificar se a presença desse aditivo afetaria o equilíbrio descrito pelo diagrama de Pourbaix. O eletrólito utilizado contava com a seguinte composição, além das adições de NH_4Cl : 0,4 M $FeCl_2$;

0,4 M $MnCl_2$; 0,17 M NH_4Cl ; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M sacarina sódica; $0,1 \cdot 10^{-4}$ M DDS. A Figura 5-4 apresenta as curvas levantadas com eletrólitos contendo diferentes concentrações de NH_4Cl : 0,25, 0,50 e 0,75 M. Tais curvas permitiram estabelecer quais reações ocorrem em determinados níveis de potencial, considerando os campos de estabilidade definidos no diagrama de Pourbaix .

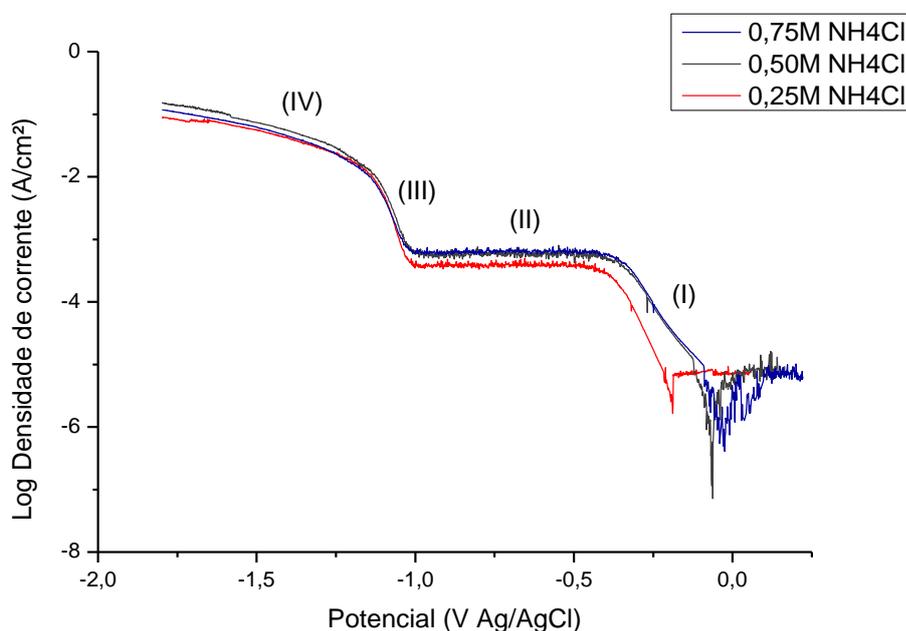
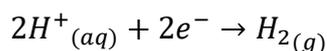
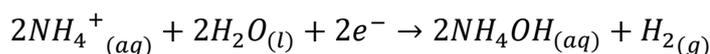


Figura 5-4: Curvas de polarização para diferentes concentrações de NH_4Cl .
Composição do eletrólito: 0,4 M $FeCl_2$; 0,4 M $MnCl_2$; 0,17 M NH_4Cl ; $5,0 \cdot 10^{-3}$ M sacarina sódica; $0,1 \cdot 10^{-4}$ M DDS. pH 1,0.

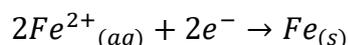
Primeiramente, é possível notar que os potenciais de corrosão são deslocados para valores cada vez mais positivos com a adição de NH_4Cl . A primeira rampa catódica (região I) indica a formação de gás hidrogênio:



Em seguida, ocorre a presença de um patamar típico de uma reação limitada por difusão (região II), indicando que a reação eletroquímica é limitada pela concentração de H^+ . Contudo, cada eletrólito apresentou um nível de densidade de corrente distinto para o patamar de difusão. O aumento da densidade de corrente do patamar com a concentração de NH_4Cl sugere a redução do íon amônio concomitantemente à formação de H_2 mediante quebra da molécula de H_2O :



Uma segunda rampa catódica ocorre por volta de -1,0 V vs. Ag/AgCl (região III), correspondendo a uma nova reação catódica. Tal reação deve corresponder à deposição do Fe^{2+} :



Contudo, nota-se um ponto de inflexão por volta -1,2 V vs. Ag/AgCl seguido de uma mudança na inclinação da curva catódica (região IV). Portanto, é possível afirmar que essa região da curva corresponde à deposição simultânea de Fe e Mn. É possível observar que a reação de deposição do Mn se inicia sempre em um mesmo valor de potencial, o que indica que a adição de NH_4Cl não influencia na modificação do potencial de deposição. Além disso, os valores de densidade de corrente para a deposição de Fe e Fe-Mn não apresentam alteração significativa com o aumento da concentração de NH_4Cl , indicando que as taxas de deposição permanecem virtualmente as mesmas.

5.3 Incorporação de Mn aos depósitos de Fe

Para a realização dos depósitos de ligas Fe-Mn, optou-se pela deposição potenciostática em vez da galvanostática. Através do controle do potencial aplicado, seria possível assegurar a incorporação de Mn no depósito, como indicado anteriormente pela análise do diagrama de Pourbaix. Foram realizados diversos testes que permitiram avaliar a influência de diferentes parâmetros sobre o processo de deposição.

5.3.1. pH

A primeira constatação realizada diz respeito ao pH do eletrólito. As primeiras deposições foram realizadas em pH 3, condição reportada por Ruiz-Gómez *et al.* [76]. No entanto, o pH sempre se estabilizava em pH 1 após a deposição. Nesse estado, o eletrólito apresentava certa propriedade de tampão, mantendo tal nível de acidez mesmo mediante a adição de NaOH (1 M) para retornar ao pH 3 após a deposição. Essa evolução do pH para valores mais ácidos pode ser relacionada com a formação de H_2 ao longo do processo de deposição. Dessa forma, adotou-se o pH 1 como padrão para

as deposições, apesar da atividade ligeiramente maior para a formação de H_2 , de forma a evitar o efeito da evolução do pH ao longo da deposição.

5.3.2. Potencial de deposição

O potencial de deposição se mostrou um dos fatores de maior influência na deposição de ligas Fe-Mn. A Figura 5-5 exibe a superfície de dois depósitos obtidos em potenciais distintos com um mesmo eletrólito (ver Tabela 4-2).

Primeiramente, foi observada a morfologia superficial dos depósitos. A amostra E-A- obtida em uma tensão mais baixa, $-1,3\text{ V vs. Ag/AgCl}$, exibe uma morfologia superficial planar (Figura 5-5.a). Por outro lado, a amostra E+A- obtida em tensão mais elevada (em módulo), $-1,7\text{ V vs. Ag/AgCl}$, possui morfologia superficial do tipo ramificada (Figura 5-5.b). Devido à densidade de corrente estabelecida durante o processo, a deposição se dá através da formação de dendritas, o que resulta em uma morfologia superficial ramificada.

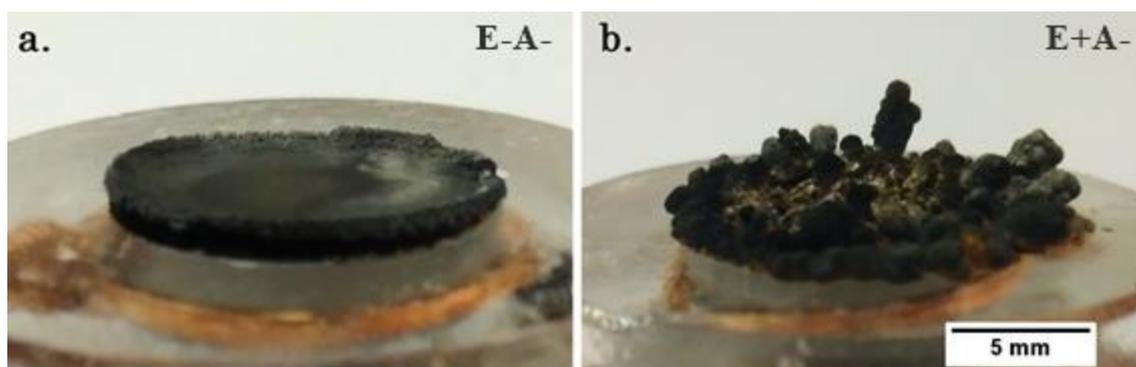


Figura 5-5: Morfologia dos depósitos. **a.** $-1,3\text{ V vs. Ag/AgCl}$. **b.** $-1,7\text{ V vs. Ag/AgCl}$.

Ao contrário do que ocorre em um processo de solidificação, no qual a forma do material está limitada pela forma do molde, a forma da amostra depositada não é limitada de forma alguma, refletindo macroscopicamente o mecanismo de consolidação microestrutural. Essa mesma condição havia sido estudada por Ruiz-Gómez *et al.* [76], mas tal morfologia não havia sido verificada devido ao baixíssimo tempo de deposição (40s). Contudo, observa-se que a amostra planar apresenta um aumento de espessura na borda, o que poderia indicar um fluxo preferencial de corrente nessa região. Neste caso, a

geometria e a disposição dos eletrodos na célula eletroquímica devem ser levados em consideração para manter o fluxo de corrente o mais homogêneo possível.

A morfologia da amostra impacta também na evolução da corrente de deposição com o tempo, como mostrado na Figura 5-6. Em tensões que permitem o crescimento planar, a corrente se mostra mais estável e com baixa alteração ao longo do tempo. Contudo, maiores tensões (em módulo) levam a um aumento gradual e maior instabilidade da corrente. Esse comportamento é esperado pois a corrente de deposição acompanha o aumento de área superficial, sendo que esta aumenta consideravelmente quando o depósito possui uma morfologia superficial ramificada. Dessa forma, tal diferença de comportamento da corrente ao longo da deposição permite identificar a forma do depósito sem a necessidade de comprovação visual. Este pode ser um indicativo tecnológico importante para o controle do processo, já que as instalações industriais e o design da célula eletroquímica podem impedir a visualização da superfície do eletrodo de trabalho.

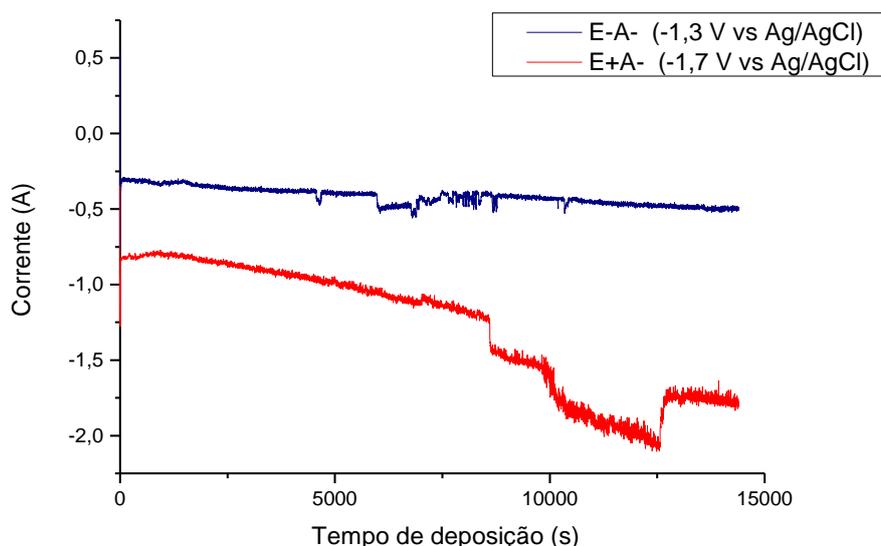


Figura 5-6: Evolução da corrente durante o tempo de deposição, em função do potencial aplicado.

Conforme apresentado anteriormente, as amostras planas apresentaram um acúmulo de matéria nas bordas (Figura 5-5.a), indicando uma possível

concentração de corrente nas bordas do substrato. O mesmo não foi verificado para o substrato cilíndrico (Figura 5-2), que apresentou uma espessura de deposição uniforme ao longo de todo o comprimento. Pode-se relacionar a uniformidade da espessura depositada com a corrente de deposição. No caso da deposição do cilindro, a utilização de quatro ânodos dispostos radialmente em relação ao substrato favoreceu uma distribuição homogênea da corrente ao longo de todo o substrato. Para a amostra planar, a disposição dos eletrodos como duas placas paralelas não foi suficiente para assegurar a uniformidade da espessura. Duas soluções possíveis podem ser empregadas para melhorar a uniformidade da espessura: (i) a geometria da célula eletrolítica deve ser modificada através da modificação da geometria do ânodo; (ii) remoção da matéria em excesso por corte e/ou usinagem.

A tensão de deposição também afeta diretamente a composição do depósito formado, como indicado pelo diagrama de Pourbaix (Figura 5-3). A tensão de z (-1,1 V vs. SHE) está localizada no campo de estabilidade de $Fe_{(s)} + Mn^{2+}$, indicando que nesse potencial ocorreria unicamente a deposição do Fe. Na tensão de -1,7 V vs. Ag/AgCl (-1,5 V vs. SHE) o campo de estabilidade é de $Fe_{(s)} + Mn_{(s)}$, sugerindo que nessa tensão devemos esperar pela deposição de ambos os elementos, seja em uma liga binária, seja na forma de *clusters* de Mn dispersos em uma matriz de Fe. Os resultados de DRX corroboram tais deduções, como mostrado na Figura 5-7. A amostra E-A- apresenta apenas os picos de difração do Fe e a amostra de E+A- exibe picos de difração do Fe e dos óxidos Fe_3O_4 e MnO_2 , o que consiste em um primeiro indício de que a incorporação do Mn se deu na forma de *clusters* dispersos em uma matriz de Fe.

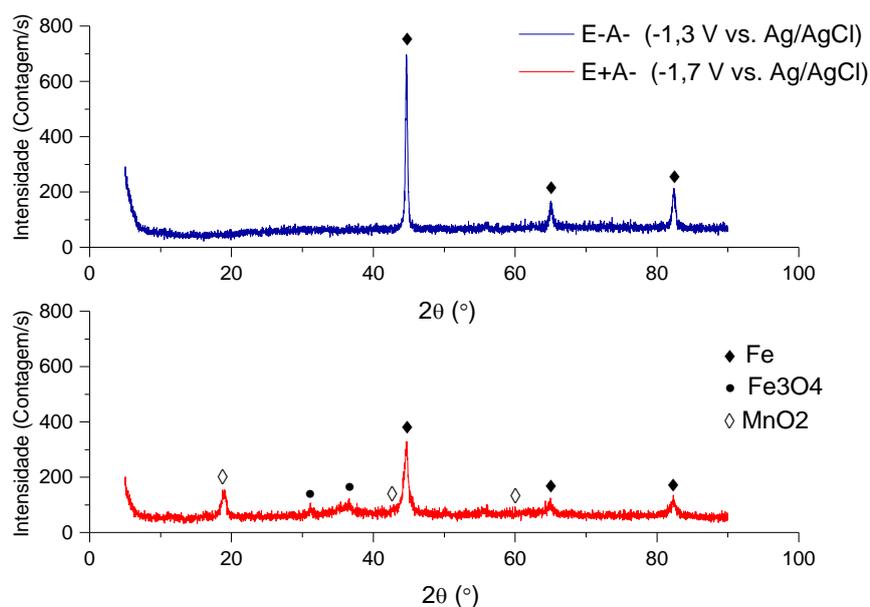


Figura 5-7: Difratomogramas de raios-X para os depósitos obtidos em diferentes potenciais. Fe14,3%, MnO₂ 35,5% e FeMn₂O₄ 50,3%

A análise microestrutural de tais amostras por MEV confirmaram os resultados de DRX. A Figura 5-8 exibe as microestruturas típicas observadas em cada uma dessas condições. A amostra E-A- exibe uma microestrutura homogênea, constituída de uma única fase. Além disso, é possível notar que a sua superfície não é perfeitamente plana, mas verifica-se pequenas protuberâncias semelhantes a um início de ramificação dendrítica na superfície de deposição. Por outro lado, a amostra E+A- exibe uma microestrutura bifásica, com uma das fases apresentando uma morfologia superficial ramificada. Além disso, nota-se uma elevadíssima quantidade de defeitos, desde trincas até poros circulares que poderiam advir do aprisionamento de bolhas de gás. É digno de nota a diferença de espessura entre as duas amostras, sendo $58 \pm 2 \mu\text{m}$ para a amostra E-A- (Figura 5-8.a) e $605 \pm 77 \mu\text{m}$ na amostra de E+A- (Figura 5-8.b). Apesar do maior potencial, em módulo, induzir a formação de defeitos volumétricos, a maior tensão promoveu a deposição de uma maior massa e, conseqüentemente, maior espessura. De fato, a massa dos depósitos obtidos a -1,3 e -1,7 V vs. Ag/AgCl foram de 142,0 e 753,2 mg, respectivamente.

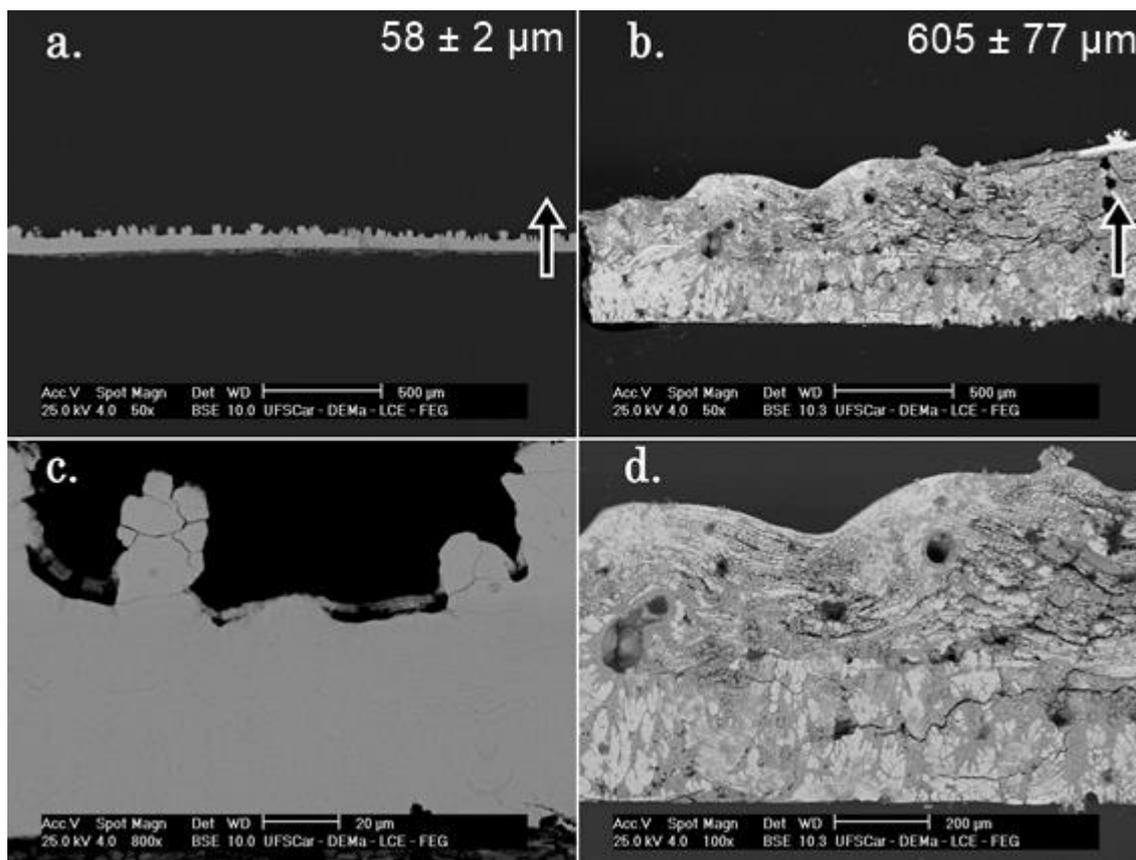


Figura 5-8: Imagens de MEV-BSE das amostras obtidas em diferentes potenciais: -1,3 (a. e c.) e -1,7 V vs. Ag/AgCl (b. e d.). As setas indicam a direção de deposição.

A Tabela 5-1 exibe a composição global obtida por EDS para ambas as amostras em função das porcentagens mássicas de Fe e Mn encontradas. Assim como identificado por DRX, a amostra E-A- apresentou presença majoritária de Fe. A presença de um pequeno teor de Mn não invalida os resultados de DRX, já que se apresenta em quantidade inferior ao limite de detecção da técnica. Por outro lado, a amostra obtida a E+A- apresenta maior incorporação de Mn assim como a presença de O devido à formação dos óxidos de Fe e Mn. A partir da composição química obtida por EDS, foi possível realizar o cálculo da eficiência catódica (Y), conforme descrito na seção 3.2. Os valores obtidos para ambas as condições são mostrados na Tabela 5-1. Os valores de Y abaixo de 15% indicam que a maior parte da carga fornecida durante a deposição é consumida em reações secundárias, como na formação de H_2 e redução do íon amônio. De um ponto de vista de viabilidade industrial,

tais valores de Y são ainda muito baixos em relação à deposição de outros sistemas, como cobre [78] e níquel [79], cujos processos de deposição atingem eficiências acima de 90%. A literatura também reporta que processos de deposição de Fe podem atingir eficiências acima de 90%, justificando que o processo realizado ainda é ineficiente industrialmente [39].

Tabela 5-1: Composição global por EDS e eficiência catódica das amostras obtidas por eletrodeposição com diferentes potenciais.

Amostra	V vs Ag/AgCl	%_w Fe	%_w Mn	Y (%)
E-A-	-1,3	99,2 ± 0,4	0,8 ± 0,4	8,15
E+A-	-1,7	81,7 ± 2,8	18,3 ± 3,1	14,13

Verificou-se uma microestrutura muito heterogênea no depósito E+A-, como indicado pela análise de uma outra região do depósito (Figura 5-9.a), incluindo a formação de dendritas (Figura 5-9.b). Ainda com relação ao depósito E+A-, foi verificada a presença não somente de Fe, Mn e O, mas também de Cl em alguns pontos, como indicado na Figura 5-10. A presença de Cl pode ser justificada pela infiltração de eletrólito em defeitos como poros e trincas durante a deposição. Com relação ao oxigênio, este pode ter sido incorporado durante a deposição ou após, seja nos momentos subsequentes à deposição ou durante o acondicionamento e preparo metalográfico da amostra. A Figura 5-11 apresenta um mapeamento de EDS da amostra E+A-. Pode-se verificar que a fase dendrítica é composta por Fe e a matriz é rica em Mn, conforme corroborado pela análise pontual (Tabela 5-2). Além disso, as fases que contêm O aparentam ter uma formação mais superficial, o que poderia indicar que tais óxidos foram formados muito provavelmente depois da preparação da amostra. Portanto, podemos afirmar que esta microestrutura é composta por dendritas de Fe- α com Mn em solução sólida, enquanto que a matriz é composta essencialmente por uma solução sólida (Mn, Fe).

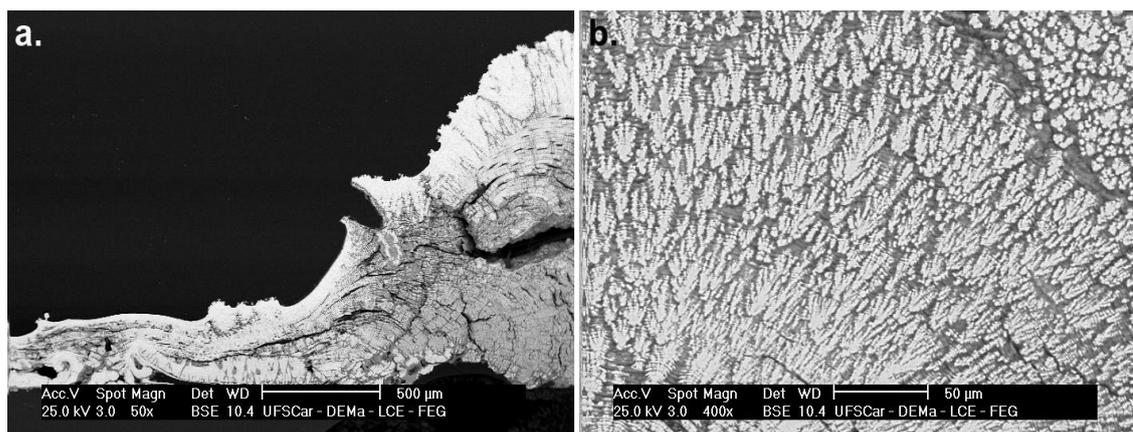


Figura 5-9: a. Heterogeneidade do depósito E+A- b. Presença de dendritas na amostra E+A-.

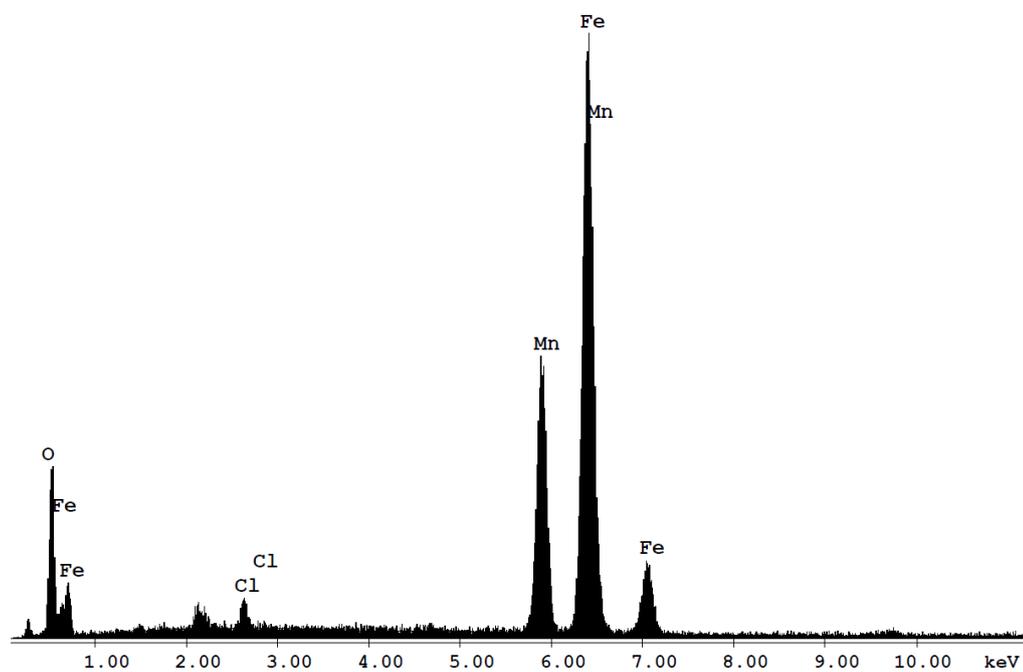


Figura 5-10: Espectro pontual de EDS para a amostra E+A- (-1,7 V vs. Ag/AgCl), evidenciando a presença de Fe, Mn, Cl e O.

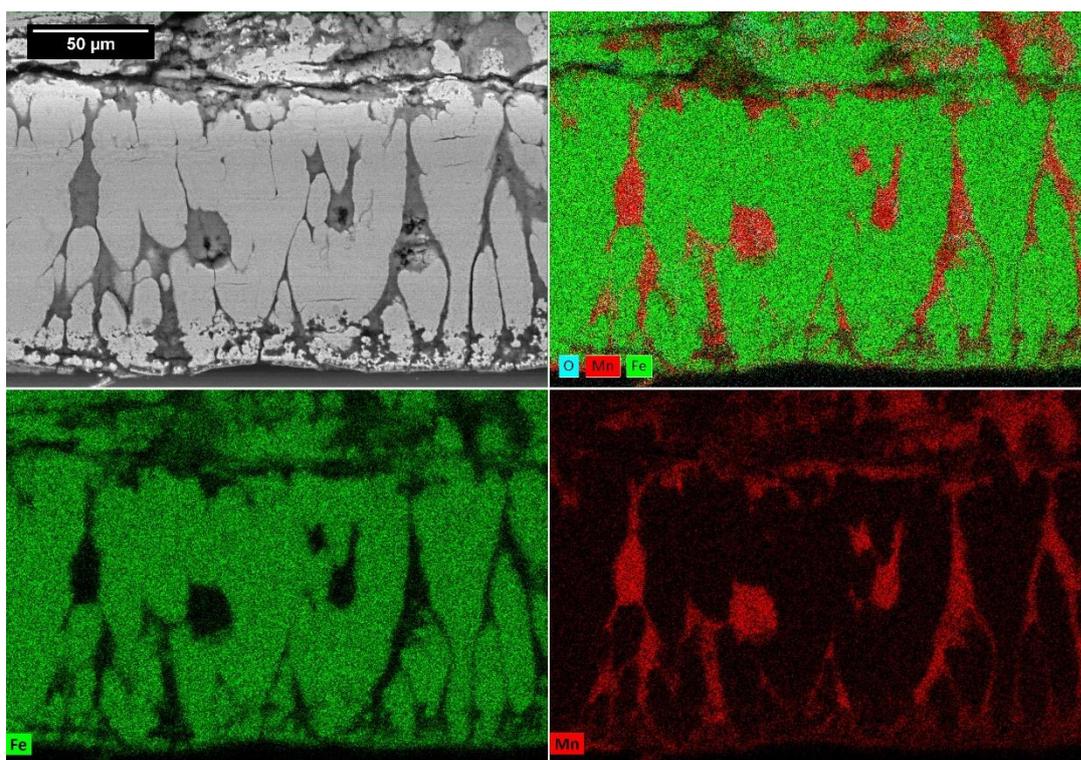


Figura 5-11: Amostra E+A- (-1,7 V vs. Ag/AgCl). Do lado superior esquerdo em diante: Imagem BSE e mapeamento EDS com imagem composta, mapeamento do Fe (verde) e do Mn (vermelho).

Tabela 5-2: Composição química das fases presentes na amostra E+A-. Valores normalizados para as proporções de Fe e Mn.

	% _w Fe	% _w Mn
Dendritas	95,7 ± 1,6	4,3 ± 1,6
Matriz	5,6 ± 3,3	94,4 ± 5,2

5.3.3. Concentração de NH₄Cl

Com o propósito de avaliar o efeito da concentração de NH₄Cl na deposição do Mn, foi realizada a deposição a -1,3 V vs. Ag/AgCl, que permitiu a obtenção de uma morfologia superficial plana, utilizando o mesmo eletrólito-base da condição anterior (ver Tabela 4-2), mas aumentando a concentração de NH₄Cl de 0,17 (amostra E-A-) para 0,50 M (amostra E-A+).

A Figura 5-12 exhibe a morfologia superficial para ambas as amostras. O aumento na concentração de NH₄Cl não permitiu a obtenção de uma amostra livre de defeitos superficiais, como foi o caso da amostra E-A+ (Figura 5-12.b). Além do aspecto oxidado na superfície, a amostra mostrou-se extremamente

frágil e não foi possível manipulá-la para a realização do DRX. A Figura 5-13 exibe um corte transversal da amostra, evidenciando através da imagem MEV-BSE a homogeneidade da amostra e baixa porosidade, apesar da presença de defeitos similares a uma delaminação, indicados pelo círculo vermelho. A seta indica a direção de deposição.

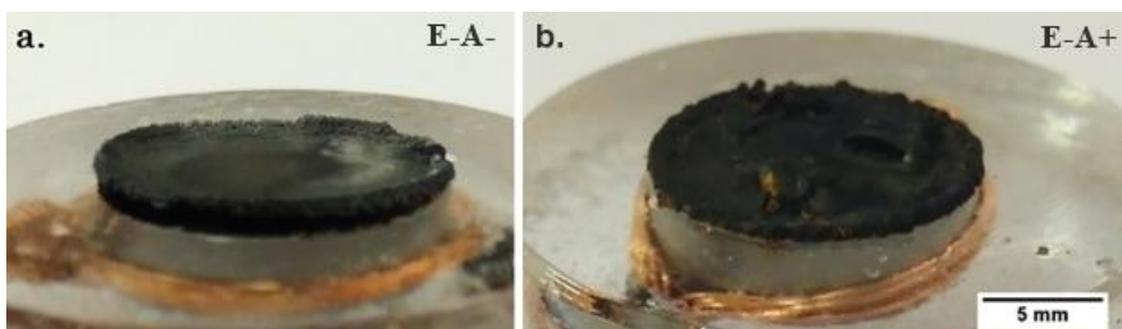


Figura 5-12: Aspecto superficial do depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com: a. 0,17 M NH_4Cl ; b. 0,50 M NH_4Cl .

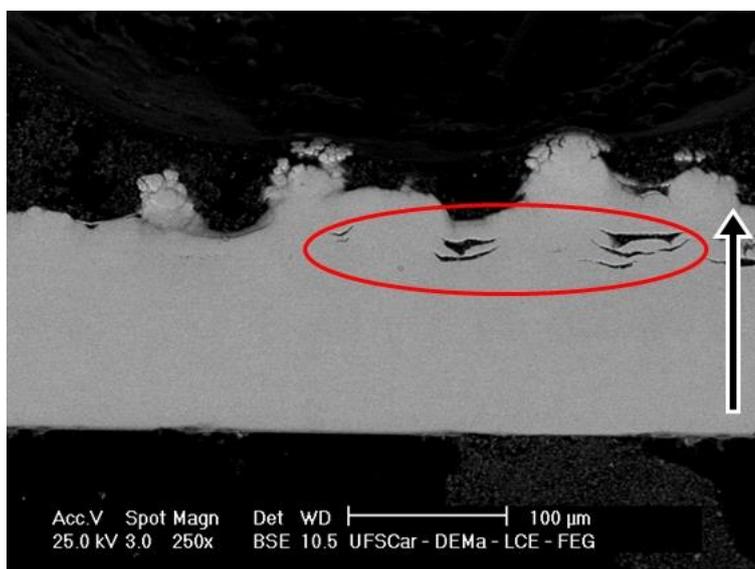


Figura 5-13: Imagens de MEV-BSE do depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com 0,50 M NH_4Cl .

O aumento da concentração de NH_4Cl promoveu uma maior concentração de Mn, como indicado na Tabela 5-3. A análise por MEV-BSE indica que a incorporação de Mn levou à formação de uma única fase (Figura 5-14). Foi verificada também uma maior eficiência catódica, comparável ao da

amostra E+A- (ver Tabela 5-1). A Figura 5-14 exhibe um mapeamento para tal amostra, evidenciando a presença de uma única fase.

Tabela 5-3: Composição global por EDS e eficiência catódica das amostras obtidas por eletrodeposição com diferentes concentrações de NH_4Cl .

M NH_4Cl	% _w Fe	% _w Mn	Y (%)
0,17	99,2 ± 0,4	0,8 ± 0,4	8,15
0,50	94,8 ± 1,8	5,2 ± 1,7	15,74

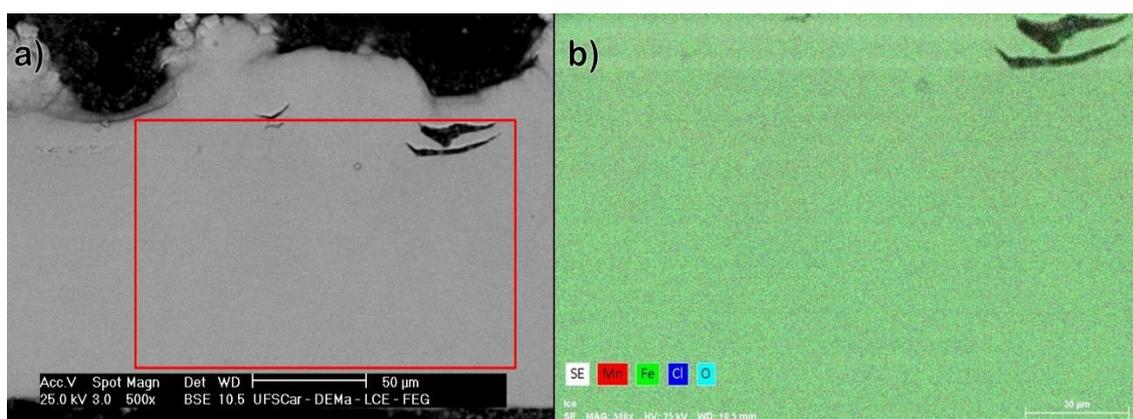


Figura 5-14: Depósito obtido a -1,3 V vs. Ag/AgCl com 0,50 M NH_4Cl . **a.** Imagem BSE. **b.** Mapeamento EDS.

Contudo, o mapeamento de EDS permitiu constatar uma alteração da composição em função da espessura. A Figura 5-15 exhibe uma varredura linear realizada ao longo da espessura da amostra, conforme indicado pela seta azul. Tal resultado indica que, à medida que ocorre a incorporação de Fe no depósito, sua concentração no eletrólito diminui e, por consequência, diminui também sua atividade. Dessa forma, o teor de Mn aumenta progressivamente no depósito.

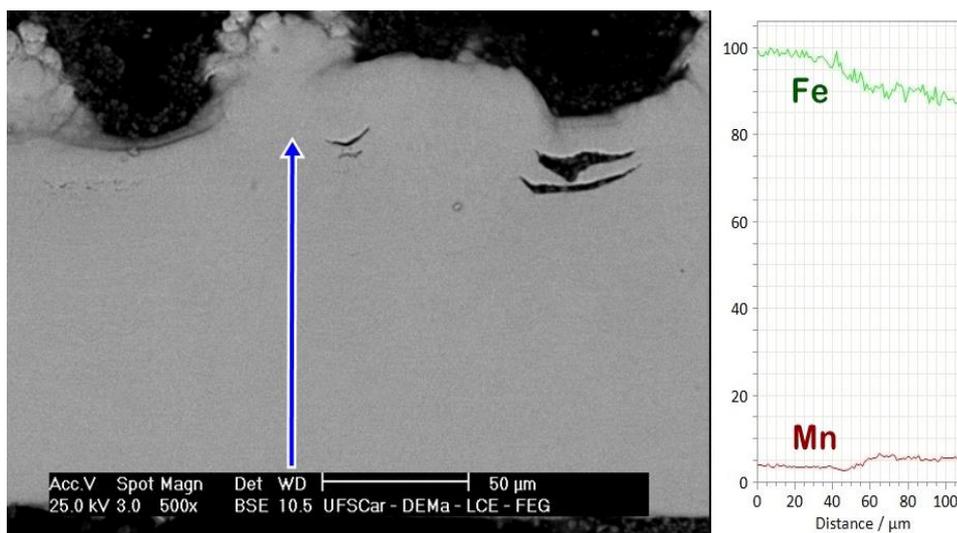


Figura 5-15: Evolução do teor de Fe e Mn ao longo da espessura do depósito.

Isto decorre do fato do potencial de redução do Fe ser menos negativo que o potencial de redução do Mn, o que se traduz em uma maior atividade do Fe no processo de deposição. Portanto, uma alternativa para aumentar o teor de Mn seria reduzir a tendência à deposição do Fe, seja por meio de aditivos, seja por uma menor concentração inicial. Além disso, houve uma evolução da composição do eletrólito devido à utilização de um ânodo não-consumível de Pt. Uma composição química mais homogênea poderia ser obtida por meio de eletrodos consumíveis contendo Fe e Mn, de forma a manter a composição do eletrólito constante com o decorrer da deposição.

5.3.4. Aditivos diversos

Além da adição de NH_4Cl , a adição de outros dois aditivos foi avaliada: o DDS e a sacarina sódica, que atuam como agente anti-*pitting* e surfactante, respectivamente. Em todos os depósitos realizados até então, utilizou-se por padrão as concentrações de aditivos da solução de Fischer-Langbein (Tabela 3-3). A fim de avaliar o efeito da presença de tais aditivos sobre a qualidade final do depósito, foram realizadas deposições nas mesmas condições experimentais da amostra E-A- (ver Tabela 4-2), que se apresentou o melhor resultado com relação à qualidade superficial, mas sem a presença de tais aditivos. Os resultados foram comparados com a amostra E-A- (Figura 5-5.a).

A Figura 5-16.a exibe o aspecto superficial após o depósito sem a presença de DDS. Houve a formação de uma fina e quebradiça camada de óxido na superfície do substrato. Verificou-se também a presença de *pittings* sobre toda a superfície depositada.

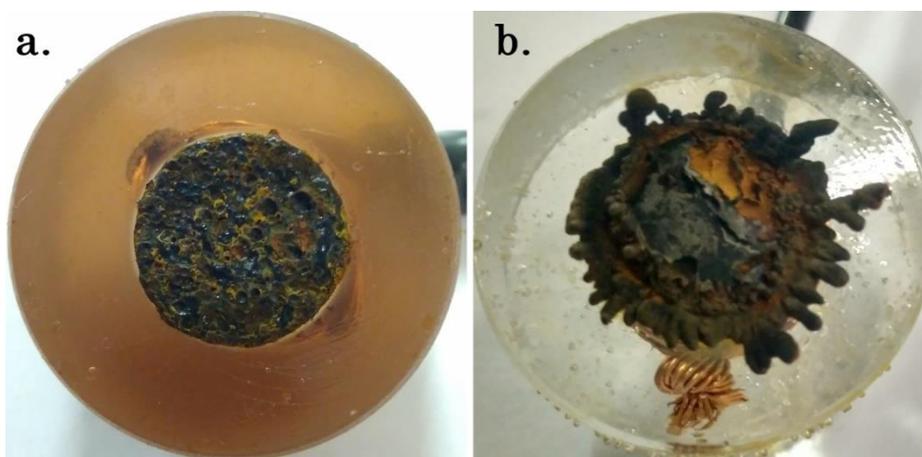


Figura 5-16: Avaliação dos aditivos. **a.** Deposição sem DDS. **b.** Deposição sem sacarina sódica.

A Figura 5-16.b. exibe o depósito obtido sem a adição de sacarina sódica. É possível notar a presença de longas ramificações na borda do substrato, enquanto o centro está recoberto por um depósito irregular. É possível inferir que a ausência do surfactante levou a uma distribuição heterogênea da corrente de deposição, que se concentrou preferencialmente nas bordas do substrato. Um comportamento semelhante foi observado também na presença de sacarina sódica (Figura 5-5.a), porém muito menos pronunciado. Ademais, a ausência do surfactante pode ter levado a uma maior adsorção de bolhas de H_2 na superfície do substrato, reduzindo a área efetiva para a deposição e implicando na formação irregular do depósito.

De forma geral, foi verificada a elevada tendência à oxidação dos depósitos nas condições ambientais, sobretudo na ausência de DDS e sacarina sódica e nas condições que permitiram a incorporação de Mn. Apesar de um estudo detalhado sobre a cinética da formação dos óxidos não ter sido realizada, a rápida oxidação das amostras não pode ser negligenciada ao considerar tais materiais como possíveis matérias-primas para a fabricação de

stents. A manipulação da liga pode requerer o uso de câmaras de atmosfera controlada (*glove box*) e/ou armazenamento em vácuo, a fim de minimizar a oxidação.

6 CONCLUSÕES

A produção de ligas Fe-Mn através do processo de eletrodeposição foi investigada. As principais conclusões do presente trabalho são:

- O método de eletrodeposição permite, efetivamente, produzir ligas à base de Fe-Mn em diferentes composições. Os parâmetros de processo estão diretamente ligados à morfologia superficial do depósito (planar ou ramificada), assim como à microestrutura.
- A liga Ti-6Al-4V mostrou-se um substrato indicado para o processo de eletrodeposição de ligas ferrosas visando a obtenção de peças de grande espessura devido à facilidade de remoção dos depósitos na geometria plana.
- O potencial de deposição demonstrou uma grande influência na formação das amostras. Potenciais mais negativos (-1,7 V vs. Ag/AgCl) favoreceram a formação de um depósito com morfologia superficial ramificada, característica que é também verificada na microestrutura através da presença de dendritas de Fe em uma matriz de solução sólida (Mn, Fe). Este nível de potencial também induziu à formação de defeitos como trincas e poros em grande quantidade.
- Potenciais de deposição menores, em módulo (-1,3 V vs. Ag/AgCl), permitiram a obtenção de depósitos densos com morfologia superficial planar, porém com baixo teor de Mn ($0,8 \pm 0,4 \text{ \%}_w \text{ Mn}$). A adição de NH_4Cl no eletrólito permitiu o aumento do teor de Mn no depósito ($5,2 \pm 1,7 \text{ \%}_w \text{ Mn}$), tendo em contrapartida diminuído a qualidade superficial.
- A utilização de um ânodo não-consumível implicou na alteração da composição do eletrólito durante a deposição, resultando em um gradiente de composição química ao longo da espessura do depósito.
- O eletrólito demonstrou uma tendência a desenvolver um alto nível de acidez durante a deposição em diferentes condições experimentais, estabilizando em um pH 1,0 ao final do processo.
- Verificou-se que a adição de sacarina sódica ao eletrólito implicou uma deposição mais homogênea ao longo da superfície do substrato. Sua

ausência levou à formação de depósitos com longas ramificações concentradas nas bordas do substrato.

- A adição de dodecil-sufato de sódio permitiu a obtenção de amostras com maior qualidade superficial. Sua ausência resultou em um depósito extremamente quebradiço com grau avançado de corrosão na superfície.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 Estudo do impacto do aporte térmico do processo de corte a laser

O padrão de um *stent* é gerado através do processo de corte a laser. Dessa forma, a submissão dos tubos eletrodepositados a um tratamento a laser posterior simularia os efeitos do aporte térmico do processo de corte, fornecendo informações sobre as mudanças microestruturais ao longo do processo de fabricação do *stent*. Tal estudo poderia trazer respostas sobre como minimizar o impacto do hidrogênio gerado nas propriedades mecânicas da peça eletrodepositada.

7.2 Modificação da composição-base do eletrólito

Este presente projeto de mestrado foi desenvolvido tendo por base uma solução de cloreto, mais especificamente a solução de Fischer-Langbein. Outras soluções podem ser utilizadas, tais como soluções à base de sulfatos. Tais soluções contariam com menor eficiência catódica devido a uma menor condutividade, porém podem levar a depósitos com menores tensões residuais.

A composição do eletrólito também pode ser alterada no sentido de oferecer menor atividade dos íons de Fe^{2+} , implicando em um maior teor de Mn no depósito. Isso poderia ser atingido seja por uma menor concentração de Fe^{2+} ativo no eletrólito, seja através do uso de ativos que possam complexar os íons Fe^{2+} .

Além disso, soluções contendo solventes orgânicos são muito promissoras por evitarem a evolução de hidrogênio, o que seria extremamente benéfico. Outra vantagem das soluções orgânicas consiste em inibir a oxidação da liga Fe-Mn ao final do processo de eletrodeposição, como discutido na seção anterior. Soluções orgânicas já são utilizadas para a deposição de outras ligas com adição de Mn, como Al-Mn [80]. Contudo, tais soluções requerem maiores cuidados no acondicionamento da matéria-prima e na manipulação dos reagentes, a fim de evitar qualquer absorção de água durante a estocagem e o preparo das soluções.

7.3 Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas possuem um papel de grande importância na aplicação para *stents*. Logo, pode-se sugerir a avaliação das propriedades mecânicas das ligas obtidas por eletrodeposição, tomando por base os critérios apresentados na Tabela 3-1.

7.4 Ensaio de corrosão *in vitro* e *in vivo*

As propriedades de corrosão deverão ser avaliadas em condições de fluxo contínuo utilizando um meio fisiológico simulado como eletrólito. O fluxo foi mantido a 37°C e vazão fisiológica normal (2 mL/100 mL.min⁻¹), condições reportadas em outros estudos de corrosão em materiais para *stents* [81].

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINTZ MD, G.S. et al. In-stent Restenosis: The Washington Hospital Center Experience. **American Journal of Cardiology**, 81, 7, 7E-13E, 2017. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0002-9149\(98\)00190-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0002-9149(98)00190-8)>.
- [2] SEALY, M.P. et al. Pulsed Laser Cutting of Magnesium-Calcium for Biodegradable Stents. **Procedia CIRP**, 42, Isem Xviii, 67–72, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.190>>.
- [3] CATALANO, G. et al. Use of Sheet Material for Rapid Prototyping of Cardiovascular Stents. **Procedia Engineering**, 183, 194–199, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.019>>.
- [4] KUNIEDA, M.; KATOH, R.; MORI, Y. Rapid Prototyping by Selective Electrodeposition Using Electrolyte Jet. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 47, 1, 161–164, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)62808-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506(07)62808-X)>.
- [5] PURNAMA, A.; HERMAWAN, H.; MANTOVANI, D. Biodegradable Metal Stents: A Focused Review on Materials and Clinical Studies. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, 4, 11, 868–874, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1166/jbt.2014.1263>>.
- [6] MAURUS, P.B.; KAEDING, C.C. Bioabsorbable implant material review. **Operative Techniques in Sports Medicine**, 12, 3, 158–160, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1053/j.otsm.2004.07.015>>.
- [7] AMBROSE, C.G.; CLANTON, T.O. Bioabsorbable Implants: Review of Clinical Experience in Orthopedic Surgery. **Annals of Biomedical Engineering**, 32, 1, 171–177, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/B:ABME.0000007802.59936.fc>>.
- [8] ERNE, P.; SCHIER, M.; RESINK, T.J. The Road to Bioabsorbable Stents: Reaching Clinical Reality? **CardioVascular and Interventional Radiology**, 29, 1, 11–16, 2006. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1007/s00270-004-0341-9>>.

- [9] PARRISH, L.C. et al. Non-bioabsorbable vs. bioabsorbable membrane: assessment of their clinical efficacy in guided tissue regeneration technique. A systematic review. **Journal of Oral Science**, 51, 3, 383–400, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2334/josnusd.51.383>>.
- [10] TAYLOR, M.S. et al. Six bioabsorbable polymers: In vitro acute toxicity of accumulated degradation products. **Journal of Applied Biomaterials**, 5, 2, 151–157, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jab.770050208>>.
- [11] BUNYARATAVEJ, P.; WANG, H.-L. Collagen Membranes: A Review. **Journal of Periodontology**, 72, 2, 215–229, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1902/jop.2001.72.2.215>>.
- [12] WANG, J.J. et al. Surface modification of magnesium alloys developed for bioabsorbable orthopedic implants: A general review. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, 100B, 6, 1691–1701, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.32707>>.
- [13] GILL, P.; MUNROE, N. In-Vitro Corrosion Studies of Bioabsorbable Alloys BT - Magnesium Technology 2012. In: MATHAUDHU, S. N. et al. (Org.). Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 477–482. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48203-3_85>.
- [14] HERMAWAN, H. et al. Iron–manganese: new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, 51, 1, 38–45, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/174329008X284868>>.
- [15] MCGREGOR, D.B. et al. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies - a report of an IARC Monographs Programme Meeting. **European Journal of Cancer**, 36, 3, 307–313, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/S0959->

8049(99)00312-3>.

- [16] SONG, Y. et al. Electrodeposition of Ca–P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior. **Acta Biomaterialia**, 6, 5, 1736–1742, 2010. Disponible em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.020>>.
- [17] CUI, L.-Y. et al. Electrodeposition of TiO₂ layer-by-layer assembled composite coating and silane treatment on Mg alloy for corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, 324, 560–568, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.015>>.
- [18] ALVES, M.M. et al. In vitro degradation of ZnO flowered coated Zn-Mg alloys in simulated physiological conditions. **Materials Science and Engineering: C**, 70, 112–120, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.071>>.
- [19] LUO, X.; CUI, X.T. Electrochemical deposition of conducting polymer coatings on magnesium surfaces in ionic liquid. **Acta Biomaterialia**, 7, 1, 441–446, 2011. Disponible em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.006>>.
- [20] STOECKEL, D.; PELTON, A.; DUERIG, T. Self-expanding Nitinol stents: Material and design considerations. **European Radiology**, 14, 2, 292–301, 2004. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00330-003-2022-5>>.
- [21] AL-MANGOUR, B.; MONGRAIN, R.; YUE, S. Coronary Stents Fracture: An Engineering Approach (Review). **Materials Sciences and Applications**, 4, 10, 606–621, 2013. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.410075>>.
- [22] FRANCIS, A. et al. Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications. **Journal of materials science. Materials in medicine**, 26, 3, 138, 2015. Disponible em:

<<http://dx.doi.org/10.1007/s10856-015-5473-8>>.

- [23] SCHUESSLER, A. *et al.* Manufacturing of Stents: Optimize the Stent with New Manufacturing Technologies. In: 5TH EUROPEAN SYMPOSIUM OF VASCULAR BIOMATERIALS ESVB. Strasbourg: 2007.
- [24] BOWEN, P.K. *et al.* Biodegradable Metals for Cardiovascular Stents: from Clinical Concerns to Recent Zn-Alloys. **Advanced Healthcare Materials**, 5, 10, 1121–1140, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adhm.201501019>>.
- [25] WERKHOVEN, R.I.; SILLEKENS, W.H.; VAN LIESHOUT, B.I.M. Processing aspects of magnesium alloy stent tube. In: MAGNESIUM TECHNOLOGY (TMS ANNUAL MEETING & EXHIBITION). **Proceedings...** San Diego: 2011. p. 419–424. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48223-1>>.
- [26] WAKSMAN, R. Promise and challenges of bioabsorbable stents. **Catheterization and Cardiovascular Interventions**, 70, 3, 407–414, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ccd.21176>>.
- [27] ZHANG, X.; WANG, Y. Vascular restoration therapy and bioresorbable vascular scaffold. **Regenerative Biomaterials**, 1, 1, 49–55, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/rb/rbu005>>.
- [28] MAO, L. *et al.* A promising biodegradable magnesium alloy suitable for clinical vascular stent application. **Scientific Reports**, 7, 46343, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep46343>>.
- [29] ASATO, G.H. **Processamento e caracterização de ligas a base de magnésio para uso como implantes bioabsorvíveis.** . Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [30] DING, W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. **Regenerative Biomaterials**, 3, 2,

- 79–86, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/rb/rbw003>>.
- [31] HEUBLEIN, B. et al. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? **Heart**, 89, 6, 651–656, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1767674/>>.
- [32] ZENG, R. et al. Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials. **Advanced Engineering Materials**, 10, 8, B3–B14, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adem.200800035>>.
- [33] ANDREWS, N.C. Disorders of Iron Metabolism. **New England Journal of Medicine**, 341, 26, 1986–1995, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1056/NEJM199912233412607>>.
- [34] PEUSTER, M. et al. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits. **Heart**, 86, 5, 563–569, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1136/heart.86.5.563>>.
- [35] KUPKOVÁ, M. et al. Dimensional Changes, Microstructure, Microhardness Distributions And Corrosion Properties Of Iron And Iron-Manganese Sintered Materials. **Archives of Metallurgy and Materials**, Warsaw, 60, 2, 639–642, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/amm-2015-0185>>.
- [36] LIU, B.; ZHENG, Y.F.; RUAN, L. In vitro investigation of Fe₃₀Mn₆Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material. **Materials Letters**, 65, 3, 540–543, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.068>>.
- [37] LIU, B.; ZHENG, Y.F. Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron. **Acta Biomaterialia**, 7, 3, 1407–1420, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.11.001>>.

- [38] MORAVEJ, M. et al. Effect of electrodeposition current density on the microstructure and the degradation of electroformed iron for degradable stents. **Materials Science and Engineering: B**, 176, 20, 1812–1822, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.02.031>>.
- [39] IZAKI, M. Electrodeposition of Iron and Iron Alloys. In: SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (Org.). **Modern Electroplating**. 4^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. p. 309–326.
- [40] MORAVEJ, M. **Développement et validation des matériaux métalliques pour stents cardiovasculaires biodégradables par dépôt électrolytique**. . Tese (Doutorado em Génie de la Métallurgie) - Université de Laval, 2011. Disponível em: <<http://www.theses.ulaval.ca/2011/27897/>>.
- [41] HUANG, W. An assessment of the Fe-Mn system. **Calphad**, 13, 3, 243–252, 1989. Disponível em: <[http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0364-5916\(89\)90004-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0364-5916(89)90004-7)>.
- [42] DAVIES, R.H. et al. MTDATA - thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. **Calphad**, 26, 2, 229–271, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00036-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00036-6)>.
- [43] FEINER, A.-S.; MCEVOY, A.J. The Nernst Equation. **Journal of Chemical Education**, 71, 6, 493, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ed071p493>>.
- [44] ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**: ASM Handbook Volume 13A. Stephen D. Cramer; Bernard S. Covino, Jr., 2003. v. 13A. Disponível em: <http://www.asminternational.org/home/-/journal_content/56/10192/06494G/PUBLICATION/>. Acesso em: Jan. 3, 2017.
- [45] MAITRY, K.S. Electrocrystallization of metallic thin films on different

- substrates: Effect of operating parameters. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica). National Institute of Technology, Rourkela, 2014.**
- [46] ALBERTI, E.L. Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas. **Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.** Disponível em: <http://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/2989>. Acesso em: Jan. 3, 2017.
- [47] HALSEY, T.C.; LEIBIG, M. Electrodeposition and diffusion-limited aggregation. **The Journal of Chemical Physics**, 92, 6, 3756–3767, 1990. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.457834>.
- [48] SOARES, C.P. de O. Preparação e Teste de Eléctrodos Bifuncionais de Oxigénio para Células de Combustível Regenerativas. **Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica). Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.** Disponível em: <http://hdl.handle.net/10451/9175>.
- [49] BOCKRIS, J.O.; DRAZIC, D.; DESPIC, A.R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. **Electrochimica Acta**, 4, 2, 325–361, 1961. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1).
- [50] SANCHES, L.S. Estudo da eletrodeposição de ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com aplicações tecnológicas. **Dissertação (Mestrado em Ciências - Físico-Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.** Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6138>. Acesso em: Jan. 3, 2017.
- [51] GOW, K. V et al. The microstructure, internal stress and mechanical properties of electrodeposited iron foils. **Surface Technology**, 8, 4, 333–346, 1979. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(79\)90033-5](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(79)90033-5).
- [52] MELO, R.L. Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de

- Camadas de Ni-Mo-P. **Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza**, 2009. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/9606>>. Acesso em: Jan. 3, 2017.
- [53] POROCH-SERITAN, M. et al. Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 89, 2, 136–147, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.05.010>>.
- [54] POROCH-SERITAN, M. et al. Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 96, 138–149, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.014>>.
- [55] SHARMA, A. et al. A Study on the Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Morphology of Pure Tin Coatings. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 45, 10, 4610–4622, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2389-8>>.
- [56] LANDOLT, D. Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. **Electrochimica Acta**, 39, 8–9, 1075–1090, 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0022-R](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0022-R)>.
- [57] WATANABE, T. **Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure**. Oxford: Elsevier Science, 2004.
- [58] CIROVIC, N. et al. Synthesis, Structure and Properties of Nickel-Iron-Tungsten Alloy Electrodeposits: PART I: Effect of Synthesis Parameters on Chemical Composition, Microstructure and Morphology. **Science of Sintering**, Beograd, 47, 3, 347–365, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.2298/SOS1503347C>>.
- [59] MYUNG, N.. et al. Electroformed iron and FeCo alloy. **Electrochimica Acta**, 49, 25, 4397–4404, 2004. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.031>>.

- [60] WEI, X.Y. et al. Fabrication of Ni–Al₂O₃ composite microcomponent by electroforming. **Microelectronic Engineering**, 84, 5, 1256–1259, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.218>>.
- [61] QIN, L. et al. A novel electrodeposited nanostructured Ni coating with grain size gradient distribution. **Surface and Coatings Technology**, 203, 1, 142–147, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.044>>.
- [62] SCHÜLER, K. et al. Effects of processing on texture, internal stresses and mechanical properties during the pulsed electrodeposition of nanocrystalline and ultrafine-grained nickel. **Acta Materialia**, 61, 11, 3945–3955, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.008>>.
- [63] DALLA TORRE, F.; VAN SWYGENHOVEN, H.; VICTORIA, M. Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. **Acta Materialia**, 50, 15, 3957–3970, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00198-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00198-2)>.
- [64] ZHU, D. et al. Nanocrystalline Electroforming Process. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 51, 1, 173–176, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)61493-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61493-0)>.
- [65] HART, T.; WATSON, A. Electroforming. **Metal Finishing**, 99, 387–398, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576\(01\)85299-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0576(01)85299-5)>.
- [66] GU, C. et al. Enhanced tensile ductility in an electrodeposited nanocrystalline Ni. **Scripta Materialia**, 54, 4, 579–584, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.041>>.
- [67] BENFEDDA, B. et al. Electrodeposition and characterization of manganese–bismuth system from chloride based acidic bath.

- Electrochimica Acta**, 56, 3, 1275–1282, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.107>>.
- [68] LU, J.; DREISINGER, D.; GLÜCK, T. Manganese electrodeposition — A literature review. **Hydrometallurgy**, 141, 105–116, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.002>>.
- [69] LAI, S.H.F.; MCGEOUGH, J.A.; LAU, P. Electroforming of iron foil. **Journal of Mechanical Working Technology**, 1, 3, 231–243, 1978. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3804\(78\)90028-1](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3804(78)90028-1)>.
- [70] MORAVEJ, M. et al. Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship. **Acta Biomaterialia**, 6, 5, 1726–1735, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2010.01.010>>.
- [71] GEMELLI, E.; CAMARGO, N.H.A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. **Matéria**, 12, 3, 525–531, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000300014>>. Acesso em: May 2, 2018.
- [72] PELÁEZ-ABELLÁN, E. et al. Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution. **Corrosion Science**, 49, 3, 1645–1655, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.010>>.
- [73] ANIOŁEK, K. The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium. **Vacuum**, 144, 94–100, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.VACUUM.2017.07.023>>. Acesso em: May 2, 2018.
- [74] KUMAR, S. et al. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, 119, 1–2, 337–346, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2009.09.007>>. Acesso em: May 2, 2018.

- [75] ANIOŁEK, K. et al. Isothermal oxidation of Ti–6Al–7Nb alloy. **Vacuum**, 114, 114–118, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.VACUUM.2015.01.016>>. Acesso em: May 3, 2018.
- [76] RUIZ-GÓMEZ, S. et al. Antiferromagnetic FeMn alloys electrodeposited from chloride-based electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 18, 11, 8212–8218, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07720F>>.
- [77] HERMAWAN, H.; DUBÉ, D.; MANTOVANI, D. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe–Mn alloys for stents. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 93A, 1, 1–11, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.32224>>.
- [78] RUOTOLO, L.A.M.; GUBULIN, J.C. Electrodeposition of copper ions on fixed bed electrodes: kinetic and hydrodynamic study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 19, 105–118, 2002.
- [79] CROUCH, P.C.; HENDRICKSON, M. V. Effect of Brightener Systems on the Cathode and Anode Efficiencies of Nickel Plating Solutions. **Transactions of the IMF**, 61, 1, 133–140, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00202967.1983.11870652>>.
- [80] CAI, W.; SCHUH, C.A. Microstructure and mechanical properties of electrodeposited Al_{1-x}Mn_x/Al_{1-y}Mn_y nanostructured multilayers. **Journal of Materials Research**, Warrendale, 29, 18, 2229–2239, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.238>>.
- [81] WANG, J. et al. Microstructure and corrosion properties of as sub-rapid solidification Mg–Zn–Y–Nd alloy in dynamic simulated body fluid for vascular stent application. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 21, 7, 2001–2008, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10856-010-4063-z>>.