



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LARISSA DE LIMA ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DE SAIS DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS
SILOXANO-P(HEMA) SOBRE A LIGA TI-6AL-4V PARA
IMPLANTES BIOMÉDICOS.**

**INFLUENCE OF CALCIUM SALTS IN THE ANTICORROSIVE
PROPERTIES OF SILOXANE-P(HEMA) HYBRID COATINGS ON
TI-6AL-4V ALLOY FOR BIOMEDICAL IMPLANTS.**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

LARISSA DE LIMA ALMEIDA

**INFLUÊNCIA DE SAIS DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS
SILOXANO-P(HEMA) SOBRE A LIGA TI-6AL-4V PARA
IMPLANTES BIOMÉDICOS.**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientadora: Profa. Dra. Claudia Trindade Oliveira





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INFLUENCE OF CALCIUM SALTS IN THE ANTICORROSIVE
PROPERTIES OF SILOXANE-P(HEMA) HYBRID COATINGS ON
TI-6AL-4V ALLOY FOR BIOMEDICAL IMPLANTS.**

Master Thesis presented to the Graduate Program in Chemistry, Federal University of Sergipe, to obtain the title of Master in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

A447i Almeida, Larissa de Lima
Influência de sais de cálcio nas propriedades anticorrosivas de revestimentos híbridos siloxano-P(Hema) sobre a liga Ti-6Al-4V para implantes biomédicos / Larissa de Lima Almeida ; orientador Victor Hugo Vitorino Sarmiento - São Cristóvão, 2020.
141 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Química. 2. Ligas de titânio. 3. Corrosão e anticorrosivos.
4. Biocompatibilidade. 5. Implantes artificiais. 6. Revestimentos. I. Sarmiento, Victor Hugo Vitorino orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Larissa De Lima Almeida apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/02/2020.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.^a Dr.^a Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
Universidade Tiradentes

RESUMO

A liga Ti-6Al-4V em contato ao fluido corpóreo por um longo período ocorre baixa resistência ao desgaste, e possibilita a liberação de íons Alumínio e Vanádio que podem causar reações adversas nos tecidos e distúrbios neurológicos. Os revestimentos orgânicos-inorgânicos, a base de poli(metacrilato de 2-hidroxietila) com adição de cálcio podem ser uma alternativa para solucionar esses problemas. Inicialmente estudou-se a formação dos híbridos por meio das técnicas: Ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) e análise termogravimétrica (TG), e observou-se que a adição dos sais CaSO_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à matriz híbrida promoveram um aumento no grau de hidrólise e condensação favorecendo a formação de cadeias poliméricas mais regulares. Os ensaios morfológicos mostraram que os revestimentos com adição de CaSO_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ apresentaram homogeneidade, ausência de fissuras, e a formação de revestimentos de baixa espessura, com aderência ao substrato, hidrofóbicos e com algumas microrugosidades, conforme ensaios de rugosidade feitos por microscopia de força atômica. Os ensaios eletroquímicos em fluido corpóreo simulado monitorados por técnicas eletroquímicas indicaram maior resistência a corrosão para os revestimentos híbridos SH 2X em comparação a liga sem revestimento. O filme sem adição do sal de cálcio mostrou-se mais resistivo durante todo tempo de imersão devido a rede de sílica mais compacta, já o revestimento com adição de fosfato de cálcio apresentou melhor resistência a corrosão no final do ensaio respectivo a compactação da camada devido à formação dos produtos de corrosão. Neste trabalho buscou-se produzir um revestimento que apresente um equilíbrio entre as propriedades biológicas e anticorrosivas e que possua elementos promotores de biocompatibilidade e bioatividade sem comprometer a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Materiais híbridos, corrosão, Ti-6Al-4V, biocompatibilidade, bioatividade, implantes biomédicos.

ABSTRACT

The Ti-6Al-4V alloy in contact with the body fluid for a long period has low wear resistance, and allows the release of Aluminum and Vanadium ions that can cause adverse reactions in tissues and neurological disorders. Organic-inorganic coatings, based on poly (2-hydroxyethyl methacrylate) with calcium addition, can be an alternative to solve these problems. Initially, the formation of hybrids was studied using the following techniques: nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), low angle X-ray scattering (SAXS) and thermogravimetric analysis (TG), and it was observed that the addition of the CaSO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ salts to the hybrid matrix promoted an increase in the degree of hydrolysis and condensation favoring the formation of more regular polymer chains. The morphological tests showed that the coatings with addition of CaSO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ showed homogeneity, absence of cracks, and the formation of low thickness coatings, with adhesion to the substrate, hydrophobic and with some micro-roughnesses, according to roughness tests made by atomic force microscopy. Electrochemical tests in simulated body fluid monitored by electrochemical techniques indicated greater resistance to corrosion for hybrid coatings SH 2X compared to uncoated alloy. The film without the addition of calcium salt proved to be more resistant during the entire immersion time due to the more compact silica mesh, since the coating with the addition of calcium phosphate showed better resistance to corrosion at the end of the test, relative to the layer compaction due formation of corrosion products. In this work, we sought to produce a coating that presents a balance between biological and anti-corrosion properties and that has elements that promote biocompatibility and bioactivity without compromising corrosion resistance.

Keywords: Hybrid materials, corrosion, Ti-6Al-4V, biocompatibility, bioactivity, biomedical implants.

Dedico à minha família, pelo apoio e pelo incentivo para chegar até aqui, os quais foram fundamentais para a minha formação pessoal e profissional.

GIRASSOL

Se a vida fosse fácil como a gente quer
Se o futuro a gente pudesse prever
Eu hoje estaria tomando um café
Sentado com os amigos em frente TV
Eu olharia as aves como eu nunca olhei
Daria um abraço apertado em meu avós
Diria eu te amo a quem nunca pensei
Talvez, é o que o universo espera de nós
Eu quero ser curado e ajudar curar
Eu quero ser melhor do que eu nunca fui
Fazer o que eu posso pra me ajudar
Ser justo e paciente como era Jesus
Eu quero dar valor até o calor do sol
Que eu esteja preparado pra quem me conduz
Que eu seja todo dia como um girassol De
costas pro escuro e de frente pra luz...

(Whindersson Nunes, Priscilla Alcantara)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado, iluminado e dado forças durante toda a execução deste trabalho.

Aos meus pais Ângela e Antônio, e minhas irmãs, Patrícia e Leticia pela paciência, compreensão, motivação, apoio emocional e por terem se mostrado sempre dispostos a ajudar no que estava ao seu alcance.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento, pela oportunidade desde a época da iniciação científica, por acreditar no meu potencial, pela paciência em inúmeros momentos, aconselhando e mostrando os melhores caminhos.

À minha coorientadora, Prof. Dra. Claudia Trindade Oliveira, pelo conhecimento compartilhado, pela paciência e carinho dado nos meses que passei contigo.

Agradeço também a Prof. Dra. Sandra Raquel Kunst, pela ajuda, ensinamentos e conhecimentos trocados durante o período que passei no Sul, meu sincero agradecimento.

A Universidade Feevale e a todos do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais pela ajuda concedida e pela disponibilidade dos equipamentos.

A Universidade Federal do Rio grande do Sul, em especial a professora Dra. Jane Zoppas, pela disposição em contribuir e pelo incentivo.

Agradeço a Universidade Federal de Sergipe, e a todos do Laboratório de Pesquisa de Materiais Híbridos, em especial a Joseane por sempre estar disposta a ajudar, a Barbara pelas palavras amiga, e minha IC Deidyane pelo auxílio no laboratório.

Aos amigos, Mateus, Giji, e Ângela pelas conversas incentivadoras e por compreender a minha ausência em muitos momentos importantes.

Aos professores, Renata Cristina Kiatkoski Kaminski, Iara de Fatima Gimenez e Giancarlo Richard Salazar Banda pelas contribuições dadas no Exame de Qualificação e na Defesa da dissertação.

À Capes, CNPq e FAPITEC pelo auxílio financeiro.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 BIOMATERIAIS	14
2.1 LIGA DE Ti-6Al-4V	16
2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS	18
2.3 METÓDO SOL-GEL	21
2.4 REVESTIMENTO HÍBRIDOS COM A ADIÇÃO DE SAIS DE CÁLCIO	25
3 OBJETIVOS	29
3.1 OBJETIVO GERAL	29
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAL	30
4.1.1 <i>Reagentes e Solventes</i>	30
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 <i>Tratamento de Superfície da liga metálica Ti-6Al-4V</i>	31
4.2.2 <i>Síntese dos Híbridos siloxano-p(HEMA)</i>	32
4.2.3 <i>Obtenção do revestimento híbrido sobre a liga Ti-6Al-4V</i>	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	35
4.3.1 <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	35
4.3.2 <i>Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS)</i>	36
4.3.3 <i>Análise Térmogravimétrica (TG/DTG)</i>	37
4.3.4 <i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE	38
4.4.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	38
4.4.2 <i>Ensaio de Aderência</i>	39
4.4.3 <i>Ângulo de Contato</i>	40
4.4.4 <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	41
4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	41
4.5.1 <i>Potencial de Circuito Aberto (OCP)</i>	42
4.5.2 <i>Curva de Polarização Potenciodinâmica</i>	42

4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	44
5.2 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	55
5.2.1 Sistema sem revestimento e influência do sistema híbrido.....	55
5.2.2 Influência da adição de cloreto de cálcio.....	57
5.2.3 Influência da adição de carbonato de cálcio.....	60
5.2.4 Influência da adição de sulfato de cálcio.....	62
5.2.5 Influência da adição de fosfato de cálcio.....	63
5.3 A ESPESSURA DA CAMADA DETERMINADA A PARTIR DE CORTES TRANSVERSAIS.....	65
5.4 ADERÊNCIA E MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA	67
DISPERSIVA (EDS)	67
5.5 ÂNGULO DE CONTATO	75
5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	79
6 ESTUDOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA	86
6.1 Polarização.....	86
6.1.1 Influência do filme híbrido nas curvas poteciodinâmica.....	87
6.1.2 Influência do cloreto de cálcio nas curvas poteciodinâmica.....	89
6.1.3 Influência do carbonato de cálcio nas curvas poteciodinâmica.....	90
6.1.4 Influência do sulfato de cálcio nas curvas poteciodinâmica.....	92
6.1.5 Influência do fosfato de cálcio nas curvas poteciodinâmica.....	93
6.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	95
6.2.1 Influência do revestimento híbrido nas curvas do potencial de circuito aberto (OCP).....	95
6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	101
6.4 MEV após impedância	119
7 CONCLUSÕES	125
8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO	126
9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	127
10 REFERÊNCIAS.....	128

1 INTRODUÇÃO

Os implantes metálicos têm sido bastante utilizados nas últimas décadas com a função de substituir totalmente ou parcialmente membros ou articulações de uma forma que se aproxima da fisiológica (TORRES et al., 2018). A razão para esse crescimento está relacionada ao aumento da expectativa de vida, a quantidade crescente de acidentes de trânsito, de trabalho e até mesmo o excesso de atividades físicas, aumentando a necessidade de implantes em pacientes cada vez mais jovens (SALVADOR et al., 2018).

Atualmente, os materiais utilizados na substituição de ossos e tecidos são os biomateriais, estes desempenham um papel importante no sucesso dos dispositivos biomédicos (SADIQ; SITI; IDRIS, 2018). A demanda por biomateriais cresce cerca de 5 a 15% ao ano, devido apresentarem propriedades físicas e biológicas compatíveis com o tecido do corpo humano (SALVADOR et al., 2018).

Os biomateriais mais empregados nos implantes biomédicos comercialmente são o aço inoxidável 316L (RODRÍGUEZ LUGO; CASTAÑO; RUBIO-ROSAS, 2016), ligas à base de cobalto (Co-Cr) (RYLSKA et al., 2017) e titânio e suas ligas (CATAURO et al., 2017). Esses materiais possuem em comum a formação de uma película de óxido passivo que reduz a corrosão e bloqueia o transporte e a possível migração de íons metálicos do metal para o tecido. Contudo, se essa película protetora for rompida ocorre a liberação de íons metálicos citotóxicos (MURESAN, 2014) (DURÁN et al., 2004).

O titânio e suas ligas possuem excelentes propriedades, tais como, baixo módulo de elasticidade, alta resistência à tração e à fadiga, resistência à corrosão, biocompatibilidade e a possibilidade da osteointegração (ISAAC et al., 2010). Entretanto, são materiais bioinertes, ou seja, não fazem uma ligação química no contato com o osso, assim a superfície metálica pode ser coberta por fibras e com isso pode ocorrer a formação de uma cápsula fibrosa isolando o implante do osso, reduzindo assim o seu desempenho (CATAURO et al., 2017);(CATAURO; BOLLINO; PAPAIE, 2014).

A liga de titânio mais utilizada na área biomédica é a Ti-6Al-4V, a qual apresenta uma composição que melhora a resistência mecânica, resistência à tração, tensão de ruptura do material, e propriedades plásticas de alongamento

além de possibilitar a diminuição de custos com o titânio puro (MURESAN, 2014) (CATAURO et al., 2017). Entretanto, a liga de Ti-6Al-4V possui algumas desvantagens como: corrosão por pite, baixa resistência ao desgaste e com alguns anos esse implante pode sofrer a liberação de íons de alumínio e vanádio no meio, causando problemas a saúde, tais como, distúrbios neurológicos, doenças ósseas, possíveis reações inflamatórias e alérgicas além de cirurgias para revisões ou mesmo substituições do implante (IZQUIERDO-BARBA et al., 2003). A fim de diminuir tais transtornos aos pacientes, tem se pesquisado modificar a superfície desse material com revestimentos protetores bioativos e biocompatíveis com o intuito de promover maior tempo de vida útil (DURÁN et al., 2004);(TORRES et al., 2018).

Os materiais bioativos possibilitam a ligação do tecido do corpo ao material do implante fazendo com que este possua uma melhor fixação e com isso, ocorra a regeneração de tecidos, propiciando a recuperação de tecidos danificados e também a capacidade de induzir a formação de hidroxiapatita (principal constituindo do osso) em sua superfície (DURÁN et al., 2004) (BALLARRE et al., 2013). A biocompatibilidade é a capacidade que o material tem de estar ligado ao tecido vivo sem causar efeitos adversos (ASRI et al., 2017).

Os revestimentos têm sido um dos principais eixos de pesquisa para solução destes problemas (BÜYÜKŞAĞIS et al., 2011);(HE et al., 2019). Os revestimentos protetores são aplicados sobre superfícies metálicas formando uma barreira entre o metal e o meio, fazendo com que minimize e impeça o processo de corrosão. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam uma combinação das propriedades dos polímeros orgânicos, como: mecânica, e a boa resistência química e térmica das cerâmicas da matriz inorgânica, que se complementam dando origem a um único material com propriedades diferenciadas e multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações (HARB et al., 2015);(RAVARIAN et al., 2013).

Os revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos a base de metacrilatos são uma boa alternativa, pois não são tóxicos para o corpo humano, possibilitam o crescimento celular e podem formar um revestimento aderente funcionando como uma barreira que impede a penetração de eletrólitos, além de atuar como

agente de acoplamento de partículas bioativas (SUZANA et al., 2016);(TIWARI et al., 2018).

Dentre a classe dos metacrilatos, existe uma vasta gama de materiais poliméricos, entre eles, o poli metacrilato de 2-hidroxietila p(HEMA), que tem sido bastante atrativo devido ser um material biocompatível, por possuir boas propriedades mecânicas e uma alta hidrofiliabilidade e com essas características desperta o interesse na utilização em aplicações biomédicas (SCHIRALDI et al., 2004).

Um dos métodos utilizados para a preparação de revestimentos híbridos é o sol-gel, devido à possibilidade de criar materiais em baixas temperaturas, e propriedades físicas: mecânicas, flexibilidade e processabilidade, e química: boa resistência química e térmica (RODIČ et. al., 2018). Uma das características do método sol-gel é permitir a inserção de íons metálicos na matriz híbrida, o que pode melhorar suas propriedades (RAVARIAN et al., 2013) (ALCANTARAGARCIA; GARCIA-CASAS; JIMENEZ-MORALES, 2018). A incorporação de cálcio a partir de seus sais na matriz híbrida, possibilita a preparação de revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos com propriedades de adesão, proliferação celular, e promove a osteointegração em implantes de titânio (ASRI et al., 2017);(IZQUIERDO-BARBA et al., 2003).

Sais de cálcio tais como o nitrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e o cloreto de cálcio (CaCl_2) já foram incorporados em materiais híbridos (VALLIANT; JONES, 2011), (POOLOGASUNDARAMPILLAI et al., 2014). Entretanto, apresentam certas desvantagens, o nitrato na preparação dos materiais por exemplo, pode apresentar subprodutos que são tóxicos e para removê-los seria necessária uma elevada temperatura (600 °C), o que degradaria a parte orgânica. Caso semelhante ocorre com o cloreto, apesar de não ser tóxico, o cálcio se incorpora efetivamente na matriz híbrida mediante temperatura mais elevada e com isso levaria a degradação do revestimento. A presença de cloreto não seria recomendável também por ser um agente corrosivo (VALLIANT; JONES, 2011).

Diante do exposto, neste trabalho novas fontes de cálcio foram estudadas, o que se torna promissor o emprego de revestimentos híbridos orgânicoinorgânicos com adição dos sais de cálcio, buscando favorecer a

adesão e proliferação celular, promovendo assim a osseointegração e a alta resistência à corrosão em implantes de titânio.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BIOMATERIAIS

O biomaterial é um material natural ou sintético que pode ser utilizado em uma estrutura viva ou dispositivo biomédico para aumentar ou substituir uma função natural (TATHE; GHODKE; NIKALJE, 2010). Os biomateriais disponíveis atualmente são: polímeros, cerâmicos e metálicos. A utilização de biomateriais metálicos em implantes biomédicos se elevou a partir do século 19. Os metais são utilizados em implantes devido suas propriedades mecânicas, como alta resistência à fadiga e à fratura, e às exigências na fixação de fratura na reparação óssea (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Na ortopedia pode-se ter implantes temporários e permanentes, os dispositivos temporários são: placas de osso, parafusos e pinos, e os permanentes são substituição total das articulações. Os metais mais utilizados e comercializados como biomateriais são os aços inoxidável 316L (RODRÍGUEZ LUGO; CASTAÑO; RUBIO-ROSAS, 2016), ligas à base de cobalto (Co-Cr) (AMATO et al., 2005); (RYLSKA et al., 2017), titânio e suas ligas (Ti-6Al-4V) (CATAURO et al., 2017), ligas com memória de forma como NiTi, outras a base de magnésio (Mg) e tântalo (Ta) (ASRI et al., 2017). Na Tabela 1 estão detalhados os principais tipos de metais ou ligas e exemplos de suas aplicações mais frequentes.

Tabela 1: Principais metais e ligas e respectivas aplicações na área biomédica.

Metal ou liga	Aplicações
Aço inox 316L	Fixação de fraturas, dispositivo em forma de tubo colocado nas artérias, instrumentos cirúrgicos.
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, encapsulação de marca-passo.
Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo	Substituição de ossos e articulações, restaurações e implantes dentários, válvulas cardíacas.
Ni-Ti	Placas ósseas, dispositivo em forma de tubo colocado nas artérias, fios ortodônticos.
Ligas de ouro, amálgama de Hg-Ag-Sn	Restaurações dentárias.
Prata	Agente antimicrobiano.
Platina e Pt-Ir	Eletrodos.

Fonte: (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015)

Os implantes metálicos (biomateriais) para serem aplicados no corpo humano, devem ser biocompatíveis, para não induzir reações inflamatórias e não causar alergias, ser resistentes a corrosão, não ocorrer degradação no ambiente biológico, possuir uma boa adesão entre os osteoblastos e o implante, ter propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade similar ao do osso humano e resistência à fadiga (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

De acordo com a resposta biológica do organismo, os materiais biocompatíveis são classificados como: biotoleráveis, bioativos e bioinertes. Os biotoleráveis são materiais aceitos pelo organismo, porém pode ocorrer a formação de um tecido fibroso em torno do implante, ocasionado pela liberação de compostos químicos, íons e óxido do material implantado. O material bioativo possibilita uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, favorecendo a migração das células e as ligações de natureza química com

tecido ósseo (osseointegração), já os materiais bioinertes, são quimicamente estáveis e toleráveis pelo organismo, em que quase não ocorre a encapsulação do tecido fibroso e só ocorre a liberação de compostos químicos em casos particulares (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Os materiais metálicos utilizados como biomateriais tem em comum à formação de um revestimento de óxido passivo que reduz a corrosão e bloqueia o transporte e a possível migração de íons metálicos do metal para o tecido (DURÁN et al., 2004). Se a camada da película de óxido protetor for rompida ocorre a liberação dos íons metálicos no meio. Quando ocorre o rompimento da barreira de óxido protetor, a integridade mecânica e estrutural do implante pode ser comprometida, levando à sua falha prematura ou à fratura (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Como consequência novas cirurgias de revisão ou até mesmo substituição de implantes são necessárias, o que gera desconforto e custos adicionais ao paciente (SALVADOR et al., 2018a). Um dos materiais metálicos utilizado são as ligas de Ti-6Al-4V.

2.1 LIGA DE Ti-6Al-4V

O titânio e suas ligas tem sido utilizados como implantes desde 1960, as ligas de titânio como Ti-6Al-4V são bastante utilizadas a fim de diminuir custos com implantes de titânio puro e também por apresentar excelentes propriedades, tais como: resistência à tração e à fadiga, propriedades osteointegrativas, resistência à corrosão e resistência mecânica (COUTO et al., 2006) (CATAURO et al., 2017).

Entre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais aplicada na área de biomateriais (45%), seguida do titânio puro (30%) e outras ligas de titânio (25%) (SALVADOR et al., 2018a). Em temperatura ambiente, o titânio possui estrutura hexagonal cúbica (HC), denominada fase (α), em uma temperatura elevada de 883°C essa estrutura transforma-se em uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (fase β). A existência de duas estruturas cristalinas diferentes é a base para grandes variedades de propriedades das ligas de titânio e isso pode ser alterado dependendo da adição de elementos (LEYENS, C.; PETERS, 2003).

Os elementos estabilizadores da fase α são: Al, Sn, Ga, C, O e N e os elementos estabilizadores da fase β : V, Mo, Ni, Cu, Fe, Cr e Ta. Essa é a base para o desenvolvimento de diversas ligas com diferentes propriedades (COUTO et al., 2006).

A liga Ti-6Al-4V representa a classe das ligas $\alpha+\beta$ (6% Al e 4% V), o alumínio e vanádio atuam como estabilizadores das duas fases alotrópicas do titânio (fase α -hexagonal e β -fase cúbica). A presença do alumínio na liga tem a função de aumentar a resistência mecânica, reduzir a capacidade de deformação e o peso. Já o vanádio proporciona uma melhora na resistência à tração e na tensão de ruptura do material, enquanto, as propriedades plásticas de alongamento e redução de área diminuem (LEYENS, C.; PETERS, 2003) (CATAURO et al., 2017).

No entanto, o uso deste material como implante apresenta algumas desvantagens, como a baixa resistência ao desgaste, em meio biológico em que pode promover a liberação de íons de alumínio e vanádio e com isso causar problemas a saúde pela sua toxicidade como: reações alérgicas, lesões renais, citotoxicidade, hipersensibilidade e carcinogênese, e também pela deficiência na capacidade de osseointegração, ocasionando dificuldade na mobilização do implante (SHAH et al., 2016).

Sabe-se que o titânio e suas ligas possuem uma alta resistência a corrosão devido a formação de uma camada protetora de dióxido de titânio (TiO_2) densa e estável que constitui uma barreira entre o implante e o tecido. No entanto, a abrasão mecânica local pode levar à sua remoção, ocasionando a diminuição da resistência à corrosão. (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015) (CATAURO et al., 2017) A liberação de íons dos elementos alumínio e vanádio ocorre principalmente em próteses que tem um maior tempo implantado no paciente. A camada protetora pode ser rompida em meio redutor devido à corrosão da fase β enriquecida com vanádio. Os óxidos de vanádio (V_2O_5 , VO_2 e V_2O_3) são solúveis e por sua vez, diminuindo assim a resistência à corrosão. Além disso, é observado a presença do óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual também desestabiliza a camada passiva formada sobre a liga. Esses óxidos deterioram a passividade de liga Ti-6Al-4V (NIINOMI, 1998).

Uma outra desvantagem é que as ligas de Ti-6Al-4V são bioinertes, por este motivo o implante pode ser encapsulado por um tecido fibroso de colágeno.

Isso ocorre pois é uma reação normal do organismo para proteger o corpo de substâncias estranhas, assim o implante é isolado do osso circundante e não se liga no osso vivo (SCHIRALDI et al., 2004). Essas são as causas mais comuns de falha de um implante ortopédico, a incompatibilidade e degradação biológica, a liberação de partículas metálicas devido ao desgaste ou degradação química ocasionam doenças ou a remoção do implante (BALLARRE et al., 2008) (BUCIUMEANU et al., 2017).

Tendo em vista os transtornos e complicações causados no implante da liga de Ti-6Al-4V, busca-se possibilidades para a solução deste problema a partir do desenvolvimento de materiais, que além de apresentar biocompatibilidade, possam também prevenir a corrosão quando em contato com fluidos biológicos. Neste contexto, os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são uma classe particularmente interessante de materiais que podem ser desenvolvidos com estas finalidades.

2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido à sua combinação de propriedades físicas e químicas (OMAR et al., 2015) entre as propriedades dos revestimentos orgânicos como hidrofobicidade e flexibilidade com as propriedades dos revestimentos inorgânicos como resistência mecânica e dureza.

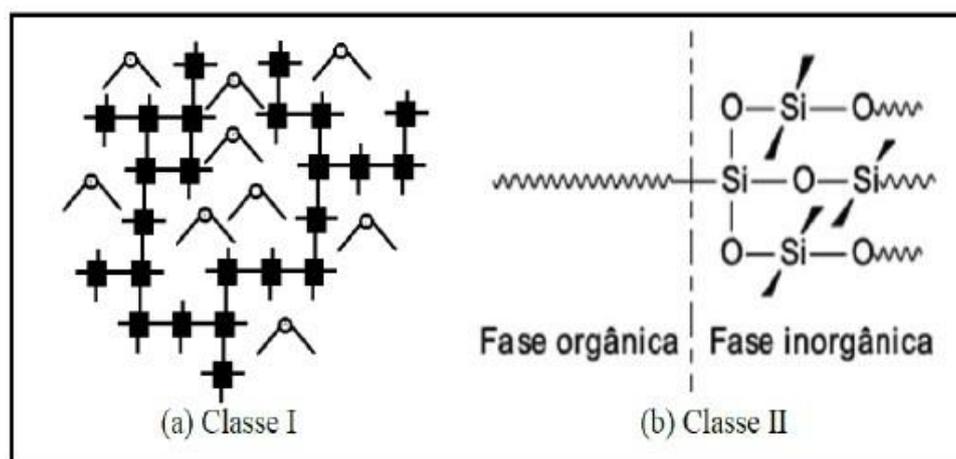
Para a preparação de revestimentos híbridos organo-silanos, diferentes técnicas são utilizadas, entre elas: a deposição física de vapor, a deposição a vapor químico, a deposição eletroquímica, pulverização por plasma e o método de sol-gel (WANG; BIERWAGEN, 2009). O método sol-gel tem sido amplamente utilizada para a preparação de revestimentos orgânicos-inorgânicos. Os híbridos são sintetizados a partir de silanos, e apresentam propriedade de resistência à corrosão e boas propriedades térmicas (CATAURO et al., 2017).

De acordo com as interações que se estabelecem entre as cadeias orgânica e inorgânica, os híbridos podem ser classificados em duas classes:

Híbridos de classe I (Figura 1(a)), são aquelas que os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de interações físicas, tais como ligações de hidrogênio, força de Van der Waals ou ligações iônicas.

Híbridos de classe II (Figura 1(b)), as fases são ligadas covalentemente ou por ligações iônico-covalentes, essa classe é a mais estável (VALLIANT; JONES, 2011) (HARB et al., 2015)

Figura 1: Representação das classes de híbridos.



Fonte: (HARB et al., 2015)

Os polímeros utilizados para desenvolver biomateriais em aplicações biomédicas devem possuir porosidade, taxa de degradação, propriedades mecânicas e químicas para serem ajustadas e apresentar uma combinação com as características dos tecidos do corpo humano (POVEDA-REYES et al., 2015)

Um dos polímeros que vem crescendo o interesse na sua utilização é o poli (metacrilato de 2- hidroxietila) p(HEMA), por sua biocompatibilidade, suas propriedades mecânicas e por apresentar uma alta hidrofiliabilidade. Com essas características desperta o interesse na utilização em aplicações biomédicas (POVEDA-REYES et al., 2015). Existem estudos com a utilização do p(HEMA) em aplicações biomédicas como: lentes de contato, nanopartículas para liberação de medicamentos, próteses vasculares e substituição de tecido mole (GIGLIO et al., 2010) (SCHIRALDI et al., 2004).

Ohtsuki et. al., (2007) desenvolveram híbridos orgânicos-inorgânicos com diferentes propriedades mecânicas e desempenho biológico por modificação química do cálcio e com diferentes polímeros orgânicos. Dentre eles, o metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) que foi sintetizado com alcóxissilano e cloreto de cálcio, e observaram que os híbridos formaram apatita em sua superfície utilizando o fluido corporal simulado (SBF). Também fizeram testes com poli(metacrilato de metila) (PMMA), e as modificações também foram eficazes para biocompatibilidade (OHTSUKI et al., 2007).

Vasile et. al., (2012) propuseram um revestimento em nanopartículas de ouro (AuNPs) utilizando poli (metacrilato de 2-hidroxietila) p(HEMA) e ácido mercaptossuccínico (MSA), em uma superfície de MSA-AuNPs em p(HEMA) promovendo a formação de hidroxiapatita devido à alta densidade de grupos COOH disponível para complexação de cálcio. De acordo com os autores, a utilização do p(HEMA) foi devido ser um polímero biocompatível, adequado para uso ortopédico, podendo ser utilizado em outros substratos, incluindo implantes (VASILE et al., 2012).

Schiraldi et al., (2004) relataram a síntese de polímeros híbridos à base de sílica pirogênica e HEMA a fim de obter um material biocompatível, transparente e com melhores propriedades mecânicas. Os autores fizeram teste de taxa de absorção de água e em soluções fisiológicas. A resposta celular foi estudada em relação à adesão, morfologia e espalhamento. Como resultados eles afirmaram que o hidrogel consistia em um material transparente mais rígido e sua resistência mecânica melhorou e mostraram evidências experimentais que o sistema híbrido desenvolvido melhorou significativamente a adesão celular e proliferação (SCHIRALDI et al., 2004).

Ballarre et al., (2008) verificaram o comportamento eletroquímico de revestimentos com a adição de partículas bioativas. Os autores prepararam dois tipos de revestimentos feitos pelo processo sol-gel. O primeiro utilizou tetraetoxissilano (TEOS) e metil trietoxissilano (MTES) como precursores, e o segundo metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), tetraetoxissilano (TEOS) e 3 metacriloxipropil-trimetoxissilano (γ MPS) como precursores. Foram realizadas duas camadas de revestimentos, a camada interna preparada usando TEOS e MTES (pois apresentam boas propriedades anticorrosivas) e a camada superior

feita com HEMA, TEOS, yMPS e partículas bioativas (pequenas e grandes). As amostras foram testadas *in vitro* por meio de curvas de polarização e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (BALLARRE et al., 2008).

Os dois tipos de revestimentos tiveram um comportamento protetor após 30 dias de imersão devido à camada interna compacta do TEOS-MTES. Na camada externa que continha partículas maiores apresentaram uma taxa de dissolução semelhante à taxa de deposição da hidroxiapatita amorfa (aHAp) na superfície, em que bloqueava a entrada do eletrólito, evitando que ele atingisse o substrato. Os revestimentos de HEMA, TEOS, yMPS com partículas menores apresentaram um comportamento similar ao substrato sem revestimento, pois permitia que o eletrólito penetrasse no metal, e provavelmente desenvolvesse falhas devido à rápida dissolução das pequenas partículas colocadas na camada superior (BALLARRE et al., 2008). Por alguns dados encontrados na literatura podemos verificar que esse polímero pode ser muito promissor por ele já ter um histórico em aplicações biomédicas.

Para melhorar a vida útil dos implantes de Ti-6Al-4V, sua superfície pode ser modificada pela aplicação de revestimento bioativos ou biocompatíveis, como os orgânicos-inorgânicos. Essa estratégia permite reter as propriedades mecânicas da liga e assim, favorecer seu processo de integração e melhorar as propriedades biológicas, inibindo o desgaste, a corrosão e a liberação de íons (CATAURO et al., 2017). Um dos principais métodos para obtenção destes revestimentos é o sol-gel.

2.3 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel tem sido utilizado com o intuito de possibilitar os benefícios de componentes inorgânicos nos revestimentos de base orgânica, proporcionando excelentes propriedades mecânicas e resistência química (HE et al., 2019).

Com ele pode-se sintetizar materiais cerâmicos e vítreos a uma temperatura relativamente baixa, se tornado interessante pois, não ocasiona problemas de volatilização de solventes e a degradação das espécies. Também pode-se utilizar precursores líquidos, assim é possível produzir revestimentos

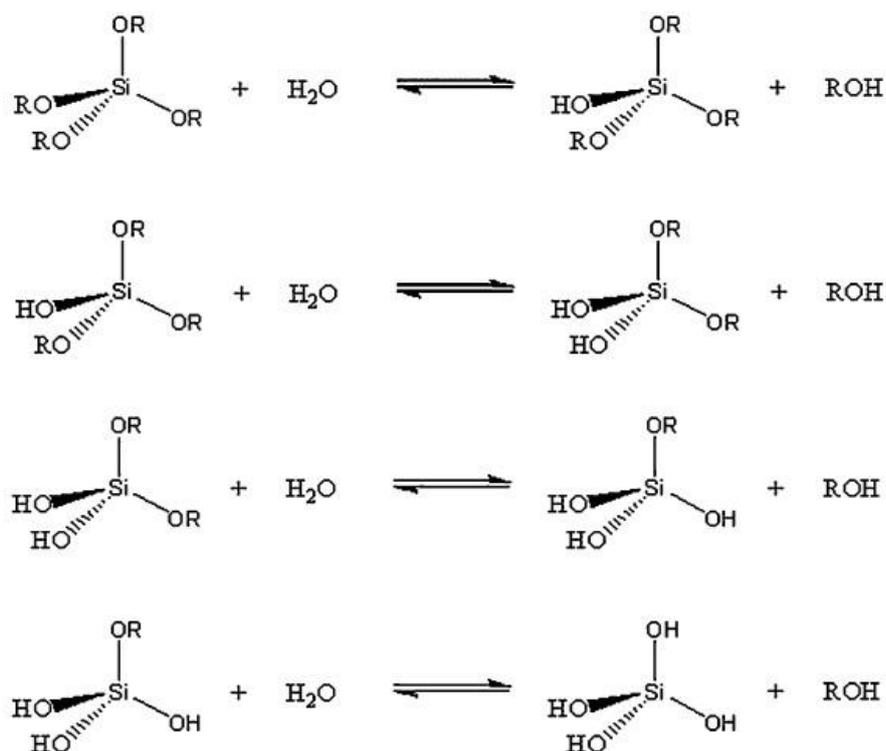
finos, e ainda são utilizados compostos que não produzem impurezas no produto final (CATAURO et al., 2017);(WANG; BIERWAGEN, 2009).

Esse método pode ser facilmente acoplado com uma variedade de técnicas de revestimentos, com função de proteção a corrosão em diferentes substratos. Quando o método de revestimento é por imersão, o substrato é mergulhado na solução coloidal (sol) e retirado a uma velocidade constante para permitir a drenagem e gelificação. A espessura e a morfologia dos revestimentos são fortemente influenciado pela velocidade de retirada e a viscosidade do sol (CATAURO et al., 2017).

A vantagem dos revestimentos híbridos está na interação entre a parte inorgânica nos polímeros orgânicos sobre substratos metálicos. A adição de componentes inorgânicos diminui o processo de difusão de espécies agressivas através da interface dos revestimentos (HE et. al, 2019).

No método sol gel ocorrem duas reações: a de hidrólise e a condensação, como pode ser observada nas Figuras 2 e 3. Na Figura 2, a hidrólise é apresentada, nesta etapa os grupos alcóxi ($-OR$) sofrem ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da molécula de água, formando assim um hidróxido metálico e liberando uma molécula de álcool. Fatores como uso de catalisador, temperatura, quantidade de água, homogeneização do sistema, do pH da solução, podem interferir na reação de hidrólise (OMAR et al., 2015). A reação de hidrólise gera grupos hidroxila (OH) que são capazes de induzir a hidroxiapatita *in vitro* e *in vivo* (CATAURO et al., 2017).

Figura 2: Reações de hidrólise do precursor alcóxissilano.

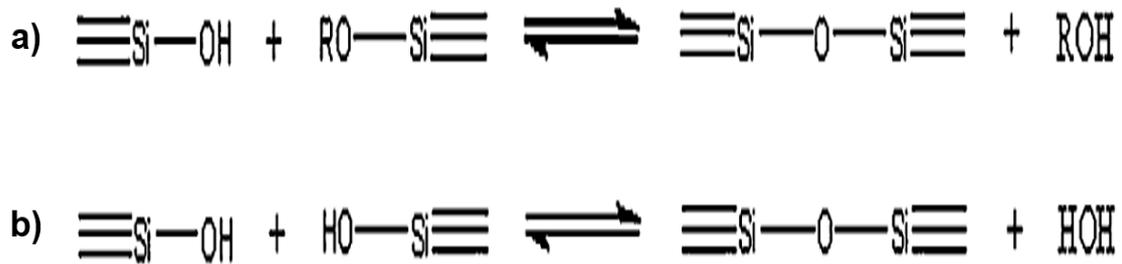


Fonte: (WANG; BIERWAGEN, 2009).

A reação de hidrólise ocorre em solução de água/etanol, produzindo grupos silanóis (Si-OH). Os grupos silanóis formados a partir da hidrólise da molécula de alcóxi-silano são adsorvidos à superfície do metal (Me) por meio da formação de ligações de hidrogênio entre os hidróxidos metálicos (Me-OH) e os grupos hidroxila dos silanóis. Os demais silanóis, estabelecem ligações de hidrogênio entre si (SALVADOR et al., 2018b)

O substrato metálico é retirado da solução e submetido a um processo de cura, a uma temperatura estabelecida, ocorrendo as reações de condensação: (a) olação e (b) oxolação (Figura 3) (WANG; BIERWAGEN, 2009). As reações ocorrem na interface revestimento/metal, levando a formação da ligação covalente metalo-siloxano. Acredita-se que a boa adesão existente na interface revestimento/metal, seja resultado da presença dessas ligações (SALVADOR et al., 2018b).

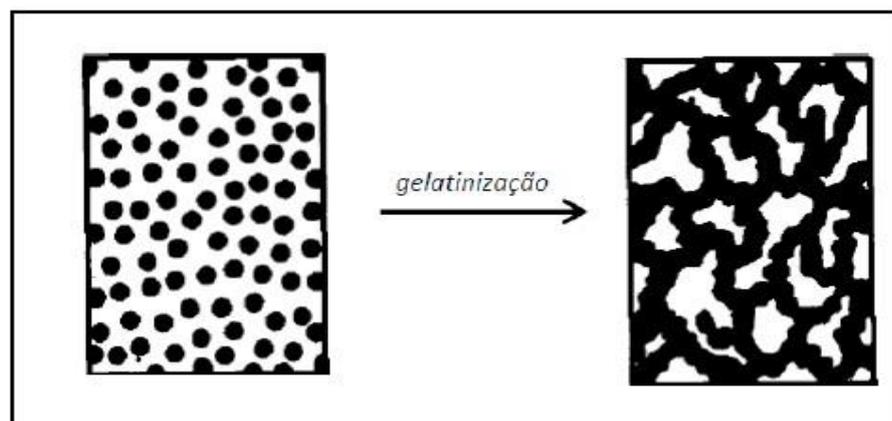
Figura 3: Reações de condensação que podem se processar por: a) olação e b) oxolação.



Fonte: (WANG; BIERWAGEN, 2009).

As etapas iniciais das reações de hidrólise e condensação levam a formação da fase sol, em que é constituído de uma suspensão de partículas coloidais de dimensão entre 1 e 1000 nm em um líquido, enquanto que após o processo de gelatinização obtém-se uma estrutura rígida de partículas coloidais formando assim uma rede tridimensional (gel coloidal), como podemos observar na Figura 4 (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005) (ZOPPI, 1997) (HARB et al., 2015).

Figura 4: Representação da formação do gel.



Fonte: (HARB et al., 2015).

Os fatores como o tempo, temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, interferem no mecanismo da reação e na estrutura

do material final. Com isso podendo influenciar na cinética de reação, e na estrutura do material. A reação de hidrólise pode ser catalisada por ácido ou base, os catalisadores ácidos produzem estruturas mais lineares e fáceis de dispersar que os catalisadores alcalinos. (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005). A reação de hidrólise em meio ácido ocorre pela rápida protonação do alcóxido, tornando o silício mais eletrofílico e suscetível ao ataque da água (SALVADOR et al., 2018b).

A obtenção de revestimentos pelo método sol-gel apresenta vantagens como a capacidade de controlar quimicamente as etapas de síntese, desde a preparação do precursor até o material final, assim tendo a possibilidade de se obter materiais com as características e propriedades pré-planejadas (TANNER; YAN; ZHANG, 2000). Os revestimentos produzidos pelo método sol-gel apresentam inúmeras vantagens em comparação com outras técnicas de deposição, tais como: boa aderência, fácil aplicação, sem problemas de secagem, baixas temperaturas de densificação e possibilidade de funcionalização por adição de partículas (OMAR et al., 2015).

Como a superfície do implante metálico desempenha um papel fundamental na interação entre o implante e o tecido vivo, essa é a principal preocupação do presente estudo. Portanto a incorporação de sais de cálcio aumenta a compatibilidade do implante com o tecido e estimula a nova formação óssea.

2.4 REVESTIMENTO HÍBRIDOS COM A ADIÇÃO DE SAIS DE CÁLCIO

Um modo de evitar a liberação de íons no meio é revestir o implante metálico com uma camada protetora (BALLARRE et al., 2008). Revestimentos híbridos utilizando precursores de alcóxissilano tem-se destacado entre os revestimentos utilizados para proteção a corrosão de superfícies metálicas (SUZANA et al., 2016)(TIWARI et al., 2018). O sucesso desses revestimentos é devido a combinação de propriedades de revestimentos orgânico e inorgânico: hidrofobicidade e flexibilidade; resistência mecânica e dureza (CATAURO et al., 2017). Revestimentos organossilano, além de não serem tóxicos, protegem o metal da corrosão. Em aplicações biomédicas, os revestimentos à base de

alcóxissilano possuem características bioativas e são biocompatíveis (SALVADOR et al., 2018a).

Esses revestimentos são uma maneira de impedir a liberação de íons de alumínio e vanádio no corpo humano, dessa forma o revestimento no implante metálico pode ser funcionalizado com a adição de partículas bioativas nos revestimentos (BALLARRE et al., 2008).

A incorporação de cálcio no híbrido é um desafio, mas sua presença é importante para o material implantado para que ocasione a osteointegração. A interação entre uma prótese com tecido vivo é a motivação alguns estudos (VALLIANT; JONES, 2011) (POOLOGASUNDARAMPILLAI et al., 2014).

Poologasundarampillai et al., (2014) investigaram o uso de metoxietóxido de cálcio como fonte de cálcio para produzir uma síntese de híbridos de silicato de cálcio de classe II / (Poli (ácido g-glutâmico)). Os autores fizeram comparações das propriedades dos híbridos sintetizados com metoxietóxido de cálcio e cloreto de cálcio, os resultados foram que a incorporação de cálcio no sistema híbrido apresentou melhores propriedades mecânicas e degradação controlada comparado aos híbridos que continham cloreto de cálcio, pois este não incorporou na rede de sílica (POOLOGASUNDARAMPILLAI et al., 2014).

SADIQ e colaboradores (2018) propuseram revestimentos de fosfato de cálcio dopado com estrôncio na liga de titânio por meio de irradiação de micro-ondas. O intuito foi de melhorar a resistência à corrosão pela adição de estrôncio ao revestimento de fosfato de cálcio. Os autores examinaram o efeito da adição de estrôncio ao fosfato de cálcio na microestrutura da liga e afirmaram que ocorreu a formação de uma película protetora, e com isso foi possível aumentar o período de vida útil do implante. Esses resultados são muito interessantes para aplicações de implantes biomédicos, pois o fosfato de cálcio apresenta uma semelhança química com os ossos e dentes e com isso ele poderia ser utilizado como substitutos ósseos e materiais de preenchimento ósseo em cirurgia dentária. O sal pode, ainda, ser incorporado como fonte de cálcio no desenvolvimento de materiais híbridos por ser biocompatível e não tóxico. (SADIQ; SITI; IDRIS, 2018)

Sun e Huang (2018) em seus estudos buscaram melhorar a resistência à corrosão e biocompatibilidade das superfícies de ligas de titânio, utilizando uma

camada híbrida multifuncional de fosfato de cálcio bifásico / pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) para aplicações de implantes ortopédicos. De acordo com os autores, a resposta biológica do fosfato de cálcio é excepcional. Neste estudo, utilizaram o processo de hidratação-condensação para criar uma camada de Ta_2O_5 na superfície da liga, e posteriormente foi aplicado uma camada de fosfatos de cálcio bifásico sobre a camada de Ta_2O_5 usando processo de deposição catódica. Em seus resultados mostram que a camada híbrida apresentou uma boa aderência e promoveu a resistência à corrosão da liga de titânio em contato com fluido corporal simulado (SBF), e que também promoveu a hidrofiliabilidade da superfície e a bioatividade. A camada interna de Ta_2O_5 forneceu boa resistência à corrosão, o que foi aumentada com a camada externa de fosfato de cálcio bifásico assim como a biocompatibilidade *in vitro* (SUN; HUANG, 2018).

Cruz e Ramos (2016) fizeram estudos com o carbonato de cálcio, utilizando uma matriz orgânica que consistiu em poli(ácido acrílico) e quitosana e utilização como revestimento em ligas de titânio. Nos seus resultados mostraram a incorporação do $CaCO_3$ resultando da ligação de Ca^{2+} aos grupos poliméricos da matriz, mostrando que ele promoveu a ligação completa de Ca^{2+} ao grupo carboxilato. Os autores investigaram a concentração iônica e como as etapas de lavagem influenciavam e a formação de multicamadas. Também foram utilizados uma solução de SBF para avaliar a capacidade do revestimento de $CaCO_3$ para induzir a formação de hidroxiapatita, e verificaram o crescimento dos revestimentos de $CaCO_3$ como um revestimento poroso e homogêneo. Estes revestimentos exibiram alta bioatividade, aumentando a formação de hidroxiapatita e hidrofiliabilidade. O interesse da incorporação do carbonato de cálcio é devido a possibilidade de promover uma rápida osteointegração e ainda melhorar superfície, pois é um sal biocompatível e osteocondutor. A presença de $CaCO_3$ em implantes, apresenta propriedades bioativas, e ainda pode induzir a formação de minerais ósseos como a hidroxiapatita (CRUZ; RAMOS, 2016). Saveleva e colaboradores estudaram fibras de policaprolactona polimérica revestidas com carbonato de cálcio ($PCL/CaCO_3$), foram realizados experimentos *in vivo*, nos quais foram implantados em ratos para investigar a biocompatibilidade, a resposta dos tecidos circundantes à implantação e a colonização celular. Os resultados apresentados demonstraram que $PCL/CaCO_3$ são atrativos para regeneração óssea em implantes com a possibilidade de

liberação controlada. Neste trabalho eles destacam que o revestimento com CaCO_3 é poroso e que isso melhora a osteocondutividade, propiciando o crescimento ósseo ao longo de sua superfície (SAVELEVA et al., 2018).

Gao e colaboradores, prepararam um material substituto ósseo para a engenharia de tecido, que contém uma fase inorgânica, sulfato de cálcio (CS) e uma fase gel (CLGEL) e verificaram a influência do gel na estrutura do sulfato de cálcio / gel (CLGEL). Os testes de absorção *in vitro* mostraram que as taxas de absorção do sulfato de cálcio (CS) / gel (CLGEL) podem ser diminuídas, aumentando a quantidade de gel, isso proporciona um controle eficaz e impede que os cristais migrem do implante para o tecido. A reparação de materiais possibilitou a fabricação de implantes porosos com propriedades mecânicas e favoráveis para crescimento das células. Os biomateriais foram moldados em revestimentos e suas superfícies foram inoculadas com osteoblastos, a fim de avaliar sua biocompatibilidade e comportamento celular. Os resultados sugeriram que os osteoblastos poderiam anexar e espalhar na superfície dos revestimentos CS / CLGEL, mostrando que o composto CS / CLGEL pode promover o crescimento ósseo. A utilização do sulfato de cálcio foi por sua biocompatibilidade com os tecidos, por não interferir no processo de cicatrização, e não produz subprodutos tóxicos, e pelo fato de possuir uma taxa rápida de reabsorção, podendo assim permitir a entrada mais rápida de células osteoprogenitoras, ou seja, mais rapidez em reparar fraturas ósseas (GAO et al., 2007).

Portanto, neste trabalho foram estudadas fontes de cálcio, devido essa incorporação ser promissora diante do fato que ainda não há estudos relacionando revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos com esses sais, e também pela adição de cálcio favorecer a adesão e proliferação celular, promovendo assim a osseointegração e buscando um aumento na resistência à corrosão em implantes de titânio.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar a influência dos sais de cálcio nas propriedades anticorrosivas de revestimento híbrido siloxano-poli(metacrilato de 2- hidroxietila) p(HEMA), preparados pelo método sol-gel em liga Ti-6Al-4V para implantes biomédicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar filmes híbridos protetores aplicados sobre a liga de Ti-6Al-4V, analisando as propriedades estruturais, morfológicas, e eletroquímicas.
- Estudar a adição de cálcio a partir de diferentes sais nas propriedades estruturais e térmicas do material híbridos siloxano-p(HEMA).
- Avaliar a superfície dos revestimentos híbridos siloxano-p(HEMA) com adição de sais de cálcio sobre a liga Ti-6Al-4V, a partir das propriedades morfológicas (homogeneidade, molhabilidade, dispersão dos sais de cálcio, e rugosidade).
- Analisar as propriedades de resistência à corrosão a partir de ensaios eletroquímicos utilizando fluido corpóreo simulado (SBF).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Reagentes e Solventes

Na Tabela 2 são apresentados os reagentes utilizados na síntese dos materiais híbridos p(HEMA), e suas informações técnicas.

Tabela 2: Informações técnicas dos reagentes utilizados.

Reagente	Sigla	Pureza (%)	Marca
3-Metacrilóxi propil trimetoxi silano	MPTS	98	Sigma-Aldrich
Peróxido de Benzoíla	BPO	75	Vetec
Metacrilato de 2hidroxietila	HEMA	98	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	37	Merck
Tetrahidrofurano	THF	99	Neon
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	99	Neon
Água destilada	H ₂ O	-	-
Cloreto de Cálcio dihidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	99	Sigma-Aldrich
Fosfato de cálcio trifásico P.A	Ca ₃ (PO ₄) ₂	90	Dinâmica
Carbonato de cálcio P.A	CaCO ₃	99	Dinâmica
Sulfato de cálcio P.A	CaSO ₄	98	Dinâmica

Fonte: Boletim técnico dos fornecedores.

Para remoção de água presente no solvente Tetrahidrofurano (THF), utilizou-se sulfato de sódio (Na₂SO₄). Os outros reagentes foram utilizados como recebido.

4.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados neste trabalho serão descritos a seguir.

4.2.1 Tratamento de Superfície da liga metálica Ti-6Al-4V

A liga de titânio utilizada no estudo foi a Ti-6Al-4V adquirida da empresa Ti Brasil Titânio Ltda, na forma de chapa, com espessura de 0,15 mm. Conforme certificado pelo fornecedor, o material apresenta as especificações químicas requeridas pela norma American Society for Testing and Materials (ASTM) F136, referente a aplicações da liga forjada para implantes cirúrgicos (Tabela 3).

Tabela 3: Composição química da liga Ti-6Al-4V.

Composição Química (% massa)	
Alumínio, Al	5,5 - 6,5
Vanádio, V	3,5 – 4,5
Carbono, C	≤ 0,08
Ferro, Fe	≤ 0,25
Oxigênio, O	≤ 0,13
Nitrogênio, N	≤ 0,05
Hidrogênio, H	≤ 0,012
Titânio, Ti	88,50 - 90,50

Fonte: ASTM (2013).

O tratamento de superfície da liga Ti-6Al-4V baseou-se no corte da liga nas dimensões 20 x 20 mm, e posteriormente foram lixadas utilizando uma lixa de carbeto de silício, após isso, desengorduradas com detergente neutro e lavadas com água corrente. Em seguida colocou-se em imersão por 30 segundos em uma solução de HCl 1 mol L⁻¹. Para finalizar, as ligas foram lavadas com água destilada, acetona e secou-se ao ar frio.

A imersão das amostras no ácido proporcionou a remoção do óxido presente na superfície dos metais, uma vez que estes prejudicam a interação

entre a superfície do metal e o alcóxi-silano, melhorando assim, a interação química (DEFLORIAN; ROSSI; FEDRIZZI, 2006).

4.2.2 Síntese dos Híbridos siloxano-p(HEMA)

A preparação do híbrido siloxano-p(HEMA) pelo método sol-gel ocorreu em duas etapas: a primeira foi a copolimerização do HEMA com MPTS (fase orgânica), e a segunda etapa foi a preparação da fase inorgânica a partir de TEOS, ácido clorídrico, água destilada e os sais de cálcio. A formação do híbrido foi obtida a partir da mistura das fases orgânica e inorgânica na razão (em volume) de copolímero e fase inorgânica de 60:40 (RAVARIAN et al., 2013).

Para a síntese do copolímero (fase orgânica) foram utilizados uma razão molar de MPTS/HEMA= 0,1, sendo 0,037 mol de MPTS, 0,37 mol de HEMA e 0,0002 mol de BPO, estes reagentes foram misturados por 10 minutos sob agitação a temperatura ambiente até a total homogeneização. Em seguida, colocou-se a mistura em um balão de três bocas juntamente com THF em sistema de refluxo sob agitação e aquecimento à temperatura de 68 °C durante 3 horas juntamente com 45 mL de THF (solvente) (RAVARIAN et al., 2013).

A fase inorgânica foi preparada sob agitação a temperatura ambiente por 10 minutos utilizando os seguintes reagentes: TEOS, água destilada, ácido clorídrico em uma concentração molar de TEOS: 1mol, H₂O: 8mols, HCl: 0,01mol; e adicionadas a esta mistura diferentes sais de cálcio, tais como: carbonato de cálcio (CaCO₃), sulfato de cálcio (CaSO₄), cloreto de cálcio (CaCl₂), fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂) em uma razão molar de 0,2 mol. Em seguida foram adicionados a esta mistura 7,5 mL do copolímero (fase orgânica) com agitação por 5 minutos até a total homogeneização. A mistura total foi posteriormente transferida para um balão de três bocas sob refluxo com agitação constante e aquecimento à temperatura de 60 °C durante 30 minutos até a obtenção do sol híbrido. Para o revestimento da liga de Ti-6Al-4V foi utilizado desta forma (sol). Para o estudo estrutural, o sol híbrido foi armazenado em frasco do tipo *ependorf* submetido a estufa por um período de 24 horas a 80 °C até a total gelificação. As amostras secas (xerogel) foram maceradas até a obtenção na forma de pó e posteriormente caracterizadas. As amostras foram nomeadas por SH_x, sendo x = CaCO₃ (carbonato de cálcio), CaSO₄ (sulfato de cálcio), CaCl₂

(cloreto de cálcio) e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato de cálcio). Conseqüentemente SH indica que a amostra foi preparada sem adição de cálcio na forma de sal.

4.2.3 Obtenção do revestimento híbrido sobre a liga Ti-6Al-4V

Amostras da liga Ti-6Al-4V nas dimensões mencionadas anteriormente, foram revestidas com os sóis híbridos preparados a partir do método *dip-coating* (Figura 5) em um equipamento de marca Marconi, com um tempo de permanência de 300 segundos e emersão com uma velocidade de retirada de $14 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 5: Esquema de limpeza de liga de Ti-6Al-4V.

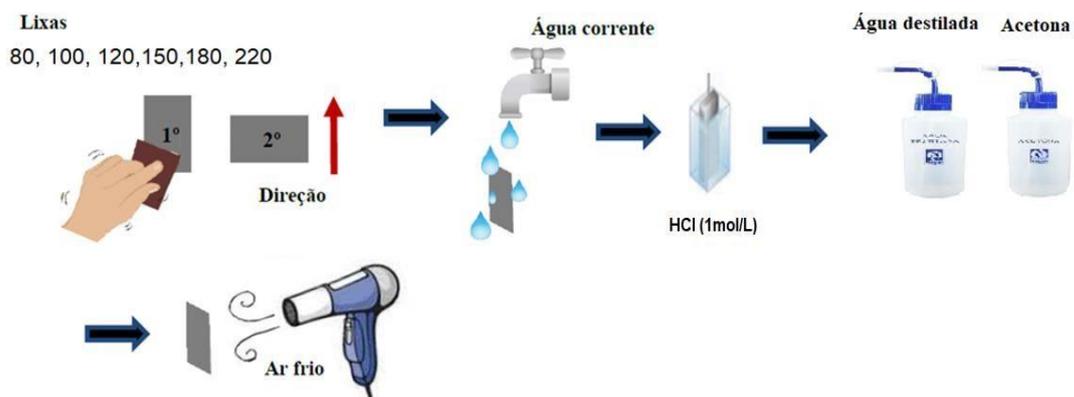
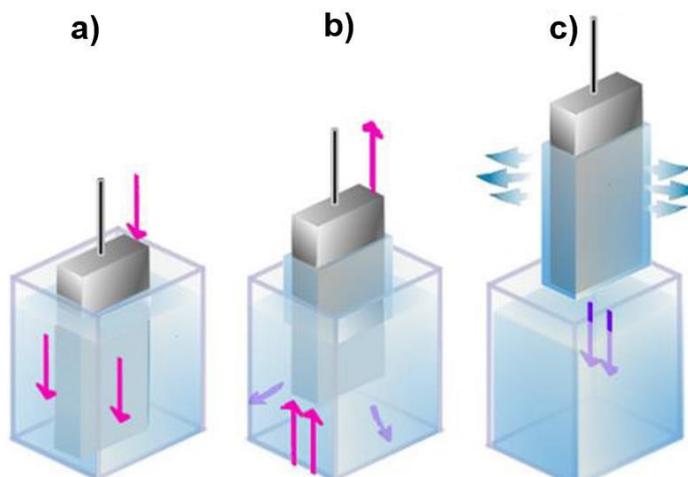


Figura 6: Processo dip-coating para a deposição de filmes sol-gel: a) amostra imersa; b) retirada da amostra com velocidade controlada; c) camada de revestimento uniformemente aplicada sobre a amostra.

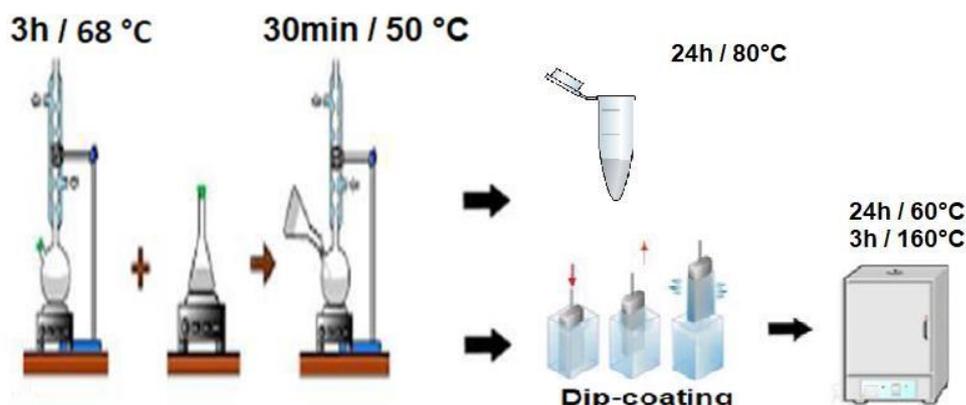


Fonte: Adaptado de MOHSENI et al., 2014.

As amostras tiveram dois tipos de revestimento, em monocamada e bicamada. A deposição por monocamada consistiu simplesmente na imersão das amostras nos sóis híbridos puro e com os respectivos sais de cálcio, nomeadas SH1X e SHCaCl₂ 1X, SHCaCO₃ 1X, SHCaSO₄ 1X, e SHCa₃(PO₄)₂ 1X; pelo método dip-coating conforme as condições apresentadas anteriormente. Em seguida foram levadas à estufa por 24h a uma temperatura de 60°C para densificação e formação do revestimento híbrido. Após isso foram tratadas termicamente a 160 °C por 3 horas (HAMMER et al., 2012).

Para a deposição por bicamada, inicialmente as amostras foram imersas no sol híbrido puro e tratadas termicamente de acordo com o procedimento descrito anteriormente. O objetivo foi obter uma primeira camada revestida com material híbrido sem adição de cálcio. Após isso, as amostras foram novamente revestidas nas mesmas condições por dip-coating utilizando, desta vez, os sóis híbridos com os respectivos sais de cálcio, SHCaCl₂ 2X, SHCaCO₃ 2X, SHCaSO₄ 2X, e SHCa₃(PO₄)₂ 2X. Para a amostra sem cálcio (SH 2X) o procedimento foi repetido duas vezes utilizando apenas o sol híbrido puro.

Figura 7: Esquema de síntese dos híbridos siloxano-p(HEMA).



4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os géis híbridos secos e obtidos na forma de pó foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) e análise termogravimétrica (TG).

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando um equipamento IR Prestige-21 com transformada de Fourier, na região com faixa de absorção entre 4000 e 400 cm^{-1} . O modo utilizado foi o de transmitância com resolução de 2 cm^{-1} , a fim de avaliar qualitativamente a presença dos modos vibracionais das espécies. Para isso, foram preparadas pastilhas consistindo no híbrido na forma de pó disperso em brometo de potássio (KBr) em uma concentração 1-2% sob a pressão de 8 ton. cm^{-2} . Estas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe em São Cristóvão-SE.

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de identificar e comparar as estruturas químicas presentes nos revestimentos híbridos após a adição dos sais de cálcio, a fim de identificar a presença ou ausência de grupos organossilano não hidrolisados, grupos silanóis não reticulados e o processo de reticulação do revestimento por meio das ligações siloxano.

4.3.2 Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS)

Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica que mede as intensidades dos raios X dispersados por uma amostra como uma função do ângulo de dispersão. Um sinal de SAXS é observado sempre que um material contém características estruturais na escala de comprimento nanométrico, geralmente na faixa de 1 a 100 nm (HAMMOUDA, 2010).

As medidas de Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas na linha de luz D1B- SAXS1. Essas medidas permitem estudar as características morfológicas e cristalinas das formulações e suas alterações com a adição das nanopartículas e ativos. O feixe de raios X espalhado apresentou um comprimento de onda (λ) de 1,488 angstrom e foi detectado em um detector Pilatus 300k. A distância amostra-detector foi de 813,6 mm, permitindo um intervalo do vetor de espalhamento, q [$q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$] de 0,3 até 5,3 nm^{-1} , no qual $2\theta =$ vetor de espalhamento.

As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. As análises foram realizadas com os híbridos na forma de pó a temperatura ambiente. Para calibrar a distância amostra-detector e a posição do feixe direto, sal de behenato de prata foi medido sobre as mesmas condições. O espalhamento foi normalizado a partir da subtração do espalhamento parasita (espalhamento de partículas inexistentes no sistema sem amostra) do ar, da intensidade do feixe, do ruído do detector e do espalhamento da fita de Kapton (utilizada para fixação das amostras).

A intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q de todas as amostras foi expressa em unidades arbitrárias.

Para descrever o espalhamento de raios X a partir das partículas primárias, um modelo semi-empírico de Guinier-Porod (GP) foi escolhido adotando as partículas como esféricas.

A lei de Guinier é usado para descrever a intensidade de espalhamento produzida por um conjunto diluído de partículas de sílica dispersas em uma matriz polimérica homogênea:

$$I(q) = G \exp(-q^2 R_g^2/3) \quad (\text{Equação 1})$$

O fator pré-exponencial G depende da diferença entre a densidade média de elétrons $\Delta\rho$ entre a matriz e as partículas de espalhamento, e R_g é o raio de giro.

A lei Porod é aplicada no espalhamento da intensidade segue a lei de potência:

$$I(q) = A q^{-\alpha} \quad (\text{Equação 2})$$

em que $A = 2\pi \Delta\rho^2 S$, e S é a área de interface entre a partícula e a matriz. O expoente está relacionado à geometria e à nitidez da interface das partículas, no caso $\alpha = 4$ a superfície de dispersão é lisa enquanto que para valores $1 < \alpha < 3$ mostra uma estrutura fractal (superfície rugosa) (TORRICO et al., 2018).

A correlação entre as partículas pode ser expressa em termos de um fator de estrutura, $S(q)$, para levar em conta correlações posicionais entre partículas primárias:

$$S_{HS}(q) = \frac{1}{1+k\phi(q,d_k)} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\phi(q, d_k) = 3 \frac{\sin(qd_k) - qd_k \cos(qd_k)}{(qd_k)^3} \quad (\text{Equação 4})$$

A intensidade total foi descrita pela Equação 5:

$$I(q) = \frac{cte_1}{q^p} + cte_2 * S_t(q) * GP(q, Rg) \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo p o expoente da lei de potência para baixos ângulos e cte1, cte2 grandezas escalares.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As curvas de TG podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece

informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura.

A estabilidade térmica das amostras foi determinada a partir da análise termogravimétrica (TG/DTG) utilizando um instrumento TGA-51H, nas condições de nitrogênio em fluxo contínuo de 50 mL/min. As análises foram realizadas a uma razão de aquecimento de 10 °C/min de 25 °C até 900 °C. As medidas foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, na Universidade Feevale, em Novo Hamburgo- RS.

O ensaio termogravimétrico foi realizado com as amostras com adição dos sais de cálcio com o intuito de avaliar a influência dos sais nas propriedades térmicas dos revestimentos, tais como, estabilidade térmica e composição do revestimento híbrido.

4.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido foram adquiridos por um espectrômetro de marca AGILENT, modelo DD2 Campo: 11,7 T ou 500 MHz para o H1 equipado com uma sonda 4mm, observando núcleos de ^{13}C e ^{29}Si .

As medidas foram realizadas no Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Essa técnica permite explorar as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos para determinar as propriedades físicas ou químicas de átomos ou moléculas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Para as caracterizações de superfície foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), ensaio de aderência, ângulo de contato e microscopia de força atômica (AFM).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os revestimentos foram avaliados quanto a sua morfologia e composição química, respectivamente, por um microscópio eletrônico de varredura, JSM6510LV, e um equipamento de EDS acoplado que permitiu a identificação

de alguns elementos químicos, bem como a dispersão destes. As amostras foram observadas em vista de topo e em corte transversal a fim de visualizar e estimar a espessura dos revestimentos formados, com o objetivo de caracterizar as superfícies dos revestimentos, por meio de observações da morfologia e identificação dos elementos químicos presentes, para avaliar o desempenho dos revestimentos com adição dos sais de cálcio.

Além disso, micrografias após ensaio de impedância eletroquímica foram realizadas, a fim de verificar o efeito do meio corrosivo sobre a morfologia da amostra. Os corpos de prova analisados por MEV e EDS, posterior aos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram previamente limpos com água destilada e secos ao ar frio, para retirar possíveis óxidos formados na superfície.

Devido à necessidade de que as amostras sejam condutoras, possibilitando a interação do feixe eletrônico, todas as amostras foram recobertas com uma camada de ouro por meio do Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Microanalysis antes das análises de MEV. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais na Universidade Feevale, em Novo Hamburgo- RS.

4.4.2 Ensaio de Aderência

Os ensaios de aderência foram realizados segundo a uma adaptação da norma ASTM D3359–09, no que se refere ao método para análise de aderência utilizando a fita tape. Nesse contexto, foram realizados cortes cruzados em ângulo reto, sobre as superfícies sem e com revestimentos. Com o auxílio de estilete, fez-se uma pressão suficiente para atravessar o revestimento e alcançar o substrato. Em seguida, a fita adesiva foi aplicada e pressionada no local dos cortes, de forma a permanecer bem aderida. Na retirada rápida da fita, por uma das extremidades foi avaliada a adesão da camada do revestimento de organossilano em função da quantidade de deslocamento do revestimento. O ensaio de aderência foi realizado a fim de avaliar a aderência e compatibilidade na interface revestimento/substrato; uma vez que essa está inteiramente ligada a resistência à corrosão do material.

A avaliação da aderência foi realizada por imagens de MEV juntamente com EDS, uma vez que não foi possível a visualização a olho nu. Como critério

de avaliação da aderência foram utilizados os dados fornecidos pela ASTM D3359-09 (Quadro 1).

Quadro 1: Critérios para avaliação de aderência.

Código	Figura
Y ₀ Nenhum descolamento na interseção	
Y ₁ Destacamento de 1 mm a 2 mm em um ou em ambos os lados na interseção	
Y ₂ Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou em ambos os lados da interseção	
Y ₃ Destacamento acima de 4 mm até 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção	
Y ₄ Destacamento acima de 6 mm em um ou em ambos os lados da interseção	

Fonte: ASTM, (2009) adaptado.

4.4.3 Ângulo de Contato

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais na Universidade Feevale em Novo Hamburgo -RS, pelo método da gota séssil. Uma gota de água foi depositada sobre os substratos não revestidos e revestidos com o auxílio de uma seringa Hamilton 500 µL; o ângulo formado foi observado por meio de fotografias com lente de

baixo aumento. Os ensaios foram realizados em cinco medidas e a aquisição de dados foi feita utilizando o Software SCA20_V.

Com a análise do ângulo de contato pode-se medir a energia superficial de um material, sendo possível caracterizar, por exemplo, a molhabilidade de revestimentos sólidos, ou seja, a interação macroscópica das moléculas do líquido e do revestimento sólido. Contudo, a análise de molhabilidade também está associada com o grau de hidrofobicidade da superfície. Hidrofilicidade e hidrofobicidade são termos usados para descrever a afinidade do eletrólito com a superfície do metal (TYLKOWSKI, TSIBRANSKA, 2014). O objetivo dessa análise foi medir a hidrofobicidade dos revestimentos híbridos na superfície da liga Ti-6Al-4V, importante para os processos corrosivos.

4.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Com a execução desse ensaio objetivou-se analisar a influência das medidas do parâmetro de rugosidade das amostras pura, porosa e barreira, assim como, avaliar o nivelamento e uniformidade do filme formado sobre o substrato. Maiores rugosidades indicam maior área de contato superfície/ambiente e conseqüentemente, maior velocidade (taxa de corrosão).

A rugosidade superficial pode ser definida como um conjunto de irregularidades, fundamentalmente saliências e reentrâncias, que caracteriza uma determinada superfície (PARRA et al., 2006).

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram geradas em um microscópio da marca Shimadzu SPM-9700, operando em modo de contato, com sondas de antimônio (nanosensores), com variação vertical de 8 μm e área de varredura de 10 x 10 μm . A evolução da rugosidade superficial foi avaliada por medidas de rugosidade média (R_a) obtidas com o auxílio do software NanoScope Analysis 1.5. As medidas foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) na PUC-RS.

4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais na Universidade Feevale em Novo Hamburgo

no Rio Grande do Sul. Utilizou-se um potenciostato autolab modelo Autolab PGSTAT 302 (METHROM) a fim de avaliar as propriedades anticorrosivas do substrato expostos à solução SBF a uma temperatura de 37 °C e pH 7,41, com o intuito de simular condições do ambiente corpóreo.

4.5.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto das amostras foi avaliado para monitorar o valor do potencial de corrosão dos filmes híbridos com o tempo de exposição à solução de SBF sem aplicação de corrente, bem como estabilizar esse potencial para os ensaios de curva de polarização e impedância eletroquímica.

Diante disso, as medidas de OCP dos filmes híbridos com amostras de diferentes sais de cálcio, por meio de um autolab PGSTAT 302 (METHROM), durante uma hora de imersão em solução de SBF. Utilizando o eletrodo de referência saturado de calomelano.

4.5.2 Curva de Polarização Poteciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização poteciodinâmica foi realizado a fim de avaliar e comparar a eficiência das propriedades anticorrosivas dos filmes com diferentes sais de cálcio e da liga sem revestimento.

As curvas de polarização foram realizadas no autolab PGSTAT 302 (METHROM) em uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência (eletrodo saturado de calomelano), o contra eletrodo de platina e como eletrodo de trabalho, os filmes híbridos e a liga sem revestimento. O intervalo de varredura utilizado foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

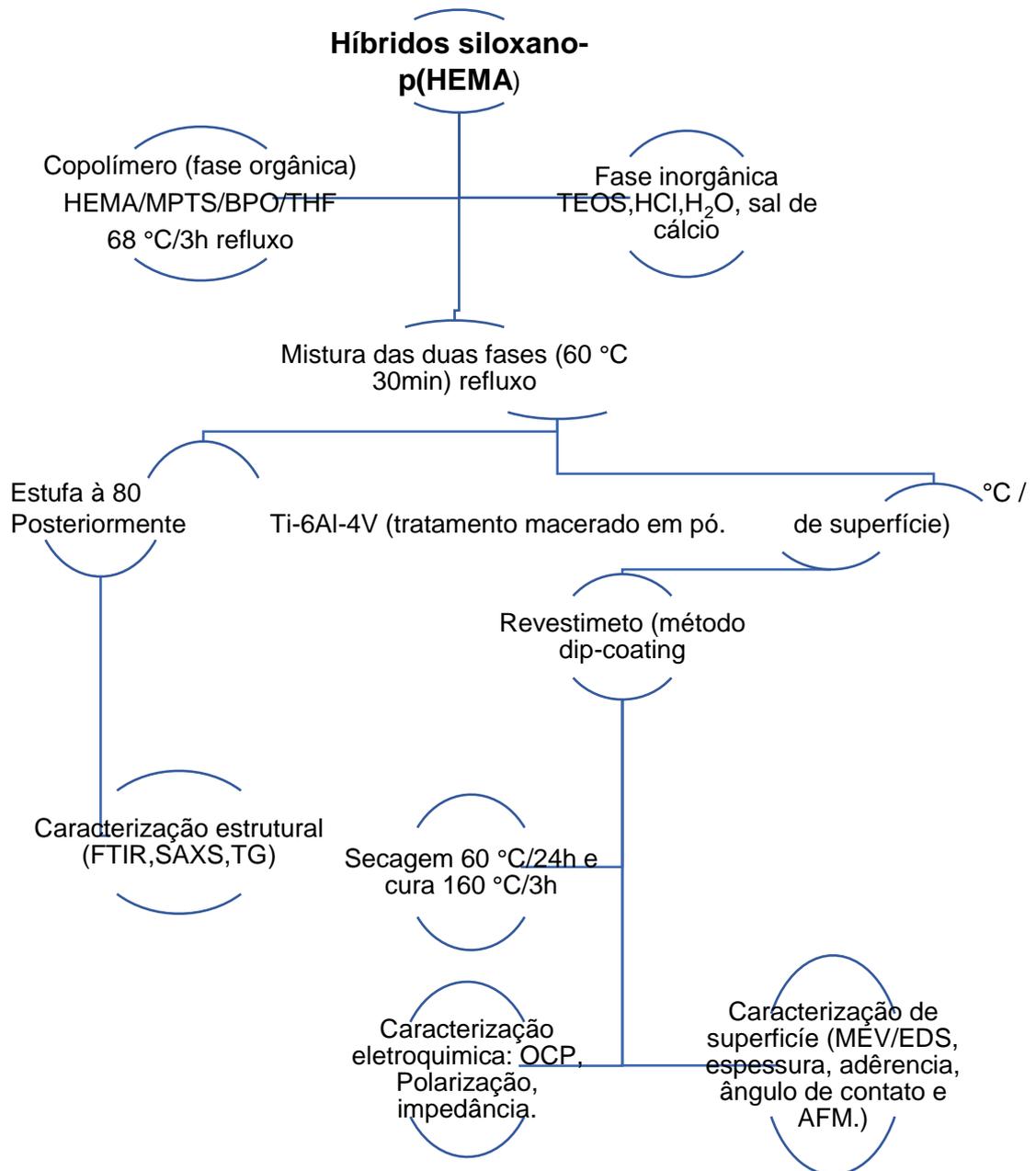
4.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas foram realizadas em triplicata no potencial de circuito aberto aplicando e um sinal senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão e varredura de 100 kHz a 10 mHz (KUNST, 2015). As amostras foram monitoradas durante 96 horas de imersão. O ensaio de EIE foi realizado em um potenciostato autolab PGSTAT 302 N (METHROM).

O objetivo desta análise foi obter parâmetros importantes da interface liga de Ti-6Al-4V/revestimento híbrido, tais como a resistência do filme, com o intuito de comparar os revestimentos com adição de diferentes sais de cálcio.

A metodologia deste trabalho está representada no fluxograma (Figura 8).

Figura 8: Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa



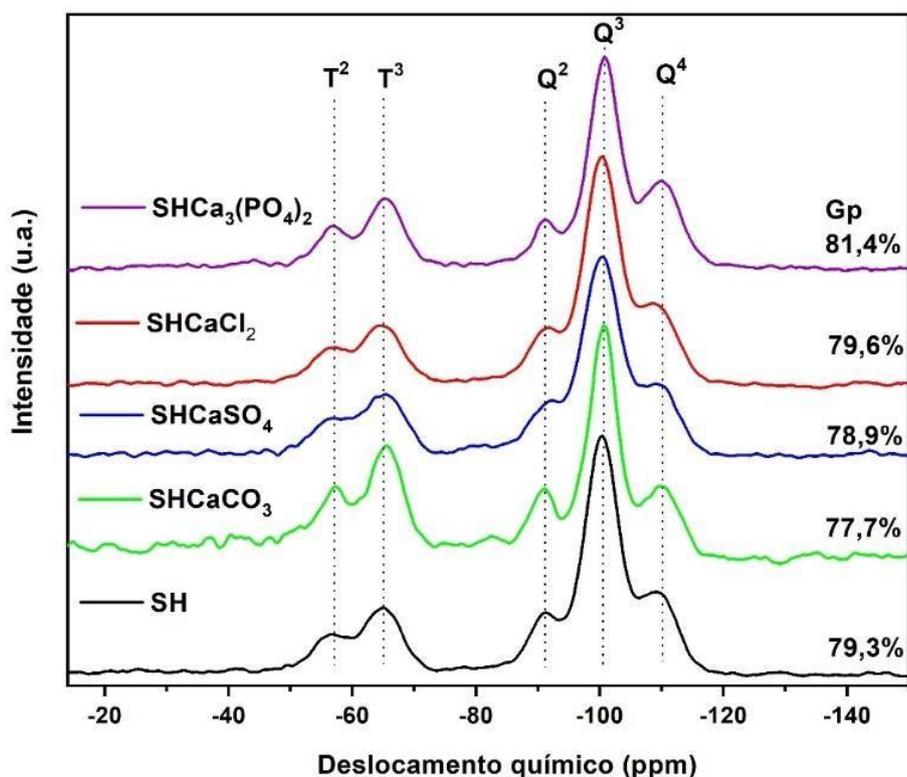
Fonte: o autor, 2020.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Medidas de RMN de ^{29}Si e de ^{13}C foram realizadas para monitorar os graus de policondensação da fase inorgânica e de polimerização da fase orgânica, respectivamente. Os espectros ^{29}Si RMN dos híbridos SH, SHCaCl_2 , SHCaCO_3 , SHCaSO_4 , $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ são apresentados na Figura 9.

Figura 9: Espectros de RMN de ^{29}Si para os híbridos sem (SH) e com diferentes sais de cálcio adicionados: SHCaCl_2 , SHCaCO_3 , SHCaSO_4 , $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$. O grau de policondensação (G_p) foi obtido a partir da integração das áreas das espécies trifuncionais (T^i) e tetrafuncionais (Q^i).



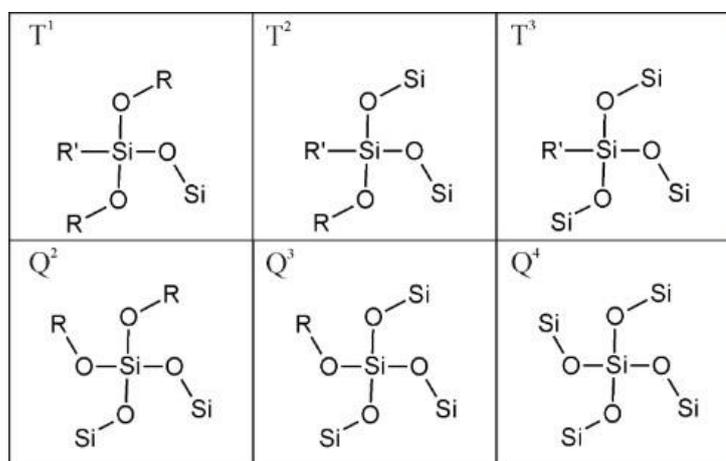
A partir dos espectros, é possível observar que as amostras apresentam cinco ressonâncias em aproximadamente -56, -65, -91, -100 e -110 ppm, correspondendo às espécies T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 e Q^4 , respectivamente, sendo T^n , espécies trifuncionais e Q^n , tetrafuncionais, em que: $T^1 = (\text{RO})_2\text{Si}(\text{OSi})\text{R}'$, $T^2 =$

$(RO)Si(OSi)_2R'$, $T^3 = Si(OSi)_3R'$ $Q^2 = (RO)_2Si(OSi)_2$, $Q^3 = (RO)Si(OSi)_3$, $Q^4 = Si(OSi)_4$, R é um grupo alquil e R' é o metacriloxipropil.

A notação Q^i ($i \leq 4$) é usada para representar o número de conexões que cada átomo de silício faz em ponte por meio de um oxigênio com um silício vizinho. Para silanos contendo um único grupo não hidrolisado (ligação Si-C), a notação T^i ($i \leq 3$) (KUNST et al., 2014).

As diferentes estruturas trifuncionais (T^i) e tetrafuncionais (Q^i) formadas pelo silício encontram-se na Figura 10.

Figura 10: Ligações T^i e Q^i a base de silício.



A ausência da ressonância T^1 (-49 ppm) e Q^1 (-86 a -80 ppm) correspondente às unidades terminais indica a predominância da presença de estruturas cíclicas poliédricas nos híbridos (SUEGAMA et. al., 2014). O pico T^2 indicam que a estrutura dos híbridos é formada principalmente com espécies lineares ou cíclicas. Já as espécies T^3 atuam como pontos de reticulação entre as cadeias (MOHSENI et.al., 2014).

A contribuição de espécies T^3 , observado para os híbridos $SHCaCO_3$ e $SHCa_3(PO_4)_2$, indicam uma maior presença de interligações ramificadas de siloxano na estrutura da rede amorfa. Além disso, a abundância da espécie T^3 em relação a T^2 , na amostra $SHCa_3(PO_4)_2$, resulta em um aumento do grau de policondensação da rede inorgânica. Esta característica pode ser explicada pela heterocondensação entre espécies hidrolisadas derivadas dos precursores TEOS e MPTS (SASSI et. al., 2002).

Para as espécies correspondentes ao silício tetrafuncional (Q) são dominados pela banda centralizada entre -100 e -103 ppm, caracterizada pelas espécies Q³ e uma banda com menor intensidade em -110 ppm, evidenciando a presença secundária de espécies Q⁴ condensadas totalmente (KUNST et al., 2014).

As porcentagens de espécies Tⁱ e Qⁱ presentes em cada amostra são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Porcentagens do grau de polimerização ou condensação dos picos de silício nos filmes híbridos.

Amostras	T ² (%)	T ³ (%)	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	Gp (%)
SH	7,4	13,2	13,2	46,8	19,4	79,3
SHCaCl ₂	6,8	13,0	13,1	46,3	20,8	79,6
SHCaCO ₃	15,6	16,1	8,9	50,4	8,9	77,7
SHCaSO ₄	8,4	13,8	13,8	45,7	18,3	78,9
SHCa ₃ (PO ₄) ₂	7,7	15,3	10,4	43,2	23,4	81,4

Os graus de polimerização ou condensação das espécies trifuncionais (% Gp (T)) e tetrafuncionais (% Gp (Q)) foram calculados a partir das equações, respectivamente (MOHSENI, M. et.al., 2014):

$$\%Gp (T) = \frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

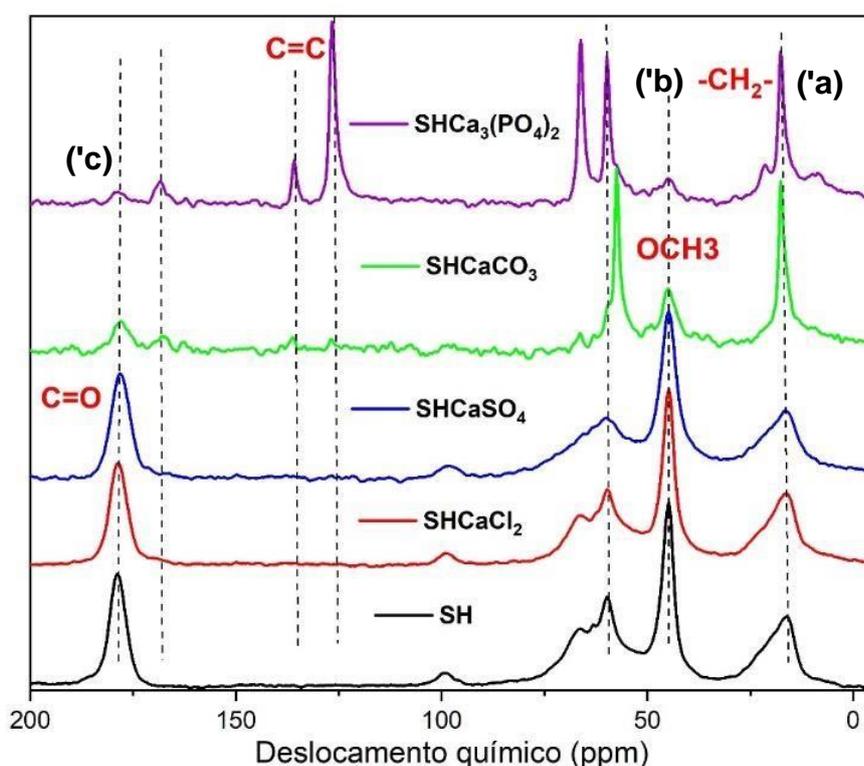
$$\%Gp (Q) = \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

A média (Gp) é calculado a partir da proporção de cada espécie, determinada a partir das áreas dos picos de ressonância ²⁹Si (Q, T), mostram valores similares para as amostras de SHCaCl₂ (Gp = 79,6%) SHCaSO₄ (Gp = 78,9%) e SH (Gp = 79,3%), e um máximo para a amostra SHCa₃(PO₄)₂ (Gp = 81,4%) o que favoreceu a condensação das espécies de silício. Para SHCa₃(PO₄)₂ os resultados da caracterização por RMN do ²⁹Si apresentaram

que as ressonâncias de T³ e Q⁴ associadas a espécies de silício condensados foram mais intensas e conseqüentemente gerando um valor de Gp pouco maior, indicando maior grau de policondensação.

Além do alto grau de policondensação da fase inorgânica, a fase orgânica, composta basicamente pelos grupos metacrilato polimerizados do MPTS, também apresenta elevado grau de polimerização como é confirmado pelo espectro de RMN do ¹³C apresentados na Figura 11.

Figura 11: Espectros de RMN de ¹³C para os híbridos sem (SH) e com diferentes sais de cálcios adicionados: SHCaCl₂, SHCaCO₃, SHCaSO₄, SHCa₃(PO₄)₂.



A polimerização dos grupos metacrilato são evidenciadas pela ausência dos picos dos átomos de carbono vinílicos (a) e (b) e pela presença dos picos de carbono quaternário (b'), grupos alifáticos -CH₂- (a') e ao deslocamento do pico correspondente a ligação C=O de 168 (c) para 176 ppm (c') devido à perda na conjugação dos grupos C=C-C=O, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12: Ilustração das posições (a), (b) e (c) e (a'), (b') e (c') para o grupo metacrilato não polimerizado e polimerizado, respectivamente.



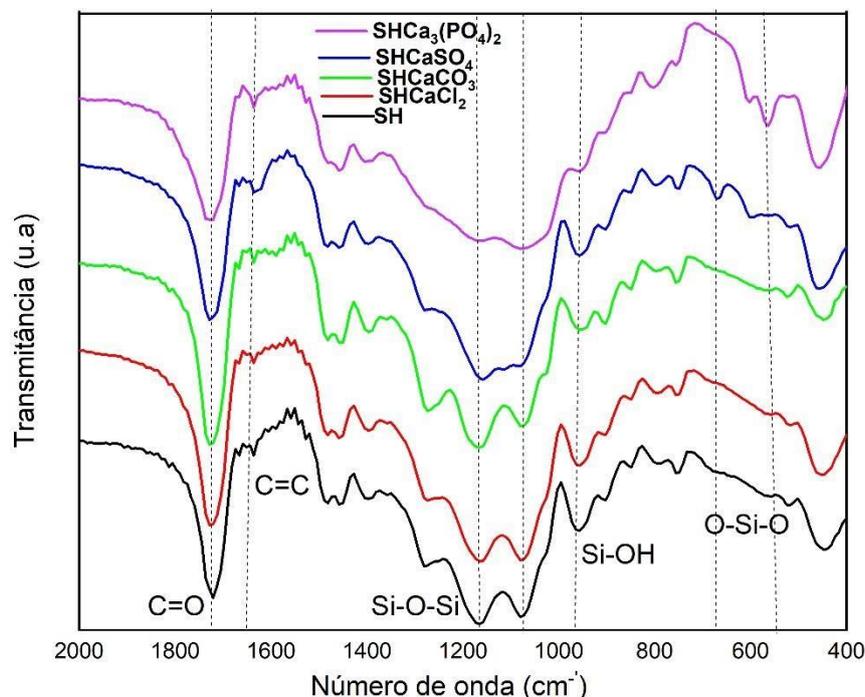
Os grupos metacrilato polimerizados do MPTS apresentam grau de polimerização como pode ser visto no espectro de RMN do ^{13}C (Figura 9). A ausência de sinal em 125 ppm, está associado a ligações C=C (a) e a presença dos sinais (b'), (c') e (a') correspondem respectivamente ao átomo de carbono alifático, o pico a 176 ppm referente aos grupos C=O ligados ao carbono alifático e aos grupos CH₂ a 22 ppm (SUEGAMA et. al., 2014). A ausência de sinais a 125 ppm (a) e 137 ppm (b) associados com o átomo de carbono vinílico (C=C) e o não aparecimento do sinal correspondente a (c) evidencia a ausência de estruturas de grupos não polimerizados, como foi possível ser visualizado na amostra SHCa₃(PO₄)₂, e SHCaCO₃ (SUEGAMA et. al., 2014).

Quando ocorre a polimerização, a intensidade dos picos ligados aos grupos vinílicos diminuem, enquanto novos picos aparecem em 45 ppm devido ao carbono quaternário e em 176 ppm devido aos grupos C=O ligados a átomos de carbono alifáticos (SUEGAMA et. al., 2014), como ocorreu em SH, SHCaCl₂ e SHCaSO₄.

A diminuição do pico 45 ppm em SHCa₃(PO₄)₂ e SHCaCO₃ é atribuído ao grupo metoxila não reagido (OCH₃). Portanto o grupo –CH₂– aparece em 17ppm em todas as amostras. Contudo, o grupo –CH₂– pode interagir com o grupo C=O (176 ppm), e com isso pode ter ocorrido essa alteração nas amostras (SUEGAMA et. al., 2014).

Os espectros de FTIR para as amostras dos híbridos siloxano–p(HEMA) preparadas com diferentes sais de cálcio em uma região compreendida de 400 a 2000 cm⁻¹ são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Espectros de FTIR do híbrido siloxano-p(HEMA) com diferentes sais de cálcio. Os espectros foram deslocados visando facilitar a comparação e observação das possíveis diferenças estruturais em função do tipo de sal.



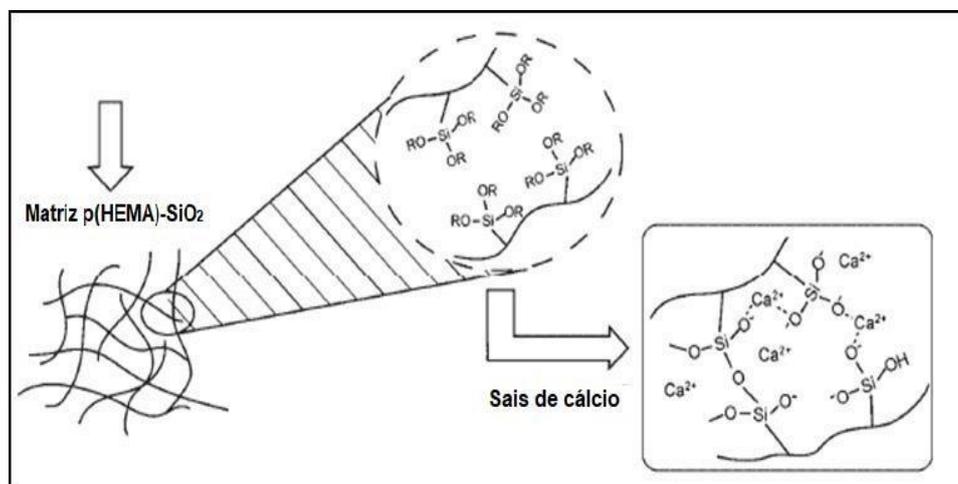
Na Figura 13 nota-se para cada espectro individual uma banda intensa proveniente de alongamento assimétrico, próximo de 1725 cm^{-1} atribuída às vibrações dos grupos C=O resultante de ésteres oriundos da polimerização das cadeias do HEMA e do MPTS (CRIADO; SOBRADOS; SANZ, 2014). Bandas menos intensas em aproximadamente 1640 cm^{-1} , características do estiramento das ligações C=C, provenientes da não polimerização dos monômeros do HEMA e do MPTS e de também associado a grupos vinílicos (CRIADO; SOBRADOS; SANZ, 2014) também podem ser observadas.

As bandas em 1171 cm^{-1} e 1072 cm^{-1} são características de ligações vibracionais Si-O-Si, provenientes da sobreposição de grupos p(HEMA), e da formação de grupos siloxano, confirmando as reações de hidrólise e condensação (COSTANTINI et al., 2007). Em aproximadamente 950 cm^{-1} destaca-se a banda referente às vibrações das ligações Si-OH, indicando a presença de grupos siliciosos não condensados, provavelmente produzido por hidrólise do MPTS (CRIADO; SOBRADOS; SANZ, 2014).

Embora os híbridos tenham apresentado semelhanças no perfil espectral (SH, SHCaCl₂ e SHCaCO₃), foi observado que a adição da fonte de cálcio dos sais: CaSO₄ e Ca₃(PO₄)₂, na matriz híbrida influenciou nas reações químicas do processo sol-gel (polimerização, hidrólise e condensação). Nas bandas localizadas na região referente as espécies de silício, devido a intensidade das bandas em SHCaSO₄ e SHCa₃(PO₄)₂. Essa modificação pode estar associada aos impedimentos estéricos causados pela presença das moléculas de HEMA durante o processo de formação das estruturas de silício, ou provenientes de sobreposição de bandas referentes ao polímero na mesma região (COSTANTINI et al., 2007). A adição dos sais CaSO₄ e Ca₃(PO₄)₂ na matriz híbrida promoveu um aumento no grau de hidrólise e de condensação e conseqüentemente no grau de reticulação do híbrido, formando mais ligações Si-O-Si. Estas reações foram confirmadas pelo aparecimento de duas novas bandas nas amostras SHCaSO₄ e SHCa₃(PO₄)₂, entre 681cm⁻¹ a 565cm⁻¹, atribuídas as vibrações de O-Si-O referente as ligações em estruturas de siloxano cíclicas (CRIADO; SOBRADOS; SANZ, 2014).

Na Figura 14 é apresentado o esquema ilustrativo da possível estrutura dos híbridos orgânicos-inorgânicos Siloxano – p(HEMA) (híbridos de classe II), e em seqüência a estrutura do híbrido após a adição dos sais de cálcio, mostrando que os íons Cálcio (Ca²⁺) e átomos de Oxigênio (O) podem se ligar por meio de ligações iônicas.

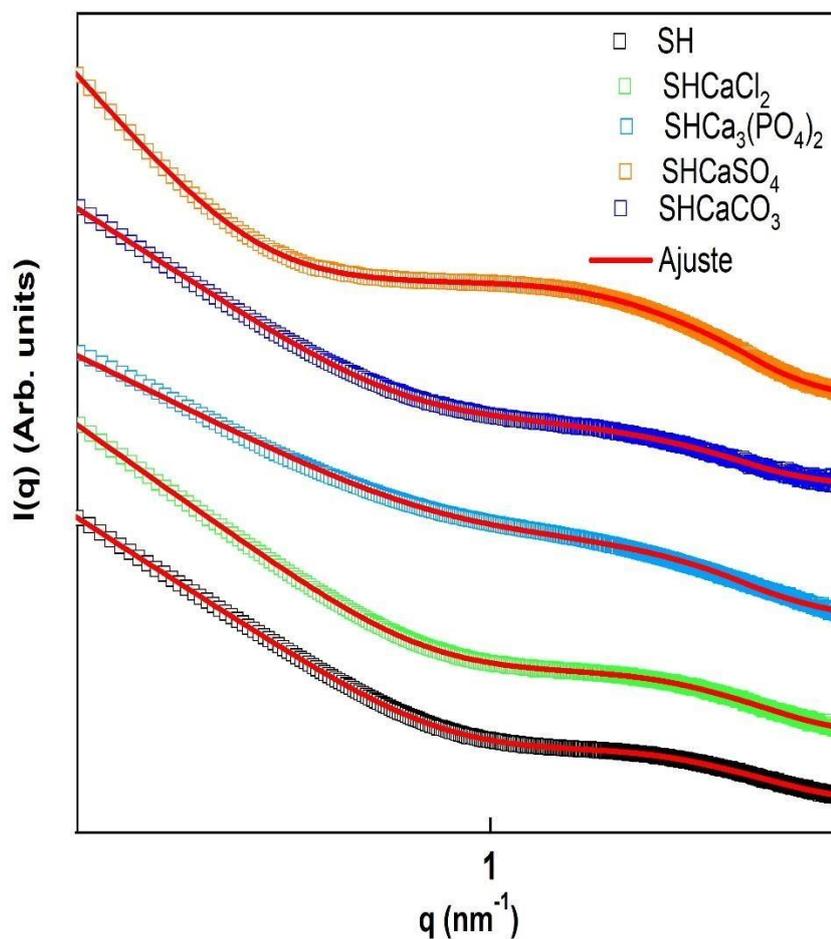
Figura 14: Esquema ilustrativo dos híbridos orgânicos-inorgânicos com a adição de íons de cálcio.



Fonte: Kickelbick, (2007) adaptado.

Para complementar os estudos obtidos por FTIR, a nanoestrutura dos híbridos também foi avaliada por SAXS. As curvas de SAXS para híbridos siloxano-p(HEMA) preparados com diferentes sais de cálcio são apresentadas na Figura 15. Na figura ainda são apresentados o ajuste das curvas obtido a partir do modelo semi-empírico de Guinier-Porod (Equação 5).

Figura 15: Intensidade de espalhamento, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q para híbridos siloxano-p(HEMA) sem e com adição de cálcio. Curvas de SAXS estão apresentadas em log-log. As linhas contínuas representam o ajuste obtido a partir do modelo semi-empírico de Guinier-Porod.



Os resultados de SAXS mostram inicialmente que o modelo apresentou um bom ajuste para todas as curvas e possibilitou a obtenção de alguns parâmetros estruturais e que são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros estruturais obtidos pelo ajuste das curvas de SAXS utilizando o modelo semi-empírico de Guinier-Porod

Amostra	Cte ₁ /10 ⁵	Lei de Potência	Cte ₂ /10 ⁶	R _g (nm)	d _k (nm)	k
SH	7,9 ± 0,3	4,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	0,60 ± 0,01	2,50 ± 0,05	1,63 ± 0,02
SHCaCl ₂	3,9 ± 0,4	4,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,62 ± 0,01	2,53 ± 0,03	1,19 ± 0,04
SHCaCO ₃	1,5 ± 0,3	4,0 ± 0,1	7,5 ± 0,1	0,73 ± 0,02	--	--
SHCa ₃ (PO ₄) ₂	1,4 ± 0,4	3,6 ± 0,1	3,3 ± 0,5	0,78 ± 0,01	--	--
SHCaSO ₄	0,30 ± 0,07	4,0 ± 0,1	3,4 ± 0,8	0,73 ± 0,01	3,62 ± 0,03	0,75 ± 0,02

Cte = constante; R_g = Raio de giro; d_k = distância de correlação; k = fator de compacidade

Na Tabela 5 observa-se que o R_g das partículas está entre 0,60 (SH sem adição de cálcio) e 0,78 nm (adição de Ca₃(PO₄)₂). Estes resultados indicam a influência da adição de cálcio sobre a nanoestrutura dos híbridos, favorecendo as reações de hidrólise e policondensação, o que foi confirmado por RMN e FTIR. Pode-se observar também o aumento do R_g com aumento da carga do ânion, o que pode indicar que a força iônica do meio favoreceu o crescimento das nanopartículas de sílica.

Os híbridos preparados com o íon fosfato (carga -3) apresentaram nanopartículas com maiores tamanhos quando comparados com outros sais. O grau de policondensação observado nos resultados de RMN de ²⁹Si (Figura 9) foi maior também para este sal, confirmando assim, a influência da carga iônica nas reações de hidrólise e policondensação e conseqüentemente no tamanho das nanopartículas de sílica (TORRICO et al., 2018).

A presença de um pico com máximo entre 1 < q < 3 nm⁻¹ indica uma correlação espacial entre as nanopartículas de sílica formadas a partir das reações de hidrólise e policondensação. Pode-se observar, a partir da tabela, que a distância de correlação (d_k) aumenta de 2,50 nm (híbrido sem cálcio), até 3,62 nm (híbrido com CaSO₄) e o fator de compacidade diminui. Estes resultados indicam que o número relativo de nanopartículas correlacionadas espacialmente diminui, o que significa que com o aumento da carga iônica há uma dispersão das nanopartículas. É possível observar que a adição de fosfato favoreceu a formação de um conjunto de nanopartículas não correlacionadas.

Quando analisado a lei de potência, de acordo com os valores da Tabela 5, $SHCa_3(PO)_4$ apresenta um valor igual a 3,6. Esse valor dá uma estimativa de tamanho de partícula e espalhamento por meio do expoente de Porod. Valores menores que 4 como nesse caso, indicam um espalhamento pela superfície muito rugosa de grandes partículas de sílica do tipo fractais de superfície. Isto indica que as nanopartículas que compõem o híbrido apresentam rugosidade da superfície decorrente de estruturas com auto-similaridade (fractais) (HAMMOUDA, 2010).

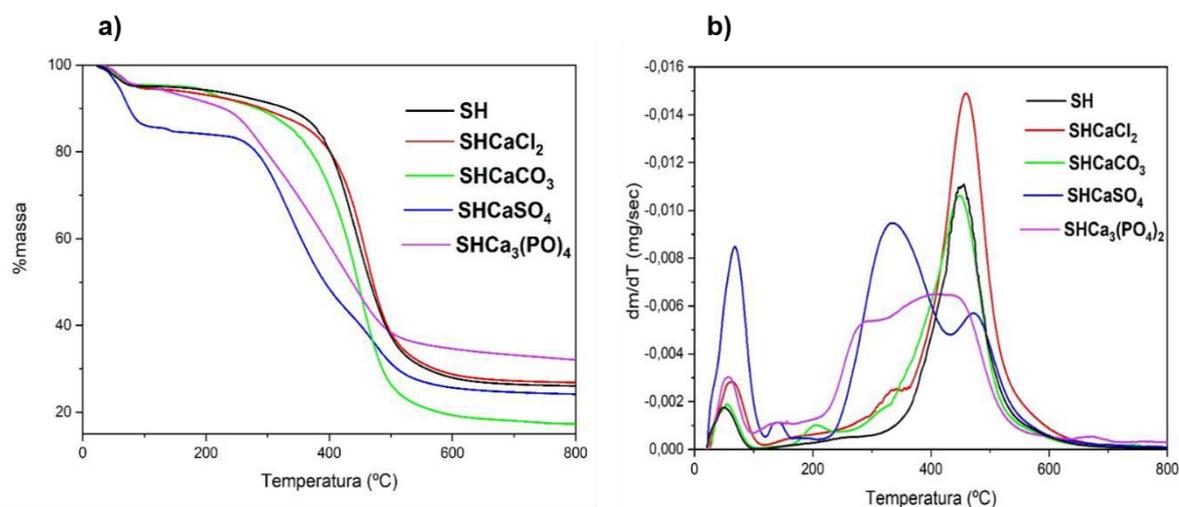
Para as outras amostras os expoentes de Porod foram iguais a 4, como pode ser observado na Tabela 5, indicando que os nanodomínios de sílica formados pelas reações de hidrólise e policondensação são homogêneos com interface lisa. Estas informações são importantes uma vez que a forma e a interface dos nanodomínios podem influenciar na formação de uma rede de sílica densa, o que favorece as propriedades barreira de revestimentos preparados a partir destes híbridos e conseqüentemente, as características protetivas contra a corrosão.

Cabe salientar que tais informações estruturais são importantes na obtenção de revestimentos protetivos isentos de trincas ou falhas na sua superfície.

Informações estruturais a respeito da parte polimérica e a estabilidade térmica dos híbridos siloxano-p(HEMA) com e sem adição de sais de cálcio podem ser obtidas por análise termogravimétrica.

As curvas de TG e DTG para amostras sem e com adição de cálcio são apresentadas na Figura 16. Nas curvas TG pode-se observar que o primeiro evento de perda de massa em que ocorreu em aproximadamente 100 °C, atribuído à remoção de moléculas de água adsorvidas nas amostras (SARMENTO et al., 2010).

Figura 16: Curvas de a) TG e b) DTG para amostras com diferentes sais de cálcio.



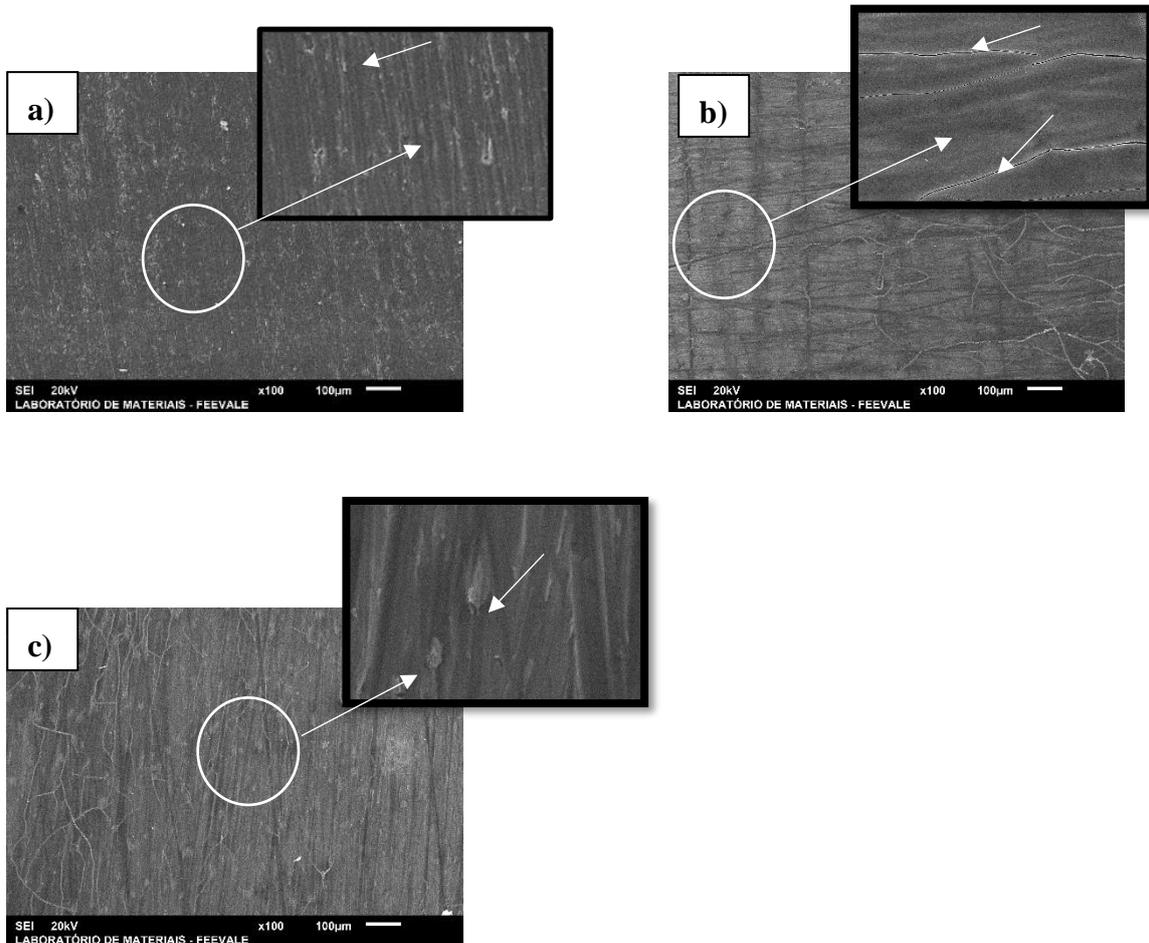
As etapas de degradação são apresentadas de maneira mais evidente por meio das curvas de DTG (termogravimétrica derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação da temperatura (dm/dT) (Figura 14 (b)). O primeiro evento em aproximadamente 67 °C é atribuído a secagem envolvendo a remoção do solvente.

O segundo evento em torno de 140-204 °C para as amostras de SHCaSO₄, SHCaCO₂ e SHCa₃(PO₄)₂ é atribuído principalmente à decomposição térmica e das impurezas poliméricas, degradações ocasionadas pelas terminações de cadeias insaturadas (Figura 15 (b)) (CARVALHO et. al., 2014). O terceiro evento é atribuído principalmente à decomposição térmica, que é referente à despolimerização de cadeias poliméricas pela quebra de ligação cabeça-cabeça (Figura 15 (a)) (YANG et al., 2017).

O evento em 328-461 °C corresponde a cisões aleatórias das cadeias poliméricas. O tipo de atmosfera utilizada (nitrogênio) pode influenciar a análise da etapa de despolimerização que se inicia na fase das ligações insaturadas (CARVALHO et. al., 2014).

A perda de massa do terceiro evento (328-461 °C) é devido a uma série de eventos térmicos, ou seja, eventos que se sobrepõem uns aos outros, em que podemos sugerir que com a adição de CaCl₂ promoveu uma melhora na estabilidade, devido ao deslocamento do maior pico de perda de massa para maiores temperaturas (YANG et al., 2017).

Figura 18: Micrografias de topo obtidas ao MEV topo para as superfícies a) SR b) SH 1X e c) SH 2X com magnificação original de 100 x e 1000 x (em destaque na parte superior).



A partir das micrografias (Figura 18) são observadas irregularidades na superfície SR (a), decorrentes do tratamento mecânico superficial do processo de lixamento. A etapa de pré-tratamento é de grande importância, pois remove o óxido e impurezas favorecendo o processo de adesão do revestimento. Contudo, a amostra SR apresentou microfissuras decorrentes das imperfeições do óxido superficial da liga Ti-6Al-4V. Esse óxido formado tem uma maior instabilidade comparado com o titânio puro, pois é um material bifásico e seu óxido é menos protetivo (SOUZA et al., 2015).

Nas ligas revestidas (SH 1X e SH 2X) são notadas superfícies com morfologia regular indicando uma diminuição de irregularidades, com cobertura uniforme e homogênea comparado ao SR (a). No entanto, o sistema SH 1X (b) também apresentou a formação de fissuras, que podem ser locais preferenciais

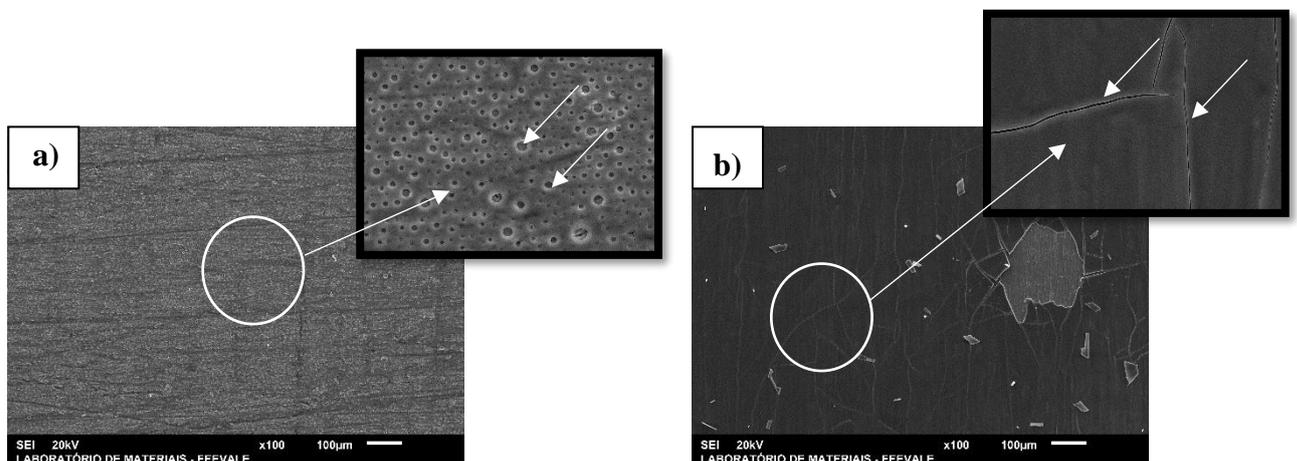
para a permeação do eletrólito. Essas fissuras podem influenciar negativamente a resistência à corrosão, criando caminhos condutores para a permeação eletrolítica através do revestimento (MOHAMMADLOOA et al., 2012).

Na liga revestida com SH 2X (c) apesar de também apresentar algumas fissuras, mostrou-se uma melhora no revestimento comparado ao SH 1X. Estes resultados estão de acordo com alguns estudos que mostraram que o aumento de espessura, ou um acréscimo de número de camadas, promoveram uma melhora do sistema contra a corrosão, resultando em um impedimento efetivo do contato do eletrólito com a superfície da liga de Ti-6Al-4V (HANSAL et al., 2006) (KUNST et al., 2014).

5.2.2 Influência da adição de cloreto de cálcio.

Na Figura 19 são apresentadas as micrografias obtidas da superfície das amostras de Ti-4Al-6V revestidas com os híbridos: SHCaCl₂ 1X e SHCaCl₂ 2X com magnitudes: 100x e 1000x.

Figura 19: Micrografias de topo obtidas ao MEV topo para as superfícies a) SHCaCl₂ 1X, b) SHCaCl₂ 2X com magnificação original de 100 x e 1000 x em destaque na parte superior.



Como pode-se observar, o revestimento SHCaCl₂ 2X não apresentou boa aderência devido a sua fragilidade. Pode ser visualizado na Figura 19 (b) um deslocamento da camada depositada, e fissuras na superfície quando à uma aproximação da imagem. Dessa forma acredita-se que a adesão do revestimento sob a liga não foi uniforme. Isto pode estar relacionado ao fato de que haja quantidade insuficiente de grupos Si-OH disponíveis em solução, o que diminui

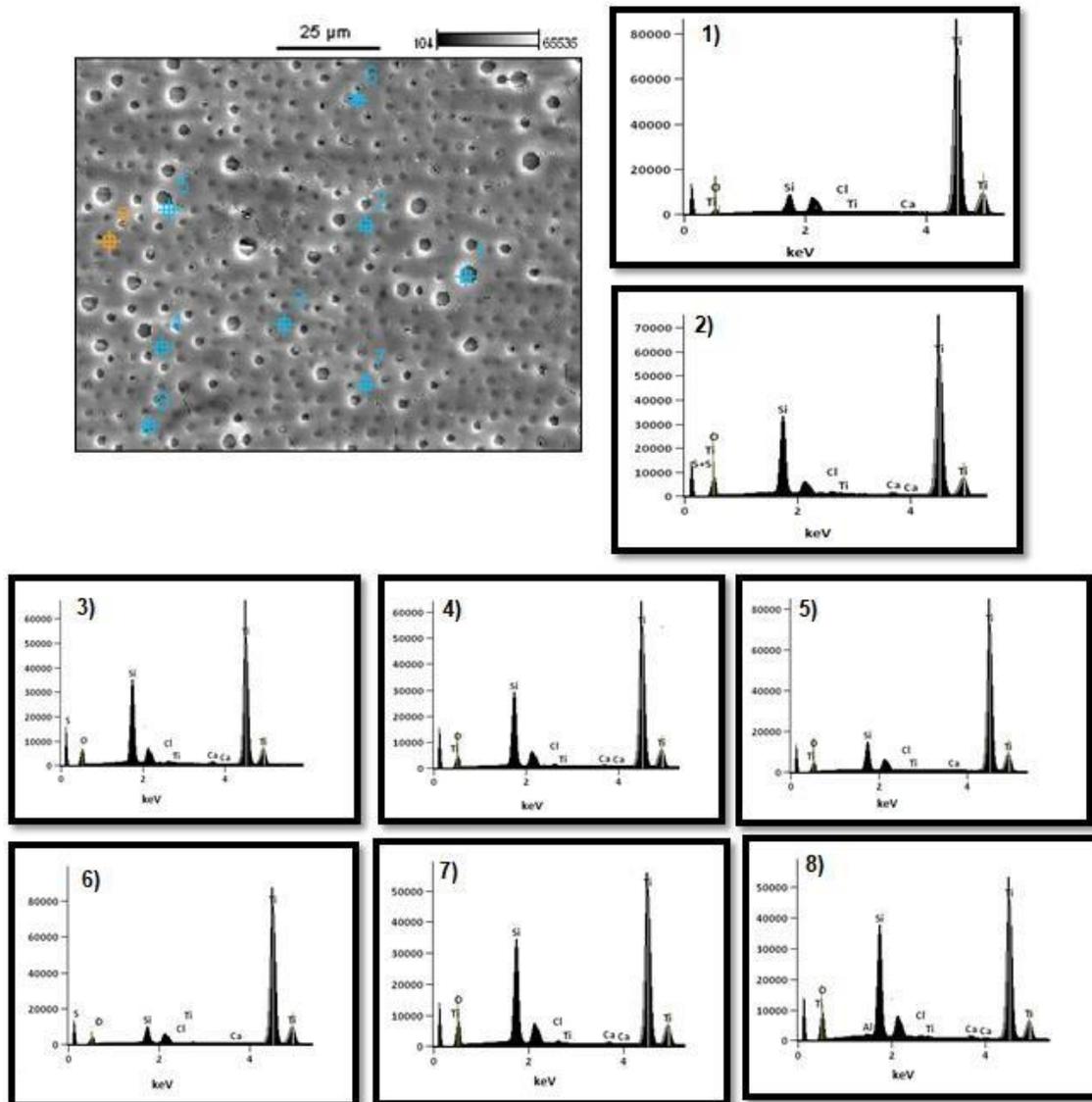
a interação silano/metalo, resultando em uma menor adesão MetalOxigênio-Silício (Me-O-Si) (OOIJ *et al.*, 2005).

A amostra SHCaCl₂ 1X (a) apresentou poros em sua superfície. Esse fato pode ocorrer durante a reação de condensação gerando uma fase separada da rede híbrida, com água retida nos interstícios da fase gel, esse fator pode aumentar a porosidade do revestimento. Porém, a presença de poros é indesejável no processo anticorrosivo, estes fornecem vias de difusão da solução para a superfície do metal (SUZANA *et. al.*, 2016).

As áreas de menor adesão, poros ou descontinuidades nos revestimentos podem atuar como caminhos preferenciais para permeação do eletrólito, diminuindo a resistência aos processos corrosivos (MOHAMMADLOOA *et al.*, 2012). Entretanto, de acordo com alguns estudos, a porosidade é necessária para promover a neoformação óssea (OLIVEIRA *et. al.*, 2002). Um tamanho mínimo de poros é necessário para o crescimento do osso mineralizado. Estes poros são interessantes para que o fluido corporal penetre na estrutura porosa permitindo o desenvolvimento do osso. Porém, cabe salientar que há uma diminuição na resistência à corrosão devido à maior área superficial exposta ao meio fisiológico, em comparação com os revestimentos sem poros e fissuras (VALLIANTE *et. al.*, 2011).

Nesse contexto, análises por EDS pontual foram realizadas a fim de caracterizar a composição superficial das amostras estudadas. Na Figura 20 são apresentadas EDS pontual para a amostra SHCaCl₂ 1X, em que pode ser observado nos gráficos de EDS a presença dos elementos de acordo com o local selecionado.

Figura 20: Análise de EDS pontual com o local selecionado de 1 a 8 da amostra: SHCaCl₂ 1X.



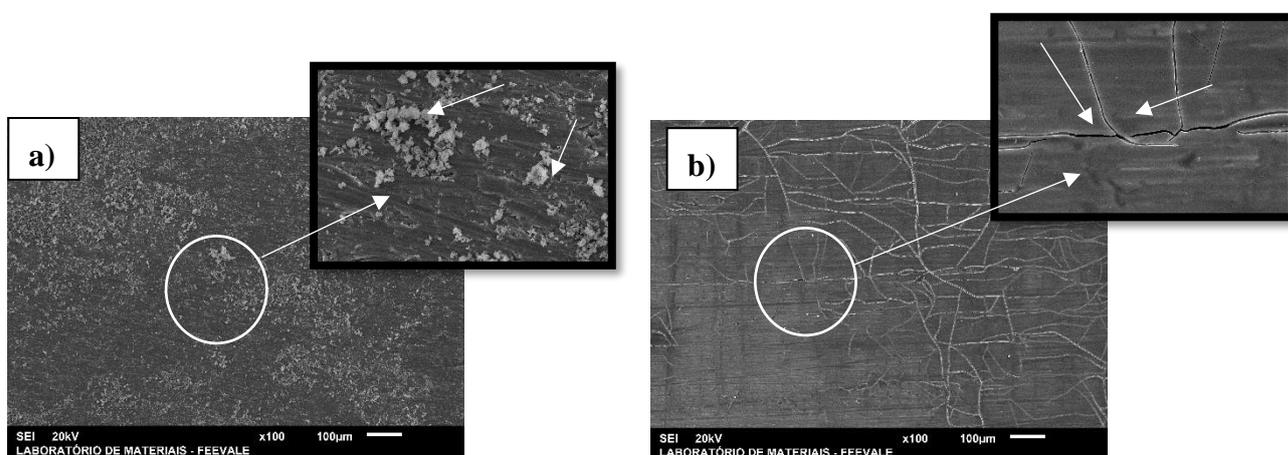
Pela análise de EDS pontual da superfície da amostra (SHCaCl₂ 1X), pode-se constatar a presença dos elementos Ti, Al, Si, O, Ca e Cl, como era esperado, oriundo da liga e do revestimento de silano com adição de cloreto de cálcio. A presença pronunciada de picos de silício confirma a presença de uma camada de siloxano. Os picos de titânio, são referentes a liga Ti-4V-6Al.

É possível observar a presença de cálcio e cloreto nos pontos 1 e 5, indicando a presença de cloreto ao redor dos poros, o que pode contribuir para o processo corrosivo.

5.2.3 Influência da adição de carbonato de cálcio.

Na Figura 21 são apresentadas as micrografias obtidas na superfície das amostras de Ti-4Al-6V revestidas com os híbridos: SHCaCO₃ 1X e SHCaCO₃ 2X em magnitudes: 100x e 1000x.

Figura 21: Micrografias obtidas ao MEV topo para as amostras: a) SHCaCO₃ 1X, b) SHCaCO₃ 2X.

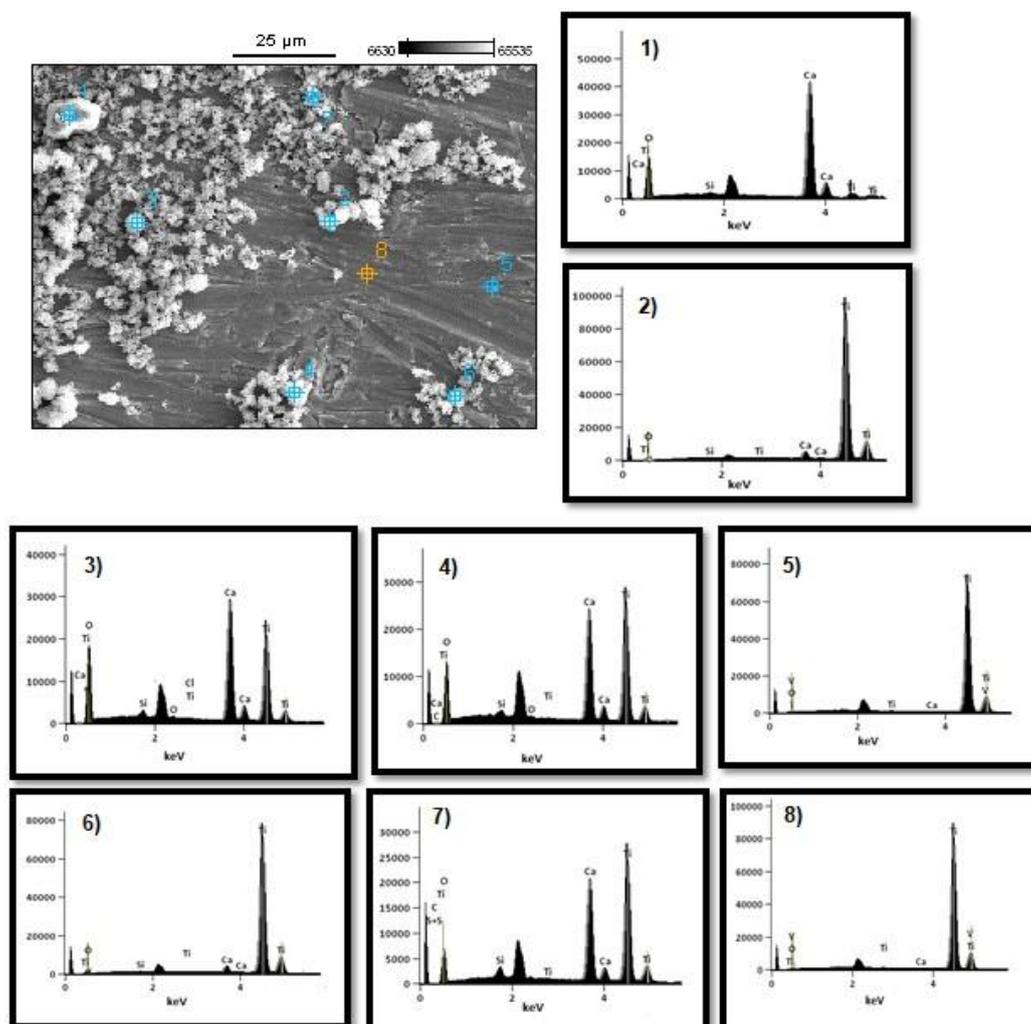


Na amostra revestida com SHCaCO₃ 1X nota-se aglomerados espalhados na superfície do revestimento, os quais são melhor apresentados na imagem ampliada (a) SHCaCO₃ 1X. Esses resultados, pode ser devido ao cálcio está concentrado nos aglomerados do revestimento. Favorecendo a capacidade hidrofílica e uma superfície rugosa, que são importantes para osseointegração (OLIVEIRA et. al., 2002).

A amostra SHCaCO₃ 2X apresentou fissuras, o que pode ocasionar a diminuição na resistência à corrosão devido à maior área superficial exposta ao meio fisiológico, em comparação com revestimentos que não apresentam essas imperfeições. Confirmando os resultados de RMN (Figura 9), pela diminuição do grau de policondensação, resultando a diminuição no grau de reticulação. As amostras de dupla camada com adição de TEOS, pode ocorrer a formação de uma estrutura cerâmica porosa e quebrada, contribuindo para uma baixa proteção anticorrosiva (KUNST et. al., 2013).

A análise por EDS e os elementos presentes nas partículas aglomeradas espalhadas na amostra de SHCaCO₃ 1X visualizada na Figura 20.

Figura 22: Análise de EDS pontual com o local selecionado de 1 a 8 para a amostra SHCaCO₃ 1X.

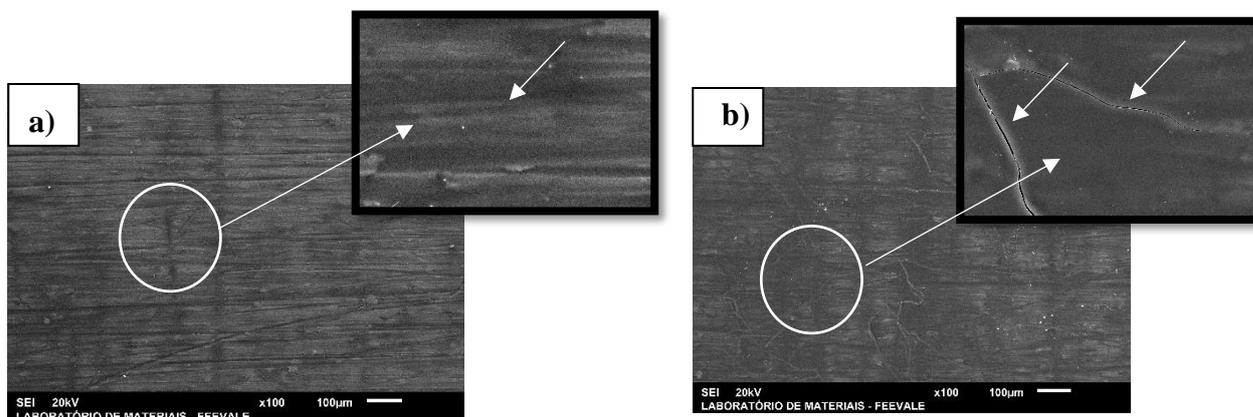


Na Figura 22, pode-se observar a presença dos elementos silício e oxigênio (Si e O) e sinais intensos de titânio (Ti) são também observados nos espectros de EDS (pontos 1, 3, 4, e 7) a presença de picos maiores de cálcio. A presença do cálcio contribui para uma melhor compatibilidade do revestimento e favorece a adesão e proliferação celular, promovendo assim a osseointegração. A adição de CaCO₃ em uma matriz polimérica pode-se obter uma melhor osteocondutividade, devido a sua alta porosidade na maior parte do revestimento (SAVELEVA et al., 2018).

5.2.4 Influência da adição de sulfato de cálcio.

As micrografias obtidas na superfície das amostras de Ti-4Al-6V nas amostras revestidas com os híbridos: SHCaSO₄ 1X e SHCaSO₄ 2X em magnitudes: 100x e 1000x são apresentadas na Figura 23.

Figura 23: Micrografias obtidas ao MEV topo para as amostras: a) SHCaSO₄ 1X, b) SHCaSO₄ 2X.



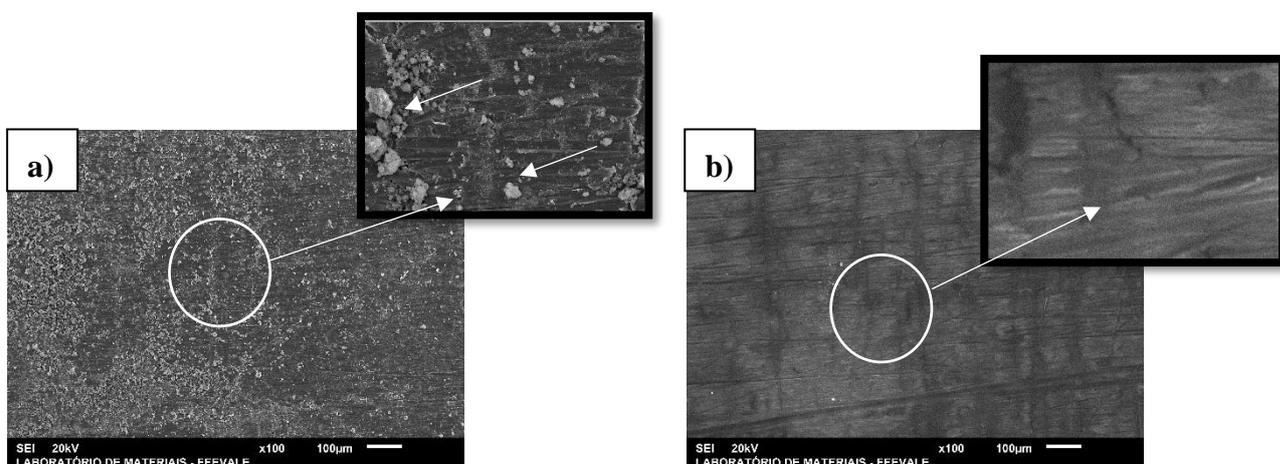
Dentre as amostras revestidas, a amostra SHCaSO₄ 1X apresentou maior homogeneidade. Pode se observar que a amostra apresentou a superfície mais regular com ausência de microfissuras, indicando uma boa cobertura e aderência ao substrato (RAMEZANZADEH, RAEISI e MAHDAVIAN, 2015). Revestimentos híbridos pelo método sol-gel quando bem reticulados apresentam tais características (CHOU; CHANDRASEKARAN; CAO, 2003).

No revestimento SHCaSO₄ 2X (Figura 23 (b)), nota-se a presença de fissuras. As camadas mais espessas, pode apresentar um estado frágil, quando expostas a uma certa temperatura. A presença de fissuras na bicamada ocorre devido ao estágio de secagem, e durante a reticulação da camada de silano no processo de cura (KUNST *et. al.*, 2014).

5.2.5 Influência da adição de fosfato de cálcio.

As micrografias obtidas da superfície das amostras de Ti-4Al-6V revestidas com os híbridos: SHCa₃(PO₄)₂ 1X e SHCa₃(PO₄)₂ 2X em magnitudes: 100x e 1000x são apresentadas na Figura 24.

Figura 24: Micrografias obtidas ao MEV para as amostras: a) SHCa₃(PO₄)₂ 1X, b) SHCa₃(PO₄)₂ 2X.



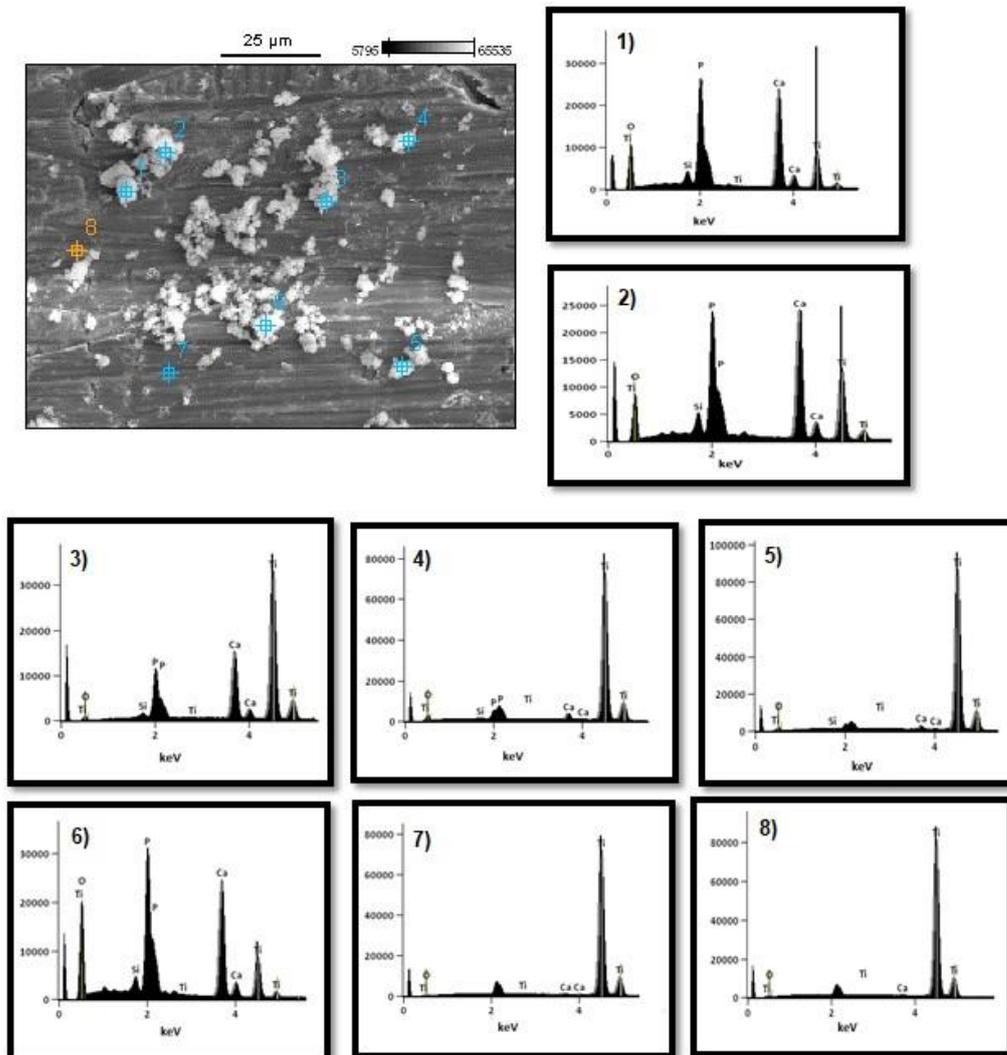
Na amostra SHCa₃(PO₄)₂ 1X observa-se aglomerados espalhados na superfície do revestimento, os quais são melhor apresentados na imagem ampliada (a). Caso similar aconteceu como o sistema SHCaCO₃ 1X na Figura 22 (a).

A amostra SHCa₃(PO₄)₂ 2X apresentou um revestimento homogêneo sem fissuras, a bicamada nesse caso melhorou o revestimento, diferentemente da amostra com adição de sulfato de cálcio (Figura 23(b)). Neste caso o melhor revestimento foi da monocamada. De acordo com estudos de Hansal et al., 2006, o aumento de espessura de um revestimento, com o acréscimo de um número de camadas, pode aumentar a capacidade anticorrosiva (HANSAL et al., 2006).

De acordo com os resultados de FTIR (Figura 13) observa-se mudanças na banda do grupo silanol (Si-OH), para as amostras SHCaSO₄ e SHCa₃(PO₄)₂, indicando a formação de um revestimento reticulado e aderente.

Com a análise de EDS para o sistema $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X pode-se caracterizar os elementos presentes nas partículas aglomeradas espalhadas na amostra (Figura 25).

Figura 25: Análise de EDS pontual com o local selecionado de 1 a 8 para a amostra: $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X.



Nas imagens de EDS para a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, observa-se a formação de aglomerados e nota-se nos pontos 1, 2, 3 e 6 picos bastante pronunciados de fósforo e cálcio, elementos importantes para a biocompatibilidade do implante com o osso (OHTSUKI et al., 2007).

Observa-se também que os pontos em 4, 5, 7 e 8 apresentam picos de titânio mais pronunciados, e menores picos dos outros elementos, inclusive do silício,

o que sugere a formação de uma camada de silano menos espessa, como isso, pode-se dizer que terá um menor desempenho anticorrosivo, um vez que nesses pontos pode ficar mais susceptível ao ataque do eletrólito (KUNST *et. al.*,2014).

5.3 A ESPESSURA DA CAMADA DETERMINADA A PARTIR DE CORTES TRANSVERSAIS.

Uma ruptura prévia nos revestimentos foi realizada para medir a espessura de camada. Na Tabela 6 são apresentadas a média da espessura da camada dos revestimentos.

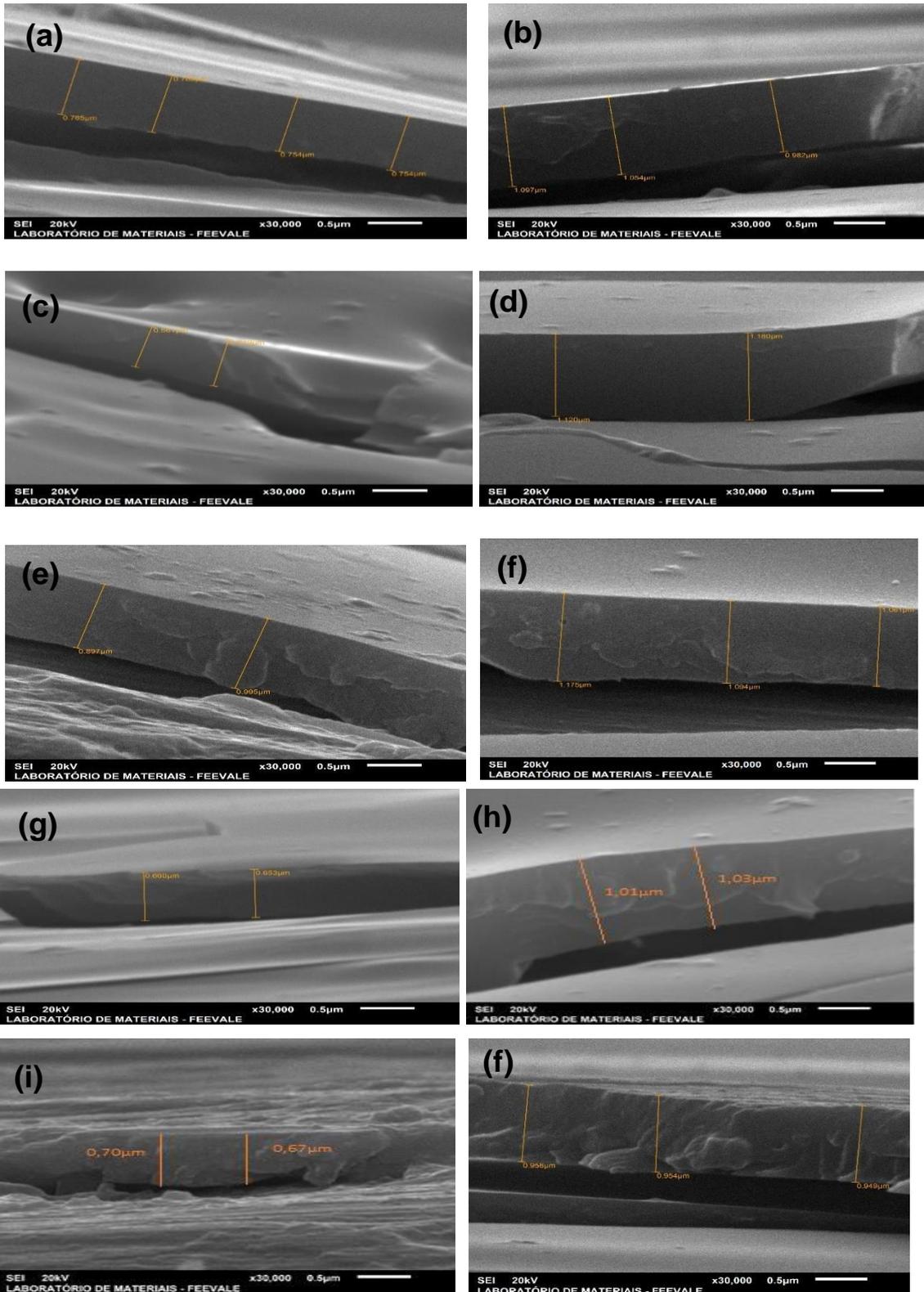
Tabela 6: Média das espessuras de camada dos revestimentos a partir das imagens de MEV.

SH 1X	0,76 μm
SH 2X	1,04 μm
SHCaCl₂ 1X	0,60 μm
SHCaCl₂ 2X	1,15 μm
SHCaCO₃1X	0,94 μm
SHCaCO₃ 2X	1,11 μm
SHCaSO₄ 1X	0,65 μm
SHCaSO₄ 2X	1,02 μm
SHCa₃(PO₄)₂1X	0,685 μm
SHCa₃(PO₄)₂ 2X	0,953 μm

A Figura 26 apresenta as espessuras obtidas dos revestimentos a) SH 1X, b) SH 2X c) SHCaCl₂ 1X, d) SHCaCl₂ 2X e) SHCaCO₃ 1X, f) SHCaCO₃ 2X, g) SHCaSO₄ 1X, h) SHCaSO₄ 2X, i) SHCa₃(PO₄)₂ 1X, j) SHCa₃(PO₄)₂ 2X.

Figura 26: Micrografias obtidas no MEV para estimar a espessura da camada de a) SH 1X, b) SH 2X c) SHCaCl₂ 1X, d) SHCaCl₂ 2X e) SHCaCO₃ 1X, f)

SHCaCO₃ 2X g) SHCaSO₄ 1X, h) SHCaSO₄ 2X i) SHCa₃(PO₄)₂ 1X j) SHCa₃(PO₄)₂ 2X.



Os revestimentos apresentaram espessura igual ou menor a 1 μm, confirmando a capacidade efetiva do método sol-gel para a formação de revestimentos finos.

Os revestimentos híbridos com espessura menor ou igual a 1 μm , apresentam uma rede rígida Si-O-Si a qual mostra a eficácia do revestimento, assegurando o efeito barreira do revestimento (SALVADOR et al., 2018a).

Os revestimentos com mais de uma camada podem apresentar um desempenho anticorrosivo superior comparando com a monocamada, devido a maior espessura o eletrólito terá um caminho maior para percorrer até chegar à superfície do metal. De acordo com o MEV, a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X, apresentou um revestimento promissor para inibição do processo corrosivo, devido à ausência de fissuras. Já a amostra SHCaSO_4 1X apresentou características promissoras anticorrosivas, isso está associado a fatores como o estado frágil das camadas mais espessas, e a temperatura de secagem no processo de cura (KUNST et al., 2014).

Ambas amostras apresentaram mudanças nas bandas de Si-O-Si na análise de FTIR (Figura 13), podendo afirmar que o revestimento está bem reticulado e aderente, sendo promissor contra a corrosão.

5.4 ADERÊNCIA E MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As Figuras de 27 a 36 são respectivamente referentes aos mapeamentos em EDS para os revestimentos híbridos sem adição de cálcio (SH), e com adição de sais de cálcio: $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$, SHCaSO_4 , SHCaCl_2 , SHCaCO_3 , antes e depois dos testes de aderência. Os ensaios em EDS permitiram avaliar a homogeneidade das amostras. O ensaio de aderência foi realizado com base na norma ASTM D 3359–09.

Figura 27: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SH 1X antes(a) e depois do teste de aderência(b).

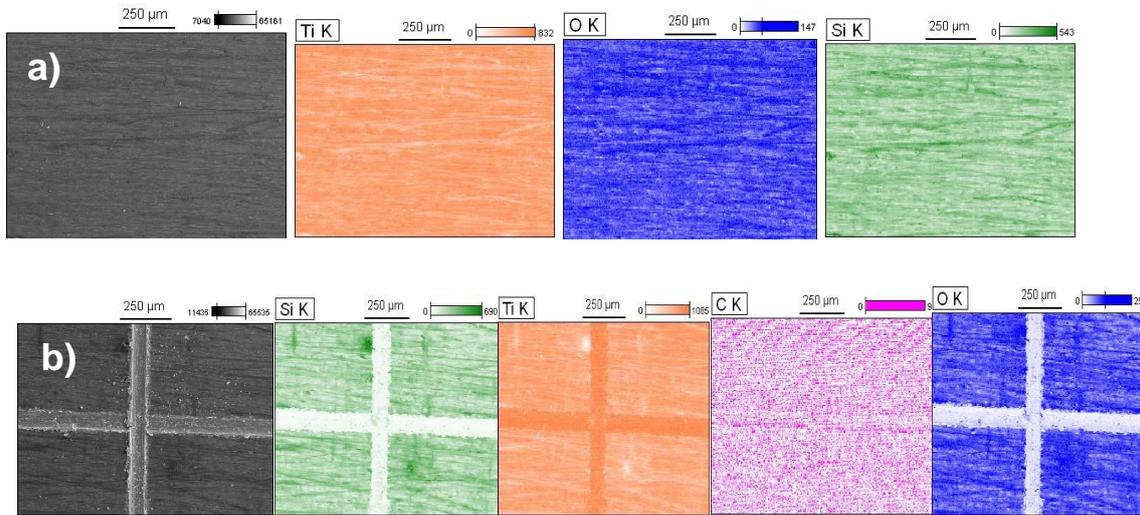


Figura 28: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SH 2X antes(a) e depois do teste de aderência(b).

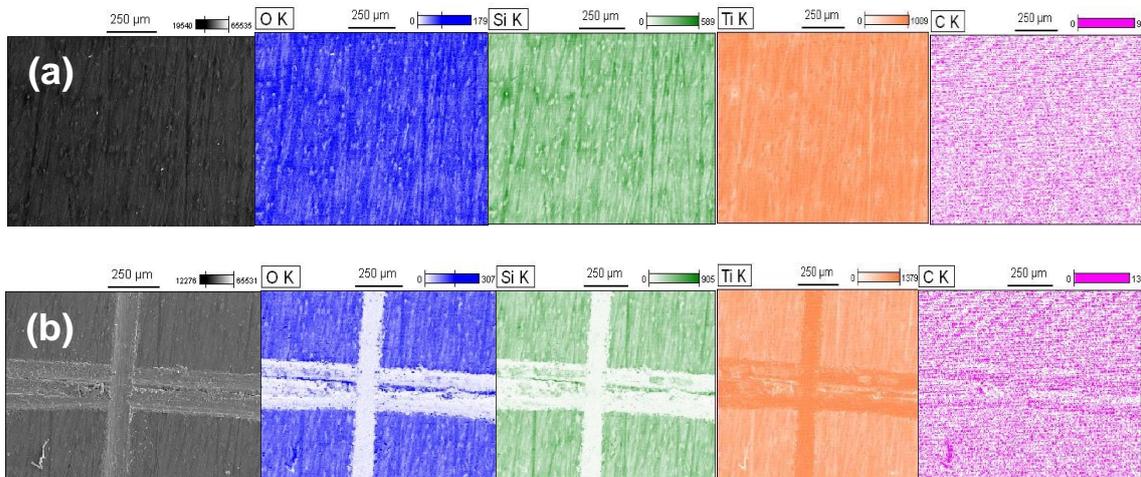


Figura 29: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaCl₂ 1X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

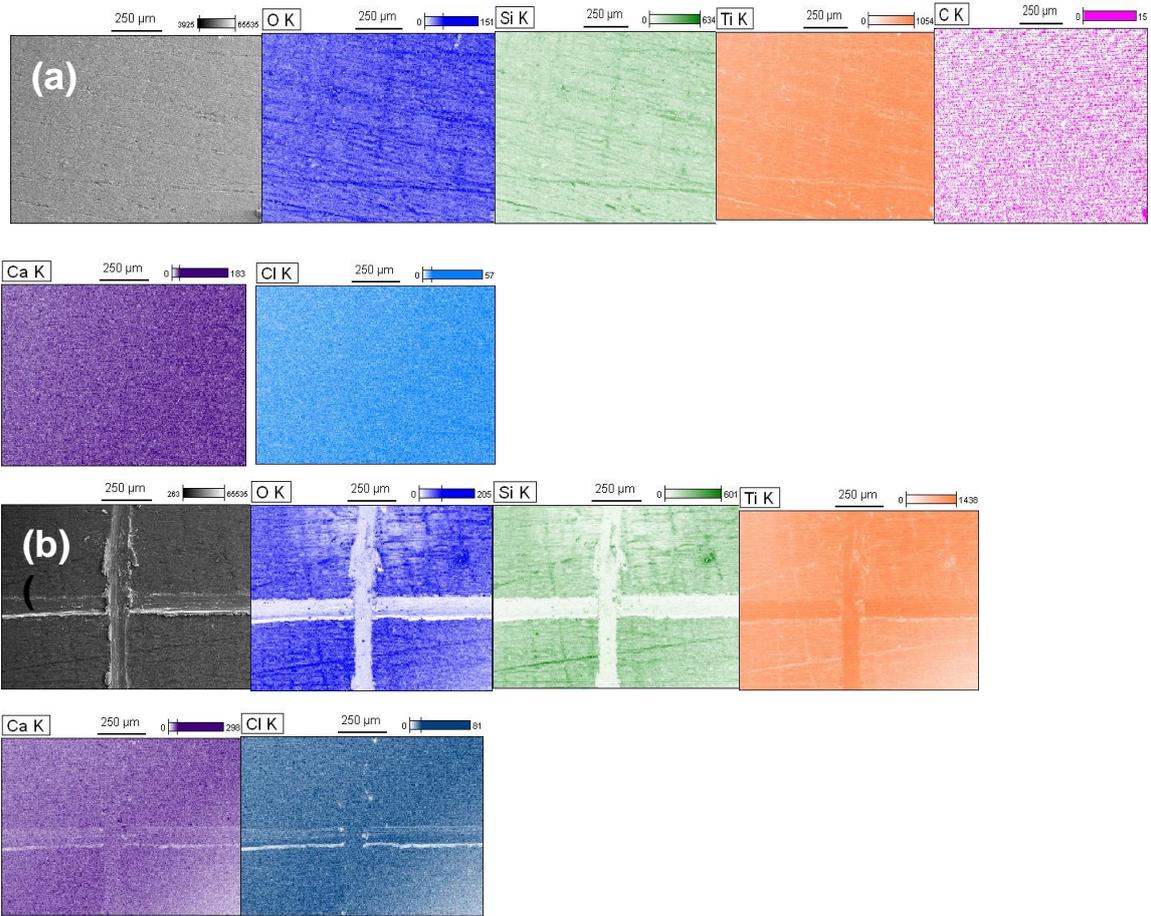


Figura 30: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaCl₂ 2X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

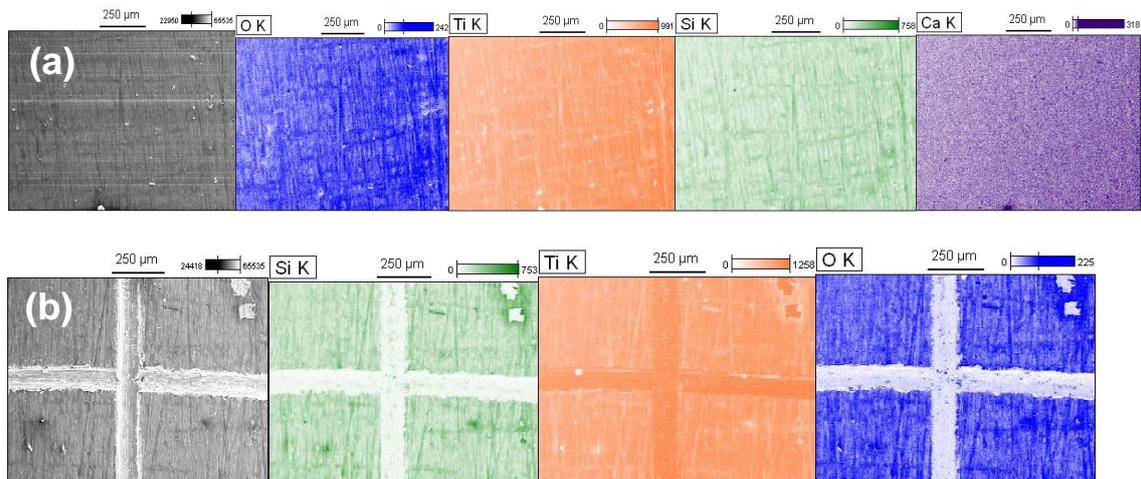


Figura 31: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaCO₃ 1X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

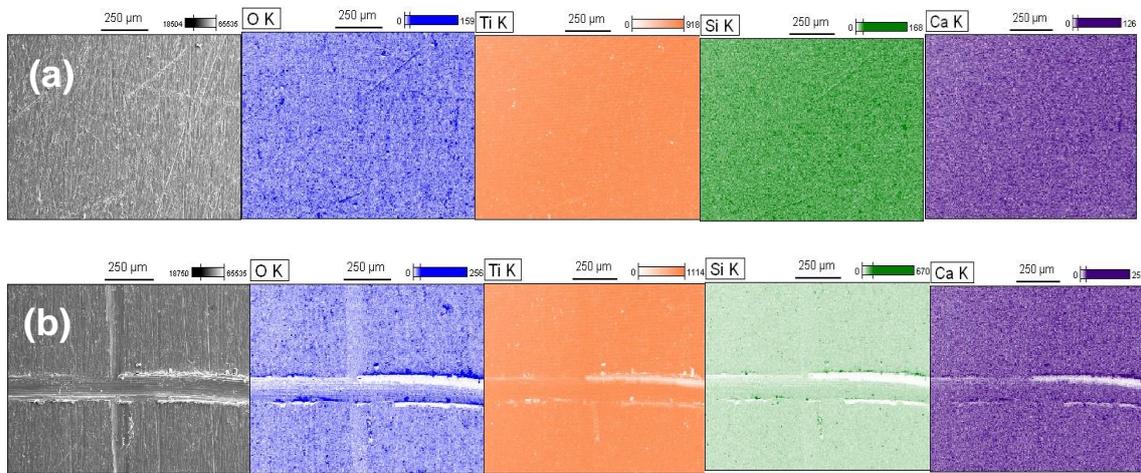


Figura 32: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaCO₃ 2X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

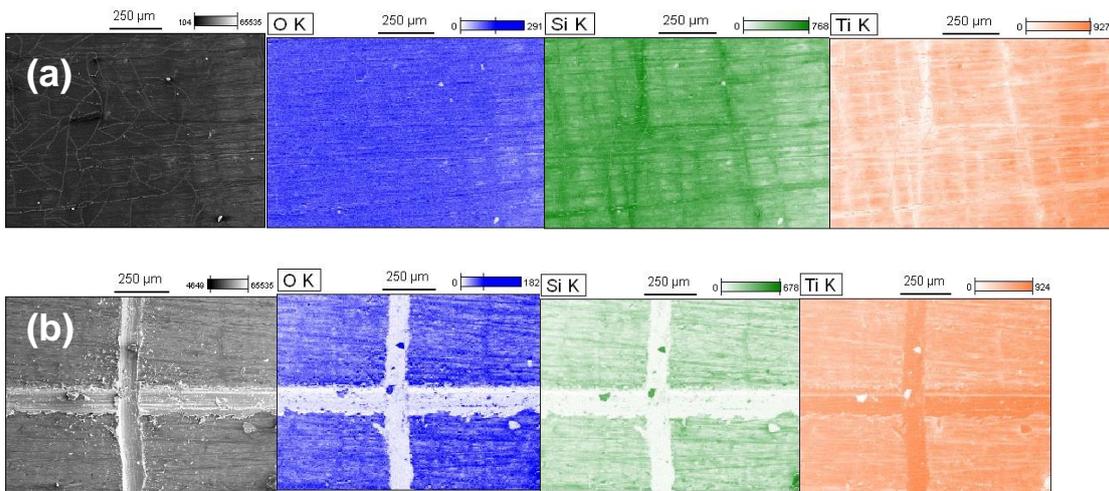


Figura 33: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaSO4 1X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

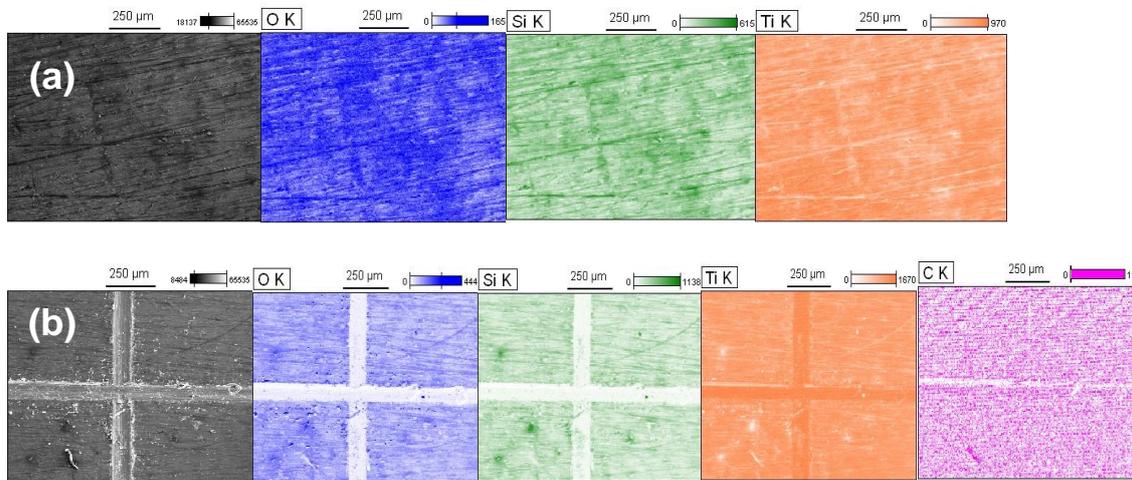


Figura 34: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido SHCaSO4 2X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

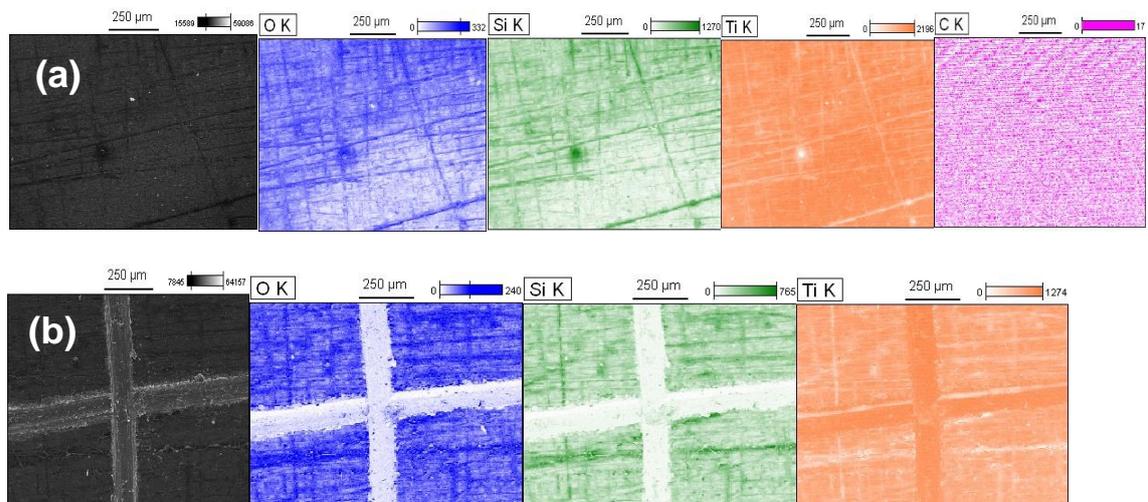


Figura 35: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X antes (a) e depois do teste de aderência (b).

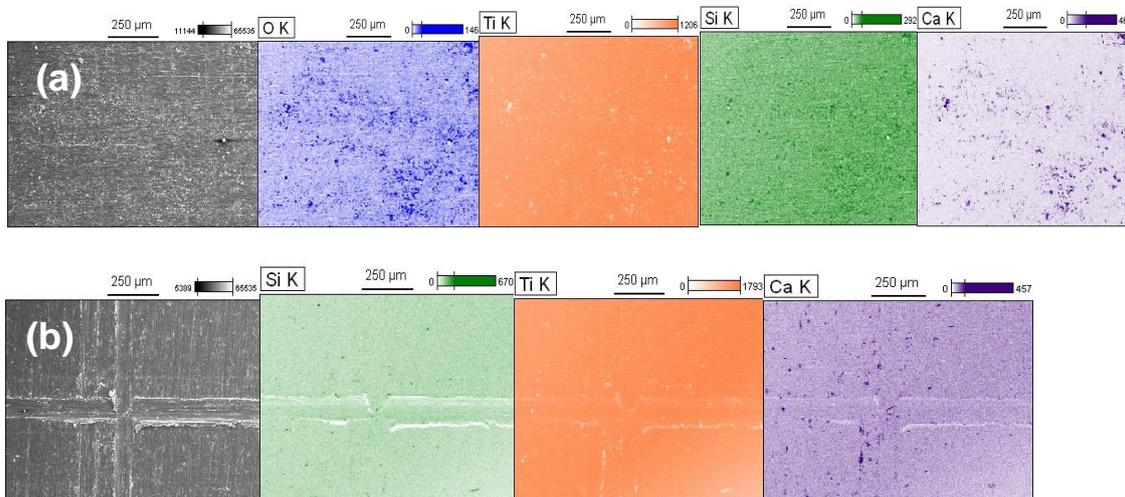
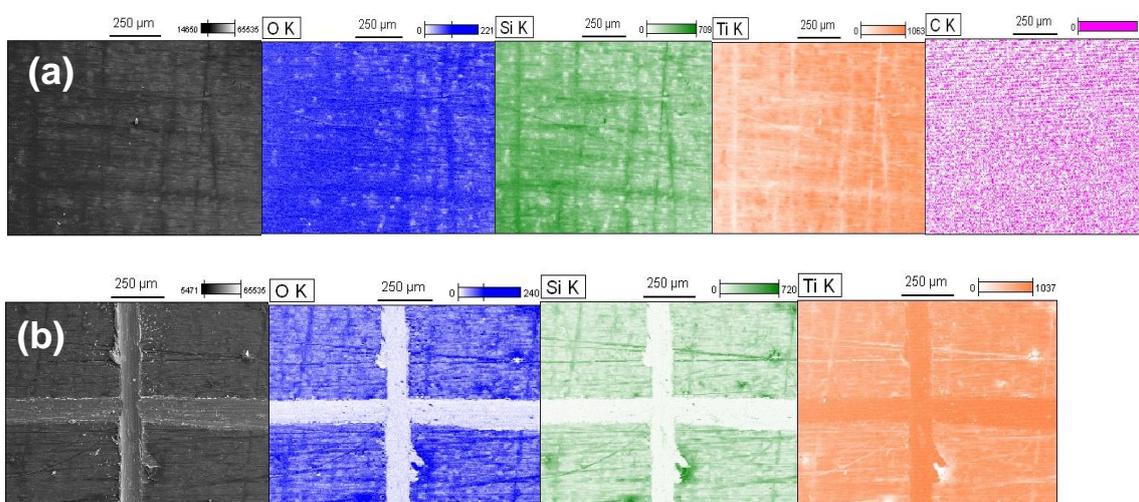


Figura 36: Mapeamento por EDS da superfície do revestimento híbrido $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X antes (a) e depois do teste de aderência (b).



Observa-se nas Figuras (27 a 36 (b)) próximo ao traço de corte, apenas um pequeno rachamento do revestimento, o qual não foi atribuído à falta de aderência, mas sim a força exercida para o corte.

Nota-se para todos os revestimentos híbridos o elemento titânio (Ti), o que comprova que os revestimentos possuem baixa espessura, possibilitando que o feixe de elétrons os ultrapasse e detecte o substrato Ti-6Al-4V.

A presença dos elementos silício, oxigênio, e carbono nos mapeamentos denota a interação dos elementos da ligação Si-O-Si pela formação da rede de silício. A presença do elemento carbono na superfície de alguns revestimentos, caracteriza a polimerização do revestimento, com melhor aderência ao metal.

Para os revestimentos híbridos SH 1X e SH 2X (Figura 27 e 28), nota-se a formação de uma monocamada fina e regular com boa aderência ao substrato, pois não há presença de deslocamento dos revestimentos, apesar das micrografias (Figura 19(b) e (c)) apresentarem fissuras (sinalizadas por setas), provenientes dos processos de reações de polimerização e condensação para a formação do revestimento.

Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as amostras: SHCaCl₂ 1X e SHCaCl₂ 2X, pode-se notar a presença de cloreto disperso nos revestimentos. Quando o cloreto de cálcio é recristalizado na superfície durante o processo de secagem ele é liberado após a imersão em fluido corporal simulado. Isso ocorreria porque o cloreto de cálcio ainda é um sal, portanto altas temperaturas seriam necessárias para a incorporação do cálcio na rede de sílica (VALLIANT et. al., 2011).

Shirosaki et. al., 2005, utilizaram cloreto de cálcio em híbrido de quitosana / (3-glicidiloxipropil) trimetoxissilano (GPTMS). Eles afirmam que o sal ajudou na hidrólise GPTMS, bem como a condensação de grupos silanol para a rede de Si-O-Si. No entanto, a adição do cloreto de cálcio reduziu a ligação celular pela metade, provavelmente devido a grande parte do cloreto de cálcio que foi liberado no meio, por esse motivo a incorporação de íons cálcio nos híbridos não melhorou a fixação e a proliferação celular em suas superfícies.

O ideal é que ao incorporar cálcio ao biomaterial, ocorra a liberação lentamente ao longo da vida do material híbrido para o fluido, estimulando a formação de novo osso (VALLIANT et. al., 2011).

A amostra SHCaCl₂ 2X apresenta indícios de deslocamentos conforme o (Quadro 1) da norma ASTM D3359-09, confirmando os resultados de MEV (Figura 17 b)) acredita-se que a adesão do revestimento sob liga não foi uniforme, uma vez que, não foi ativada quimicamente.

As amostras de SHCaCO₃ 2X, SHCaSO₄ 1X, SHCaSO₄ 2X e SHCa₃(PO₄)₂ 2X, apresentam revestimentos aderentes e homogêneos, entretanto na análise de EDS mapeamento não foi possível detectar a presença de cálcio na amostra pode-se dizer que o cálcio foi encapsulado na matriz híbrida, conseqüentemente esse sistema será mais resistente a corrosão, porém não seja um material indicado para o crescimento celular.

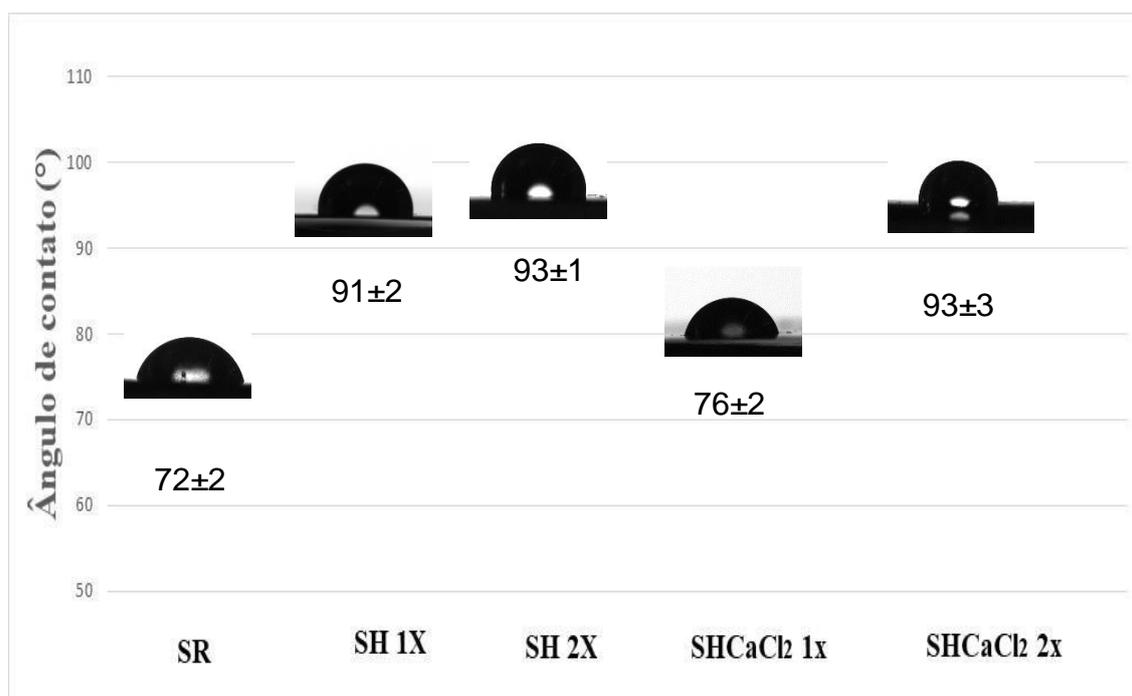
Nas amostras SHCaCO₃ 1X, SHCa₃(PO₄)₂ 1X nota-se a presença de cálcio no revestimento híbrido, os quais são interessantes para a osteointegração. Além de indícios de rugosidade na sua superfície como pode ser visualizado no MEV topo (Figura 20 (a) SHCa₃(PO₄)₂ 1X e 17(a) SHCaCO₃ 1X.

Ao observar o mapeamento por EDS, nota-se que o revestimento SHCa₃(PO₄)₂ 1X (Figura 35) em comparação ao SHCaCO₃ 1X (Figura 32), apresentou a menor intensidade dos sinais para elemento cálcio, e o efeito do baixo sinal possivelmente esteja associado formação de aglomerados do sal, causadas durante o processo de condensação, no SHCaCO₃ 1X o sal está mais disperso. Sabe-se que a dispersão das partículas na matriz híbrida melhora as propriedades dos sistemas (RAVARIAN et al., 2013).

5.5 ÂNGULO DE CONTATO

Na Figura 37 são apresentadas imagens da molhabilidade das superfícies sem revestimento (SR), e revestidas com os revestimentos híbridos Siloxanop(HEMA): SH 1X, SH 2X, e com adição de cloreto de cálcio SHCaCl₂ 1X SHCaCl₂ 2X. pelo método da gota séssil.

Figura 37: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato e valores de ângulo de contato com desvio padrão das amostras: SR, SH 1X, SH 2X, SHCaCl₂ 1X SHCaCl₂ 2X.



Observando a Figura 37, as amostras SH 1X e SH 2X obtiveram um ângulo de contato maior, comparando com SR (Figura 37), em que mostra os resultados da média e desvio padrão obtidos a partir da análise do ângulo de contato, que foi realizado cinco vezes em cada amostra.

Com base nos valores de ângulo de contato, a amostra SR (liga Ti-6Al-4V sem revestimento) apresenta o caráter hidrofílico comparando com SH 1X e SH

2X, que tem os valores de ângulo de contato maior. Entretanto possui um caráter hidrofóbico de acordo com alguns autores, (VOGLER,1998 e STRNAD *et. al.*, 2016), em que relatam que superfícies com ângulo de contato acima de 65° já são consideradas hidrofóbicas. Essa é uma característica da liga de Ti-6Al-4V, devido a camada de óxido (TiO₂) formada em sua superfície, em que promove uma diminuição na energia livre superficial (SELLONI, 2008).

A amostra SH 1X, e SH 2X apresentaram maiores valores de ângulo de contato, comparando com SR, indicando que, o revestimento organossilano, influencia na hidrofobicidade da superfície. Os revestimentos de silano exercem uma barreira para proteção a corrosão, essa característica impede a interação do substrato com o eletrólito (VAN OOIJ *et. al.*, 2005). Os revestimentos a base de silano quando bem reticulados (*cross-linking*) tem caráter hidrofóbico, então geralmente o ângulo de contato será de aproximadamente 90° (KUNST *et al.*, 2014).

As amostras SH 1X, SH 2X, e SHCaCl₂ 2X possuem valores de $\theta > 90^\circ$ indicando a formação de um revestimento hidrofóbico, o que reduz a permeação dos eletrólitos, aumentando seu desempenho anticorrosivo. Desta forma, quanto maior for o grau de hidrofobicidade do revestimento maior será a sua proteção a corrosão.

O ângulo de contato dos materiais sólidos recebe uma classificação referente ao líquido que está em contato com sua superfície. Eles são classificados como hidrofílicas se $\theta < 90^\circ$, ou seja, o eletrólito se espalha espontaneamente na superfície, e hidrofóbicas para $\theta > 90^\circ$, o eletrólito tende formar "esferas" em sua superfície (TYLKOWSKI, TSIBRANSKA, 2014).

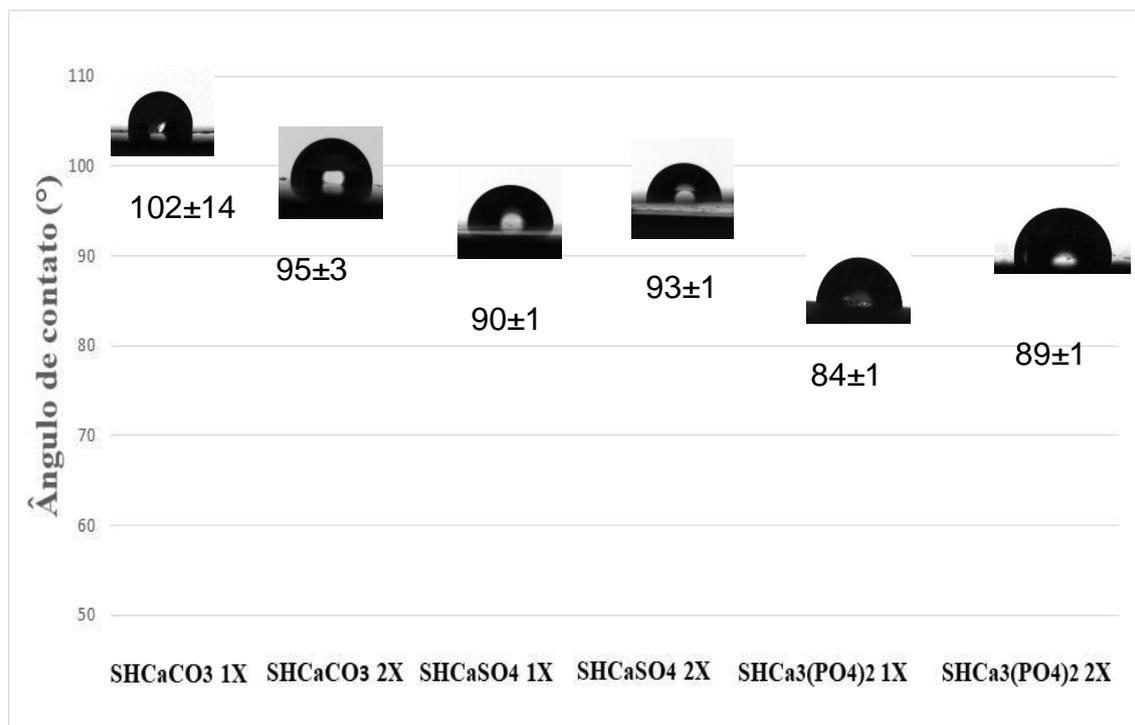
Observa-se que a amostra SHCaCl₂ 1X apresentou um caráter hidrofóbico de acordo com os estudos VOGLER, 1998 e STRNAD *et. al.*, 2016, só que mais hidrofílico comparando com as demais amostras (SH 1X, SH 2X, e SHCaCl₂ 2X), esse fato pode estar relacionado com a presença de poros em sua superfície que foi possível ser visualizada na micrografia (Figura 17 a)). A presença de poros no revestimento, influencia negativamente a proteção contra corrosão, por conter uma superfície instável assim favorecendo a permeação do eletrolito (SALVADOR *et al.*, 2018b).

Uma justificativa para esse valor de ângulo de contato é a rugosidade, ou porosidade superficial. Então a presença de poros na superfície da amostra pode ter contribuído para uma alteração do ângulo, e uma alteração na energia superficial (LUZ; RIBEIRO; E PANDOLFELLI, 2008).

As amostras SH 2X, e SHCaCl₂ 2X, possuem uma maior espessura, como pôde ser visualizado na análise de EDS (Figura 26 b) e d)). Pode-se dizer que essas amostras possui uma camada mais densa e polimerizada. Quando se tem uma bicamada, conseqüentemente apresentam uma maior espessura, assim, o eletrólito não consegue permear com facilidade no revestimento, mostrando que são hidrofóbicos e com isso diminuem a liberação dos íons para o ambiente corpóreo (KUNST et al., 2014).

Na Figura 38 são apresentadas imagens da molhabilidade das superfícies revestidas com os revestimentos híbridos: SHCaCO₃ 1X, SHCaCO₃ 2x, SHCaSO₄ 1X, SHCaSO₄ 2X, SHCa₃(PO₄)₂ 1X, SHCa₃(PO₄)₂ 2X.

Figura 38: Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato e valores de ângulo de contato com desvio padrão das amostras: SHCaCO₃ 1X, SHCaCO₃ 2x, SHCaSO₄ 1X, SHCaSO₄ 2X, SHCa₃(PO₄)₂ 1X, SHCa₃(PO₄)₂ 2X.



Observa-se que a amostra SHCaCO₃ 1x (monocamada) apresentou um alto valor de ângulo de contato, nota-se também um desvio padrão muito alto, isso pode ter ocorrido devido as irregularidades da superfície da amostra. Isso já era esperado devido as micrografias (Figura 19 (a)), devido a presença de aglomerados. A rugosidade do revestimento é associada a capacidade hidrofílica (OLIVEIRA et. al., 2002). Porém apesar do alto valor de ângulo de contato a amostra ainda apresentou um caráter hidrofóbico

A amostra SHCaCO₃ 2X, apresentou um caráter hidrofóbico, devido as fissuras vistas no d MEV (Figura 21 b), assim podendo ocasionar a diminuição na resistência à corrosão devido a caminhos preferencias ao meio fisiológico.

Como pode-se observar, as amostras de sulfato de cálcio (SHCaSO₄ 1X, SHCaSO₄ 2X), apresentaram ângulos de contato com caráter hidrofóbico. Associando esses resultados ao MEV (Figura 23 a)) a amostra SHCaSO₄ 1X apresentou uma superfície homogênea, sem fissuras, com boa aderência, confirmado por EDS mapeamento (Figura 33). Com isso, pode-se afirmar que o revestimento está bem reticulado e que será promissor para proteção a corrosão de implantes de titânio. Revestimentos híbridos pelo método sol-gel quando bem reticulados apresentam boa uniformidade e ausência de fissuras e imperfeições (CHOU; CHANDRASEKARAN; CAO, 2003).

O grau de hidrofobicidade dos revestimentos está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva, sendo essa, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento (GAMA et. al., 2018).

A amostra SHCa₃(PO₄)₂ 1X, apresenta um ângulo de contato menor, comparando com SH 1X, SH 2X, SHCa₃(PO₄)₂ 2X, mostrando ter um caráter mais hidrofílico. Este fator poderia contribuir para um resultado mais favorável quanto a adesão e proliferação celular em comparação com as demais amostras. A característica superficial observada no MEV (Figura 24 a)), em que apresentou uma superfície com aglomerados, também contribui para a diminuição do ângulo de contato.

Pode-se dizer que a diminuição do ângulo de contato pode estar associada à mudança da banda de silício do FTIR (Figura 13), os grupos Si-OSi

não são estáveis, então os valores de ângulo de contato pode diminuir devido as reações de hidrólise, formando grupos Si-OH, hidrofílicos (KUNST et al., 2014)

A adesão celular é um processo fundamental para o crescimento, e a migração, das células no implante. Considerando futuras aplicações, pode-se sugerir que a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X possui uma boa propriedade para a bioatividade, pois a molhabilidade é de grande importancia para a adesão celular em uma superfície moderadamente hidrofílica (CHUNG et al., 2017).

As demais amostras apresentaram ângulos de contato $\theta > 90^\circ$, a utilização dos revestimentos híbrido, com e sem sais de cálcio, promoveram o aumento da eficiência da proteção barreira da liga, o que pode impedir a liberação dos íons no corpo humano.

5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

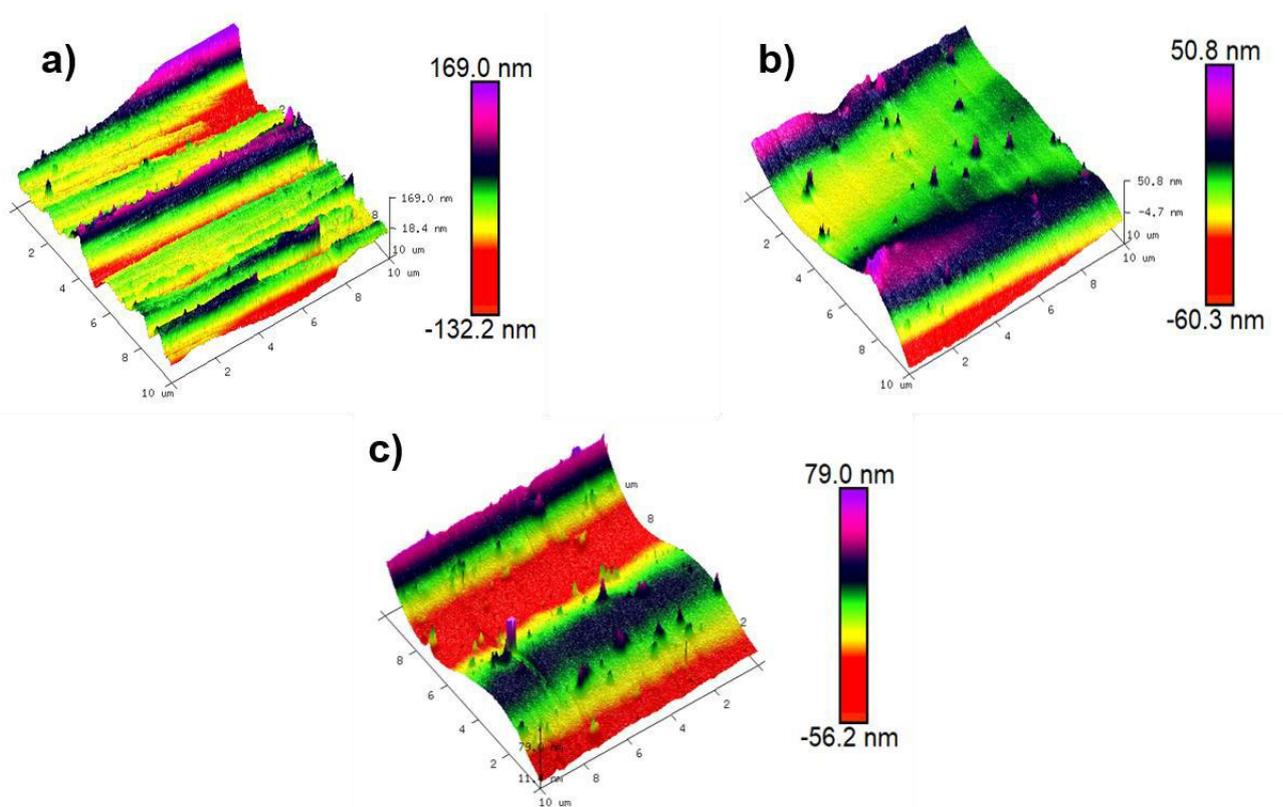
A rugosidade da superfície foi avaliada por microscopia de força atômica, as Figuras de 39 a 43 apresentam imagens tridimensionais obtidas por AFM para as superfícies sem revestimento (SR) e revestidas sem (SH 1X, SH 2X), e com adição de sais de cálcio (SHCaCl_2 1X, SHCaCl_2 2X, SHCaCO_3 1X, SHCaCO_3 2X, SHCaSO_4 1X, SHCaSO_4 2X, $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X). E os valores de rugosidade média (R_a) pode ser visualizado na Tabela 12.

Tabela 7: Valores de Ra (rugosidade média) obtida pela análise de AFM para a liga sem revestimento e para os revestimentos híbridos sem, e com adição de sais de cálcio.

Amostra	Ra (nm) desvio padrão
SR	30,9 ± 1,0
SH 1X	10,1± 0,3
SH 2X	20,2 ± 1,0
SHCaCl₂ 1X	20,7 ± 2,0
SHCaCl₂ 2X	36,7 ± 0,6
SHCaCO₃ 1X	228,0± 3,0
SHCaCO₃ 2X	21,0± 1,0
SHCaSO₄ 1X	22,2± 0,5
SHCaSO₄ 2X	15,0± 1,5
SHCa₃(PO₄)₂ 1X	401,0± 2,0
SHCa₃(PO₄)₂ 2X	22,4± 0,3

Na Figura 39 são apresentadas as imagens em 3D obtidas ao AFM para as amostras sem revestimento (SR) e com revestimentos híbridos (SH 1X, SH 2X).

Figura 39: Imagens 3D obtidas por AFM das superfícies, não revestida a) SR e revestidas b) SH 1X e c) SH 2X.



Na Figura 39 (a), observa-se que a amostra SR apresentou superfície irregular, e um valor de rugosidade média (R_a) de 30,9 nm. Apesar da liga de titânio apresentar baixo valor de rugosidade, ele apresentou microrugosidades como pode ser observado na imagem tridimensional da Figura 39 (a). esse comportamento é devido aos defeitos gerados pelo pré-tratamento superficial (tratamento mecânico e químico).

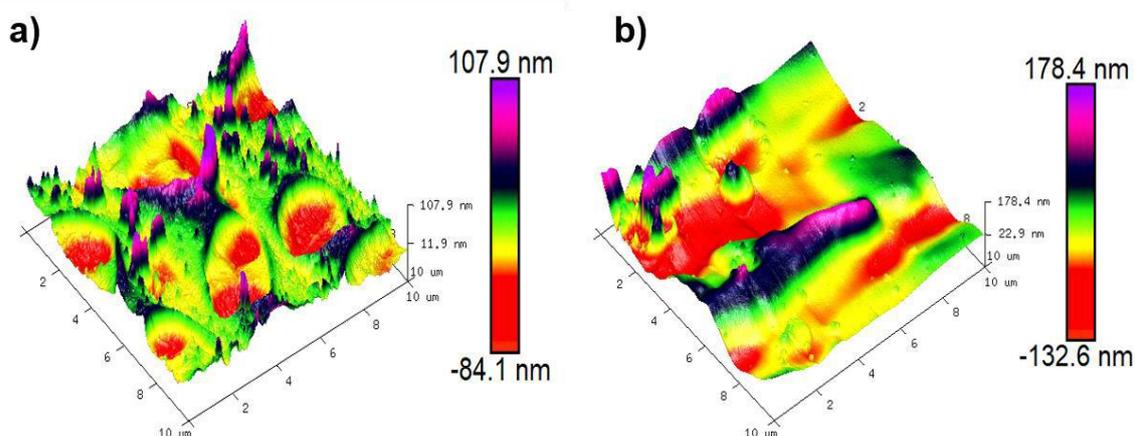
É possível notar que as superfícies dos revestimentos híbridos SH 1X (Figura 39 (b)), SH 2X (Figura 39 (c)) apresentaram valores de R_a 10,1 nm, e 20,2 nm, respectivamente, indicando que o revestimento híbrido depositado diminuiu a rugosidade média, comparando com a superfície de SR, tornando-a mais regular. A diminuição do R_a indica uma melhora na resistência à corrosão (SALVADOR et. al., 2017). Em uma superfície lisa, sem rugosidade, não permite uma boa biocompatibilidade, pois a integração de implantes ao tecido ósseo *in vivo* está relacionada com um aumento da rugosidade da superfície do implante, uma vez que, os osteoblastos humanos se aderem melhor a superfícies rugosas

do que lisas. A adesão normalmente aumenta em superfícies com maior rugosidade média (Ra) (WIELAND *et al.*, 2002; PFEIFFER *et al.*, 2003).

A diferença de alturas em algumas regiões dos revestimentos híbridos SH 1X e SH 2X, estar relacionado ao processo de formação do filme, em que algumas regiões podem ter apresentado quantidades diferentes de HEMA.

Na Figura 40 é apresentado as imagens em 3D obtidas ao AFM para as amostras contendo cloreto de cálcio.

Figura 40: Imagens 3D obtidas por AFM das superfícies revestidas com adição de cloreto de cálcio: a) SHCaCl₂ 1X e b) SHCaCl₂ 2X.



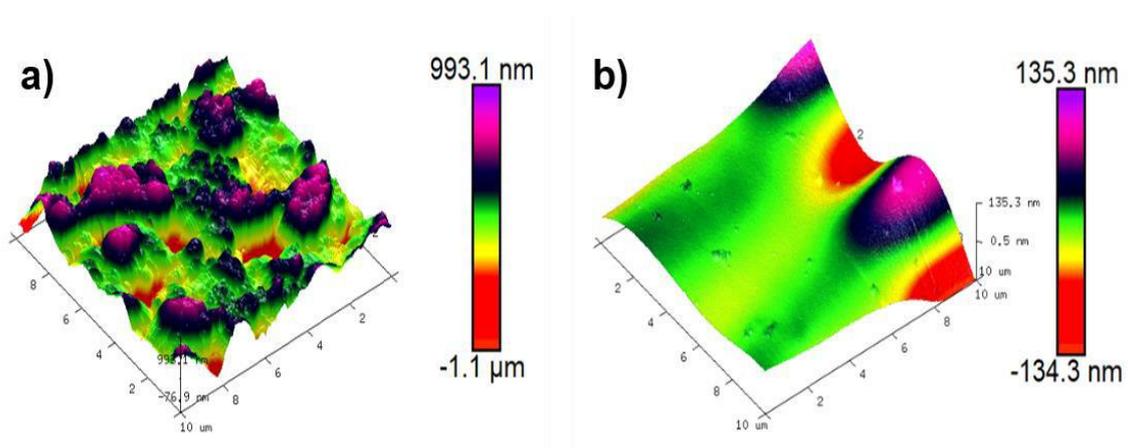
Na Figura 40, os revestimentos a) SHCaCl₂ 1X e b) SHCaCl₂ 2X apresentaram valores de rugosidade média (Ra) 20,7 e 36,7 nm (Tabela 12). Isso já era esperado devido a adição de sais de cálcio, pode proporcionar microrugosidades, e com isso podendo promover a melhor biocompatibilidade entre o implante e o tecido.

Apesar das discontinuidades apresentadas ao MEV do revestimento SHCaCl₂ 1X (Figura 19 (a)) a adição do cloreto de cálcio diminuiu a rugosidade comparando com SR (Figura 39 (a)). Já para a amostra SHCaCl₂ 2X (Figura 40 (b)), nota-se que o valor de Ra aumentou em relação ao SR. Isto pode ter ocorrido devido ao deslocamento formado na superfície do revestimento, conforme já discutido em MEV (Figura 21), e pela falta de aderência desse revestimento, comprovado pelos indícios de deslocamento do filme, conforme o (Quadro 1) da norma ASTM D3359–09 (ASTM, 2009), e também em EDS mapeamento

(Figura 30). No entanto, para uma boa resistência à corrosão o revestimento deve apresentar características de filme de barreira (menor rugosidade). No entanto, uma maior rugosidade na superfície pode melhorar a biocompatibilidade e a osseointegração do implante (SALVADOR et. al., 2017). No entanto procurase o meio termo.

Na Figura 41 são apresentadas as imagens em 3D obtidas ao AFM para as amostras contendo carbonato de cálcio.

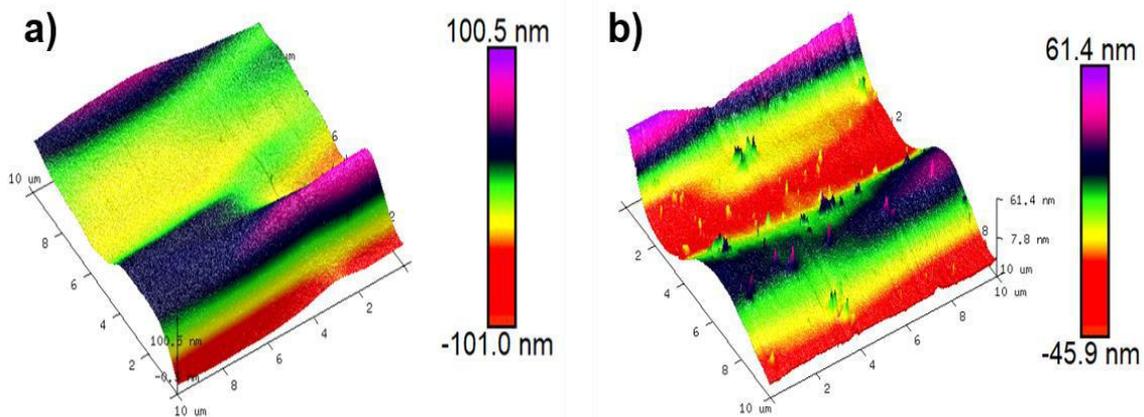
Figura 41: Imagens 3D obtidas por AFM das superfícies revestidas com adição de carbonato de cálcio: a) SHCaCO₃ 1X e b) SHCaCO₃ 2X.



Na Figura 41 (a), o revestimento SHCaCO₃ 1X, apresentou uma rugosidade média igual à 228,0 nm, uma grande diferença, comparando com o revestimento SHCaCO₃ 2X (Figura 44 (a)) Ra: 21,0 nm (Tabela 12). Esse alto valor de rugosidade média para a amostra SHCaCO₃ 1X (Figura 41 (a)), já era esperado devido aos aglomerados vistos na micrografia apresentada na (Figura 23 (a)) ao MEV e pelo alto desvio padrão no ângulo de contato (Tabela 9), devido a uma superfície irregular. Para alguns autores uma superfície sem rugosidade não permite boa biocompatibilidade, porque, a integração dos implantes ao tecido ósseo está relacionada ao aumento da rugosidade da superfície do implante, ou seja, quando se tem uma maior rugosidade da superfície os osteoblastos aderem de forma eficaz a superfície (SALVADOR et. al., 2017). De acordo com os estudos Kunzler et. al., 2007, o número de células aumenta significativamente com o aumento da rugosidade, em comparação com uma superfície lisa.

Na Figura 42 são apresentadas as imagens em 3D obtidas ao AFM para as amostras contendo sulfato de cálcio.

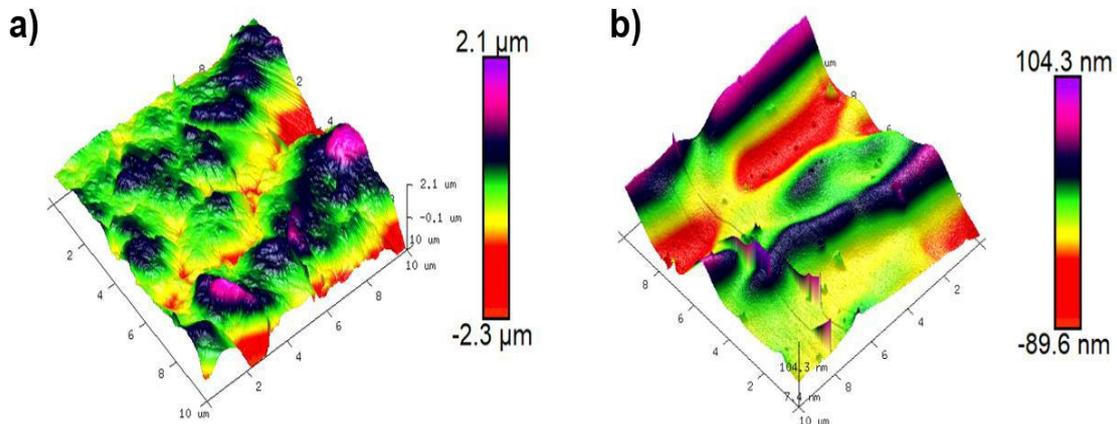
Figura 42: Imagens 3D obtidas por AFM das superfícies revestidas com adição de sulfato de cálcio: a) SHCaSO₄ 1X e b) SHCaSO₄ 2X.



Na Figura 42, os revestimentos a) SHCaSO₄ 1X e b) SHCaSO₄ 2X apresentaram valores de rugosidade média (Ra) 22,2 nm e 15,0 nm (Tabela 12), sugerindo que esses revestimentos são atrativos para aplicações anticorrosivas, visto que, menores valores de rugosidade superficial melhora o desempenho anticorrosivo, uma vez que a boa resistência à corrosão é alcançada devido às características de um revestimento barreira (SALVADOR et. al., 2017). Esses resultados estão de acordo com as micrografias de MEV (Figura 25), em que essas amostras apresentaram uma superfície mais homogênea, e com um alto grau de hidrofobicidade (Tabela 10).

Na Figura 43 é apresentado as imagens em 3D obtidas ao AFM para as amostras contendo fosfato de cálcio.

Figura 43: Imagens 3D obtidas por AFM das superfícies revestidas com adição de fosfato de cálcio: a) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X e b) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X.



Na Figura 43 (a), o revestimento $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, apresentou uma diferença de rugosidade, comparando com o revestimento $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X (Figura 43 (b)), visto nos valores de R_a (Tabela 12), em que a monocamada apresentou rugosidade média (R_a) 401,0 nm e a bicamada 22,4 nm, caso similar aconteceu com a amostra SHCaCO_3 1X na (Figura 44 (a)). Isso já era esperado devido as micrografias, em que a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X (Figura 43 (a)) apresentou aglomerados na superfície do revestimento, e foi possível observar nas imagens de EDS os picos de fosfato e cálcio (Figura 27), elementos importantes para a biocompatibilidade do implante com o osso (OHTSUKI et al., 2007), bem como o maior grau de hidrofiliçidade em comparação com $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X. De acordo com Zhang *et. al.*, 2016, uma superfície rugosa apresenta menor restrição para os elétrons serem liberados, resultando em um menor potencial eletroquímico. Entretanto, a rugosidade da superfície pode melhorar a biocompatibilidade e a osseointegração do implante, assim reduzindo a rejeição do mesmo (SALVADOR et. al., 2017).

Já a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X apresentou um menor valor de R_a (Tabela 12) comparando com $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, isso está de acordo com as micrografias (Figura 26 (b)) em que apresentou um revestimento homogêneo e sem fissuras, bem como o maior grau de hidrofobicidade dessa amostra, consequentemente está amostra pode ter o melhor desempenho quanto a resistência anticorrosiva.

Os revestimentos híbridos SHCaCO_3 1X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X apresentam propriedades para biocompatibilidade, bioatividade, comparando com os demais revestimentos, já as amostras (SH 1X, SH 2X, SHCaCl_2 1X, SHCaCO_3 1X, SHCaCO_3 2X, SHCaSO_4 1X, SHCaSO_4 2X, $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X apresentaram propriedades anticorrosivas, comparativamente a liga sem revestimento SR e SHCaCl_2 2X. No entanto, busca-se um revestimento que apresente um equilíbrio entre as propriedades, atuando como anticorrosivo e biocompatível.

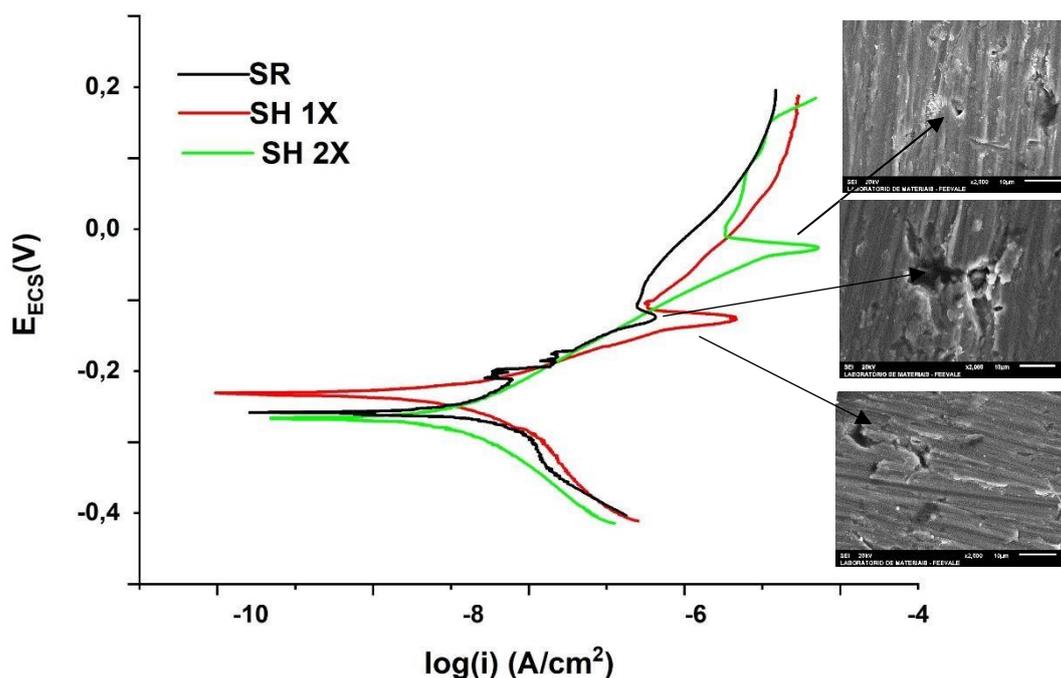
6 ESTUDOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA

6.1 Polarização

As curvas de polarização potenciodinâmica da liga de Ti-4V-6Al sem revestimento (SR) e revestidas SH 1X, SH 2X, SHCaCl_2 1X, SHCaCl_2 2X, SHCaCO_3 1X, SHCaCO_3 2X, SHCaSO_4 1X, SHCaSO_4 2X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X, em solução simulada de fluido corpóreo (SBF) a 37 °C após 1 hora de imersão, são apresentadas na (Figura 44 a 49). Ao lado das curvas estão mostradas as micrografias ao MEV das superfícies das amostras após análises de polarização. Para melhor entendimento dos resultados.

6.1.1 Influência do filme híbrido nas curvas poteciodinâmica

Figura 44: Curvas de polarização poteciodinâmica da liga Ti-6Al-4V sem revestimento (SR) e revestidas com híbridos (SH 1X e SH 2X) e suas respectivas micrografias ao MEV após polarização.



Nestes testes a liga de Ti-6Al-4V sem revestimento (SR) foi utilizada para comparação com os revestimentos híbridos. Na Figura 47 observa-se que as amostras sem revestimentos (SR) e revestidas com filmes híbridos (SH 1X e SH 2X) apresentaram comportamento semelhante com respeito ao potencial de circuito aberto e densidade de corrente de corrosão.

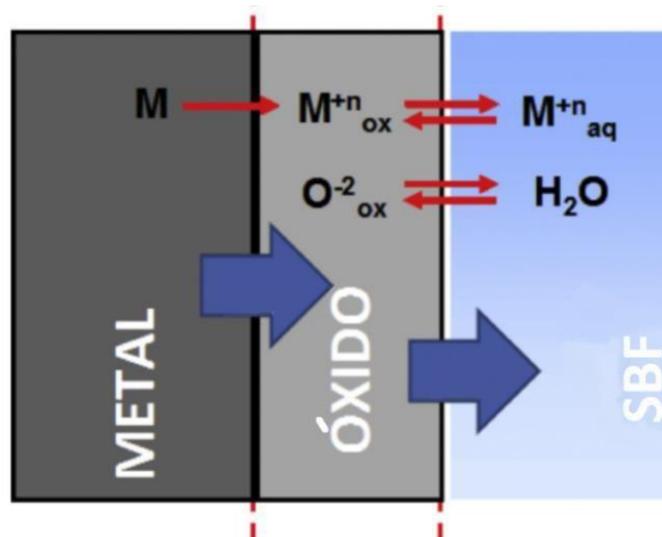
Observa-se também a presença de pites em potenciais anódicos, para as amostras SR, SH 1X e SH 2X. Este tipo de ataque por pite é típico de metais passivante, como as ligas de titânio por exemplo (JESUÍNO et. al., 2001).

Para a liga de Ti-6Al-4V ocorre a formação de uma camada de óxido protetor em sua superfície (JESUÍNO et. al., 2001). Porém após a imersão no fluido corpóreo é possível observar pites na amostra SR (Figura 44). Isso pode

ser devido à formação de óxido ao ar com uma espessura relativamente baixa, da ordem de nanômetros, esse óxido pode ser rompido facilmente na presença do eletrólito, causando a liberação de íons de Alumínio e Vanádio que podem induzir citotoxicidade (CATAURO et al., 2016).

As ligas de titânio pode formar diversos óxidos de diferentes estequiometrias como: TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 sendo o TiO_2 o mais comum, o principal mecanismo para a formação da camada de óxido é a difusão do átomo metálico para a superfície do óxido e a difusão do oxigênio iônico para interface metal/óxido, como ilustrado na Figura 45 (DALMAU et al., 2013).

Figura 45: Esquema de formação do óxido passivo. Fonte: DALMAU et al., (2013).



Nas amostras SH 1X e SH 2X a presença de pites pode ser devido à formação de fissuras no revestimento como foi visto no MEV (Figura 20 (b) e (c)), favorecendo a permeação do eletrólito, por meio de caminhos preferenciais, através do revestimento até o substrato (MOHAMMADLOO et al., 2012).

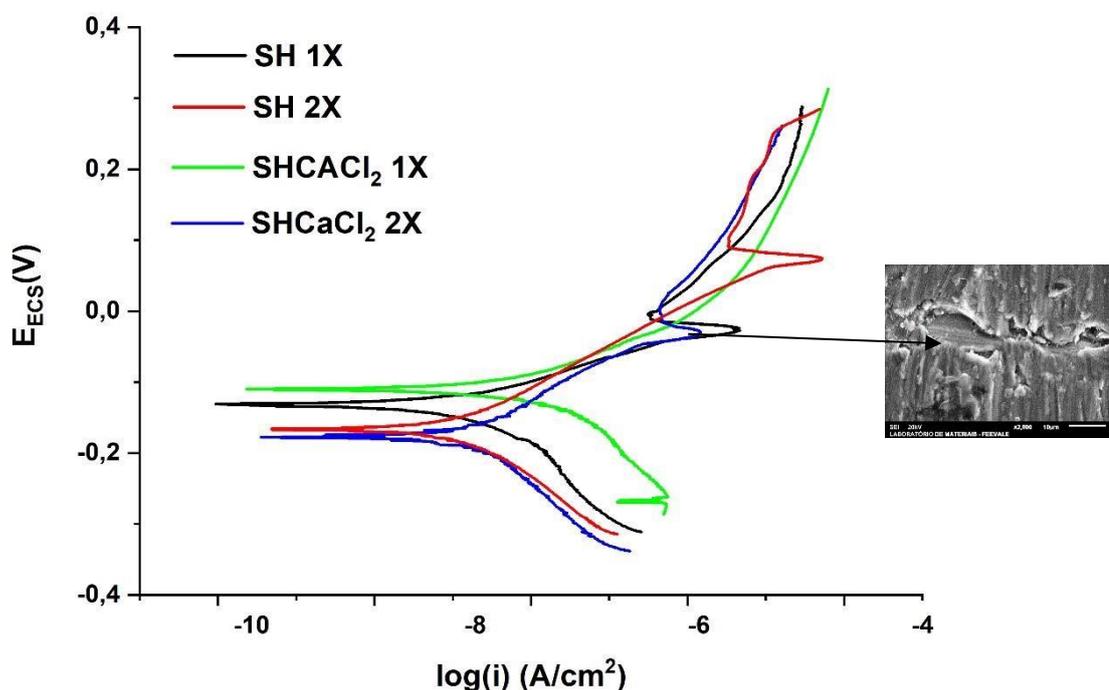
No entanto para a amostra SH 2X o pite ocorre em potenciais elevados, em comparação às demais amostras. Isso pode ser devido a essa amostra apresentar uma maior espessura, como visto em cortes transversais (Figura 26) dificultando a permeação do eletrólito ao substrato (KUNST et al., 2016). Além disso o melhor desempenho da amostra SH 2X, pode estar associado à formação

dos grupos Si-O-Si conforme apresentado nos espectros de FTIR (Figura 13), responsável pela formação do filme barreira e conseqüentemente por diminuir a porosidade do filme híbrido sobre o metal (BRAVO-ANAGUA; AOKI, I. V, 2015).

6.1.2 Influência do cloreto de cálcio nas curvas poteciodinâmica

A Figura 46 apresenta as curvas de polarização poteciodinâmica das amostras revestidas com híbridos sem adição de cálcio (SH 1X e SH 2X), com revestimentos híbridos com adição de cloreto de cálcio (SHCaCl₂ 1X e SHCaCl₂ 2X).

Figura 46: Curvas de polarização poteciodinâmica da liga Ti-6Al-4V revestidas com híbridos (SHCaCl₂ 1X e SHCaCl₂ 2X) e suas respectivas micrografias de MEV após polarização.



Dentre os filmes híbridos da Figura 47, as amostras: SH 1X, SH 2X e SHCaCl₂ 2X apresentaram um menor desempenho anticorrosivo, é possível observar o potencial de corrosão (E_{corr}) menos nobre em relação a amostra

SHCaCl₂ 1X, e a presença de pites nessas amostras. A amostra SH 2X apresentou pite em potenciais mais elevado, como discutido anteriormente (Figura 44).

Além disso destaca-se um deslocamento para valores mais positivos do potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra SHCaCl₂ 1X em comparação SH 1X, SH 2X e SHCaCl₂ 2X, indicando uma melhoria na resistência a corrosão. Notase também que a amostra SHCaCl₂ 1X não apresentou produto de corrosão (pite). Isso pode está relacionado ao filme híbrido com adição de cloreto atua como uma camada de barreira entre o substrato e a solução SBF (KUNST et. al., 2016). Baldin *et. al.*, 2017 menciona que a corrosão por pites foi suprimida pela recriação de uma camada de óxido na superfície do material.

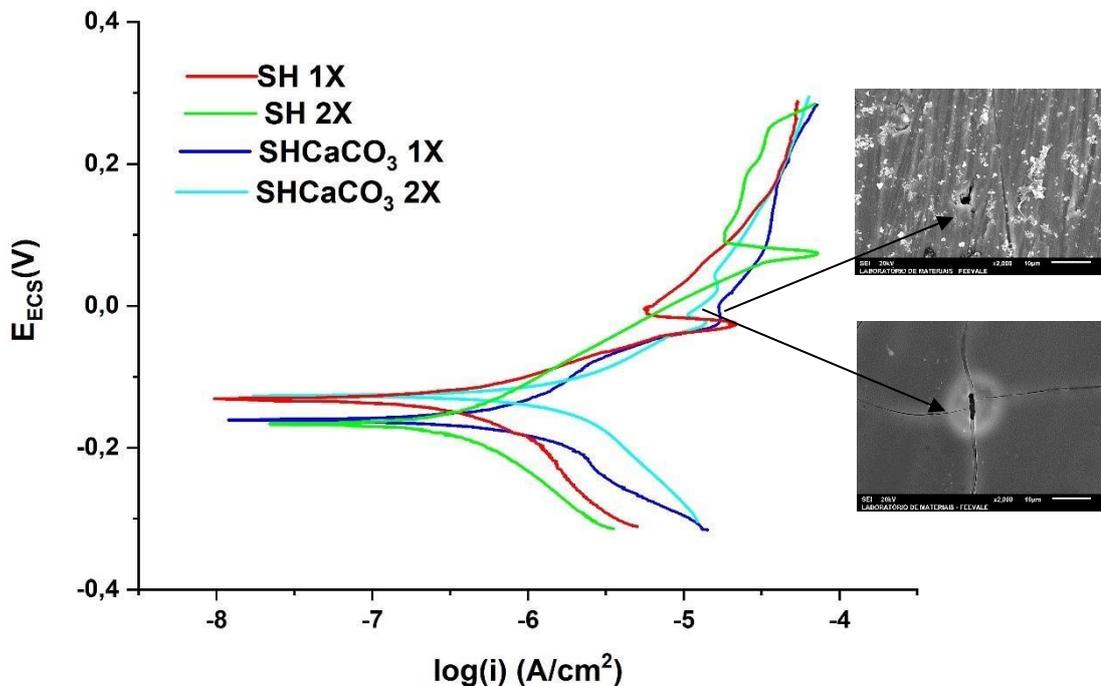
A amostra SHCaCl₂ 2X apresentou menor desempenho anticorrosivo, comparando com a monocamada SHCaCl₂ 1X. Isso pode ser devido ao aumento da espessura ter causado porosidade, induzindo o aparecimento de microfissuras durante o processo de cura por conta da alta temperatura, favorecendo o menor desempenho anticorrosivo (DURÁN et. al., 2004).

A falta de aderência nesse revestimento, visto em MEV (Figura 17), pode ser contribuída a um menor desempenho anticorrosivo, essa amostra apresentou indícios de deslocamento do filme depositado. Dessa forma acredita-se que a adesão do revestimento sob a liga não foi uniforme. Isto pode estar relacionado ao fato de que haja quantidade insuficiente de grupos Si-OH disponíveis em solução, conforme visto no FTIR (Figura 11), o que diminui a interação silano/metálico, resultando em uma menor adesão Metal-Oxigênio-Silício (Me-O-Si) (OOIJ et al., 2005).

6.1.3 Influência do carbonato de cálcio nas curvas poteciodinâmica

A Figura 47 apresenta as curvas de polarização poteciodinâmica das amostras revestidas com híbridos sem adição de cálcio (SH 1X e SH 2X), com revestimentos híbridos com adição de carbonato de cálcio (SHCaCO₃ 1X e SHCaCO₃ 2X).

Figura 47: Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V revestidas com híbridos (SHCaCO₃ 1X e SHCaCO₃ 2X) e suas respectivas micrografias de MEV após polarização.



Na Figura 47 observa-se que as amostras revestidas com filmes híbridos: SH 1X e SH 2X e com adição de carbonato de cálcio: SHCaCO₃ 1X e SHCaCO₃ 2X apresentaram comportamento semelhante com respeito ao potencial de circuito aberto e densidade de corrente de corrosão.

Observa-se a presença de pites em todas as amostras, já se era esperado uma vez que o filme apresentou descontinuidades. A amostra SHCaCO₃ 1X é possível visualizar aglomerados na superfície do revestimento MEV (Figura 19), e um alto valor de rugosidade em AFM (Figura 41 (a)), contribuindo para diminuição da resistência a corrosão. Já a amostra SHCaCO₃ 2X apresentou fissuras, esses são fatores que ocasiona a diminuição na resistência à corrosão devido à maior área superficial exposta ao meio fisiológico.

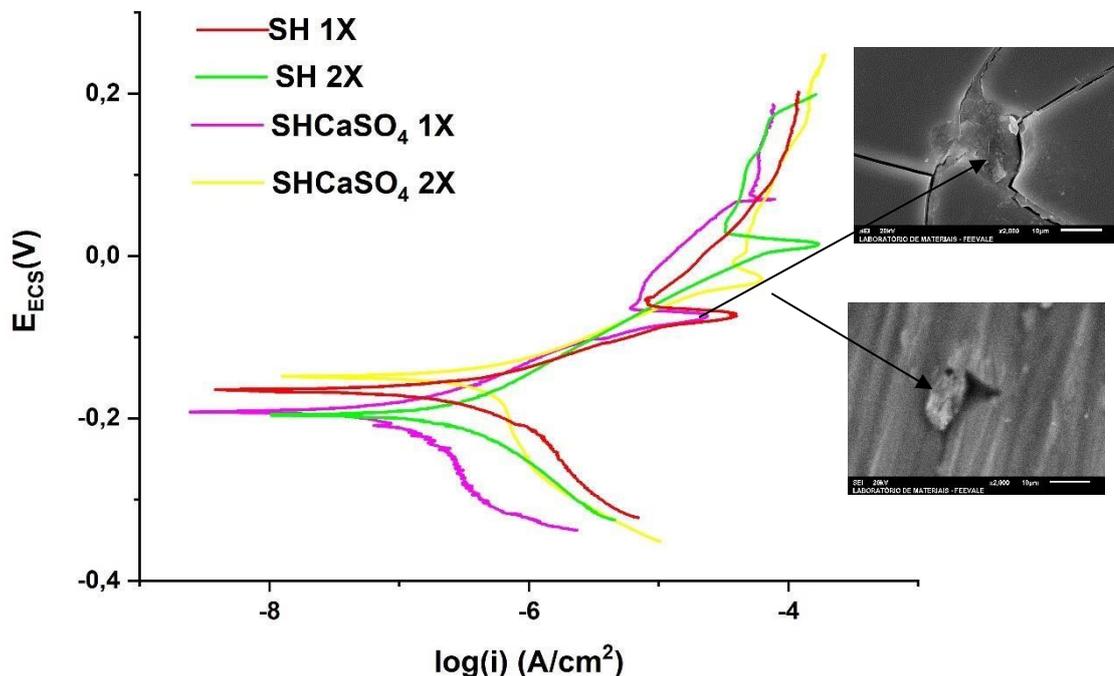
Os resultados da polarização indicam que no tempo de imersão em solução SBF ocorreu a permeação do eletrólito no filme nesta amostra. Isso já era esperado, devido a presença de poros ou aglomerados, como visto ao MEV

(Figura 22) e a presença de uma superfície irregular, devido ao seu alto desvio padrão na análise de ângulo de contato (Tabela 9). Comprovando com os resultados de RMN, pela diminuição do grau de policondensação, resultando em um revestimento com menor grau de reticulação.

6.1.4 Influência do sulfato de cálcio nas curvas potenciodinâmica

A Figura 48 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras revestidas com híbridos sem adição de cálcio (SH 1X e SH 2X), com revestimentos híbridos com adição de sulfato de cálcio (SHCaSO₄ 1X e SHCaSO₄ 2X).

Figura 48: Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V revestidas com híbridos (SHCaSO₄ 1X e SHCaSO₄ 2X) e suas respectivas micrografias de MEV após polarização.



Na Figura 48 observa-se que as amostras revestidas com filmes híbridos: SH 1X e SH 2X e com adição de sulfato de cálcio: SHCaSO₄ 1X apresentaram comportamento semelhante com respeito ao potencial de circuito aberto e densidade de corrente de corrosão.

No entanto para a amostra SHCaSO₄ 2X apresenta um potencial de corrosão mais nobre em relação as demais amostras, e a presença do pite ser em potenciais elevados comparando com SH 1X e SHCaSO₄ 1X, ou seja, comprovando que a espessura da camada tem influência no processo corrosivo, como visto em SH 2X.

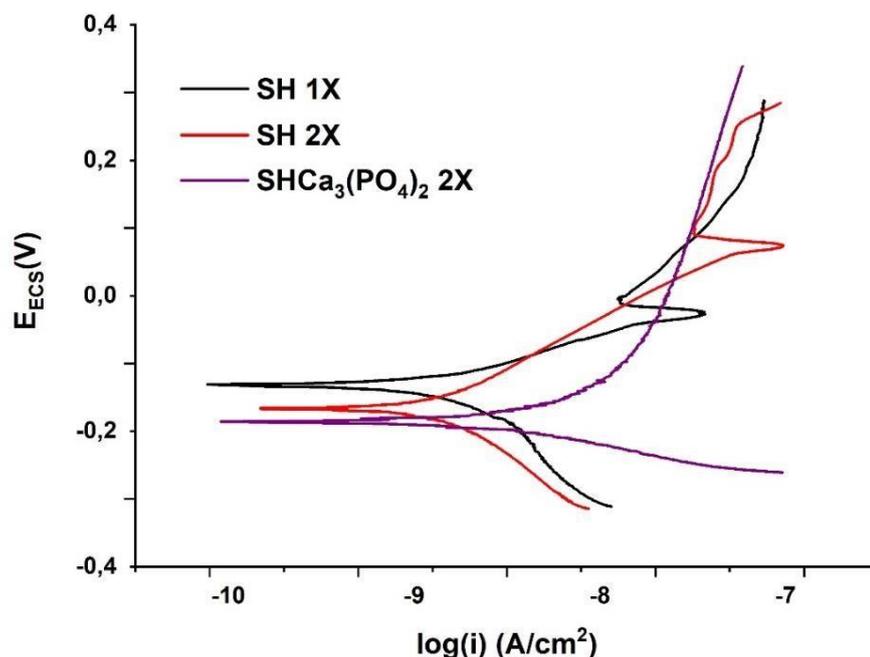
A amostra SHCaSO₄ 1X apresentou um filme sem fissuras e regular no MEV (Figura 21), um caráter hidrofóbico no ângulo de contato (Tabela 10), e menores valores de rugosidade superficial (Figura 42) sugerindo que esses revestimentos são atrativos para aplicações anticorrosivas. Porém as curvas poteciodinâmica apresentaram a presença de pite. Isso pode ser devido a degradação do revestimento pela permeação do eletrólito após o tempo de imersão.

As amostras de sulfato de cálcio (SHCaSO₄ 1X SHCaSO₄ 2X) apresentaram comportamento semelhante com respeito ao potencial de circuito aberto e densidade de corrente de corrosão. Porém a amostra SH 2X apresentou menores valores de densidade de corrente de corrosão e maiores valores de resistência a polarização. Conforme os resultados de RMN (Figura 9), pela diminuição do grau de policondensação de 78,9 para SHCaSO₄, e 79,3 para SH, porém com pouca diferença.

6.1.5 Influência do fosfato de cálcio nas curvas poteciodinâmica

A Figura 49 apresenta as curvas de polarização poteciodinâmica das amostras revestidas com híbridos sem adição de cálcio (SH 1X e SH 2X), com revestimento híbrido com adição de fosfato de cálcio (SHCa₃(PO₄)₂ 2X).

Figura 49: Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti-6Al-4V revestidas com híbridos (SHCa₃(PO₄)₂ 2X) e suas respectivas micrografias de MEV após polarização.



Na Figura 49 é possível observar uma pequena diminuição no potencial de circuito aberto na amostra SHCa₃(PO₄)₂ 2X em comparação com SH 1X e SH 2X, porém essa amostra não apresentou pontos de corrosão (pites). O fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂) pode estar formando compostos insolúveis evitando o processo corrosivo, e impedindo a corrosão por pite (BAHRAMI et. al., 2016).

Confirmando os resultados do MEV (Figura 24) e ângulo de contato (Figura 37) em obter um filme uniforme e hidrofóbico. É conforme os resultados de RMN (Figura 9), pelo aumento do grau de policondensação, resultando em um revestimento reticulado, e conseqüentemente atuando como uma barreira anticorrosiva. Foi observado também nos espectros de FTIR (Figura 13), a mudança na banda localizada na região referente as espécies de silício, justificadas pela influência da adição de fosfato de cálcio (Ca₃(PO₄)₂), promovendo o aumento no grau de hidrólise e de condensação e conseqüentemente no grau de reticulação do híbrido, formando ligações Si-OSi (CRIADO; SOBRADOS; SANZ, 2014).

As amostras que possuem os revestimentos em bicamada (SH 2X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X), apresentaram uma melhora no desempenho anticorrosivo, devido ao fato da primeira camada ativar uma adesão para a segunda, permitindo uma melhor ancoragem do revestimento a ser aplicado posteriormente (KUNST et. al., 2014).

Nota-se a ausência das curvas potenciodinâmica para a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, isso pode ocorrer devido ao erro experimental ou do equipamento.

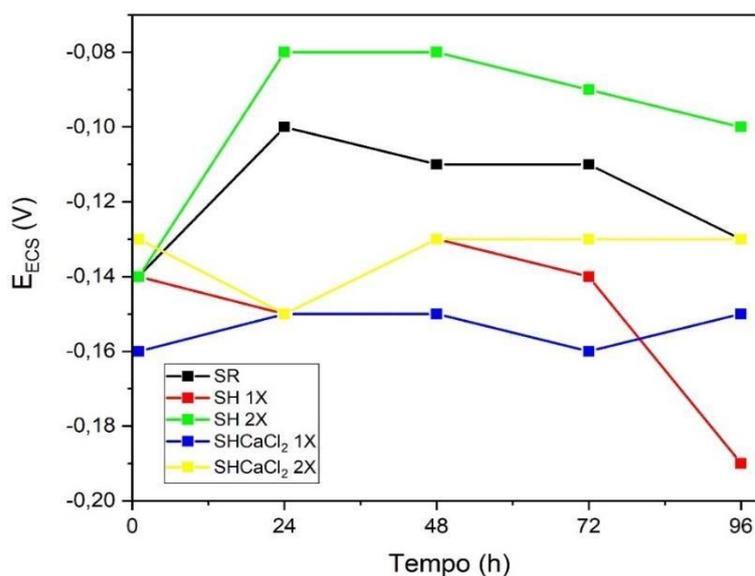
6.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de circuito aberto (OCP) da liga de Ti-4V-6Al sem revestimento (SR) e revestidas SH 1X, SH 2X, SHCaCl_2 1X, SHCaCl_2 2X, SHCaCO_3 1X, SHCaCO_3 2X, SHCaSO_4 1X, SHCaSO_4 2X, $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X, foi monitorado em 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF) a 37 °C, ilustrado nas Figura 50 a 54. Para melhor entendimento do trabalho os resultados serão mostrados separadamente de acordo com os diferentes sais utilizados.

6.2.1 Influência do revestimento híbrido nas curvas do potencial de circuito aberto (OCP).

A Figura 50 apresenta as curvas do potencial de circuito aberto (OCP) da amostra sem revestimento (SR) e das amostras revestidas com os filmes híbridos sem adição de sais de cálcio (SH 1X e SH 2X).

Figura 50: Monitoramento do potencial de circuito aberto para as amostras: liga sem revestimento SR, e para os revestimentos híbridos sem (SH 1X e SH 2X) e com adição de cloreto de cálcio (SHCaCl₂ 1X, SHCaCl₂ 2X) em imersão em SBF a 37 °C.



Na Figura 50 observa-se que os valores de OCP no período de 1 até 24 horas para as amostras sem revestimento SR e com o filme híbrido SH 2X deslocaram para potenciais mais nobres, indicando a passividade dos filmes com relação aos processos corrosivos. Baldin *et. al.*, 2017 atribuíram o aumento do potencial de circuito aberto observado para a liga sem revestimento (Ti-6Al4V) à diminuição da reatividade da liga com o tempo de imersão, devido ao aumento da espessura da camada de óxido resultante da reação da liga com a solução de SBF. Já para a amostra SH 2X, Szewczenko *et al.*, 2015 relacionou tal comportamento devido a uma camada de óxido porosa sobre Ti-6Al-4V, que ao ser imersa na solução de SBF, ocasionaria a degradação parcial, com isso, possibilitando a permeabilidade do eletrólito e levando à formação de uma nova camada de óxido. Assim podendo desencadear a formação de produtos de corrosão, de comportamento protetor (GARCIA, CERÉ E DURAN, 2006).

A amostra SH 1X apresentou comportamento diferente das demais, com um decréscimo do potencial no mesmo período, o que pode estar associado à instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão. Para Salvador *et al.*, 2018 os valores elevados de OCP são temporários, uma vez que a estabilidade do

óxido no corpo humano também é temporária, em que o óxido começa a se dissolver ao longo do tempo de imersão em solução SBF. O que indica a permeabilidade do eletrólito no revestimento.

Já no período de 24 até 48 horas de imersão, apenas a amostra SH 2X não demonstrou variação de potencial, isso pode ter ocorrido devido a bicamada, consequente aos caminhos mais longos para permeação do eletrólito, enquanto SR apresentou um decréscimo no mesmo período, indicando a permeabilidade do eletrólito no óxido, concordando com os resultados de polarização, em que esta amostra apresentou menor densidade corrente de corrosão (Tabela 13). Para a amostra SH 1X nota-se que houve um aumento do potencial neste período, mas, esta amostra continua sendo mais ativa em relação as demais estudadas.

No período de 48 até 96 horas em imersão, SR apresentou estabilidade e posteriormente um pequeno decréscimo do potencial de corrosão até o fim do ensaio, o que indica a resistência à corrosão da liga sem revestimento. Isso já era esperado, pois a resistência à corrosão da liga de titânio é proporcionada pela formação da camada passiva de óxido de titânio (TiO_2), aderente e protetor, na superfície da liga de Ti-6Al-4V (ASSIS, 2006). Contudo esse processo de formação do óxido depositado na superfície é instável, logo, se exposto por muito tempo em solução de eletrólito corrosivo a camada de óxido pode se dissolver (MARINO, 2011), levando a um processo de formação e dissolução. Já para a amostra SH 1X observa-se um decréscimo do potencial de corrosão mais acentuado até 96 horas de imersão, devido ao desenvolvimento de vias condutoras dentro do filme (KUNST et. al., 2014). As quais foram observadas nas micrografias obtidas ao MEV (Figura 14), com a formação de fissuras.

Já a amostra SH 2X, apesar de apresentar um decréscimo pouco acentuado do potencial de corrosão de 48 a 96 horas, foi a que apresentou potenciais mais nobres em comparação às demais. Isso pode ser explicado devido ao fato desta amostra apresentar a deposição de uma segunda camada em comparação a SH 1X. Neste caso, como a primeira camada apresenta fissuras em sua superfície, isso faria com que a deposição da segunda camada fosse mais aderente em função das fissuras, permitindo a formação de um filme

compacto e denso, conforme visto no corte transversal (Figura 26), e com menor quantidade de fissuras, o que justifica o melhor desempenho, evidenciando a formação de uma camada protetiva sobre essas amostras.

As amostras com filme híbrido com adição de cloreto de cálcio, observase que durante todo o ensaio em imersão, a amostra SHCaCl₂ 1X apresentou uma pequena variação de potencial permanecendo praticamente estável. No entanto, apesar desta amostra apresentar resultados de hidrofiliçidade, podendo haver grupos Si-O-Si não estáveis decorrente da presença de CaCl₂.2H₂O, a estabilidade desses filmes não compromete a sua integridade até 96 horas de imersão (SALVADOR et al., 2018b). Uma outra hipótese é o fato desta amostra apresentar poros no revestimento (Figura 19) favorecendo a permeação do eletrólito, e influenciando na diminuição da resistência a corrosão do filme.

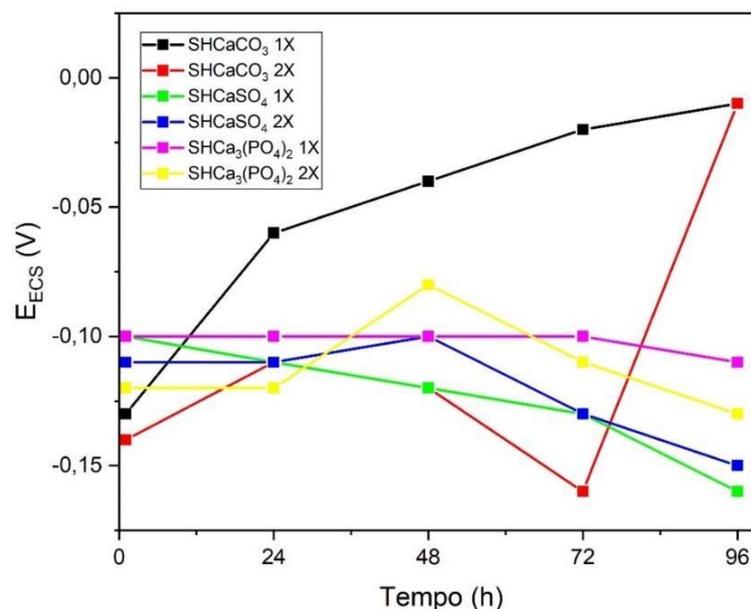
Na amostra SHCaCl₂ 2X nota-se um decréscimo no potencial no período de 1 a 24 horas de imersão, o que pode estar associado às fissuras no revestimento (Figura 17) e ao fato dos filmes silanos não serem completamente estáveis (FLIS J.; KANOZA, 2015). No entanto, entre 24 e 48 horas, houve um acréscimo do potencial de corrosão desta amostra, e durante 48 a 96 horas de imersão, o potencial apresentou uma estabilidade retornando ao valor inicial. Comparando as amostras mono e dupla camada contendo adição de cloreto de cálcio, observa-se que SHCaCl₂ 2X apresentou valores de potenciais menos ativos comparando com SHCaCl₂ 1X, o que pode ser devido a maior espessura da dupla camada (Figura 26).

Porém, ainda se nota que houve a permeação do eletrólito em SHCaCl₂ 2X devido à diminuição do potencial em algumas horas. De acordo com Flis j.; kanoza, 2015, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos (Tabela 8), pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si hidrolisarem.

Comparando os revestimentos híbridos mono camada (SH 1X e SHCaCl₂ 1X) nota-se que a adição de cloreto de cálcio influencia pouco no deslocamento do potencial para valores mais ativos, o que não ocorre nas amostras dupla camada, pois observa-se variação no potencial com a adição de cloreto de cálcio.

Isto está de acordo com os resultados analisados no mapeamento do teste de aderência (Figura 29), que evidenciaram a presença de cloreto disperso nos revestimentos. Valliant *et. al.*, 2011, verificou que quando o cloreto de cálcio é recristalizado na superfície do revestimento durante o processo de secagem, ele é liberado no eletrólito após a imersão do em fluido corporal simulado. Isso ocorreria porque o cloreto de cálcio ainda é um sal, portanto necessitando de uma temperatura elevada para a incorporação do cálcio na rede de sílica.

Figura 51: Monitoramento do potencial de circuito aberto para as amostras: revestimentos híbridos com adição de carbonato de cálcio (SHCaCO₃ 1X, SHCaCO₃ 2X), sulfato de cálcio (SHCaSO₄ 1X e SHCaSO₄ 2X) e fosfato de cálcio (SHCa₃(PO₄)₂ 1X e SHCa₃(PO₄)₂ 2X) em imersão em SBF a 37 °C.



Na Figura 51 se observa que os valores de OCP no período de 1 a 24 horas para a amostra SHCaCO₃ 1X deslocaram para potenciais mais nobres. Como essa amostra apresentou uma superfície irregular, ocasionando o alto desvio padrão na análise de ângulo de contato (Tabela 9), e o seu revestimento conter aglomerados conforme observado nos ensaios morfológicos (Figura 21), supõem-se que ocorra a formação de produtos de corrosão gradativamente em função das irregularidades da superfície.

Já o revestimento SHCaCO₃ 2X apresentou um acréscimo entre 1 e 24 horas, e posteriormente um decréscimo entre 48 e 72 horas para potenciais mais ativos, indicando a formação de produto de corrosão nas fissuras do revestimento, fazendo com que os valores de OCP fossem deslocados para potenciais mais nobres até 96 horas. Nessa amostra ocorreu uma redução na resistência a corrosão, conforme visto nas curvas de polarização potenciodinâmica, favorecendo a permeação do eletrólito nas fissuras do revestimento (Figura 21).

Os valores de OCP no período de 1 a 96 horas para a amostra SHCaSO₄ 1X deslocaram para potenciais mais ativos. A redução do potencial nas primeiras horas de imersão é devido ao desenvolvimento de vias condutoras no filme (KUNST et. al., 2014). Isso está de acordo com a presença de pite observada nos resultados das curvas de polarização potenciodinâmicas (Figura 48) e conseqüentemente, não resistindo a longos períodos de imersão na solução de SBF.

Já a amostra SHCaSO₄ 2X apresentou uma estabilidade no potencial, no período de 1 a 48 horas, porém de 48 até 96 horas deslocou para potenciais mais ativos, semelhante aos valores de potencial da amostra SHCaSO₄ 1X. o que sugere a redução da resistência a corrosão, mesmo sendo filmes hidrofóbicos (Tabela 10), isso ocorre devido a presença de fissuras visto nas micrografias (Figura 23), quando se tem uma maior área exposta da liga ao meio fisiológico, ocorre a permeação do eletrólito no filme (MOHAMMADLOOA et. al., 2012). Confirmando os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 48).

Comparando as amostras SHCaSO₄ 1X e SHCaSO₄ 2X, ocorreu um comportamento semelhante, na parte morfológica e físico química. A camada extra não criou uma barreira física como esperado.

Comparando os revestimentos híbridos mono camada (SH 1X e SHCaSO₄ 1X) nota-se que a adição de sulfato de cálcio influencia no deslocamento para potenciais mais nobre, ocorrendo também na dupla camada (SH 2X e SHCaSO₄ 2X), nas primeiras horas de monitoramento. Porém nas próximas horas nota-se

que a adição de sulfato de cálcio desloca para valores de potenciais mais ativos, em comparação com SH 2X, favorecendo a redução da resistência a corrosão.

A amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X exibe um potencial aproximadamente constante ao longo das horas de imersão em solução de SBF. Esse comportamento é consistente com uma superfície mais regular, como visto ao MEV (Figura 24). Já para a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X observa-se uma estabilidade entre 1 a 24 horas, porém de 24 a 48 horas apresentou um intenso acréscimo de potencial, formado pelo produto de corrosão, e posteriormente um decréscimo de 48 até 96 horas, o que denota a instabilidade do filme, indicando a permeabilidade do eletrólito através do revestimento. Essa rápida diminuição está relacionada à formação de novos defeitos e poros nos revestimentos com o passar do tempo em imersão no eletrólito (KUNST et. al., 2014).

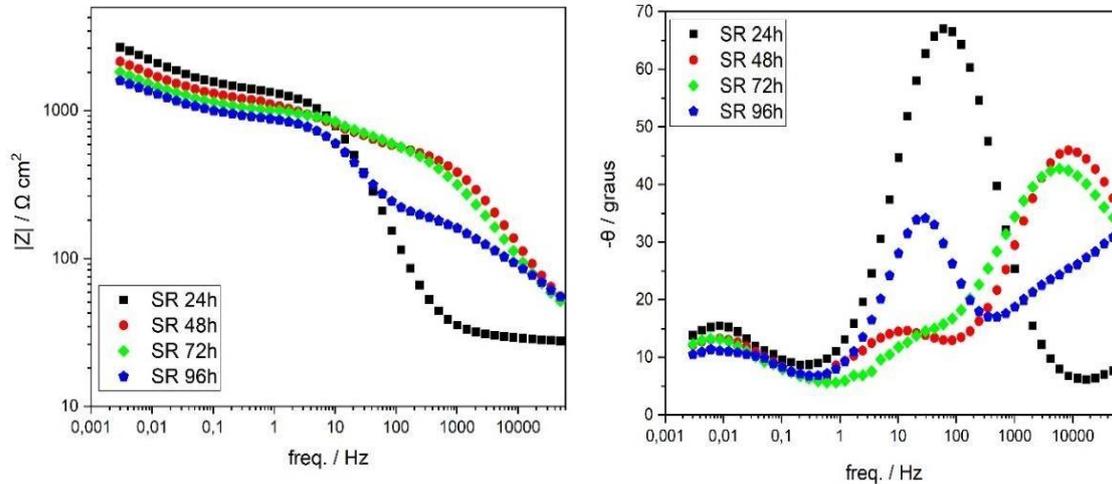
6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Bode obtidos nos ensaios de EIE em função do tempo de imersão (1, 24, 48, 72 e 96 horas) em uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF) da liga de Ti-4V-6Al sem revestimento (SR) e revestidas sem (SH 1X, SH 2X), e com adição de sais de cálcio (SHCaCl_2 1X, SHCaCl_2 2X, SHCaCO_3 1X, SHCaCO_3 2X, SHCaSO_4 1X, SHCaSO_4 2X, $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X e $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X), estão apresentados nas Figura 52 a 62.

Nos diagramas de bode observa-se duas representações, com diferentes grandezas no eixo das ordenadas: o logaritmo da impedância $|Z|$ em ohms (Ω) que determina a queda do potencial com o aumento da corrente, e o ângulo de fase em graus (θ) em que permite determinar a resistência do filme com o aumento da frequência, e no eixo das abscissas o logaritmo da frequência (freq.).

A Figura 52 observa-se o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizado durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra sem revestimento: SR.

Figura 52: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga sem revestimento (SR), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



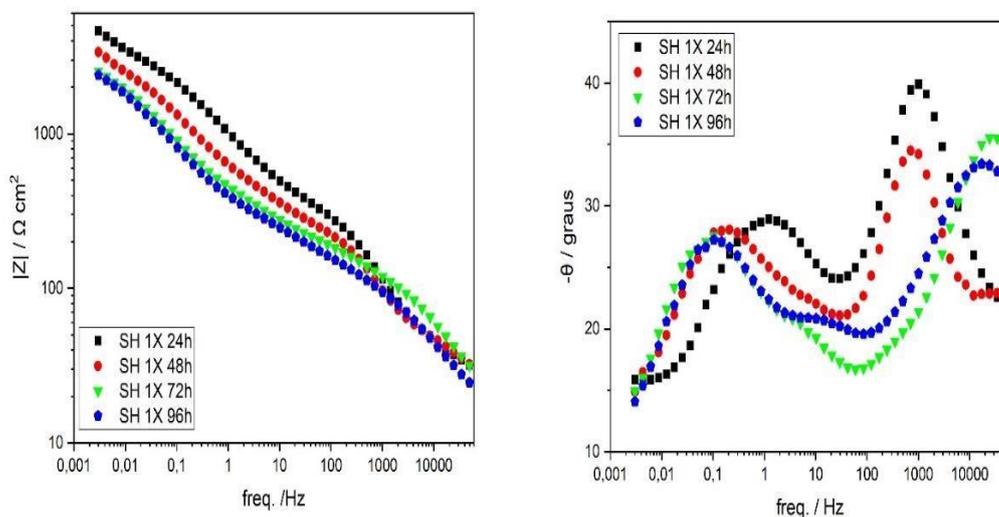
Na Figura 52, a amostra SR durante 24 horas de imersão apresentou um fenômeno em média frequência, caracterizando a permeabilidade do eletrólito através do óxido passivo (SALVADOR et. al., 2018). Já em 48 e 72 horas observa fenômenos em alta frequência o que caracteriza a formação do de um oxido protetor na liga de Ti-6Al-4V, porém em 96 horas essa amostra apresentou fenômenos em média e alta frequência, o que reflete a mudança de condutividade elétrica durante a exposição do eletrólito, devido a deterioração do óxido, ocorrendo a permeabilidade do eletrólito até o substrato (SALVADOR et. al., 2018).

O fenômeno em média para alta frequência para da amostra SR é atribuído ao óxido passivo formado sobre a superfície da liga de titânio. Fenômenos em média frequência é devido a permeabilidade do eletrólito através do filme passivo. A resistência a corrosão da liga Ti-6Al-4V resulta da formação de um óxido formado espontaneamente quando exposto ao oxigênio, porem essa óxido é instável (DURAN et. al., 2004) (SALVADOR et. al., 2018). Um dos motivos propostos para a instabilidade do óxido formado sobre a liga Ti-6Al-4V é a precipitação de óxidos de alumínio e vanádio simultaneamente com o óxido de titânio (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Sabe-se que o titânio e suas ligas possuem uma alta resistência a corrosão devido a formação de uma camada

protetora de dióxido de titânio (TiO_2) densa e estável que constitui uma barreira entre o implante e o fluido corporal. Porém os óxidos de vanádio (V_2O_5 , VO_2 e V_2O_3) são solúveis, diminuindo assim a resistência à corrosão. Além disso, a presença do óxido de alumínio (Al_2O_3), desestabiliza a camada passiva formada sobre a liga, com isso deterioram a passividade de liga Ti-6Al-4V (CATAURO et al., 2017) (NIINOMI, 1998). De acordo com Heakal, F. *et. al.*, 2011, a presença de alumínio e vanádio diminui a resistência à corrosão e deteriora a passivação característica do titânio, comprovado por meio de testes eletroquímicos utilizando a solução de trinitreto de sódio (NaN_3).

A Figura 53 apresenta diagramas de bode obtidos nos ensaios de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido sem adição de sais de cálcio: SH 1X (monocamada).

Figura 53: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido mono camada (SH 1X), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 53, em 24 horas de imersão a amostra SH 1X apresentou um fenômeno de alta para média e um fenômeno de média para baixa frequência. O fenômeno de alta para média apresenta um ângulo de fase de aproximadamente 40° , o qual é relatado por Ferreira *et al.*, 2018, como uma difusão controlada do processo corrosivo, que pode estar ocorrendo na interface metal/revestimento. Já o fenômeno de média para alta frequência pode estar associado à

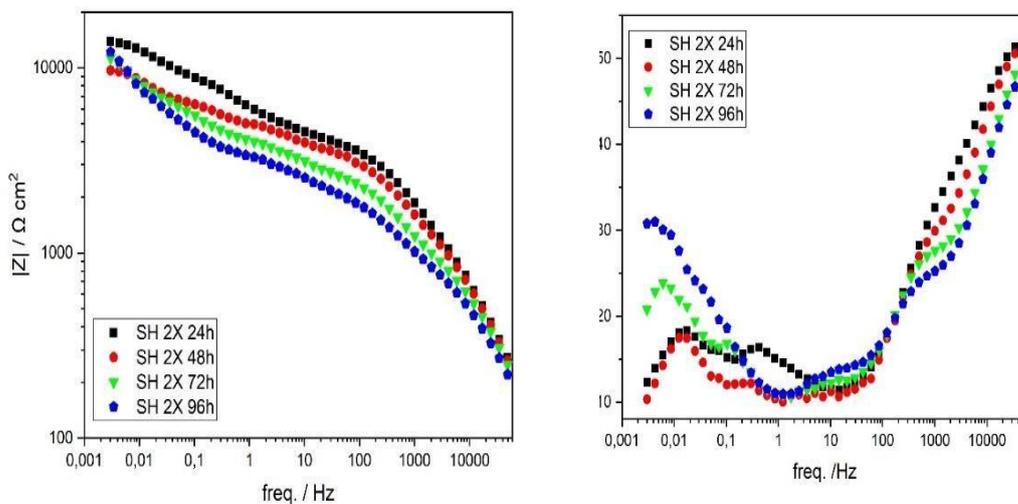
permeabilidade do eletrólito no revestimento, esse comportamento estar associado as fissuras visto observadas ao MEV (Figura 16 (b)), tornando-se caminhos preferenciais ao eletrólito (MOHAMMADLOOA, H. E. et. al., 2012), visto nas curvas de polarização (Figura 46) pela presença de pite e no decréscimo do potencial nas primeiras horas de imersão em OCP (Figura 50), associado à instabilidade do filme, o que demonstra um filme menos resistivo.

Em 48 horas observa-se que os dois fenômenos permanecem, no entanto, o fenômeno de alta para média frequência apresentou um menor ângulo de fase e o fenômeno de média para baixa foi deslocado para baixa frequência, indicando a formação de produtos de corrosão, no entanto essa amostra não resiste a longos tempos de imersão ao eletrólito. Kunst *et. al.*, 2014 em seus estudos um dos revestimentos silanos não resistiu a longos tempos de imersão, de acordo com os autores, é devido a estrutura do filme, em que as ligações covalentes do radical da parte orgânica, só podem interagir por forças fracas de Van der Waals na parte inorgânica, levando essas considerações estruturais, espera-se uma menor espessura do revestimento, como pode ser visto em MEV espessura a partir de cortes transversais (Figura 26).

Já em 72 horas apresentaram fenômenos em baixa frequência que se caracteriza pela ocorrência do processo corrosivo na interface produto de corrosão/liga metálica, e um fenômenos que foi deslocado de média para alta frequência que permanece em 96 horas de imersão, que podem estar associado a uma parte da rede siloxano aderida ao substrato, conseqüentemente formando uma barreira protetora do filme ou devido a formação do óxido protetor formado através das fissuras do revestimento (Figura 18 (b)) (HEAKAL, F. *et. al.*, 2011). Outra hipótese é que esse fenômeno em alta frequência pode estar associado às propriedades do produto de corrosão, o que está relacionado com o óxido formado, que é bastante fino e com espessura na ordem de nanômetros, portanto sem propriedades protetivas quando exposto ao eletrólito por tempos prolongados de imersão (CAO *et. al.*, 2017). Nota-se em 96 horas de imersão o surgimento de fenômeno em média frequência, com baixo ângulo de fase de aproximadamente 20°, devido à mudança de condutividade elétrica durante a exposição ao SBF, com a deterioração do revestimento, devido a permeabilidade do eletrólito até a liga (SALVADOR *et. al.*, 2018).

Na Figura 54 é apresentado o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizado durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido sem adição de cálcio: SH 2X (bicamada).

Figura 54: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido bicamada (SH 2X), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 54, em 24 horas de imersão observa-se que amostra SH 2X apresenta três fenômenos, em baixa, média e alta frequência. Apenas neste tempo de imersão ocorreu um fenômeno em média frequência associado a mudança de condutividade elétrica durante a exposição ao SBF, que pode estar ocorrendo a deterioração da camada externa do revestimento, ocorrendo a permeabilidade do eletrólito até a segunda camada (SALVADOR et. al., 2018).

Os fenômenos em baixa frequência ocorreram em todas as horas estudadas, isso pode ser devido a presença das fissuras na camada externa que possibilitaram a passagem do eletrólito, e conseqüentemente não atuando como uma barreira hermética. Durante 72 e 96 horas de imersão esses fenômenos em baixa frequência aumentam o ângulo de fase, mostrando que a camada externa da amostra SH 2X não resiste a longos tempos de imersão.

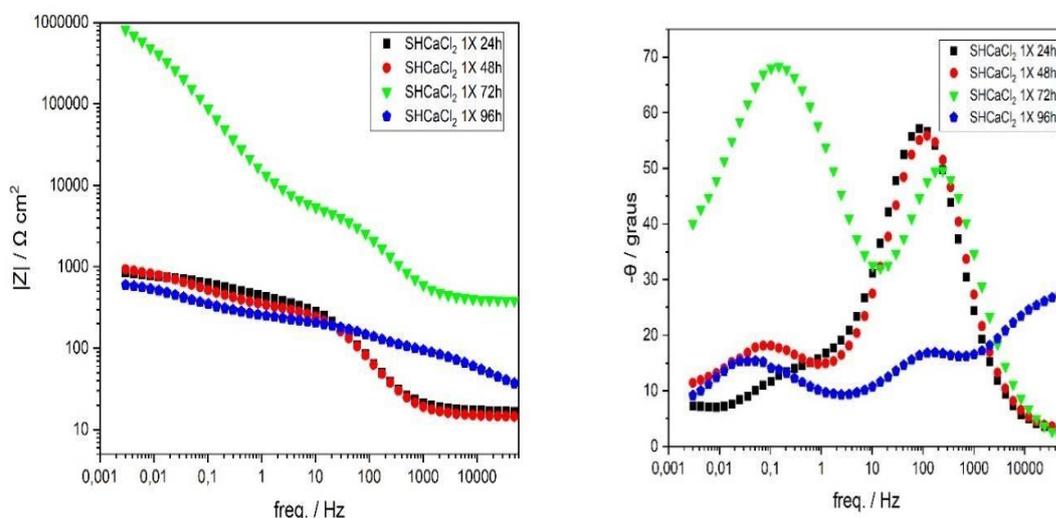
Porém esta amostra apresentou fenômenos em alta frequência em todas as horas estudadas, indicando que o efeito barreira da camada interna

permanece inalterado com o tempo, isso pode ter ocorrido devido a presença do revestimento formado pela rede de sílica, mostrando um bom desempenho da amostra contendo uma bicamada. O melhor desempenho da amostra SH 2X comparando com SH 1X pode ser devido a deposição de uma segunda camada, quando a primeira camada apresenta fissuras em sua superfície, isso com que a deposição da segunda camada fosse mais aderente em função das fissuras, permitindo a formação de um filme compacto e denso, confirmando uma resistência química e propriedades de barreira física. Essa proteção barreira está associada à formação dos grupos Si-O-Si estrutura do revestimento, responsável por diminuir a porosidade do filme híbrido sobre o metal (BRAVOANAGUA; AOKI, 2015), favorecendo uma rede densa que limita o acesso de eletrólitos ao metal, formando uma barreira de difusão efetiva contra o ataque corrosivo (SALVADOR et. al., 2018). Esses resultados estão de acordo com os estudos já discutido em EDS que apresentou uma maior espessura (Figura 16 (c)), pela hidrofobicidade do filme (Tabela 8).

Observa-se que essa amostra apresenta uma constante de tempo em alta frequência. De acordo com El hadad *et. al.*, 2017, quando o ângulo de fase em alta frequência apresenta valores altos pode estar associado a efeitos de barreira de revestimentos interno quando a amostra apresenta bicamada. Esse comportamento pode estar associado ao desempenho superior dos silanos em maiores concentração de ligações Me-O-Si que são formadas durante as reações de condensação e a formação dos filmes (OOIJ et al., 2005). Esses resultados corroboram com as curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 44) em que esta amostra apresentou os menores valores de densidade de corrente e maiores valores de resistência à polarização, e consequentemente mostrando um melhor desempenho anticorrosivo.

Na Figura 55, observa-se o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de cloreto de cálcio: SHCaCl₂ 1X (monocamada).

Figura 55: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de cloreto de cálcio (monocamada) (SHCaCl₂ 1X), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 55, observa-se na amostra SHCaCl₂ 1X fenômenos em média frequência em 24 e 48 horas, associado à permeabilidade do eletrólito através do revestimento, referente à reação de transferência de carga na superfície do metal na parte inferior dos poros do revestimento de silano, conforme observado nas imagens MEV (Figura 19 (a)), e fenômenos em baixa frequência devido ao produto de corrosão formado na interface da liga metálica (KUNST et. al., 2013).

Em 72 horas apresentou um fenômeno em baixa frequência, formado devido o fenômeno de média frequência visto nas horas anteriores estudadas, fazendo com que a permeabilidade do eletrólito formasse produto de corrosão, ocorrendo a deterioração na interface metal/revestimento, que pode ser proveniente da presença de pequenos poros na superfície (Figura 19 (a)). Esses resultados estão de acordo com Cao et al. (2017), que os fenômenos com maior ângulo de fase em baixa frequência podem estar associados às propriedades do produto de corrosão, o que está relacionado com o óxido formado.

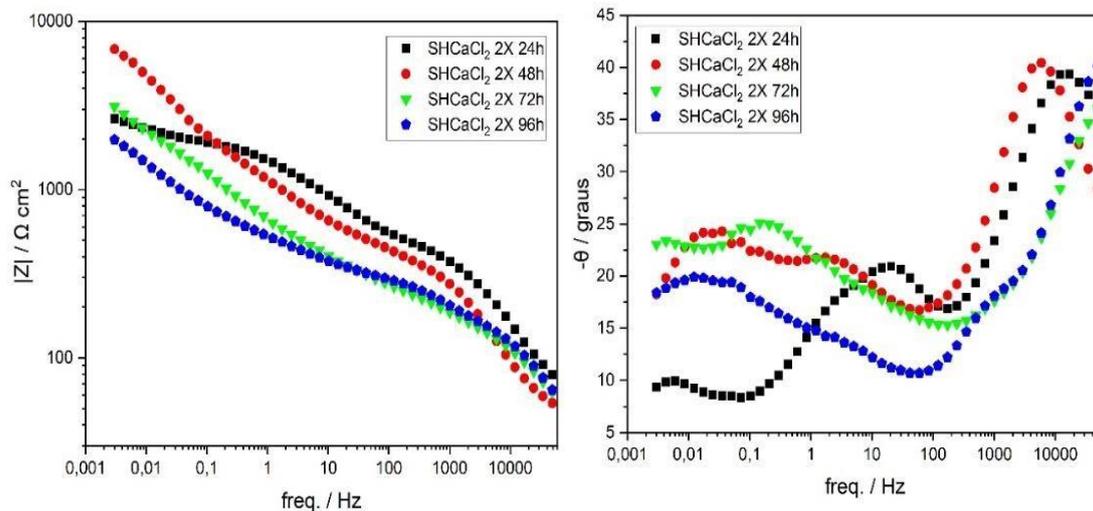
Essa amostra apresentou fenômenos de alta para média frequência associado à permeabilidade do eletrólito nos poros do revestimento, concordando com a Figura 19 (a). No entanto, em 72 horas diferencia-se das

demais horas estudadas, o qual apresenta propriedades corrosivas na liga, o que foi identificado como o fenômeno em baixa frequência. Portanto, os valores de impedância aumentaram com o tempo de imersão, como os dois fenômenos estão com alto ângulo de fase estas mostram um aumento na resistência total da impedância ficando maior que as outras amostras estudadas como pode ser observado na Figura 55 (a).

Em 96 horas essa amostra apresentou três fenômenos, em alta, média e baixa frequências, porém em um baixo ângulo de fase, apesar da presença da rede de sílica na composição dos revestimentos, esta não foi suficientemente densa para impedir a permeabilidade do eletrólito, ocorrendo a degradação do revestimento híbrido. Esse resultado é corroborado pelas imagens do MEV (Figura 19 (a)), devido a presença de poros na superfície da amostra, em que contribuiu para uma diminuição do ângulo de contato (Tabela 8), em que a molhabilidade do revestimento é um parâmetro diretamente relacionado a capacidade resistiva do filme, associado a uma camada de sílica reticulada. Como já discutido em ângulo de contato, esta amostra apresentou caráter hidrofílico comparando com a sua bicamada SHCaCl₂ 2X, contribuindo para uma menor proteção contra corrosão. Confirmando os resultados curvas de polarização potenciodinâmica (Figuras 46) pela formação de pites.

A Figura 56 apresenta o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de cloreto de cálcio: SHCaCl₂ 2X (bicamada).

Figura 56: Diagrama de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de cloreto de cálcio (bicamada) (SHCaCl₂ 2X), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 56 a amostra SHCaCl₂ 2X no período de 24 horas de imersão apresentou fenômeno em média frequência, associado a permeabilidade do eletrólito no revestimento, devido a mudança de condutividade elétrica em contato com a solução de SBF, e apresentou fenômenos em alta frequência associados à proteção barreira do filme híbrido (SALVADOR et. al., 2018). Apesar da presença da rede de sílica na composição dos revestimentos, esta não foi suficientemente densa para impedir a passagem do eletrólito pela superfície, como visto em 48 até 96 horas os fenômenos em baixa frequência, a permeabilidade transforma-se em produto de corrosão. A diminuição do ângulo de fase do fenômeno em baixa frequência em 96 horas, comparando com 48 e 72 horas de imersão, pode ser atribuído a penetração da água na estrutura porosa do filme, causando a hidrólise, resultando a degradação entre as camadas (SUROWSKA et. al., 2019).

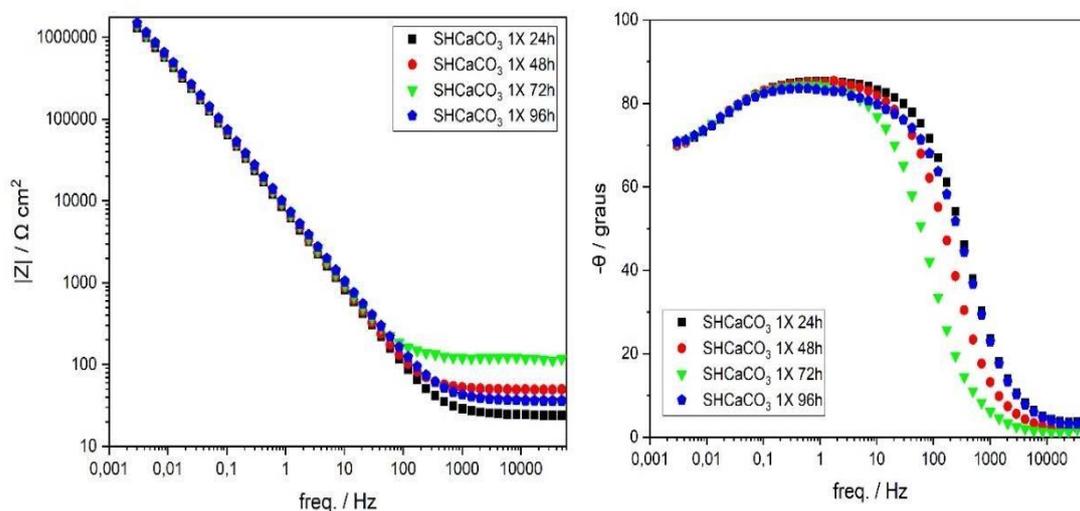
Observa-se fenômenos em alta frequência em todas as horas estudadas. No entanto, apresenta um ângulo de fase em torno de 40°, o qual é relatado como uma difusão controlada do processo corrosivo ocorrido na superfície do revestimento (FERREIRA et al., 2018), sendo que em 24 e 48 horas de forma bem definida. Esse comportamento difusivo corrobora com a deterioração do

revestimento, associado à reação de transferência de carga na superfície do metal (KUNST et al., 2013). Isto pode ocorrer também devido ao deslocamento formado na superfície do revestimento, conforme já discutido em MEV (Figura 19), pela falta de aderência desse revestimento, comprovado pelos indícios de deslocamento do filme, conforme o (Quadro 1) da norma ASTM D3359–09 (ASTM, 2009), e também em EDS mapeamento (Figura 26), promovendo um acesso mais fácil de espécies agressivas à superfície do substrato, isso explica a diminuição da resistência anticorrosiva, confirmando os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica pela presença de pites (Figura 46).

Comparando os revestimentos SHCaCl₂ 1X com SHCaCl₂ 2X observa-se que o melhor comportamento anticorrosivo é a amostra SHCaCl₂ 1X, pois esta apresenta aderência diretamente ao substrato, ou seja, ligações metalosilanos que são mais fortes do que as ligações entre as camadas dos revestimentos. Vale salientar que a presença do cloreto de cálcio no revestimento diminuiu a aderência entre as camadas, interferindo nas ligações siloxano, o que corrobora com os resultados de aderência (Figura 30).

A Figura 57 apresenta o diagrama de bode obtidos no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de carbonato de cálcio: SHCaCO₃ 1X (monocamada).

Figura 57: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de cloreto de cálcio (monocamada) (SHCaCO₃ 1X), durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



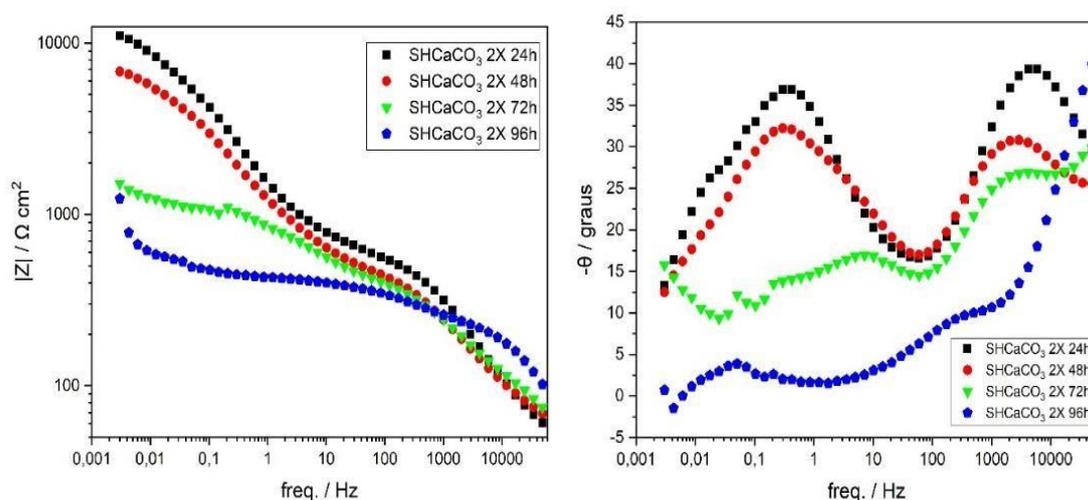
Na Figura 57, observa-se apenas um fenômeno largo, isso indica um acoplamento de dois fenômenos, um em média frequência e outro em média para baixa frequência para a amostra SHCaCO₃ 1X, em todas as horas estudadas. Esse fenômeno em média frequência é associado a permeação do eletrólito através do revestimento híbrido através das fissuras (ocasionadas durante a formação do filme, o que pode ser observado nas micrografias Figura 21) do filme tornando caminhos preferenciais para o eletrólito. Além disso, o fenômeno em média frequência caracteriza-se pela mudança de condutividade elétrica durante a exposição do meio corrosivo, preferencialmente pela rede orgânica superficial do revestimento, ou pela rede inorgânica através do precursor alcóxido TEOS não hidrolisado (KUNST *et al.*, 2013b). Isso corrobora com os resultados obtidos de hidrofobicidade em que este apresentou um alto desvio padrão (Tabela 9) evidenciando a irregularidade do filme formado, devido ao maior grau de rugosidade visto em AFM (Tabela 12). E pela diminuição do grau de policondensação confirmado na análise de RMN (Figura 9), resultando em um revestimento com menor desempenho anticorrosivo.

O fenômeno de média para baixa frequência está associado aos produtos de corrosão. No entanto, esse fenômeno apresenta um alto ângulo de fase (~

70°) o que pode ser justificado ao fato que os produtos de corrosão protegem temporariamente a liga do eletrólito. Esses resultados estão de acordo com o Cao *et al.*, 2017, que verificou em seu estudo que a resistência da camada do produto corrosivo, no final do ensaio foi maior. Além disso, eles verificaram que houve uma compactação da camada devido à formação dos produtos de corrosão, e conseqüentemente obtiveram melhor resistência a corrosão.

A Figura 58 apresenta o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de carbonato de cálcio: SHCaCO₃ 2X (bicamada).

Figura 58: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de carbonato de cálcio (bicamada) (SHCaCO₃ 2X durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 58, a amostra SHCaCO₃ 2X em 24 e 48 horas apresentou fenômenos em baixa frequência, isso ocorre devido a degradação do filme na interface metal/revestimento, nas primeiras horas de imersão, ocorrido pela presença de fissuras (Figura 21 (b)), ocasionando a diminuição na resistência à corrosão devido à maior área superficial exposta ao meio fisiológico (OLIVEIRA *et al.*, 2002). Foi possível observar também fenômenos em média frequência, que pode estar relacionado para difusividade do eletrólito, nas primeiras horas

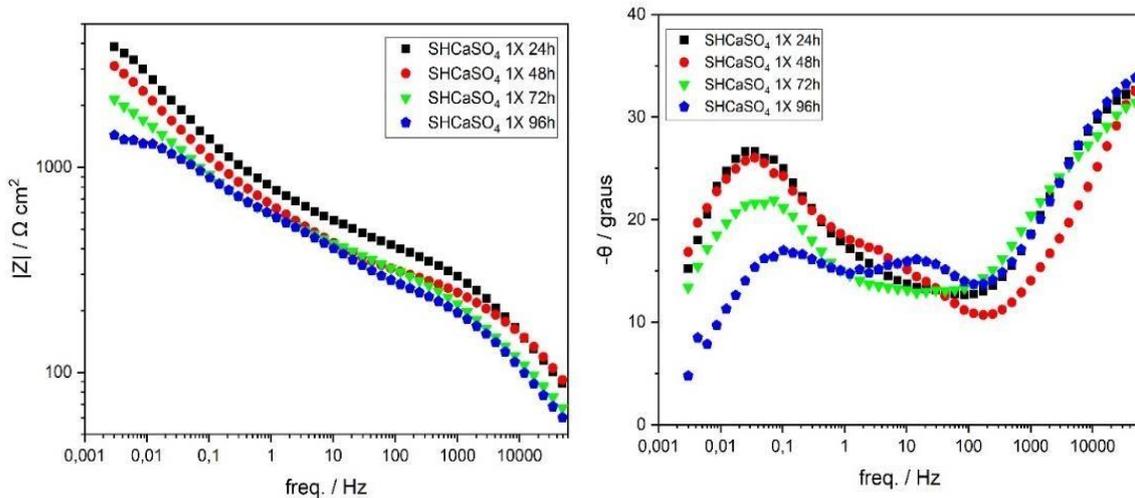
de imersão ao SBF. De acordo com Cao *et al.*, 2017, trata-se da mudança na cinética de corrosão do controle por transferência de carga para controle por difusão.

Já em 72 horas, observa-se uma diminuição no ângulo de fase, isso pode ser atribuído a permeação do eletrólito na estrutura porosa do filme, resultando a degradação entre as camadas (SUROWSKA *et. al.*, 2019). Porém, em 96 horas observa-se fenômenos em baixa frequência com baixo ângulo e em alta frequência, indicando um mecanismo controlado por difusão. De acordo com alguns autores, fenômenos em baixa para média frequência, mostram a ruptura ou quebra do filme, porém a mudança para frequências mais altas com tempo de imersão indicam aumento progressivo dos defeitos do revestimento (DURAN *et. al.*, 2004).

O revestimento híbrido com adição de carbonato de cálcio não melhorou a proteção anticorrosiva, a influência da monocamada e bicamada está associado ao fato que na primeira camada observa-se que não houve um recobrimento na liga metálica, enquanto na bicamada ocorreu uma falta de aderência entre as camadas, decorrente da falta de recobrimento da primeira camada.

A Figura 59, apresenta o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de sulfato de cálcio: SHCaSO₄ 1X (monocamada).

Figura 59: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de sulfato de cálcio (monocamada) SHCaSO₄ 1X durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 59, a amostra SHCaSO₄ 1X em apresentou fenômenos em baixa frequência para todas as horas estudadas, referente a reação de corrosão na interface metal/revestimento. Porém observa-se uma diminuição de ângulo de fase em 72 e 96 horas de imersão, atribuído à resistência da permeabilidade do eletrólito através dos defeitos do filme (KUNST et. al., 2013). Esses resultados corroboram com as curvas polarização potenciodinâmica (Figura 46) pela presença de pite, desenvolvimento de vias condutoras no filme.

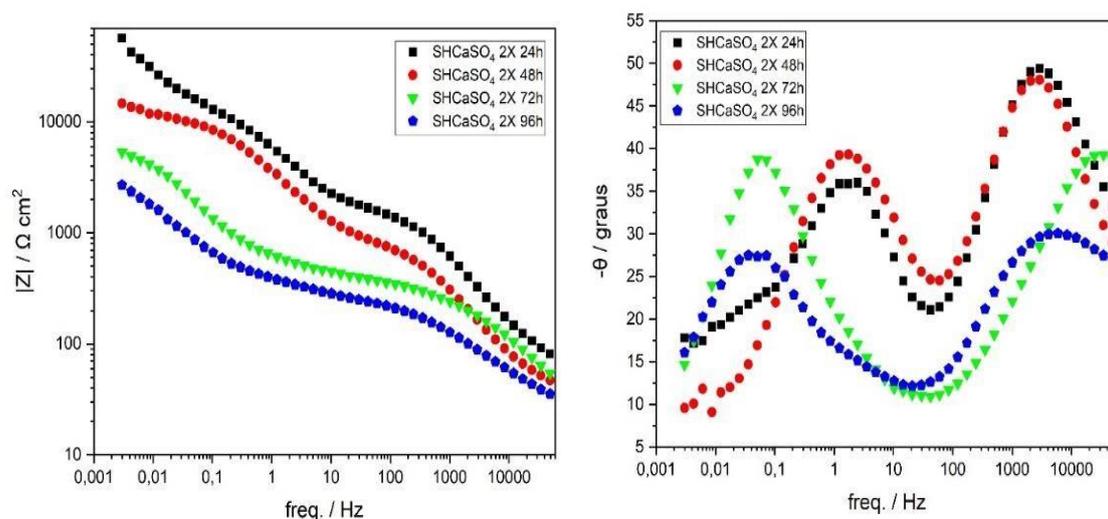
Observa-se um fenômeno em alta frequência em todas as horas estudadas, que está associado ao comportamento físico por barreira do revestimento, isso justifica a superfície regular com ausência de microfissuras apresentada para esta amostra (Figura 23 (a)). No entanto observa-se que o fenômeno em alta frequência com baixo ângulo de fase (~30°) devido à baixa espessura da camada (Tabela 24), não promove uma barreira física eficiente.

Com o tempo de imersão, o fenômeno em alta frequência aumenta o ângulo de fase, e o fenômeno em baixa frequência diminui o ângulo de fase. Esses resultados estão de acordo com o Cao et. al., 2017, que verificou em seu estudo que quanto maior o tempo de imersão, maior a resistência a corrosão.

Além disso, eles verificaram que houve uma compactação da camada devido à formação dos produtos de corrosão, e conseqüentemente obtiveram melhor resistência a corrosão no final do ensaio. Esse comportamento explica que a resistência à corrosão melhora com o tempo de imersão, o que foi observado em 96 horas.

A Figura 60 ilustra o diagrama de bode obtido em EIE realizado durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de sulfato de cálcio: SHCaSO₄ 2X (bicamada).

Figura 60: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de sulfato de cálcio (bicamada) SHCaSO₄ 2X durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 60, na amostra SHCaSO₄ 2X observa-se fenômenos em média frequência em 24 e 48 horas, refletindo a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante imersão na solução de SBF, ocorrendo a permeabilidade do eletrólito no revestimento. Nesse mesmo período apresentaram fenômenos em alta frequência, que caracteriza a barreira do filme formado. Já em 72 a 96 horas observa-se que o fenômeno em média desaparece, havendo o surgimento

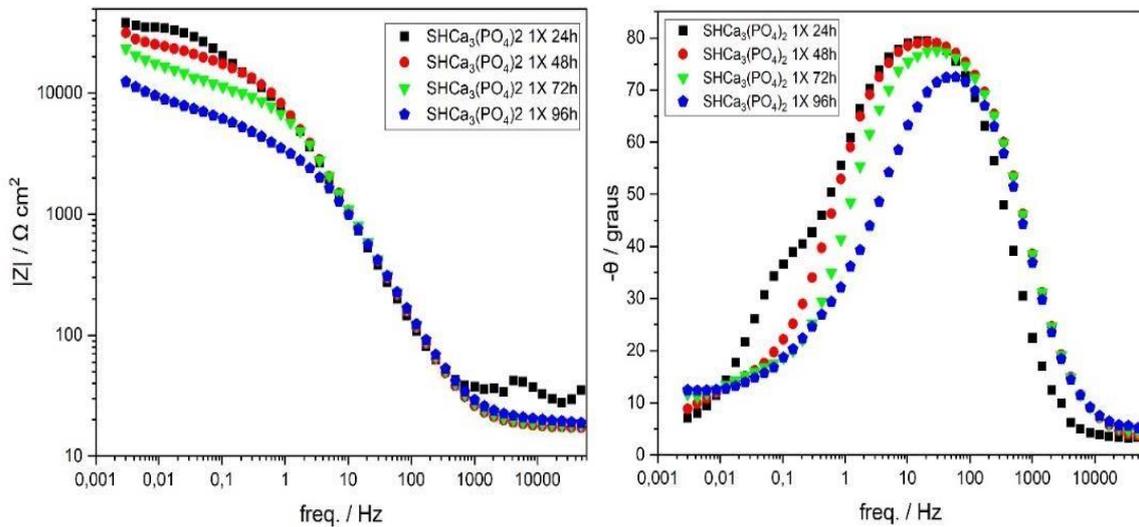
do fenômeno em baixa frequência enquanto os fenômenos em alta frequência permanecem, porém com menor ângulo de fase.

Os fenômenos em baixa frequência, estão associadas as reações de corrosão na interface metal/revestimento, assim, a resistência à transferência de carga diminuiu, apontando a processos eletroquímicos interfaciais mais rápidos (KUNST et. al., 2013). Isso ocorre no processo de deterioração, proveniente da presença de fissuras na superfície, visto nas micrografias (Figura 23(b)). De acordo com El Hadad *et. al.*, 2017 quando a solução de SBF atinge a superfície da liga Ti-6Al-4V, em micro áreas, ocorre um processo contínuo de dissolução e repassivação parcial havendo a formação de uma película de óxido que auxilia temporariamente a proteção a corrosão. Por conta disso a presença de fenômenos em alta frequência em todas as horas estudadas.

Comparando as amostras com sulfato de cálcio monocamada e bicamada, observa-se que elas não obtiverem o caráter resistivo, ocorrendo a corrosão na interface metal/revestimento. A amostra SHCaSO₄ 2X, apresentou uma diminuição na resistência a corrosão comparado com sua monocamada devido a uma maior adição de TEOS, o que pode determinar a irregularidade da cobertura da superfície, fragilizando o revestimento e contribuindo para redução a proteção anticorrosiva (KUNST et. al.,2014).

A Figura 61, apresenta o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizado durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de fosfato de cálcio: SHCa₃(PO₄)₂ 1X (monocamada).

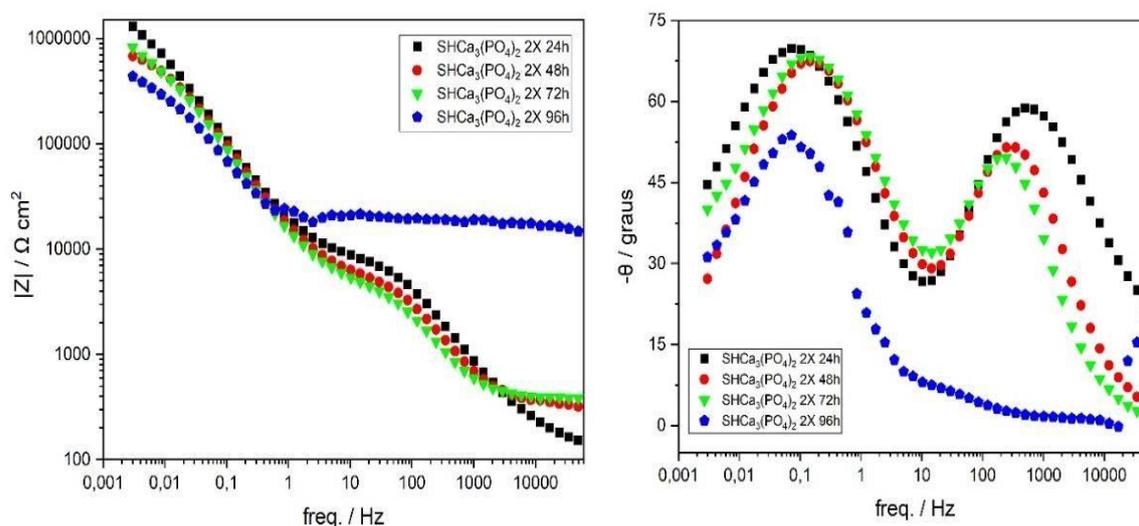
Figura 61: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de fosfato de cálcio (mono camada) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 61, observa-se na amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X fenômenos em média frequência em todas as horas estudadas, o que está associado à permeabilidade do eletrólito. A permeabilidade do eletrólito gera produtos de corrosão nas fissuras do revestimento. A redução do ângulo de fase em 96 horas. Isso corrobora com a análise de ângulo de contato (Tabela 11) em que apresentou um caráter hidrofílico comparado as demais amostras, o que pode ter favorecido a permeação do eletrólito no revestimento.

A Figura 62, apresenta o diagrama de bode obtido no ensaio de EIE realizados durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em SBF para a amostra com revestimento híbrido e adição de fosfato de cálcio: $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X (bicamada).

Figura 62: Diagramas de Bode obtidos nos ensaios de impedância para liga com revestimento híbrido e adição de fosfato de cálcio (mono camada) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X durante 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão de uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF).



Na Figura 62, observa-se na amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X que todas as horas estudadas apresentam fenômenos em baixa frequência, que se caracteriza pela ocorrência do processo corrosivo na interface produto de corrosão/liga metálica. Observa-se que em 96 horas ocorreu uma diminuição do ângulo de fase, indicando uma aceleração do processo interfacial (KUNST et. al., 2014).

Essa amostra também apresentou fenômenos em média frequência em 24 48 até 72 horas, atribuído a mudança da condutividade elétrica durante a exposição ao eletrólito, associado a permeabilidade do eletrólito na interface do filme ou pelos microporos ou fissuras do revestimento (Figura 24 (b)). Já em 96 horas os fenômenos em média frequência visualizados nas horas anteriores estudadas desaparece, possivelmente relacionada a formação de filme altamente defeituoso, esta amostra apresentou apenas fenômenos em baixa frequência, consequentemente a camada externa contendo adição de fosfato de cálcio induziu a maiores defeitos no revestimento em comparação com os revestimentos híbridos sem adição de fosfato de cálcio, ou até mesmo a adição do TEOS determinou a irregularidade do revestimento bicamada, fazendo com

que aumentasse a fragilidade do filme, contribuindo para reduzir a proteção anticorrosiva (KUNST et. al., 2014).

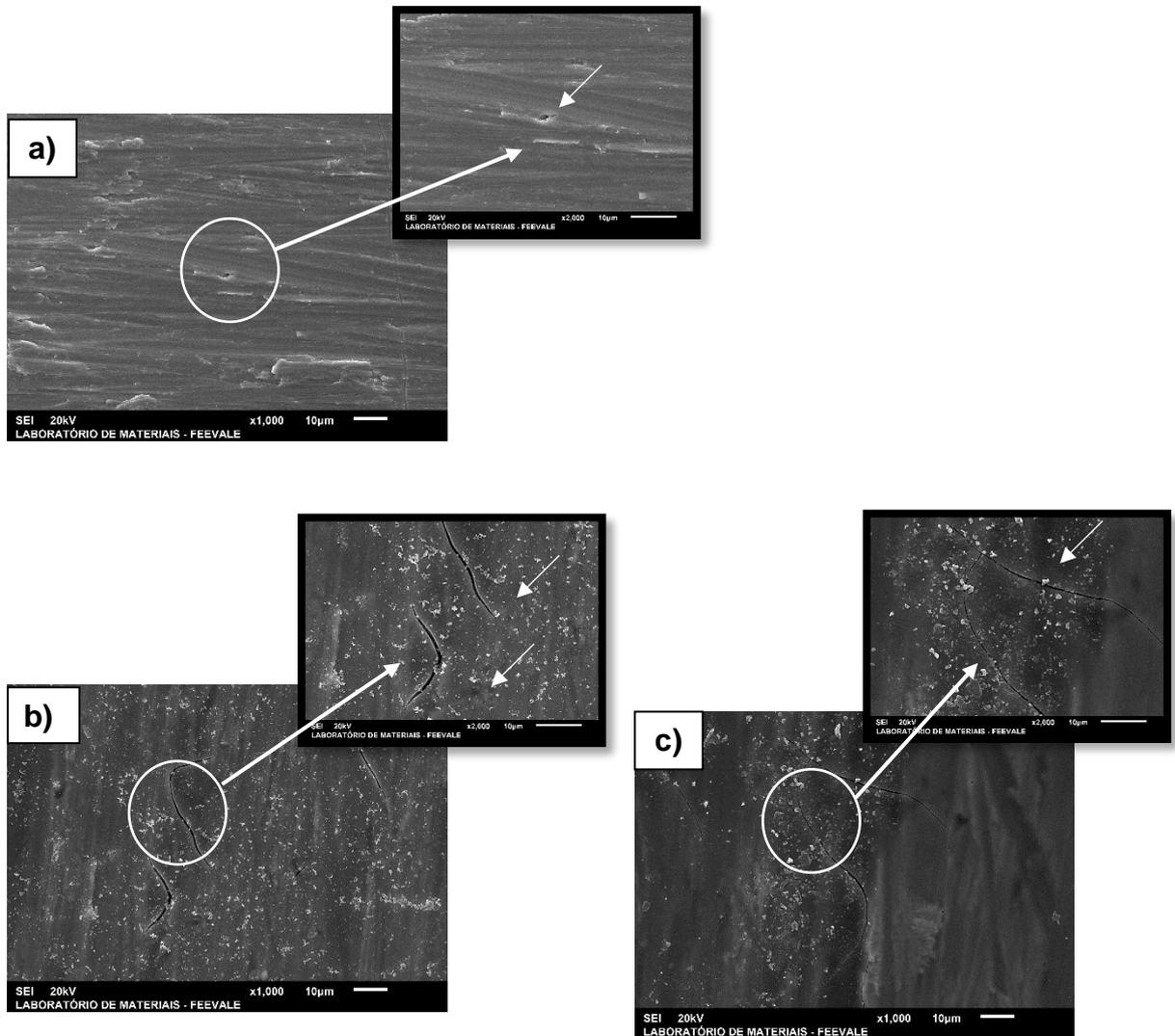
Apesar desta amostra ter apresentado maior aderência uniformidade, conforme já discutido nos ensaios morfológicos (Figura 24) e maior grau de reticulação visto em FTIR (Figura 11), e o aumento no grau de policondensação visto em RMN (Figura 7), e ausência de pontos de corrosão nas curvas de polarização potenciodinâmica (Figura 49), no entanto ela não resistiu a longos tempos de imersão na solução de SBF, como pode ser visto em impedância, ou seja, a amostra com adição de fosfato de cálcio contendo uma bicamada, não apresentou melhora comparando a monocamada, isso pode ter ocorrido por falta de adesão entre as camadas.

Essas informações não devem ser tomadas como absolutas, uma vez que os biomateriais quando implantados no corpo humano, poderão estar sujeitos a diferentes tensões, tornando a situação mais crítica quanto à corrosão. Situações como essa demonstram a grande importância da elaboração e caracterização de revestimentos anticorrosivos, possibilitando a obtenção de um material capaz de desenvolver sua função específica com confiabilidade. Vale ressaltar que o biomaterial implantado pode apresentar diferença na composição química e processo de fabricação, em relação as amostras que foram avaliadas. A solução de SBF apenas simula o fluido corpóreo, entretanto pode diferir da solução real.

6.4 MEV após impedância

As Figuras 63 a 67 mostram a morfologia das amostras sem revestimento (SR) e revestidas sem (SH 1X, SH 2X), e com adição de sais de cálcio (SHCaCl₂ 1X, SHCaCl₂ 2X, SHCaCO₃ 1X, SHCaCO₃ 2X, SHCaSO₄ 1X, SHCaSO₄ 2X, SHCa₃(PO₄)₂ 1X e SHCa₃(PO₄)₂ 2X) após os ensaios de impedância com 96 horas de imersão em uma solução simulada de fluido corpóreo (SBF), com magnitudes: 1000x e 2000x.

Figura 63: Micrografias obtidas ao MEV após impedância para as amostras: a) SR, b) SH 1X e c) SH 2X.

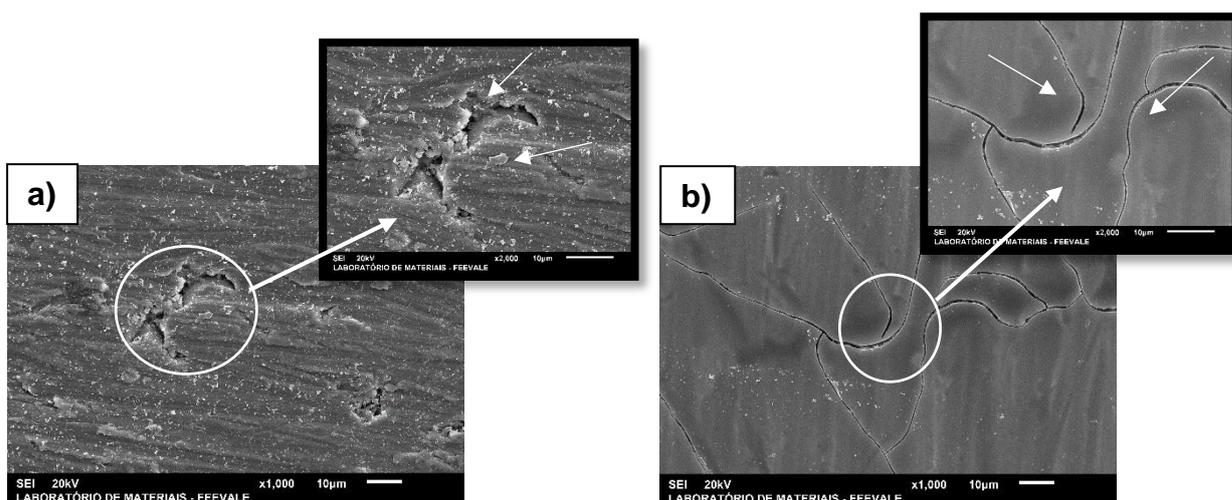


Na amostra sem revestimento, Figura 63, a) SR, pode ser observado pelas micrografias ao MEV após impedância o processo corrosivo por pite, característico das ligas de Ti-6Al-4V (IZQUIERDO-BARBA et al., 2003). Já para a amostra b) SH 1X observa-se a formação de cristais em sua superfície, possivelmente devido a produtos de corrosão, como óxidos e de forma generalizada. Isso pode ter sido ocasionado pelas fissuras e pela falta de aderência do revestimento, decorrentes da quantidade insuficiente de grupos SiOH disponíveis em solução, o que diminuiu a interação silano/metalo, resultando em menor adesão (Me-O-Si), além da menor formação de ligações siloxano

responsáveis pela proteção barreira (OOIJ et al., 2005). Além disso esses resultados corroboram com o pior desempenho dos resultados EIE (Figura 53). Para a bicamada, Figura 54, c) SH 2X, apesar do seu melhor desempenho quanto a resistência a corrosão, conforme ensaios de EIE, pode-se observar a formação de cristais na superfície após 96 horas de imersão em SBF, devido ao processo corrosivo, conseqüentemente essa amostra não resiste a longos tempos de imersão.

Na Figura 64 é apresentado as micrografias obtidas ao MEV para as amostras contendo cloreto de cálcio.

Figura 64: Micrografias obtidas ao MEV após impedância para as amostras: a) SHCaCl₂ 1X, b) SHCaCl₂ 2X.

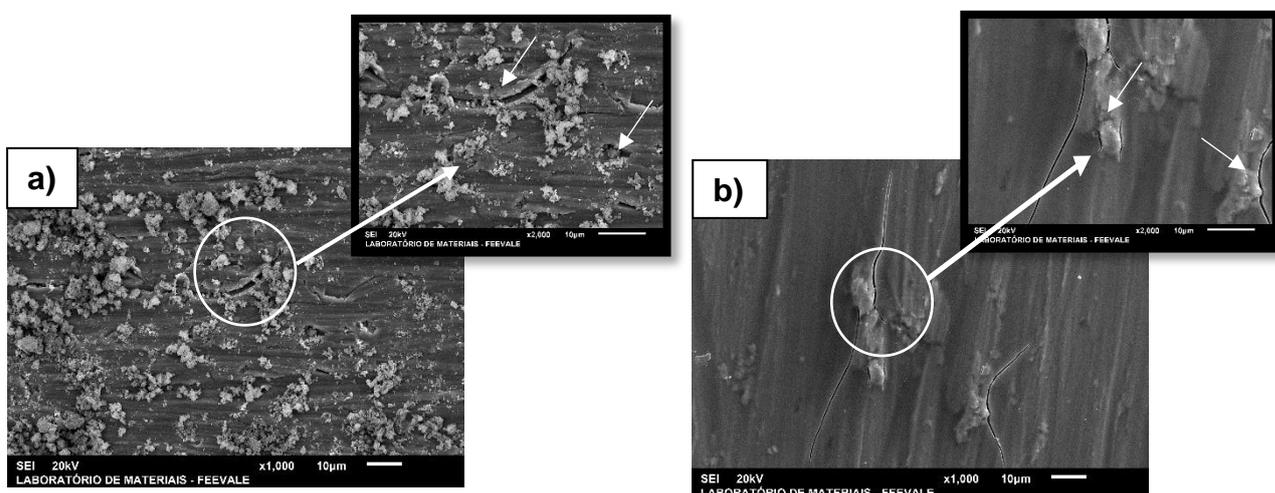


Para a amostra a) SHCaCl₂ 1X (Figura 64), observa-se uma degradação generalizada e a corrosão por pite. Esses resultados corroboram com as análises de EIE observado pelo fenômeno em baixa frequência, atribuídos ao produto de corrosão na superfície do substrato, proveniente da presença de pequenos poros na superfície do revestimento (Figura 19 (a)), essas áreas de menor adesão, poros ou descontinuidades nos revestimentos podem atuar como caminhos preferenciais para permeação do eletrólito, diminuindo a resistência aos processos corrosivos (MOHAMMADLOOA et. al., 2012).

Para a amostra b) SHCaCl₂ 2X (Figura 64), observa-se um aumento das fissuras devido a degradação do revestimento híbrido, isso já era esperado devido a difusão controlada no revestimento esse comportamento difusivo corrobora com a deterioração do revestimento, como visto em EIE (Figura 58) devido ao fenômeno em baixa frequência com menor ângulo de fase.

Na Figura 65 é apresentado as micrografias obtidas ao MEV para as amostras contendo carbonato de cálcio.

Figura 65: Micrografias obtidas ao MEV após impedância para as amostras: a) SHCaCO₃ 1X, b) SHCaCO₃ 2X.



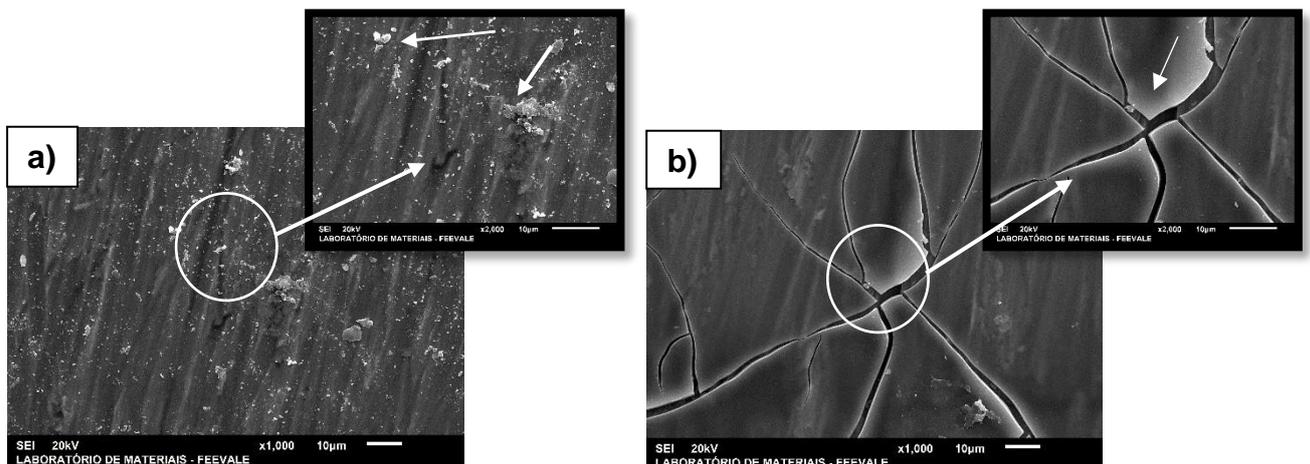
Para a amostra, Figura 65, a) SHCaCO₃ 1X, é possível observar o processo corrosivo de forma generalizada e por pite, isso ocorre devido as fissuras (Figura 19 (a)) em que se inicia o processo corrosivo. Esse resultado morfológico já era esperado devido ao fenômeno em média frequência visto em EIE (Figura 57), associado a permeação do eletrólito através do revestimento híbrido. Diante disso, sugere-se que o eletrólito comece a permear através da rede orgânica do filme nas discontinuidades, iniciando o processo de corrosão. Entretanto, essa porosidade é necessária para promover a neoformação óssea, tornando o material bioativo. A presença do óxido formado na superfície do substrato é importante para o crescimento do osso mineralizado. Porém, cabe

salientar que há uma diminuição na resistência à corrosão devido a maior área superficial exposta (VALLIANTE et. al., 2011).

Na amostra, Figura 64, b) SHCaCO_3 2X observa-se corrosão generalizada, devido ao fenômeno em média frequência, nesse caso, relacionado à difusividade do eletrólito, nas primeiras horas de imersão ao SBF, ocasionando a degradação do filme na interface metal/revestimento, e conseqüentemente a diminuição da resistência à corrosão.

Na Figura 66 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV para as amostras contendo sulfato de cálcio.

Figura 66: Micrografias obtidas ao MEV após impedância para as amostras: a) SHCaSO_4 1X, b) SHCaSO_4 2X.



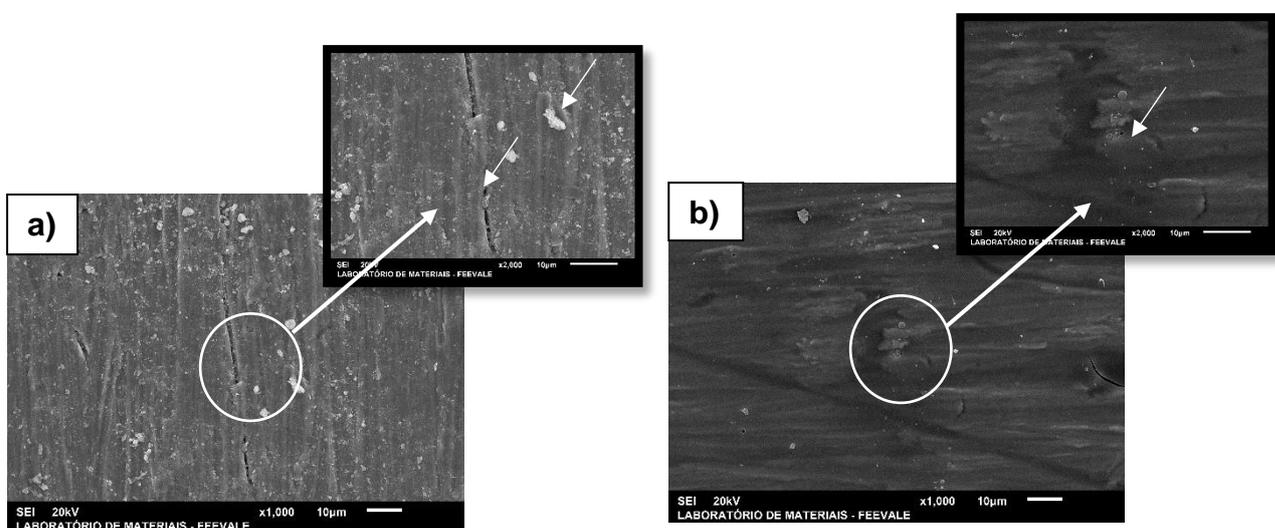
Na amostra, Figura 66, a) SHCaSO_4 1X observa-se a formação de cristais na superfície, devido a produtos de corrosão, como óxidos de forma generalizada, semelhante as outras amostras. Esse resultado já era esperado devido ao fenômeno de alta frequência com baixo ângulo de fase ($\sim 30^\circ$) e devido à baixa espessura da camada (Tabela 22), favorecendo a formação de uma barreira física ineficiente.

Para a amostra, Figura 66, b) SHCaSO_4 2X observa-se o aumento da degradação do revestimento após 96 horas de imersão em SBF. Isso ocorre devido

aos produtos corrosivos que se espalham e se acumulam entre a liga e o revestimento híbrido, e, com isso, a quantidade de produtos de corrosão é grande o suficiente para promover o rompimento do revestimento.

Na Figura 67 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV para as amostras contendo fosfato de cálcio.

Figura 67: Micrografias obtidas ao MEV após impedância para as amostras: a) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, b) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X.



Na amostra, Figura 67, a) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, observa-se pelas micrografias ao MEV que novamente o processo corrosivo ocorre de forma generalizada e por pites. Isso já era esperado, devido ao fenômeno observado em média frequência, que foi associado à permeabilidade do eletrólito, gerando os produtos de corrosão, visto em EIE (Figura 61).

Já para a amostra, Figura 67, b) $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 2X, observa-se a presença de pites. Isso concorda com os fenômenos em baixa frequência, visto em EIE (Figura 62), caracterizado pelo processo corrosivo na interface da liga metálica. Apesar desta amostra apresentar um revestimento homogêneo sem fissuras (Figura 24 (b)), diferente da monocamada $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X, esse comportamento pode estar associado ao aumento de espessura (Figura 26), ou um acréscimo

de um número de camadas, porém não foi suficiente para aumentar a capacidade anticorrosiva após 96 horas.

Neste trabalho buscou-se produzir um revestimento que apresente um equilíbrio (meio termo) entre as propriedades biológicas e anticorrosivas e que possua elementos (cálcio) promotores de biocompatibilidade e bioatividade sem comprometer a resistência à corrosão. Não foram realizadas medidas eletroquímicas (EIE) de bode no tempo 0, devido a estabilização da potência, e por ser um sistema muito resistivo.

7 CONCLUSÕES

Os revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos com adição dos sais de cálcio, permitiram gerar um revestimento regular capaz de aderir ao substrato metálico, buscando favorecer a adesão e proliferação celular, e a resistência à corrosão da liga de Ti-6Al-4V. Os revestimentos híbridos apresentaram uma rede híbrida rígida, formada por ligações covalentes e que proporcionou boas propriedades estruturais e morfológicas ao material.

Análises estruturais como RMN, FTIR e SAXS mostraram a influência da adição de sulfato de cálcio nas reações de hidrólise e condensação dos híbridos, promovendo um aumento do grau de reticulação do híbrido, formando mais ligações Si-O-Si. Dentre os híbridos produzidos, as amostras SHCaSO₄ 1X e SHCa₃(PO₄)₂ 2X apresentaram uma rede de sílica mais compacta, com menores imperfeições nas superfícies. Diante disso, obteve-se um filme mais uniforme e hidrofóbico, fatores esses que contribuíram para um melhor desempenho anticorrosivo.

Testes morfológicos como MEV, EDS, e AFM permitiram avaliar e classificar o revestimento produzido como fino, homogêneo, com topografia regular e algumas discontinuidades resultantes do processo de condensação e do pré-tratamento aplicado à liga de Ti-6Al-4V. As amostras SHCaCl₂ 1X e SHCa₃(PO₄)₂ 1X mostram um caráter mais hidrofílico, comparando com as demais amostras e nos ensaios de rugosidade as amostras SHCaCO₃ 1X e

$\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X apresentaram o maior grau de rugosidade, essas características torna essas amostras atrativas para aplicações biológicas.

Na análise eletroquímica (EIE) mostrou que o revestimento híbrido SH 2X gerou uma barreira de proteção à corrosão mais alta que a do substrato SR e que os revestimentos com adição de cálcio, quando foi exposto ao fluido corporal a 37 ° C. Com base em testes eletroquímicos, o revestimento híbrido SH 2X protegeu o substrato mesmo após 96h de imersão em meio corrosivo. Isso já era esperado devido ao fato, que a adição dos sais de cálcio é proveniente para melhorar a biocompatibilidade do revestimento e criar um meio termo entre a proteção a corrosão. Os demais revestimentos híbridos demonstraram caráter protetivo nas primeiras horas de imersão em SBF. Porém, a amostra $\text{SHCa}_3(\text{PO}_4)_2$ 1X obteve uma melhor resistência a corrosão no final do ensaio de EIE, respectivo a compactação da camada devido à formação dos produtos de corrosão.

8 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- Realizar ensaios biológicos como: viabilidade; proliferação, e diferenciação celular para as amostras de sulfato de cálcio e fosfato de cálcio e comparar os resultados, com as análises já realizadas.

9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- Apresentação do trabalho em poster no evento XIII Escola de Verão em Educação Química (EVEQUIM) e XI Encontro Estadual de Química (ENESQUIM). Titulado: **Efeito da adição de sais de cálcio na estrutura de materiais híbridos siloxano-pHEMA preparados pelo processo sol-gel.**
- Apresentação do trabalho em poster no evento 15° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBpol), Titulados: **Influência da adição de fosfato de cálcio na estrutura de híbridos siloxano-p(HEMA) preparados pelo método sol-gel e Revestimentos híbridos siloxano-p(HEMA) com sais de cálcio aplicados sobre a liga de ti-6al-4v pelo método sol-gel: estudo estrutural, morfológico e de superfície.**
- Apresentação do trabalho em poster no evento 59° Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Titulado: **Efeito da adição de sais de cálcio na estrutura de materiais híbridos siloxano-p(HEMA) preparados pelo processo sol-gel.**

10 REFERÊNCIAS

- ALCANTARA-GARCIA, A.; GARCIA-CASAS, A.; JIMENEZ-MORALES, A. Electrochemical study of the synergic effect of phosphorus and cerium additions on a sol-gel coating for Titanium manufactured by powder metallurgy. **Progress in Organic Coatings**, n. January, p. 0–1, 2018.
- AMATO, L. E. et al. Electrochemical characterization of sol-gel hybrid coatings in cobalt-based alloys for orthopaedic implants. **Materials Letters**, v. 59, n. 16, p. 2026–2031, 2005.
- ASRI, R. I. M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 1261–1274, 2017.
- ASTM F136-13, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
- BALDIN, E.K.K., KUNST, S.R., BELTRAMI, L.V.R., LEMOS, T.M., QUEVEDO, M.C., BASTOS, A.C., FERREIRA, M.G.S., SANTOS, P.R.R., SARMENTO, V.H.V., MALFATTI, C.D.F. Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: Effect of the concentration in the corrosion inhibition action, **Thin Solid Films** p. 146–156, 2016.
- BALLARRE, J. et al. Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 1–2, p. 80–86, 2008.
- BALLARRE, J. et al. Bone quality around bioactive silica-based coated stainless steel implants: Analysis by Micro-Raman, XRF and XAS techniques. **Journal of Structural Biology**, v. 184, n. 2, p. 164–172, 2013.
- BUCIUMEANU, M. et al. AC Design of the Ti6Al4V cellular structures. **Tribology International**, 2017.

BÜYÜKŞAĞIS, A. et al. The examination of corrosion behaviors of hap coated Ti implant materials and 316L SS by sol-gel method. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 47, n. 5, p. 670–679, 2011.

CARVALHO, H.W.P., SUZANA, A.F., SANTILLI, C.V., S.H. Pulcinelli, Structure and thermal behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids, *Polym. Degrad. Stab.* **Polymer Degradation and Stabilit.** 104 (2014) 112–119.

CATAURO, M. et al. Modification of Ti6Al4V implant surfaces by biocompatible TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating: Structural characterization, mechanical and corrosion behavior. **Materials Science and Engineering C**, v. 74, p. 501–507, 2017.

CATAURO, M.; BOLLINO, F.; PAPALE, F. Biocompatibility improvement of titanium implants by coating with hybrid materials synthesized by sol-gel technique. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 102, n. 12, p. 4473–4479, 2014.

CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN, C.; CAO, G. Z. Sol-gel derived hybrid coatings for corrosion protection. **Journal of Sol-Gel and Technology**, v. 26, p. 321-327, 2003.

CHUNG, J. J. et al. Effect of Comonomers on Physical Properties and Cell Attachment to Silica-Methacrylate / Acrylate Hybrids for Bone Substitution. **Macromol. Rapid Commun.** v. 201700168, p. 1–5, 2017.

COSTANTINI, A. et al. Bioactive Poly (2-hydroxyethylmethacrylate)/ Silica Gel Hybrid Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Process. **Wiley InterScience**. p. 98–104, 2007.

COUTO, A. A. et al. Caracterização microestrutural da liga Ti-6Al-4V comercial utilizada como biomaterial. **17° CBECIMat**, p. 4365–4376, 2006.

CRIADO, M.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Progress in Organic Coatings Polymerization of hybrid organic – inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA / DTA , FTIR and NMR techniques. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 4, p. 880–891, 2014.

CRUZ, M. A. E.; RAMOS, A. P. Bioactive CaCO₃/poly(acrylic acid)/chitosan hybrid coatings deposited on titanium. **Surface and Coatings Technology**, v.

294, p. 145–152, 2016.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 6097–6103, 2006.

DURÁN, A. et al. Sol Gel coatings for protective and bioactive functionalisation of metals used in orthopaedic devices. **Journal of Material Chemistry**, v. 14, p. 2282, 2004.

GAMA, R. DE O., BRETAS, R.E.S., ORÉFICE, R.L., Control of the Hydrophilic/Hydrophobic Behavior of Biodegradable Natural Polymers by Decorating Surfaces with Nano- and Micro-Components, Adv. **Polym. Technol.** 37 (2018) 654–661.

GAO, C. et al. Characteristics of calcium sulfate/gelatin composite biomaterials for bone repair. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 18, n. 7, p. 799–824, 2007.

GIGLIO, E. DE et al. Development and characterization of rhVEGF-loaded poly (HEMA – MOEP) coatings electrosynthesized on titanium to enhance bone mineralization and angiogenesis. **Acta Biomaterialia**. v. 6, p. 282–290, 2010.

HAMMER, P. et al. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266–274, 2012.

HANSAL, W. E. G. et al. Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces. **Surface & Coatings Technology**. v. 200, p. 3056–3063, 2006.

HARB, S. V. et al. Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15414–15424, 2015.

HE, Z. et al. Inhibition of acid undercutting of inorganic / organic hybrid polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**. v. 134, n. February, p. 169–176, 2019.

ISAAC, J. et al. Bioengineered titanium surfaces affect the gene-expression and phenotypic response of osteoprogenitor cells derived from mouse calvarial bones. **European Cells and Materials**, v. 20, n. 0, p. 178–196, 2010.

IZQUIERDO-BARBA, I. et al. The role of precursor concentration on the characteristics of SiO₂-CaO films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1–3, p. 1179–1182, 2003.

JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KUNST, S. R. et al. Effect of Curing Temperature and Architectural (Monolayer and Bilayer) of Hybrid Films Modified with Polyethylene Glycol for the Corrosion Protection on Tinplate 2 . Experimental Procedures. **Materials Research**. v. 17, n. 4, p. 1071–1081, 2014.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.

MOHAMMADLOOA, H. E.; SARABI, A. A.; ALVANI, A. A. S.; SAMEIEA, H.; 127 SALIMIA, R. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface e Coatings Technology**, v. 206, p. 4132-4139, 2012.

MURESAN, L. M. **Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants**. [s.l.] Elsevier Inc., 2014.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A243**, v. 243, p. 231–236, 1998.

OHTSUKI, C. et al. Design of novel bioactive materials through organic modification of calcium silicate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1527–1533, 2007.

OMAR, S. et al. Sol-gel hybrid coatings with strontium-doped 45S5 glass particles for enhancing the performance of stainless steel implants: Electrochemical, bioactive and in vivo response. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 425, p. 1–10, 2015.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomaterials: Types, Applications, and Market. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

POOLOGASUNDARAMPILLAI, G. et al. Poly(γ -glutamic acid)/silica hybrids with calcium incorporated in the silica network by use of a calcium alkoxide precursor. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 26, p. 8149–8160, 2014.

POVEDA-REYES, S. et al. Injectable composites of loose microfibers and gelatin with improved interfacial interaction for soft tissue engineering. **Polymer (United Kingdom)**, v. 74, p. 224–234, 2015.

RAVARIAN, R. et al. Nanoscale chemical interaction enhances the physical properties of bioglass composites. **ACS Nano**, v. 7, n. 10, p. 8469–8483, 2013.

RODRÍGUEZ LUGO, V.; CASTAÑO, V. M.; RUBIO-ROSAS, E. Biomimetic growth of hydroxylapatite on SiO₂–PMMA hybrid coatings. **Materials Letters**, v. 184, p. 265–268, 2016.

RYLSKA, D. et al. Chemical passivation as a method of improving the electrochemical corrosion resistance of Co-Cr-based dental alloy. **Acta of Bioengineering and Biomechanics**, v. 19, n. 2, p. 73–78, 2017.

SADIQ, T. O.; SITI, N.; IDRIS, J. A Study of Strontium-Doped Calcium Phosphate Coated On Ti6Al4V Using Microwave Energy. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 3, p. 0, 2018.

SALVADOR, D. G. et al. Development of Alkoxide Precursors-Based Hybrid Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Biomedical Applications: Influence of pH of Sol. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 6, p. 2863–2874, 2018a.

SALVADOR, D. G. et al. Development of Alkoxide Precursors-Based Hybrid Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Biomedical Applications : Influence of pH of Sol. **Journal of Materials Engineering and Performance**, n. Ref 7, 2018b.

SAVELEVA, M. S. et al. Hybrid PCL/CaCO₃scaffolds with capabilities of carrying biologically active molecules: Synthesis, loading and in vivo applications.

Materials Science and Engineering C, v. 85, p. 57–67, 2018.

SCHIRALDI, C. et al. Development of hybrid materials based on hydroxyethylmethacrylate as supports for improving cell adhesion and proliferation. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3645–3653, 2004.

SHAH, F. A. et al. Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants - Is one truly better than the other.

Materials Science and Engineering C, v. 62, p. 960–966, 2016.

SOUZA, J. C. M. et al. How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study. **Materials Science & Engineering C**, v. 47, p. 384–393, 2015.

SUN, Y.; HUANG, H. SC. **Journal of Alloys and Compounds**, 2018.

SUZANA, A. F. et al. Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 299, p. 71–80, 2016.

TANNER, P. A.; YAN, B.; ZHANG, H. Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 17, p. 4325–4328, 2000.

TATHE, A.; GHODKE, M.; NIKALJE, A. A brief review: biomaterials and their application. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 2, n. 4, p. 19–23, 2010.

TIWARI, I. et al. Polyacrylate / silica hybrid materials : A step towards multifunctional properties. **Journal of Dispersion Science and Technology**, p. 1–33, 2018.

TORRES, Y. et al. Surface modification of Ti-6Al-4V alloys manufactured by selective laser melting: Microstructural and tribo-mechanical characterization. **Surface and Coatings Technology**, v. 348, n. April, p. 31–40, 2018.

TORRICO, R. F. A. O. et al. Journal of Colloid and Interface Science Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 513, p. 617–628, 2018.

TYLKOWSKI, B., TSIBRANSKA, I., Overview of main techniques used for membrane characterization. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy** p. 50, 2015.

VALLIANT, E. M.; JONES, J. R. Softening bioactive glass for bone regeneration: Sol-gel hybrid materials. **Soft Matter**, v. 7, n. 11, p. 5083–5095, 2011.

VASILE, E. et al. Apatite formation on active nanostructured coating based on functionalized gold nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 6, 2012.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.

YASAKAU, K. A. et al. Electrochimica Acta Active corrosion protection of AA2024 by sol – gel coatings with cerium molybdate nanowires. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 236–246, 2013.

ZOPPI, R. A. Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos : Preparação , Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1997.

J. LI, X. LIU, Chemical surface modification of metallic biomaterials, in: Surf. Coat. Modif. Met. **Biomater.**, **Woodhead Publishing**, 2015: pp. 159–183. SASSI, Z. et al. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels - Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

HAN, Y. H. et al. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 3, p. 313-320, 2007.

M. Mohseni, S. Bastani, A. Jannesari, Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol–gel based UV-curable organic–inorganic hybrid coatings, **Prog. Org. Coat** p. 1191-1199, 2014.

HAMMOUDA, B. A new Guinier – Porod model A new Guinier – Porod model. **Journal of Applied Crystallography** p. 716–719, 2010.

P.H. SUEGAMA, V.H. V SARMENTO, M.F. MONTEMOR, A. V BENEDETTI, H.G. DE MELO, I. V AOKI, C. V SANTILLI. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly (methyl methacrylate) based film

applied on tin coated steel, *Electrochim. Acta* p. 5100–5109, 2010. G. KICKELBICK. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications, **Wiley - VCH**, 2007.

Z. Zhang, B. Ge, X. Men, Y. Li. Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning. **Colloids and Surfaces A: Physicochem** p. 0927-7757, 2015.