

Avaliação da resistência à corrosão de filmes híbridos orgânico-inorgânico com potencial aplicação em biomateriais

Corrosion resistance evaluation of organic-inorganic hybrid films with potential application in biomaterials

Evaluación de resistencia a la corrosión de películas híbridas orgánicas-inorgánicas con potencial aplicación en biomateriales

Recebido: 06/06/2023 | Revisado: 19/06/2023 | Aceitado: 21/06/2023 | Publicado: 26/06/2023

Carolina Konzen Cruz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4955-3987>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: konzencarolina@gmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>

Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível A (RHAE), Brasil

E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Luana Góes Soares

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8663-4968>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: lugo.es.soares@gmail.com

Eduardo Luis Schneider

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3938-2662>

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: edu.ufrgs@gmail.com

Ernesto Gustavo Maffia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9378-5457>

Facultad de Ingenieria de La Plata, Argentina

E-mail: gmaffia1718@yahoo.com

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4472-5359>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: ctofeevale@gmail.com

Carlos Leonardo Pandolfo Carone

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4084-4502>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: carloscarone@feevale.br

Resumo

Titânio e suas ligas destacam-se entre os materiais metálicos por possuírem excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas específicas elevadas, o que os tornam perfeitos candidatos para aplicações biomédicas. No entanto, após implantados, os biomateriais permanecem em contato com o fluido corpóreo, que pode contribuir com o desgaste e a corrosão dos materiais, comprometendo a integridade mecânica e estrutural do implante levando à sua falha prematura. No sentido de melhorar o índice do sucesso clínico de implantes metálicos, determinados estudos na área de biomateriais sugerem o uso de revestimentos protetivos. Revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos têm sido utilizados nessa área com intuito de solucionar os problemas de corrosão ocorridos em materiais metálicos. Neste contexto, o híbrido a base do precursor alcóxido TEOS (ortossilicato de tetraetil) foi utilizado para a realização do processo de hidrólise/condensação ácida, adicionou-se as nanopartículas de prata e realizou-se a mistura com a incorporação da policaprolactona diol, seguido da adição do hexadimetileno diisocianato, para formação do poliuretano. Os revestimentos híbridos foram aplicados sobre placas de titânio e realizou-se caracterizações morfológicas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), eletroquímicas através do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, a fim de avaliar o desempenho dos revestimentos e a influência de diferentes concentrações de nanopartículas de prata por termogravimetria, ângulo de contato, aderência, UV-visível e distribuição das nanopartículas. Como resultados foi identificado que a inserção de nanopartículas de prata, em baixa concentração, em um revestimento híbrido orgânico-inorgânico possibilitou a obtenção de um revestimento com resistência à corrosão satisfatória para uso como biomaterial.

Palavras-chave: Titânio; Anodização; Nanocarga de prata; Sol-gel; Corrosão.

Abstract

Titanium and its alloys stand out among metallic materials due to their excellent biocompatibility and high specific mechanical properties, which make them perfect candidates for biomedical applications. However, after implanted, the biomaterials remain in contact with the corporeal fluid, which can contribute to wear and corrosion of the two materials, compromising the mechanical and structural integrity of the implant leading to its premature failure. No sense of improvement in the clinical success rate of metallic implants, certain studies in the area of biomaterials suggest the use of protective coatings. Organic-inorganic hybrid coatings have been used in this area with the aim of solving corrosion problems that occur in metallic materials. In this context, the hybrid based on the alkoxide precursor TEOS (tetraethyl orthosilicate) was used to carry out the hydrolysis/acid condensation process, adding the silver nanoparticles and making a mixture with the incorporation of polycaprolactone diol, followed of the addition of hexademethylene diisocyanate, for the formation of polyurethane. The hybrid coatings were applied on titanium plates and morphological characterizations were carried out by MEV (Varredura Electron Microscopy), electrochemical through open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy, in order to evaluate the performance of two coatings and the influence of different concentrations of silver nanoparticles by thermogravimetry, contact angle, adhesion, UV-visibility and distribution of nanoparticles. As results, it was identified that the insertion of silver nanoparticles, in low concentration, in an organic-inorganic hybrid coating made it possible to obtain a coating with satisfactory corrosion resistance for use as biomaterial.

Keywords: Titanium; Anodizing; Silver nanocharge; Sol-gel; Corrosion.

Resumen

Titânio e sus ligas destacam-se entre os materiais metálicos por possuírem excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas elevadas específicas, o que os tornam perfeitos candidatos para aplicaciones biomédicas. No entanto, después de implantados, os biomaterias permacecem em contato com o fluido corpóreo, que pueden contribuir com o desgaste e a corrosão dos materialis, comprometendo a integridade mecânica e estrutural do implant levando à sua falha prematura. No sentido de melhorar o índice do sucesso clínico de implantes metálicos, determinados estudios na área de biomateriais sugerem o uso de revestimentos protectores. Revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos têm sido utilizados nessa área com intuito de solucionar os problemas de corrosão ocorridos em materiales metálicos. Neste contexto, o híbrido a base do precursor alcóxido TEOS (ortossilicato de tetraetila) foi utilizado para a realização do processo de hidrólise/condensação ácida, adicionou-se as nanopartículas de prata e realizou-se a mistura com a incorporação da policaprolactona diol, seguido da adição do hexademetileno diisocianato, para formação do poliuretano. Os revestimentos híbridos foram aplicados sobre placas de titânio y realizou-se caracterizações morfológicas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), eletroquímicas através do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, a fim de avaliar o desempenho dos revestimentos e a influência de diferentes concentrações de nanopartículas de prata por termogravimetria, ângulo de contacto, aderência, UV-visível y distribuição das nanopartículas. Como resultados se identificó que una inserción de nanopartículas de prata, en baja concentración, en un revestimento híbrido orgânico-inorgânico possibilitou a obtener un revestimento con resistencia a la corrosión satisfatória para uso como biomaterial.

Palabras clave: Titânio; Anodizado; Nanocarga de prata; Sol-gel; Corrosión.

1. Introdução

Titânio e suas ligas destacam-se entre os materiais metálicos por possuírem excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas específicas elevadas, o que os tornam perfeitos candidatos para aplicações biomédicas (Nishiguchi et al., 1999; Isaac et al., 2010). A liga TiAl₆V₄ é a mais aplicada na área de biomateriais (45%), seguida do titânio puro (30%) e pelas demais ligas de titânio (25%) (Oréface et al., 2006). Além disso, o titânio apresenta elevada resistência à corrosão, excelente desempenho mecânico e uma boa biocompatibilidade. Embora, o titânio e suas ligas apresentem excelentes propriedades biocompatíveis, estudos associam efeitos citotóxicos, reações adversas em tecidos e desordens neurológicas à presença de íons decorrentes do processo corrosivo no corpo humano, liberados pelo uso de implantes desse material (Cremasco et al., 2010; Kunst et al., 2021; Saurabh et al., 2022). Diante disso, revestimentos depositados sobre o titânio podem atuar como uma barreira de proteção anticorrosiva, evitando a liberação de íons ao corpo humano (Fernandes et al., 2022).

Com o objetivo de melhorar o índice do sucesso clínico de implantes metálicos, determinados estudos na área de biomateriais sugerem o uso de revestimentos protetivos e ou biofuncionalizados. Revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos têm sido utilizados nessa área com intuito de solucionar os problemas de corrosão ocorridos em materiais metálicos (Zomorodian et al., 2012). Além de não serem tóxicos para o corpo humano, viabilizando o crescimento celular, os

filmes orgânicos formados promovem uma excelente adesão sobre substratos metálicos, podendo atuar efetivamente como um agente de acoplamento de partículas bioativas (Rakmae et al., 2012).

Dentre as atuais tecnologias de deposição utilizadas para a aplicação destes revestimentos, a deposição via processo sol gel tem se destacado entre as demais, devido as suas diversas vantagens (Choudhury et al., 2011) tais como o aumento da homogeneidade do revestimento obtido, a redução da temperatura de sinterização, a capacidade de revestir formas complexas e de preparar revestimentos nanoestruturados e o domínio do controle da composição, microestrutura e espessura do filme formado. Portanto, para o uso em substratos de Ti o método sol-gel é o mais recomendável, uma vez que não irá melhorar as suas propriedades anticorrosivas.

Atualmente, poucos artigos específicos da área de biomateriais abordam este tema para aplicação em substratos Ti e suas ligas (Rodríguez-Cano et al., 2013; Hieda et al., 2012) porém, alguns autores já investigaram a aplicação destes filmes híbridos protetivos e/ou biofuncionalizados em outros substratos comumente utilizados para a fabricação de implantes, tais como: magnésio (Liu et al., 2013), NiTi (Fu et al., 2012; Chiu et al., 2007) e ligas a base de cobalto (Amato et al., 2005).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização (morfológica, físico-química e eletroquímica), em escala laboratorial, de um revestimento híbrido a base de siloxano/poliuretano/prata, através do método sol-gel a ser utilizado em biomateriais produzidos em substratos de titânio. Este revestimento deverá ter como função, atuar como uma camada com propriedades anticorrosivas, inibindo a liberação de íons metálicos dissolvidos ou partículas sólidas desprendidas do implante por fenômenos mecânicos.

2. Metodologia

Na metodologia empregada será apresentada na sequência a síntese, sequência de passos do processo de elaboração bem como as caracterizações referentes as técnicas desenvolvidas (Pereira et al., 2018; Estrela, 2018; Severino, 2013).

Materials

Para a realização desse trabalho, foram utilizadas amostras de titânio c.p. grau 2 medindo aproximadamente 2x3 cm. Na Tabela 1 está descrita a composição química para a classificação como titânio c.p. grau 2.

Tabela 1 - Requisitos Químicos do titânio c.p. grau 2.

Elemento	Composição, %
Nitrogênio, máx.	0,03
Carbono, máx.	0,08
Hidrogênio, máx.	0,015
Ferro, máx.	0,30
Oxigênio, máx.	0,25
Resíduos, máx. cada	0,1
Resíduos, total máximo	0,4
Titanium	Saldo

Fonte: ASTM B265, 2009.

Os reagentes foram utilizados conforme recebidos e estão disponíveis comercialmente, são eles: policaprolactonadiol, N,N-dimetilformamida (DMF), 1,6-hexametileno diisocianato, dibutil dilaurato de estanho, tetraetoxisilano, etanol, água, ácido clorídrico e borohidreto de sódio.

A Tabela 2 apresenta as informações técnicas dos reagentes utilizados neste trabalho. O nitrato de prata utilizado foi uma solução 0,05 M.

Tabela 2 - Informações técnicas dos reagentes utilizados.

Reagente	Sigla	P. M. (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Policaprolactonadiol	PCL	~2000	-	Sigma Aldrich
N,N-dimetilformamida	DMF	73,09	99,8	Synth
1,6 – hexametileno diisocianato	HDI	168,19	≥98,0	Sigma Aldrich
Dibutil dilaurato de estanho	DBTL	631,56	95,0	Sigma Aldrich
Tetraetoxisilano	TEOS	208,33	98,0	Sigma Aldrich
Álcool Etilico	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	99,5	Química Moderna
Ácido clorídrico	HCl	36,46	-	Dinâmica
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	37,83	97,0	Casa da Química

Fonte: Adaptado do boletim técnico dos fornecedores.

Síntese das nanopartículas de prata

Para sintetizar as AgNPs foi utilizado o método de redução química do sal AgNO₃ usando borohidreto de sódio como agente redutor/estabilizante, baseado no método de Melo Jr. et al. (2012). Para realizar a síntese das nanopartículas, preparou-se uma solução 4,0 x 10⁻³ M de borohidreto de sódio e uma solução 2,0 x 10⁻³ M de nitrato de prata.

Primeiramente, realizou-se o estudo desta reação. Para isso, adicionou-se 50 mL de borohidreto de sódio em um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, colocou-se uma barra magnética de agitação no frasco e levou-se o conjunto a uma placa de agitação. Com agitação constante, 5 mL de solução de nitrato de prata foram gotejadas lentamente sobre a solução de NaBH₄ a uma taxa de 1 gota por segundo. Após o término da adição da solução de AgNO₃, imediatamente obteve-se o seu espectro eletrônico, onde registrou-se o comprimento de onda de máxima absorção. Em seguida adicionou-se mais 5 mL da solução de AgNO₃, e imediatamente obteve-se o seu espectro eletrônico. Repetiu-se esse processo, ou seja, adicionou-se de 5 em 5 mL de solução de AgNO₃ e imediatamente obteve-se o seu espectro eletrônico até o momento que ocorresse uma forte agregação das partículas, sendo evidenciado visualmente através da coloração da solução.

Após estudada a reação, realizou-se a síntese de nanopartículas de prata em três concentrações diferentes. Adicionou-se, gota a gota, diferentes volumes de solução de AgNO₃: 10, 20 e 40 mL. Essa adição foi realizada em 50 mL de borohidreto de sódio, utilizando a metodologia descrita acima. Desta forma, as três soluções preparadas foram nomeadas, respectivamente, como Solução 1, 2 e 3. Obteve-se soluções com a coloração amarelada que imediatamente tiveram seus espectros eletrônicos obtidos para confirmar a formação das nanopartículas.

Síntese do híbrido siloxano-poliuretano-prata

A síntese do híbrido siloxano-poliuretano-prata foi dividida em três etapas. Na primeira etapa foi realizada a formação da rede de sílica através das reações de hidrólise e condensação do TEOS por catálise ácida. As proporções utilizadas foram definidas com base na literatura: TEOS:sol (2,5:10); água:sol (1,5:10); etanol:sol (6:10) (Certhoux et al., 2013). Nesta etapa o TEOS foi misturado com o etanol a temperatura ambiente sob agitação magnética. Após, a água foi adicionada aos poucos, e o pH da mistura foi ajustado com ácido clorídrico a pH 2. A agitação da mistura foi mantida constante por 10 minutos, obtendo-se uma solução transparente.

Na segunda etapa foi realizada a síntese do híbrido, que foi baseada na metodologia utilizada por Akram et al. (2017). O sistema reacional utilizado nesta e na próxima etapa consiste em um balão de vidro de fundo redondo de 1000 mL, que contém 5 aberturas, onde foram acoplados um termômetro, um agitador mecânico, um sistema de refluxo para a recuperação de solvente, um funil de adição e uma abertura ficou disponível para possibilitar a retirada de alíquotas. O sistema reacional foi mantido sob atmosfera inerte de nitrogênio. Para possibilitar o fluxo de gás nitrogênio foram adicionados adaptadores junto ao funil de adição e ao condensador de refluxo. A reação foi realizada na temperatura de 70°C, viabilizada pela utilização de uma manta de aquecimento, e agitação mecânica.

Para sintetizar o híbrido orgânico-inorgânico pelo processo sol-gel, primeiramente a policaprolactonadiol foi dissolvida utilizando o solvente DMF. Acrescentou-se a mistura do TEOS, pré-hidrolizada, e então o sistema foi mantido a 70°C sob agitação constante por 1 hora.

Decorrida 1 hora, inicia-se a terceira etapa, que é onde ocorre a reação de formação do poliuretano, através do método de polimerização *in situ*. Nesta etapa realizou-se a adição lenta do HDI na presença do catalizador DBTL. A reação ocorreu durante 1 hora e 30 minutos em atmosfera inerte de nitrogênio sob refluxo. Pequenas alíquotas foram retiradas do meio reacional para acompanhar o andamento da reação. Evidenciado o término da reação através de análises físico-químicas, a solução obtida foi armazenada em um frasco de vidro âmbar. A razão NCO:OH utilizada nesta síntese foi 1,7:1, e adicionou-se a quantidade molar de TEOS para o excesso de NCO, ou seja, 0,7 mols de TEOS.

Através desta metodologia, obteve-se um revestimento híbrido, que foi nomeado como “Híbrido puro”. Foram sintetizados mais três revestimentos onde ocorreu a incorporação de nanopartículas de prata. Para isto, realizou-se a adição de 3 mL de solução 1, 2 ou 3, contendo as nanopartículas de prata sintetizadas previamente, na primeira etapa, ou seja, na parte inorgânica. A Tabela 3 mostra a identificação e a composição de cada revestimento híbrido sintetizado.

Tabela 3 - Composição dos revestimentos híbridos sintetizados.

Identificação do revestimento	Composição
Híbrido puro	Híbrido puro
Híbrido 10	Híbrido + solução 1
Híbrido 20	Híbrido + solução 2
Híbrido 40	Híbrido + solução 3

Fonte: Autores.

Deposição sobre substratos

Antes de realizar a deposição dos híbridos nas placas de titânio, as mesmas foram decapadas em solução de HNO₃:HF 60:40% (ácido nítrico 60%; ácido fluorídrico 40%), por 10 segundos. Em seguida, foram enxaguadas com água deionizada. Após a decapagem das placas metálicas, elas foram consideradas prontas para receberem os revestimentos híbridos sintetizados.

A deposição foi realizada à temperatura ambiente através da técnica de *dip-coating*. A placa de titânio foi imersa no híbrido com velocidade de 14 cm/min, e imersão de 1 minuto. Realizou-se a secagem das placas por 30 minutos a 60°C, utilizando uma estufa com controlador de temperatura. Após esta secagem, realizou-se novamente a imersão da placa de titânio no híbrido, nas mesmas condições utilizadas anteriormente, seguido da cura do material que ocorreu por 30 minutos a 150°C, em uma estufa com controlador de temperatura.

Caracterização das amostras

Para constatar a formação das AgNPs foi utilizado o método de espectroscopia ultravioleta-visível. As soluções coloidais de nanopartículas foram analisadas no espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Lambda 265. As medidas foram feitas na região de 250 a 700 nm utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm com água ultrapura como parâmetro de referência.

Por meio do ensaio de Espalhamento Dinâmico de Luz – DLS (Dynamic Light Scattering) foi possível caracterizar o tamanho das nanopartículas obtidas. Utilizou-se o equipamento NanoBrook modelo 90 Plus Pals. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, e as dispersões foram diluídas em água ultrapura para realização do ensaio. As medidas foram feitas utilizando cubetas confeccionadas em poliestireno. Realizou-se três leituras para cada amostra, sendo assim, o resultado reportado é a média destes valores.

Analisou-se a estabilidade térmica dos híbridos em função da adição de nanopartículas de prata por meio de termogravimetria. Foi utilizado o analisador térmico marca Shimadzu, de modelo TGA-51. O ensaio foi conduzido em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperaturas de 25°C a 800°C.

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D3359:2017. Foram feitos cortes cruzados em ângulo reto, sobre a chapa metálica, formando uma grade com 25 quadrados. Os cortes foram feitos utilizando-se um gabarito e um estilete. Realizou-se uma pressão suficiente para atravessar o revestimento e alcançar o substrato metálico. Após, a fita adesiva foi aplicada e pressionada no local dos cortes, de forma a permanecer bem aderida. Realizou-se a retirada da fita por uma das extremidades, de forma bem rápida. A adesão do filme foi avaliada visualmente. Porém, nenhum deslocamento foi observado a olho nu. Assim, a avaliação da aderência foi realizada por imagens de MEV. Como critério de avaliação da aderência foram utilizados os dados fornecidos pela norma ASTM D3359.

Para as análises ao MEV, os revestimentos foram metalizados com alvo de ouro para condução elétrica e obtenção de imagens. Após a metalização, as amostras foram analisadas quanto à morfologia em vista de topo para auxiliarem na avaliação de aderência dos revestimentos na superfície metálica bem como para verificar o efeito corrosivo das amostras após ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O equipamento MEV utilizado para análise foi o modelo JSM-6510LV da marca Jeol.

Para análise do ângulo de contato foi utilizado o equipamento OCA 15EC, marca Labcontrol. Uma gota de aproximadamente 10 µL de água deionizada foi depositada sobre a superfície sólida do revestimento e a imagem da gota foi obtida após um tempo de 10 segundos para uma melhor estabilização da gota. O ângulo de contato obtido é uma média aritmética de cinco medidas.

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando o equipamento potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302. Nestas análises, as amostras de titânio foram utilizadas como eletrodo de trabalho, a platina como contra-eletrodo e o calomelano saturado como eletrodo de referência. As amostras foram testadas em Fluido Copóreo Simulado, que foi preparado conforme o protocolo sugerido por Kokubo e Takadama (2006). O potencial de circuito aberto das amostras foi avaliado para monitorar o valor do potencial de corrosão com o tempo de exposição à solução de SBF sem aplicação de corrente, bem como acompanhar a estabilidade desse potencial para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Portanto, os valores de OCP foram obtidos antes das medidas de EIE, no mesmo eletrólito. Já as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica fornecem informações de simulação de um circuito elétrico identificando as reações de interface. A faixa de frequência utilizada durante a impedância foi de 100 kHz até 3 mHz com sinal senoidal de 20 mV. As análises foram realizadas durante 216 horas de imersão, com análises em 1, 48 e 216 horas.

3. Resultados e Discussão

Nanopartículas de prata

Realizou-se o estudo da síntese das nanopartículas de prata para definição das três concentrações que seriam utilizadas. Após conhecido o comportamento desta reação e definidas as concentrações, procedeu-se as análises dessas três reações com diferentes quantidades de prata. Verificou-se, visualmente a coloração das soluções obtidas, obteve-se seus espectros eletrônicos e mediu-se seu tamanho de partícula logo após a síntese.

Avaliação visual

A formação das nanopartículas de prata, primeiramente foi evidenciada, de forma qualitativa, através da mudança de coloração da solução. A adição de nitrato de prata em borohidreto de sódio resultou em uma solução de coloração amarelada. Conforme aumentou-se a quantidade de nitrato de prata, observou-se que a coloração amarelada se tornou mais intensa. A Figura 1 mostra as tonalidades de amarelo obtidas para as suspensões coloidais de prata com o aumento da concentração de íons de prata no meio.

Essa diferença de coloração é explicada pelo crescimento e aglomeração das nanopartículas, aumentando de concentração. Segundo Melo Jr et al. (2012), para as nanopartículas, existe um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução. A mudança de característica de condutor elétrico para isolante é observada quando as partículas metálicas se tornam pequenas o suficiente para que efeitos de quantização ocorram. A energia da radiação eletromagnética necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução torna-se maior, ou seja, desloca-se para valores menores de comprimento de onda. Esse efeito é conhecido como efeito de confinamento quântico e é responsável pela mudança de cor do sistema, como observado na coloração amarela das nanopartículas de prata.

Figura 1 - Mudança de coloração observada da redução da solução de nitrato de prata com borohidreto de sódio.

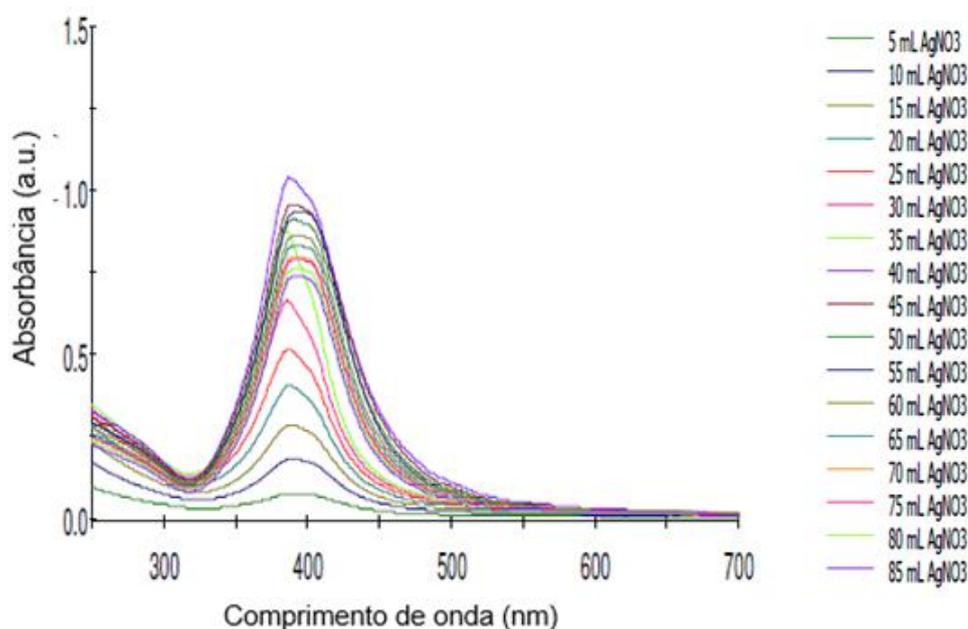


Fonte: Autores.

Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A síntese das nanopartículas de prata teve sua evolução monitorada por absorção no UV-Vis em função da quantidade de nitrato de prata adicionada em 50 mL de borohidreto de sódio, conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Espectros de UV-Vis da solução de AgNPs em função da quantidade de AgNO₃ adicionada.



Fonte: Autores.

Através do espectro de UV-Vis, foi observada a formação das nanopartículas, que expressam uma ressonância plasmônica em, aproximadamente 390 nm, até 40 mL de nitrato de prata adicionados. Após esta quantidade, tal banda sofre deslocamento para comprimentos de onda maiores, aproximadamente 400 nm, conforme aumenta-se a quantidade de nitrato de prata. Ao atingir 85 mL de nitrato de prata, a reação foi encerrada, pois começou a apresentar uma coloração alaranjada, indicando forte agregação das partículas.

Segundo Melo Jr et al. (2012) e Kahnouji et al. (2019), a localização da banda de absorção está diretamente relacionada com o tamanho das nanopartículas. Assim, partículas menores apresentam máxima absorção em menores comprimentos de onda, e o alargamento e o deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores caracterizam a presença de partículas maiores.

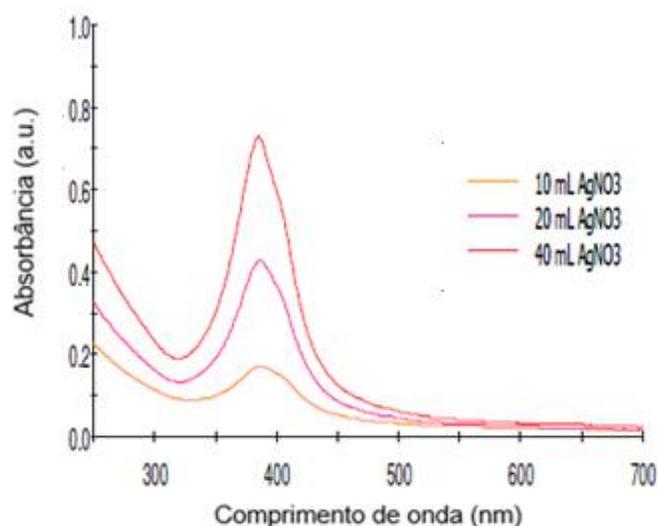
A Tabela 4 apresenta o comprimento de onda de máxima absorção obtido para as suspensões coloidais de prata com a adição de diferentes quantidades de solução de nitrato de prata, e a Figura 3 mostra os espectros eletrônicos das soluções 1 (10 mL AgNO₃), 2 (20 mL AgNO₃) e 3 (40 mL AgNO₃).

Tabela 4 - Comprimento de onda de máxima absorção.

Amostra	Comprimento de onda (nm)
Solução 1	388
Solução 2	387
Solução 3	385

Fonte: Autores.

Figura 3 - Espectros eletrônicos das Soluções 1, 2 e 3.



Fonte: Autores.

Dados encontrados na literatura, reforçam estes resultados, ao mencionar picos de máxima absorbância em torno de 400 nm para síntese de nanopartículas de prata obtidas através de redução por borohidreto de sódio. Panicker et al. (2020) realizaram a síntese de AgNPs através do processo de redução por borohidreto de sódio. Eles observaram em seus estudos um pico de máxima absorbância em torno de 390 nm. Fathima e Mujeeb (2020) realizaram a síntese de nanopartículas de prata, sem a adição de agentes estabilizadores, e identificaram um comprimento de onda de máxima absorção em torno de 398 nm. Melo et al. (2012) também estudaram a síntese de AgNPs e através da análise de UV-Vis, e relataram um comprimento de onda em torno de 396 ± 5 nm, na máxima absorbância. Os resultados encontrados neste trabalho são semelhantes aos disponíveis na literatura, comprovando que as soluções analisadas apresentaram um comportamento característicos de nanopartículas de prata.

Distribuição de tamanho das nanopartículas de prata

Através do ensaio de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) foi possível caracterizar o tamanho das nanopartículas obtidas durante a síntese. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Diâmetro médio das nanopartículas de prata.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Polidispersão
Solução 1	59,8	0,322
Solução 2	73,0	0,326
Solução 3	47,5	0,303
Média	60,1	0,317
Desvio Padrão	12,7	0,012

Fonte: Autores.

O diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas foi de 60,1 nm com desvio padrão de 12,7. Tal valor foi superior ao encontrado na literatura. Garcia (2012) sintetizou nanopartículas de prata através da redução por borohidreto de sódio e encontrou partículas com tamanhos entre 5 e 20 nm de diâmetro, no mesmo ensaio com as mesmas condições.

Por outro lado, Banne et al. (2017), observaram que o tamanho de partícula sintetizada através da redução por borohidreto de sódio está na faixa de 30 a 100 nm, porém os autores utilizaram um método diferente de análise. Obtiveram esta faixa de diâmetro por meio de imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura. Segundo os autores esta variação encontrada no tamanho das partículas se deve à aglomeração das nanopartículas de prata.

O índice de polidispersão determina qual o grau de homogeneidade do sistema. É um valor adimensional e quanto menor seu valor, maior é a homogeneidade do sistema. A polidispersão média obtida para as nanopartículas de prata obtidas através da redução por borohidreto de sódio foi de 0,317 com desvio padrão de 0,012.

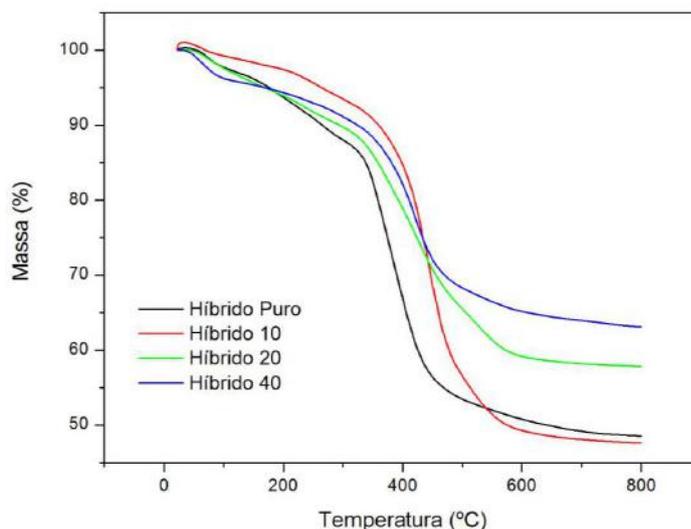
Dados da literatura obtidos por Solomon et al. (2007) e Melo Jr. et al. (2012) mostram que o tamanho das nanopartículas de prata é diretamente proporcional ao comprimento de onda de sua banda de absorção. Para comprimentos de onda em torno de 396 ± 5 nm obtêm-se nanopartículas com diâmetro de até 25 nm. Neste trabalho, obteve-se comprimentos de onda de máxima absorção menores que 390 nm, e por isto esperava-se obter nanopartículas menores que 25 nm. Segundo Madkour, Bumajdad e Al-Sagheer (2019), as nanopartículas em soluções, geralmente, constituem um sistema coloidal pouco estável, com a tendência em diminuir sua alta energia superficial com a agregação ou aglomeração. Como as distâncias interpartículas são pequenas, as nanopartículas adjacentes tendem a se atrair através das forças de Van der Waals na ausência de forças repulsivas. Provavelmente, ocorreu uma leve agregação ou aglomeração das nanopartículas, elevando seu diâmetro médio.

Análise termogravimétrica (TGA) do filme híbrido

A análise termogravimétrica possibilitou conhecer o comportamento da estrutura do material diante do aumento da temperatura. Esta técnica é imprescindível para o entendimento da degradação da estrutura dos polímeros. A Figura 4 apresenta os termogramas obtidos pela análise de TGA dos híbridos secos a 60°C.

De acordo com as análises termogravimétricas, todos os revestimentos apresentaram perfis de perda de massa semelhante, decompondo-se termicamente em dois estágios. O primeiro evento ocorre em temperaturas inferiores a 55°C e pode estar associado à desidratação, onde ocorre a evaporação de moléculas de compostos voláteis, como água e/ou solvente (Mota, 2014).

Figura 4 - Sobreposição dos termogramas obtidos pela análise de TGA.



Fonte: Autores.

A Tabela 6 apresenta as etapas de perdas de massa para as amostras, onde constam as temperaturas Onset das mesmas.

Tabela 6 - Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas TG.

Amostra	Temperatura Onset no 1º Evento (°C)	Temperatura Onset no 2º Evento (°C)
Híbrido puro	54,6	341,8
Híbrido 10	46,7	410,8
Híbrido 20	46,4	350,7
Híbrido 40	49,4	371,8

Fonte: Autores.

O segundo evento corresponde à degradação da matriz polimérica. O híbrido com a menor concentração de prata, Híbrido 10, foi o que apresentou o melhor desempenho, pois possibilitou uma elevação de 69°C na temperatura de degradação do material, quando comparado com o revestimento puro, o que corrobora com os resultados encontrados por Pavoski (2019). Por outro lado, quando se aumenta a quantidade de prata no meio, ocorre a diminuição da resistência térmica do material, em relação ao Híbrido 10, mas ainda assim, a temperatura de degradação é superior ao Híbrido puro. Os resultados obtidos para todos os híbridos são satisfatórios, pois os mesmos apresentam a estabilidade térmica necessária para aplicação desejada, ou seja, no corpo humano.

Pavoski (2019) sintetizou um polímero a partir do polietileno, sílica e prata, através da polimerização *in situ*, com o objetivo de obter um material antimicrobiano para ser utilizado em diferentes aplicações. Através da análise termogravimétrica, o autor relatou que as temperaturas iniciais de degradação (T_{onset}) dos nanocompósitos com incorporação de prata foram superiores ao polietileno puro, mostrando uma maior estabilidade térmica quando acrescentou a sílica e a prata.

Partículas em escala nanométrica apresentam áreas superficiais elevadas e quando são dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, que são relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar na dinâmica molecular da matriz polimérica resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, como: comportamento térmico e/ou mecânico (Passos et al., 2011).

Segundo estudo realizado por Wang, et al. (2011), a incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas eleva a estabilidade térmica dos materiais poliméricos. Alguns mecanismos têm sido propostos para isso, tais como: o efeito de barreira em que nanopartículas retardam a troca de calor e o transporte de massa necessário para que haja o processo de degradação. Além disso, a estabilidade térmica aumenta com a diminuição da mobilidade da cadeia polimérica em compostos que possuem partículas inseridas em polímero.

Neto (2016) sintetizou e caracterizou materiais nanocompósitos com possível propriedade bactericida, os quais foram obtidos a partir da incorporação de nanopartículas de prata em uma matriz polimérica de PMMA (polimetilmetacrilato) comercial. O autor sintetizou nanocompósitos de PMMA-Ag com três concentrações de nanopartículas de prata diferentes, sendo elas: 0,05, 0,5 e 5%. As nanopartículas foram sintetizadas por redução química da prata utilizando solução de nitrato de prata e citrato de sódio. A análise termogravimétrica realizada mostrou que a adição de colóides de prata na matriz polimérica aumentou a estabilidade térmica do nanocompósitos em 20°C, quando comparado com o polímero puro. Alterando a concentração de prata no polímero não foi observado uma alteração significativa na T_{onset} dos nanocompósitos.

Os Híbrido 20 e Híbrido 40 apresentaram uma temperatura de degradação inferior ao Híbrido 10, pois provavelmente a reação entre o silano, o poliuretano e a prata não apresentaram o efeito sinérgico esperado para o revestimento. Acredita-se

que uma maior concentração de nanopartículas de prata pode afetar a estrutura química deste sistema, assim diminuindo sua temperatura de degradação.

Análise de aderência

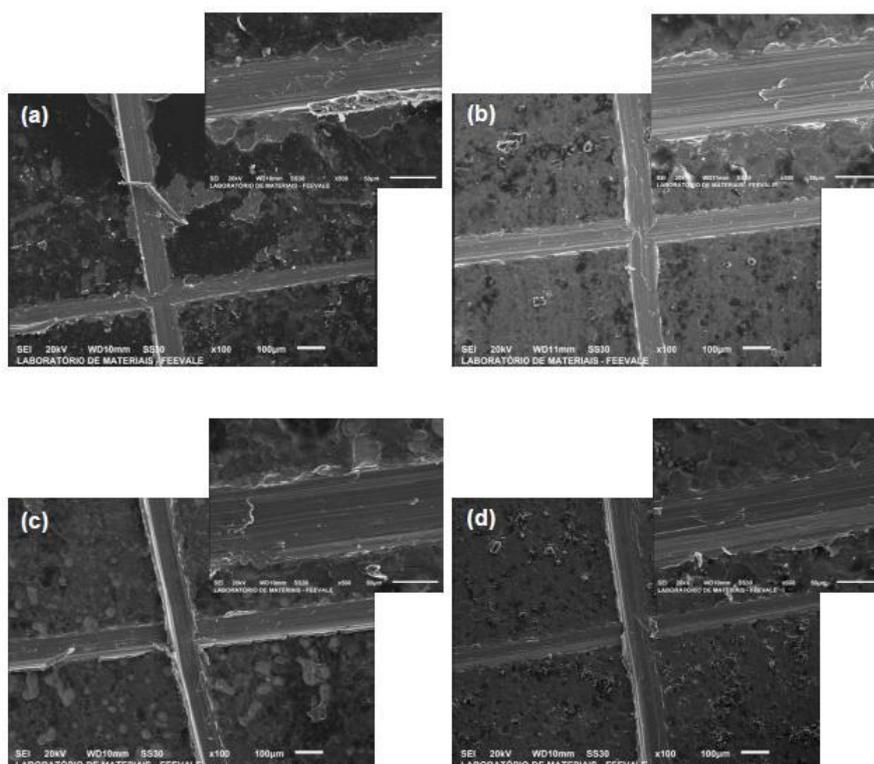
A Figura 5 ilustra as análises de MEV para os quatro revestimentos híbridos testados, adquiridas após o ensaio de aderência, realizado com base na norma ASTM D3359:2017. Na micrografia do revestimento Híbrido puro, Figura 5 (a), foi observado um leve deslocamento do filme, classificando a amostra como 4B, conforme a norma ASTM D3359:2017. Já as demais amostras, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, apresentadas nas Figuras 5 (b, c, d), respectivamente, não foi evidenciado deslocamento dos revestimentos, classificando os mesmos como 5B, conforme a norma ASTM D3359:2017.

A aderência do revestimento é um fator muito importante no estabelecimento da integridade mecânica. Além disso, a aderência influencia na resistência à corrosão do revestimento, bem como a durabilidade do implante (Nasiriardali et al., 2022).

Observa-se que a única amostra que apresentou pior desempenho no ensaio de adesão foi o Híbrido puro devido à ausência de prata. O revestimento híbrido quando depositado em uma superfície metálica forma inicialmente ligações de Van der Waals com óxido depositado na superfície metálica, chamadas de metalo-siloxano (Me-O-Si), o que pode ter comprometido o revestimento Híbrido puro devido à instabilidade dos óxidos de titânio formados, pois são essas as ligações responsáveis pela ancoragem na interface substrato-revestimento. Após o processo de secagem são formadas as ligações covalentes estáveis (Si-O-Si), conferindo ao filme aderência ao substrato metálico (Zheng et al., 2010).

Desta forma, para o revestimento Híbrido puro, sugere-se que alguma reação apresentou instabilidade fazendo com que o revestimento não apresentasse um desempenho satisfatório. Provavelmente a quantidade de grupos Si-OH disponíveis na solução foi insuficiente, assim diminuindo a interação silano/metálica, e consequentemente, resultando em uma menor adesão (Me-O-Si).

Figura 5 - Micrografias dos ensaios de aderência para os quatro Híbridos testados.



Fonte: Autores.

A inserção de nanopartículas de prata promoveu a melhora da adesão em todos os revestimentos testado. Nasiriardali et al. (2022) testaram um revestimento de polidimetilsiloxano contendo nanopartículas cerâmicas dopadas com prata. Para preparar as amostras, a prata foi inserida nas nanopartículas cerâmicas pelo processo sol-gel. Os autores utilizaram as nanopartículas cerâmicas Willemite, um mineral de silicato de zinco (Zn_2SiO_4). As nanopartículas Willemite dopadas com prata foram adicionadas à matriz polidimetilsiloxano e aplicadas em um substrato de aço inoxidável 316L. Por fim, a resistência à corrosão e as propriedades biológicas foram avaliadas. A aderência do revestimento foi testada conforme a norma ASTM D3359. Os autores constataram que a adição de 3% de prata melhorou significamente a aderência do revestimento. Adicionando-se uma quantidade maior, 5% de prata, a aderência foi afetada, porém, ainda assim, apresenta um desempenho melhor que o revestimento sem as nanopartículas. Segundo os autores, os revestimentos contendo prata melhoram a aderência do revestimento pois a prata proporcionou um aumento da rugosidade, conseqüentemente elevando a aderência.

Ângulo de contato

Pela técnica de ângulo de contato foi possível avaliar a hidrofobicidade da superfície dos revestimentos. A Tabela 7 apresenta o valor médio do ângulo de contato entre o revestimento aplicado na superfície de titânio e uma gota de água, e do titânio puro, além do desvio padrão.

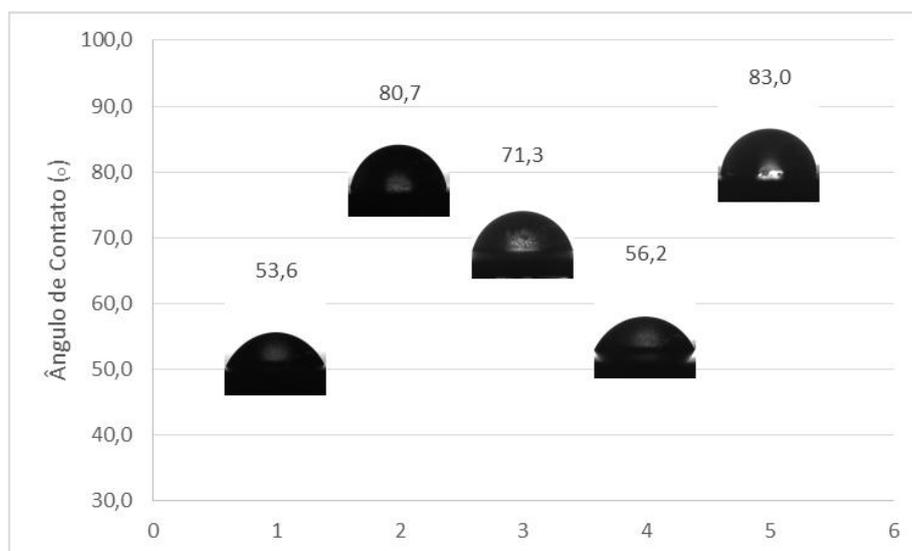
Tabela 7 - Ângulo de contato obtido pela gota séssil.

Amostra	Média (°)	Desvio Padrão (°)
Titânio (Ti-p)	53,6	1,8
Híbrido puro (H-p)	80,7	1,0
Híbrido 10 (H-10)	71,3	1,8
Híbrido 20 (H-20)	56,2	1,8
Híbrido 40 (H-40)	83,0	3,3

Fonte: Autores.

Conforme mostrado na Tabela 7, a aplicação do revestimento híbrido elevou o ângulo de contato. Os híbridos com menores concentrações de prata, Híbrido 10 e Híbrido 20, diminuíram o ângulo de contato em relação ao Híbrido puro, mas apresentaram um ângulo de contato superior ao titânio puro. Já o híbrido com maior concentração de prata, o Híbrido 40, apresentou um ângulo de contato similar ao Híbrido puro, e ambos são consideravelmente superiores ao titânio puro. A Figura 6 permite visualizar o perfil da gota sobre a superfície avaliada.

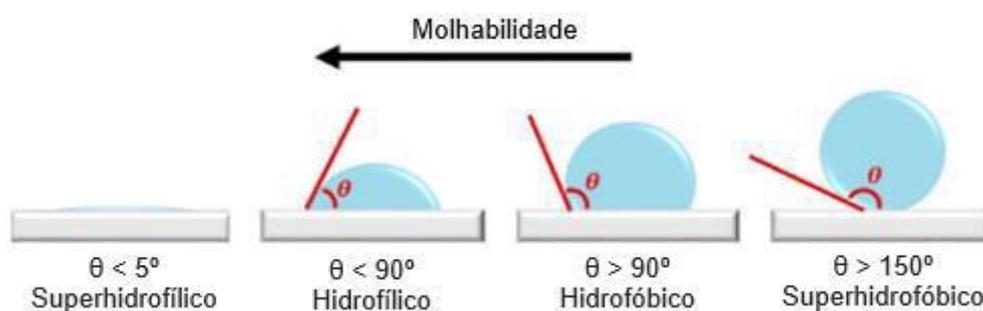
Figura 6 - Imagens do ângulo de contato obtido pela gota sésnil.



Fonte: Autores.

A hidrofobicidade da superfície está inteiramente ligada com a energia superficial do sólido, e pode ser avaliada pelo ângulo de contato formado por uma gota do líquido com a superfície. A molhabilidade pode ser entendida como a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se sobre uma superfície sólida, e fornece informações relacionadas à intensidade da interação entre uma superfície sólida e o líquido depositado sobre ela. Caso essa interação seja mais intensa, o líquido tende a se espalhar mais sobre a superfície. Do contrário, o líquido é cada vez mais repellido, tendo mínimo contato com a superfície (Francisco, 2013; Neves et al., 2021), conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície por um líquido.



Fonte: Adaptado de Neves et al. (2021).

Diante disso, o grau de hidrofobicidade que um revestimento de superfície promove está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva, sendo essa, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento (Aquino, 2006; Gama, 2014). A Figura 7 permite visualizar que quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade do material e consequentemente, menor é a influência da umidade, em seus eventuais processos corrosivos.

Analisando a amostra de titânio c.p. observa-se que a mesma apresentou caráter hidrofílico, como indica o resultado apresentado na Tabela 7. O titânio tem característica hidrofílica pois o óxido de titânio presente em sua superfície é instável, e promove um aumento na energia livre superficial (Silva, 2014). Durante o desenvolvimento de monocristais heterogêneos de

dióxido de titânio, as faces com energia de formação menores são preferencialmente expostas fazendo com que aumente a energia superficial livre total das partículas, os tornando mais instáveis (Albuquerque et al., 2014).

A utilização de revestimentos a base de silanos, quando bem reticulados, exibem um caráter hidrofóbico. Segundo Van Ooij et al. (2005), um filme a base de silano bem reticulado apresenta um ângulo de contato de aproximadamente 90°. Assim, o mesmo é capaz de reduzir a permeabilidade de eletrólitos, promovendo uma eficaz proteção por barreira. As amostras Híbrido Puro e Híbrido 40 apresentam valores de ângulo de contato levemente inferiores a 90°. Isso pode estar associado à instabilidade dos grupos Si-O-Si que possivelmente sofreram reações de hidrólise quando em contato com a solução aquosa, formando novamente grupos Si-OH, que são hidrofílicos (Kunst et al., 2015).

Já a diminuição dos ângulos de contato encontrados para as amostras Híbrido 10 e Híbrido 20, indica que a implantação de nanopartículas de prata no filme torna o mesmo mais hidrofílico, ou seja, a superfície apresenta maior facilidade para a formação de uma camada fina de água capaz de dificultar a ancoragem inicial de bactérias que poderiam iniciar a formação de um biofilme (Zeraik et al., 2010). Shibata e Tanimoto (2015) afirmaram que superfícies hidrofílicas são mais desejáveis do que hidrofóbicas em vista de suas melhores interações com os fluidos biológicos, células e tecidos.

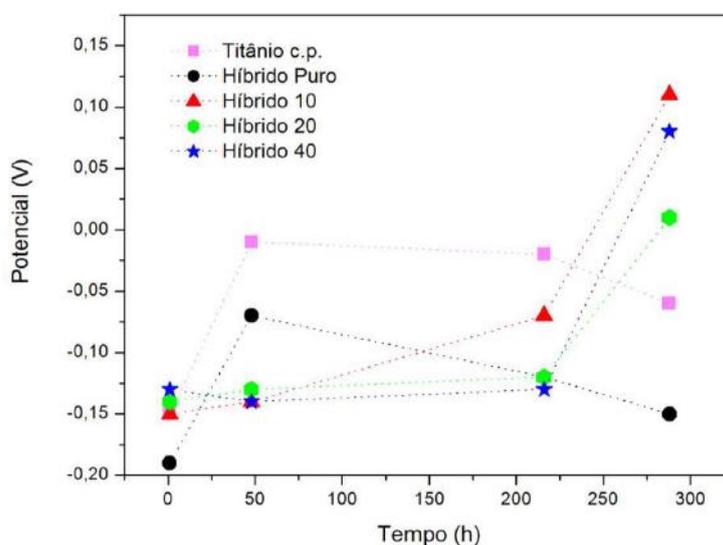
Nguyenova et al. (2019) adicionaram nanopartículas de prata em tereftalato de polietileno (PET) para o desenvolvimento de um polímero antibacteriano, e obtiveram resultados semelhantes. No estudo, os autores empregaram nanopartículas de prata sintetizadas por processos químico, eletroquímico e físico. Em todos os casos, a adição das AgNPs fez com que o ângulo de contato reduzisse em relação a amostra controle, sem adição da prata.

Apesar da amostra Híbrido 40 ter formado um efeito sinérgico bom, apresentou uma superfície irregular com vários aglomerados, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV-aderência, Figura 5 (d). O que pode ter ocorrido é a remoção da segunda camada, defeituosa, deixando apenas uma camada homogênea com características do Híbrido puro, ou seja, um sistema com comportamento hidrofóbico.

Potencial de Circuito Aberto (OCP)

O potencial de corrosão foi analisado sob imersão na solução de SBF ao longo do tempo, onde maiores valores do potencial representam uma melhor passividade do filme em relação aos processos corrosivos (Bossardi, 2008). A Figura 8 apresenta os valores do monitoramento do potencial de circuito aberto do titânio c.p. e das amostras com revestimento híbrido.

Figura 8 - Monitoramento do potencial de circuito aberto para as diferentes amostras estudadas.



Fonte: Autores.

O potencial de corrosão foi analisado sob imersão no fluido corpóreo simulado ao longo do tempo de imersão de 288 horas. Como já era esperado a amostra titânio c.p. apresentou valores mais nobres de potenciais até 216 horas de imersão que denota a proteção temporária do óxido de titânio. O titânio é resistente à corrosão devido a formação de um filme de óxido passivo estável, aderente e protetor, proporcionando certa estabilidade frente aos eletrólitos corrosivos (Assis, 2006). O dióxido de titânio é o óxido mais estável, de formação espontânea na superfície do metal, e responsável pela característica protetora do titânio contra processos corrosivos (Marino et al., 2011). A camada de óxido em meios fisiológicos impede o contato direto entre o tecido e o implante. Todavia, é possível observar que no final do monitorando o desempenho do potencial diminui deixando-o mais ativo, isto é, passível a corrosão. Isso está relacionado à formação de uma camada passiva irregular, ou seja, pelo crescimento da película de óxido e a dissolução passiva. Outros pesquisadores apontam que esta variação no potencial de circuito aberto está relacionada com uma ruptura do óxido passivo (Geetha et al., 2009; Barranco et al., 2011).

Souza et al. (2015) estudaram o comportamento eletroquímico no titânio e suas ligas frente a solução de SBF e encontraram valores semelhantes de potencial de circuito aberto. Entretanto, Marino e Mascara (2011) afirmam que valores elevados de OCP são temporários, uma vez que a estabilidade do óxido no corpo humano também é temporária. Além disso, os autores evidenciaram que o óxido começa a dissolver-se ao longo do tempo de imersão em solução de SBF.

Neste estudo, os valores de OCP para a amostra titânio c.p. indicam uma provável formação seguida da dissolução de camada passiva com o tempo de imersão. Isso foi observado com o aumento de OCP até 216 horas e diminuição do mesmo até 288 horas.

Já para o Híbrido puro observa-se um aumento de potencial apenas em 48 horas de imersão e depois um decréscimo com o tempo de imersão. Este resultado não apresentou melhor desempenho devido à instabilidade na formação do filme. Apesar da presença da rede de sílica na composição dos revestimentos uma superfície homogênea sem microfissuras, o revestimento Híbrido puro não foi suficientemente denso para bloquear a passagem do eletrólito de SBF para a superfície. Isso comprova que o revestimento apresenta irregularidade, as quais estabelecem “caminhos” condutores que possibilitam a passagem da solução contendo o agente agressivo (SBF) ao substrato metálico.

Outra possibilidade a ser considerada é o fato das moléculas do solvente evaporaram mais rapidamente, antes mesmo de alcançar à superfície do revestimento, gerando um filme mais rígido com menor aderência e portando diminuindo a eficiência na proteção por barreira do filme, visto que facilitam caminhos preferencias para a permeação do eletrólito (Mohammadloo et al., 2012).

Além disso, de acordo com Flis e Kanoza, (2006) os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos (Tabela 7), 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 que hidrolisaram.

Verifica-se na Figura 8 que todas as amostras recobertas com revestimento híbrido com adição de prata, apresentaram OCP final (288 horas) superior ao da amostra de titânio c.p., ainda que de forma pouca significativa. Este resultado indica que o revestimento híbrido com nanopartículas de prata protegeu o titânio durante o tempo de ensaio, atuando como uma barreira protetiva que eleva o potencial da amostra para valores mais nobres.

Cabe destacar que entre os revestimentos com inserção de nanopartículas de prata, a amostra Híbrido 10 foi a que apresentou o melhor desempenho. A menor concentração de prata não alterou a estrutura de formação do filme. Maiores concentrações de prata podem liberar íons não controlados no corpo humano e consequentemente diminuir seu desempenho eletroquímico ocasionando uma contaminação do corpo humano com resíduos de prata.

Portanto, a amostra Híbrido 10 mostrou o melhor desempenho quanto a resistência à corrosão no eletrólito de SBF. Assim pode-se pelo menos diminuir ou adiar efeitos negativos no corpo humano, tais como possíveis reações inflamatórias e alérgicas além de cirurgias para revisões, ou mesmo substituições do implante devido a sua deterioração.

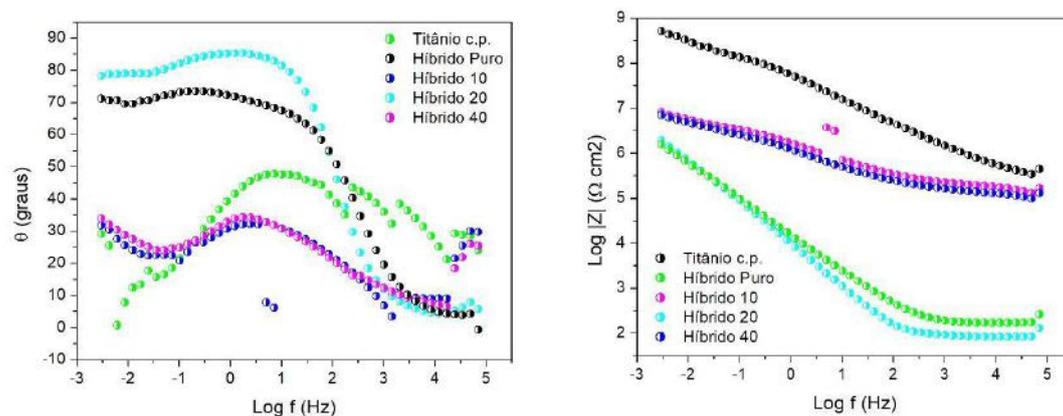
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIE fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Estas informações são muito importantes na eletroquímica aplicada para o estudo do comportamento geral de um sistema, quando grande número de processos correlacionados, como a difusão ou transferência de carga ocorre em diferentes velocidades (Pacheco, 2007).

Nos diagramas de Bode, a primeira representação leva em consideração o logarítmico da frequência ($\log f$) pelo ângulo de fase (θ), que determina a resistência da amostra com o aumento da frequência, isto é, o meio vai se tornando cada vez mais resistivo. A segunda representação analisa os valores de impedância ($\log |Z|$) em função de $\log f$ e se pode dizer que quanto maior os valores de $\log |Z|$ em função do aumento do $\log f$ mais protetivo é o filme no intervalo de tempo que está em imersão. Enquanto que menor é a resistência do filme quanto menor for a frequência necessária para a mudança de região, neste ponto se determina a queda do potencial com o aumento da corrente (Ribeiro et al., 2015).

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os resultados obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica dos revestimentos testados, realizado por 1, 48 e 216 horas de imersão na solução de SBF nas duas representações do diagrama de Bode.

Figura 9- Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 1 hora de imersão em SBF.



Fonte: Autores.

Na Figura 9 (a) observa-se em 1 hora de imersão em SBF no diagrama de Bode de ângulo de fase, que o titânio c.p. apresenta três fenômenos, um em alta, outro em média, e outro em baixa frequência. O fenômeno em alta frequência está relacionado ao óxido estável, presente na sua superfície, que protege o sistema dos eletrólitos, nesse caso o SBF. A estabilidade do óxido também pode ser observada no gráfico da Figura 9 (b) com alto valor de $\log |Z|$. Conforme relatado por Assis, (2006) a resistência à corrosão do titânio é proporcionada pela formação de um filme de óxido passivo estável, aderente e protetor, promovendo certa estabilidade frente aos eletrólitos corrosivos nas primeiras horas de imersão.

O fenômeno em média frequência, apresentado para o titânio, após 1 hora de imersão em SBF está associado a permeabilidade do eletrólito através do filme de óxido. Ele atingiu um ângulo de fase em torno de 40° , considerando estável, o que significa que há uma dificuldade para o eletrólito permear o óxido em uma hora de imersão. Além disso, tem-se um fenômeno em baixa frequência, com um ângulo de fase baixo, em torno de 10° , ou seja, tem-se a formação de poucos produtos de corrosão.

Analisando o revestimento Híbrido puro observa-se que não há fenômeno em alta frequência, sendo assim, o filme não forma uma barreira protetiva consistente entre o eletrólito e a superfície metálica. Isso corrobora com o resultado de

aderência, onde o Híbrido puro não apresentou um desempenho satisfatório, conforme a Figura 5 (a). No entanto, pode ser observado um fenômeno “largo” em média frequência, com um alto ângulo de fase, em torno de 70°, demonstrando que o revestimento apresentou um filme consistente que está dificultando a permeabilidade do eletrólito através do filme. Estes resultados corroboram com as análises de ângulo de contato em que a amostra Híbrido puro apresentou um comportamento hifrofóbico (Figura 6). Além disso, observa-se um fenômeno em baixa frequência, com alto valor de ângulo de fase, indicando que há produtos de corrosão, mas eles estão protegendo temporariamente o filme do eletrólito.

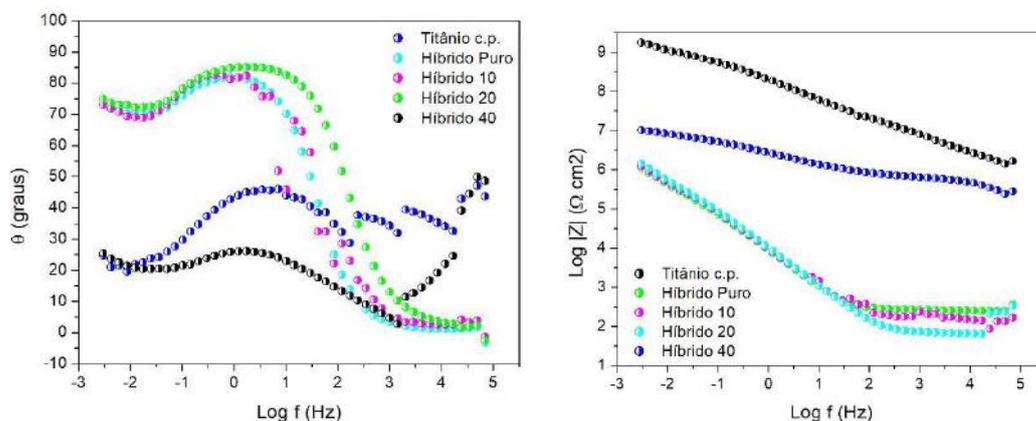
Avaliando o comportamento dos híbridos com inserção de nanopartículas de prata, nota-se que os três revestimentos testados apresentam um desempenho superior ao titânio c.p. e ao Híbrido puro, após uma hora de imersão em SBF. Os revestimentos Híbrido 10 e Híbrido 40 exigem comportamentos muito semelhantes. Ambos revestimentos exibem 3 fenômenos, em alta, média e baixa frequência. O fenômeno em alta frequência está associado à proteção por barreira do filme. Já o de média frequência, apresenta um ângulo de fase em torno de 35°, indicando que o eletrólito está permeando o filme, principalmente no revestimento Híbrido 40. E o fenômeno em baixa frequência, sugere que têm produtos de corrosão, e que os mesmos estão protegendo temporariamente o filme.

Recentemente, a adição de prata em ferro puro e em ligas de Fe-Mn foi investigada por alguns grupos de pesquisa e obtiveram resultados diferentes dependendo do processo de produção da liga, composição da liga e métodos de ensaio de corrosão aplicados. Capek et al. (2016) estudaram ligas de ferro contendo 2% em peso de paládio, prata ou carbono. A liga contendo prata exibiu uma taxa de degradação mais lenta e que o ferro puro e que as ligas de ferro com paládio e carbono, conforme mostrado pela polarização potenciodinâmica e por um teste de imersão de 92 dias realizado em SBF. Os autores atribuíram esse comportamento à formação de cloreto de prata, com um produto de solubilidade muito baixa de $K_{sp} = 1,6 \times 10^{-10}$ a 25°C, que pode ter atuado como uma barreira local para transferência de carga e inibido o processo corrosivo. Porém, o efeito da adição de prata às ligas à base de ferro, especialmente em seu comportamento à corrosão, precisa ser examinado mais detalhadamente para projetar com sucesso ligas à base de ferro contendo prata para aplicações biomédicas.

Sotoudeh Bagha et al. (2018) em seu estudo, observaram taxas de corrosão aumentadas e uma combinação promissora de viabilidade celular e atividade antibacteriana para uma liga Fe-30Mn-1Ag, especialmente quando utiliza-se teores de prata na faixa próxima a 1% em peso, pois nessa faixa parecem ser promissores para investigações futuras. Babacan et al. (2021) estudaram a adição de diferentes teores de prata em uma liga de ferro (Fe-30Mn-6Si). Por meio de medidas de polarização potenciométrica em SBF foi revelado que a adição de todos os teores de prata estudados reduzem a densidade de corrente, o que indica uma diminuição na taxa de corrosão em comparação com a liga sem a inserção da prata.

O revestimento Híbrido 20 não apresentou fenômeno em alta frequência, apenas fenômenos em média e baixa frequência, assim como o Híbrido puro, com alto valor de ângulo de fase. Assim, a amostra Híbrido 20 apresenta permeabilidade mais resistiva que o Híbrido puro.

Figura 10 - Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 48 horas de imersão em SBF.



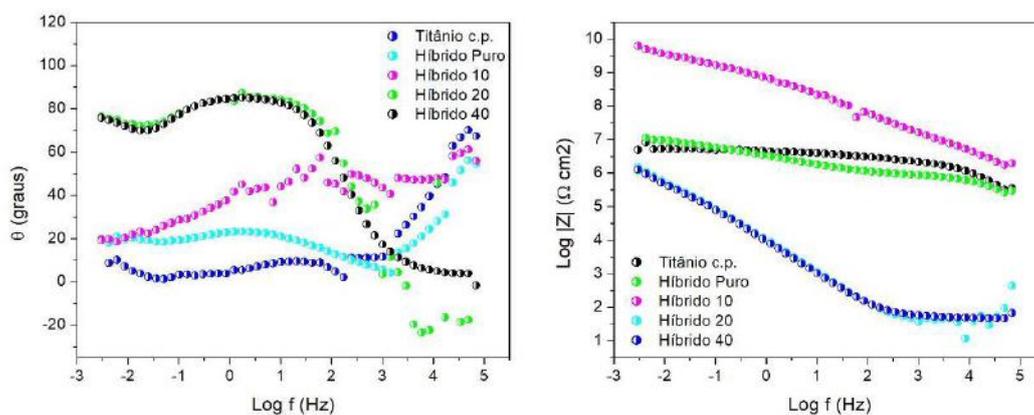
Fonte: Autores.

Avaliando a Figura 10, observa-se que em 48 horas de imersão o titânio c.p. permanece com fenômeno em alta frequência, sendo assim, os óxidos continuam estáveis, protegendo o metal. Ademais, há o fenômeno em média frequência, que indica que existem um impeditivo para a permeabilidade no óxido. Observa-se também um fenômeno em baixa frequência com poucos produtos de corrosão, ou seja, o óxido permanece estável em 48 horas de imersão. Pode-se confirmar que o óxido continua estável, uma vez que continua-se observando um alto valor de $\log |Z|$, conforme Figura 10 (b).

Após 48 horas de imersão em SBF, o Híbrido puro continua com um fenômeno em média frequência com ângulo de fase de 70° e também continua apresentando grande quantidade de produtos de corrosão, protegendo temporariamente a superfície. Porém, nota-se que esse fenômeno deslocou-se, ficando mais susceptível a corrosão. Apesar da rede de sílica estar presente na composição do revestimento, o revestimento Híbrido puro não é denso o suficiente para que impeça a passagem do eletrólito pela superfície, sendo assim, existem irregularidades, as quais estabelecem caminhos preferenciais permitindo a entrada do agente agressivo na superfície metálica.

Analisando o Híbrido 10 após 48 horas de imersão (Figura 10), não se observa mais o fenômeno em alta frequência, sugerindo que o revestimento não está atuando como protetor.

Figura 11 - Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 216 horas de imersão em SBF.



Fonte: Autores.

Analisando os sistemas em 216 horas de imersão (Figura 11) observam-se que em longos tempos de imersão, o óxido de titânio formado da superfície do titânio c.p. torna-se instável, e o mesmo não é mais suficiente para proteger sua superfície. É possível observar que após 216 horas de imersão ocorreu uma diminuição do ângulo de fase e que o valor de $\log |Z|$ também diminuiu consideravelmente. Salvador et al. (2018), também observaram uma diminuição do ângulo de fase com o tempo de imersão nos ensaios de EIE para o titânio e ligas e atribuíram a presença deste evento à instabilidade na proteção temporária do óxido formado na superfície do metal. Estudos demonstram que durante o processo de crescimento de monocristais heterogêneo de TiO_2 , as faces com menor energia de formação são preferencialmente expostas fazendo com que aumente a energia superficial livre total da partícula, os tornando mais instáveis (Albuquerque et al., 2014).

Pesquisadores argumentam que a camada passiva de dióxido de titânio não é suficientemente eficaz para proteger o titânio c.p. em determinados ambientes agressivos, por causa da sua fina espessura e sua estrutura porosa, apresentando baixa dureza superficial e baixa resistência ao desgaste, principalmente em se tratando de aplicações em articulações e/ou próteses, que sofrem desgaste, impacto e atrito constante (Chen et al., 2013).

Já o Híbrido 10, após um maior tempo de imersão, 216 horas, ele voltou a apresentar um desempenho satisfatório, devido aos produtos de corrosão formados que selaram as fissuras, assim impedindo a passagem do eletrólito até o metal. Esses resultados estão de acordo com Cao et al. (2017), que verificou em seu estudo que a resistência da camada do produto corrosivo, no final do ensaio foi maior. Os autores propuseram que os produtos de corrosão na liga Zn-5Al0,06Nd exibem melhor proteção, ou seja, 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 consequentemente obtiveram melhor resistência a corrosão.

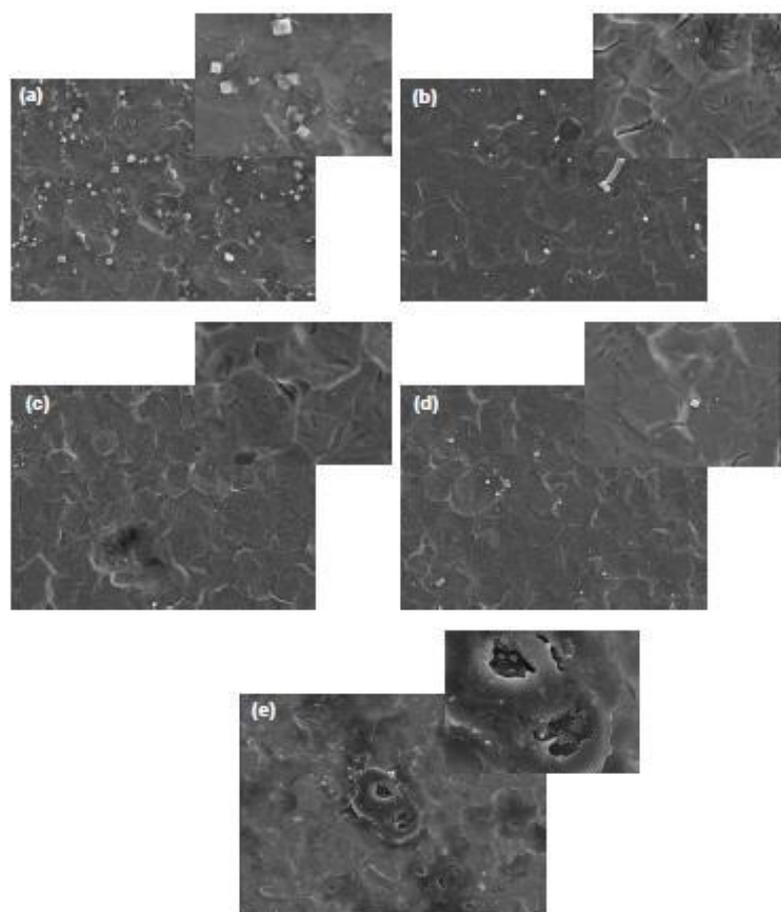
Já os revestimentos Híbrido 20 e Híbrido 40 não resistiram a um maior tempo de imersão. Isto ocorreu, pois, a dupla camada apresenta falhas conforme observado nas micrografias obtidas ao MEV-aderência (Figura 5-c,d) e a primeira camada aderida na superfície do titânio não foi suficiente para resistir ao ataque dos eletrólitos. Comparado todos os revestimentos estudados, observa-se que o Híbrido 10 apresentou maiores valores de resistência e impedância, em 216 horas de imersão. Isso pode ser confirmado pelos ensaios de MEV-aderência (Figura 5-b) e ângulo de contato (Figura 6) que sugerem uma superfície mais uniforme e com um ângulo de contato favorável, decorrente de uma melhor ancoragem do filme, conforme já discutido anteriormente.

É de grande importância a elaboração e caracterização de revestimentos anticorrosivos para biomateriais, 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 às amostras que foram avaliadas. A solução de SBF apenas simula o fluido corpóreo, entretanto pode diferir da solução real.

Morfologia após ensaio de EIE

A Figura 12 ilustra as imagens obtidas para o titânio c.p. e os revestimentos híbridos testados após o ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica em SBF, nas magnitudes de 500x e 2000x.

Figura 12 - Micrografias após EIE das amostras (a) Titânio c.p.; (b) Híbrido Puro; (c) Híbrido 10; (d) Híbrido 20 e (e) Híbrido 40, nas magnitudes de 500x e 2000x.



Fonte: Autores.

Como pode ser visto na Figura 12 (a) na superfície de titânio c.p. ocorreu o rompimento do óxido formado, devido a sua instabilidade, no final do tempo de imersão, conforme já citado. Pode-se observar os sais formados em sua superfície, que são produtos de corrosão sobre o óxido.

O revestimento Híbrido puro, Figura 12 (b), apresentou uma quantidade bem menor de sais, em relação ao titânio c.p., porém é possível visualizar microssifuras em sua superfície tornando possível a permeabilidade do eletrólito. Provavelmente os produtos de corrosão se concentraram entre a superfície do titânio e do revestimento promovendo ainda mais a falta de aderência. Na Figura 5 (a) já foi observado que essa amostra não apresenta um desempenho satisfatório na aderência. Dessa forma, acredita-se que essas áreas de menor adesão, atuam como caminhos preferências para a permeação do eletrólito resultando no início do processo corrosivo do titânio (Mohammadloo et al., 2012).

A amostra Híbrido 10 apresentou pouquíssimos produtos de corrosão e uma camada intacta. Este resultado corrobora com a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, em que se observou que a amostra Híbrido 10 apresentou o melhor desempenho protetivo. Estes produtos de corrosão estão protegendo temporariamente o revestimento. Sendo assim, possivelmente, um maior tempo de imersão, elevará a resistência à corrosão. Já as amostras Híbrido 20 e Híbrido 40 apresentaram imperfeições e fissuras após o final do ensaio de EIE no SBF, principalmente a amostra Híbrido 40, onde nota-se um deslocamento do filme.

4. Conclusão

Concluiu-se, com base nos resultados discutidos até o momento, que através da rota de síntese desenvolvida foi possível preparar um filme híbrido poliuretano-siloxano-prata com estrutura reticulada, e que a inserção de partículas de prata em escala nanométrica não alterou a composição estrutural dos revestimentos híbridos. Os resultados indicam que a adição de colóides de prata na matriz polimérica aumentou a estabilidade térmica do material, quando comparado ao polímero puro. Alterando a concentração de prata no polímero não foi observado uma alteração significativa na resistência térmica dos nanocompósitos.

Os testes realizados para a obtenção dos ângulos de contato, apresentaram melhores resultados em relação à hidrofobicidade do titânio c.p., o que é desejado pois melhora a interação com os fluidos biológicos. Concordando com os resultados do ângulo de contato, os resultados obtidos nos testes eletroquímicos também foram melhores quando o titânio é recoberto com os revestimentos, uma vez que todos proporcionaram um desempenho protetivo superior ao titânio c.p. A amostra Híbrido 10 apresentou melhor desempenho em relação ao titânio c.p., que os demais revestimentos testados, demonstrando ter o melhor desempenho anticorrosivo, garantindo assim uma vida maior ao implante.

Os valores do monitoramento do potencial de circuito aberto obtidos, demonstram que todas as amostras recobertas com revestimento híbrido com adição de prata, apresentaram OCP final superior ao da amostra de titânio c.p., ainda que de forma pouca significativa. Este resultado indica que o revestimento híbrido com nanopartículas de prata protegeu o titânio durante o tempo de teste, atuando como uma barreira protetiva que eleva o potencial da amostra para valores mais nobres.

Com relação aos resultados obtidos, conclui-se que a amostra Híbrido 10 foi a que apresentou o melhor desempenho em relação às propriedades de resistência à corrosão. Dessa forma, esta amostra se mostra como uma alternativa promissora para futuras aplicações em áreas biomédicas, principalmente em implantes ortopédicos de titânio.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CAPES, FAPERGS e FINEP.

Referências

- Akram, D., Hakami, O., Sharmin, E., & Ahmad, S. (2017). Castor and Linseed oil polyurethane/TEOS hybrids as protective coatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, a sustainable resource. *Progress in Organic Coatings*, 108, p. 1-14.
- Albuquerque, A. V. A. (2017). Desenvolvimento e avaliação antimicrobiana de revestimentos para madeira plástica a base de PDMS com nanopartículas de prata e de óxido de zinco utilizando solution blow spraying (SBSp). 72 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Fereal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
- Aquino, I. P. (2006). Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físicoquímicas. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- Assis, S. L. (2006). Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo.
- Babacan, N., Kochta, F., Hoffmann, V., Gemming, T., Kühn, U., Giebeler, L., Gebert, A., & Hufenbach, J. (2021). Effect of silver additions on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of biodegradable Fe-30Mn-6Si. *Materials Today Communications*, 28, 102689.
- Bagha, P. S., Khakbiz, M., Sheibani, S., & Hermawan, H. (2018). Design and characterization of nano and bimodal structured biodegradable Fe-Mn-Ag alloy with accelerated corrosion rate. *J. Alloy. Compd.*, 767, 955–965.
- Banne, S. V., Patil, M. S., Kulkarni, R. M., & Patil, S. J. (2017). Synthesis and Characterization of Silver Nano Particles for EDM Applications. *Materials Today: Proceedings*, 4, 12054–12060.
- Barranco, V., Escudero, M. L., & García-alonso, M. C. (2011). Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia*, 7(6), 2716-2725.

- Bossardi, K. (2008). Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Cao, Z., Kong, G., Che, C., & Wang, Y. (2017). Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution. *Applied Surface Science*, 426, 67-76
- Capek, J., Stehlíková, K., Michalcová, A., Msallamová, S., & Vojtěch, D. (2016). Microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable powder metallurgical Fe2wt% X (X = Pd, Ag and C) alloys. *Mater. Chem. Phys.*, 181, 501–511.
- Certhoux, E., Ansart, F., Turq, V., Bonino, J. P., Sobrino, J. M., Garcia, J., & Reby, J. (2013). New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. *Progress in Organic Coatings*, 76, 165- 172.
- Chen, J., Wang, J., & Yuan, H. (2013). Morphology and performances of the anodic oxide films on Ti6Al4V alloy formed in alkaline-silicate electrolyte with aminopropyl silane addition under low potential. *Applied Surface Science*, 284, 900–906.
- Estrela, C. (2018). *Metodologia científica: Ciência, Ensino e Pesquisa*. 3ª Edição, Editora: Artes Médicas, Universidade Federal de Goiás (FO/UFG) – Goiás, 738p.
- Fathima, R., & Mujeeb, A. (2020). Tailoring thermo-optical properties of eosin B dye using surfactant-free gold-silver alloy nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228, 117713.
- Fernandes, M., Kunst, S. R., Morisso, F. D. P., Carús, L. A., Ziulkoski, A. L., & Oliveira, C. T. (2022). Inserção de nanocargas de prata em superfície de titânio anodizado. *Research, Society and Development*, 11, e13711729690.
- Flis, J., & Kanoza, M. (2006). Electrochemical and surface analytical study of vinyltriethoxy silane films on iron after exposure to air. *Electrochimica Acta*, 51(11), 2338- 2345.
- Francisco, J. S. (2013). Avaliação do Pré Tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- Gama, R. O. (2014). Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais.
- Garcia, M. V. D. (2011). Síntese, caracterização e estabilização de nanopartículas de prata para aplicações bactericidas em têxteis. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
- Geetha, M., Singh A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54, 397–425.
- Kahnouju, Y. A., Mosaddegh, E., & Bolorizadeh, M. A. (2019). Detailed analysis of size-separation of silver nanoparticles by density gradient centrifugation method. *Materials Science & Engineering*, 103, 109817.
- Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27, 2907–2915.
- Kunst, S. R. (2015) Filmes híbridos modificados com agentes flexibilizantes para o uso como revestimento barreira e com pré-tratamento de folha de flandres para aplicação de tinta UV. 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.
- Kunst, S. R., Cerveira, D. O., Ferreira, J. Z., Graef, T. F., Santana, J. A., Carone, C. L. P., Morisso, F. D. P., & Oliveira, C. T. (2021). Influence of simulated body fluid (normal and inflammatory) on corrosion resistance of anodized titanium. *Research, society and development*, 10, e122101018606.
- Madkour, M., Bumajdad, A., & Al-sagheer, F. (2019). To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics? *Advances in Colloid and Interface Science*, 270, 38-53.
- Marino, C. E. B., & Mascaro, L. H. (2004). EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568, 115–120.
- Melo Jr, M. A., Santos, L. S. S., Gonçalves, M. C., & Nogueira A. F. (2012). Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química Nova*, 35(9), 1872-1878.
- Mohammadloo, H. E., Sarabi, A. A., Alvani, A. A. S., Sameie, H., & Salimi, R. (2012). Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: surface characterization and electrochemical study. *Surface And Coatings Technology*, 206(19), 4132-4139.
- Mota, E. N. (2014). Desenvolvimento de sistema ligante para processamento de alumina por injeção a partir de polímeros de fontes renováveis. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.
- Nasiriardali, M., Boroujeny, B. S., Doostmohammadi, A., Nazari, H., & Akbari, E. (2022). Improvement of biological and corrosion behavior of 316 L stainless steel using PDMS-Ag doped Willemite nanocomposite coating. *Progress in Organic Coating*, 165, 106733.
- Neto, F. N. S. (2016). Efeito da inserção de nanopartículas sintéticas preparadas por rota coloidal em matriz acrílica comercial de uso odontológico. 118 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química.
- Neves, J. C., Mohallem, N. D. S., & Viana, M. M. (2021). Materiais Autolimpantes: Conceitos, Propriedades e Aplicações. *Rev. Virtual de Química*, 13(2), no prelo.

- Nguyenova, H. Y., Vokata, B., Zaruba, K., Siegel, J., Kolska, Z., Svorcik, V., Slepicka, P., & Reznickova, A. (2019). Silver nanoparticles grafted onto PET: Effect of preparation method on antibacterial activity. *Reactive and Functional Polymers*, 145, 104376.
- Pacheco, L. G. (2007). Análise de viabilidade de implantação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial. USP.
- Panicker, S., Ahmady, I. M., Han, C., Chehimi, M., & Mohamed, A. A. (2020). On demand release of ionic silver from gold-silver alloy nanoparticles: fundamental antibacterial mechanisms study. *Materials Today Chemistry*, 16, 100237.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UFSM, Universidade Federal de Santa Maria – RS, 119p.
- Ribeiro, D. V., Souza, C. A. C., & Abrantes, J. C. C. (2015). Uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, [S. l.], 8(4), p. 529–549.
- Severino, A. J. (2013). *Metodologia do trabalho científico*. (3a ed.) Cortez Editora, 274p.
- Passos, A. A., Tavares, M. I. B., Moreira, L. A., & Ferreira, A. G. (2011). Obtenção de nanocompósito de EVA/Sílica e caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. *Polímeros*, 21(2), 98-102.
- Pavoski, Giovanni. (2019). Nanocompósitos de polietileno/sílica com prata para aplicações antibacterianas. 114f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.
- Sambrano, J. R., Albuquerque, A. R., & Santos, I. M. G. (2014). Structural and electronic properties of anatase TiO₂ thin films: periodic B3LYP-D* calculations in 2D systems. *Química Nova*, 37(8) 1318-1323.
- Salvador, D. G., Marcolin, P., Beltrami, L. V. R., Brandalise, S. R., & Kunst, S. R. (2018). Development of Alkoxide Precursors-Based Hybrid Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Biomedical Applications: Influence of pH of Sol. *J. of Materi Eng and Perform*, 27, p. 2863–2874.
- Saurabh, A., Meghana, C. M., Singh, P. K., & Verma, P. C. (2022). Titanium-based materials: synthesis, properties, and applications. *Materials Today: Proceedings*, 56 (1), p. 412-419.
- Shibata, Y.; & Tanimoto, Y. (2015). A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *Journal of Prosthodontic Research*, 59, 20-33.
- Silva, M. A. M. (2014). Caracterização de superfícies de titânio modificado por oxidação à plasma. 2014. 65 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Souza, J. C. M., Barbosa, S. L., Ariza, E. A., Henriques, M., Teughels, W., Ponthiaux, P., Celis, P. A., & Rocha, L. A. (2015). How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study. *Materials Science and Engineering*, 47, 384-393.
- Van Ooij, W. J. Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview. *Tsinghua Science And Technology*, 10(6), 639-664.
- Wang, X., Wu, L., & Li, J. (2011). Preparation of nano poly(phenylsilsesquioxane) spheres and the influence of nano-PPSQ on the thermal stability of poly(methyl methacrylate). *Advances in Polymer Technology*, 20(1), p. 33-40.
- Zeraik, A. N., & Nitschke, M. (2010). Biosurfactants as Agents to Reduce Adhesion of Pathogenic Bacteria to Polystyrene Surfaces: Effect of Temperature and Hydrophobicity. *Current Microbiology*, 61, p. 554-559.
- Zheng, S., & Li, J. (2010). Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(2), p. 174-187.