

**Universidade Feevale  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais  
e Processos Industriais**

**CAROLINA KONZEN CRUZ KAYSER**

**OBTENÇÃO DE FILME HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO  
COM CARACTERÍSTICAS ANTICORROSIVAS E  
BACTERICIDA PARA APLICAÇÃO EM TITÂNIO  
UTILIZADO COMO BIOMATERIAL**

**Novo Hamburgo  
2022**

**Universidade Feevale  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais  
e Processos Industriais**

**CAROLINA KONZEN CRUZ KAYSER**

**OBTENÇÃO DE FILME HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO COM  
CARACTERÍSTICAS ANTICORROSIVAS E BACTERICIDA PARA APLICAÇÃO  
EM TITÂNIO UTILIZADO COMO BIOMATERIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone

**Co-orientador:** Prof. Dr. Sandra Raquel Kunst

**Novo Hamburgo  
2022**

## DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Kayser, Carolina Konzen Cruz.

Obtenção de filme híbrido orgânico-inorgânico com características anticorrosivas e bactericida para aplicação em titânio utilizado como biomaterial / Carolina Konzen Cruz Kayser. – 2022.

156 f. : il. color. ; 30 cm.

Trabalho de Conclusão (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2022.

Inclui bibliografia.

“Orientador: Prof. Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone ; Co-orientador: Prof. Dr. Sandra Raquel Kunst”.

1. Corrosão. 2. Nanopartículas de prata. 3. Poliuretano. 4. Próteses de titânio. 5. Revestimento. 6. Sol-gel. I. Título.

CDU 62-4

Bibliotecária responsável: Janice Moser Corrêa – CRB 10/2315

**Universidade Feevale  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais  
e Processos Industriais**

**CAROLINA KONZEN CRUZ KAYSER**

**OBTENÇÃO DE FILME HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO COM  
CARACTERÍSTICAS ANTICORROSIVAS E BACTERICIDA PARA APLICAÇÃO  
EM TITÂNIO UTILIZADO COMO BIOMATERIAL**

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 24 de Fevereiro de 2022, necessária para conferir ao autor o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone  
Universidade Feevale

Prof. Dr. Vanusca Dalosto Jahno  
Universidade Feevale

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,  
mas lutei para que o melhor fosse feito.*

*Não sou o que deveria ser,  
mas Graças a Deus,  
não sou o que era antes”.*

*- Marthin Luther King.*

## AGRADECIMENTOS

A presente dissertação de mestrado não poderia chegar a tal resultado sem o precioso apoio de várias pessoas.

Agradeço primeiramente a Deus por tudo o que sou e o que tenho, pelas oportunidades que me concedeu e por me mostrar mais uma vez que tudo tem o seu tempo certo na vida para acontecer.

Ao meu orientador Dr. Carlos Leonardo Pandolfo Carone pela compreensão, ensinamentos, paciência e por ter acreditado em mim e me apoiado.

À professora Dra. Sandra Raquel Kunst pela orientação, por todos os conhecimentos compartilhado, por todo o tempo e os esforços dedicados a esta pesquisa, gratidão infinita que nunca esquecerei.

À Dra. Ana Luiza Ziulkoski pela dedicação em me auxiliar na realização da caracterização biológica.

Ao Dr. Fernando DalPont Morisso, pela disponibilidade pelos auxílios e explicações. Da mesma forma agradeço a técnica de laboratório Ana Carolina Lima, pela dedicação e auxílio para execução das análises no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

À Professora Dra. Cláudia Trindade Oliveira pela ajuda nos artigos e pela parceria formada.

Ao colega de jornada na pesquisa Luã, pelo imenso auxílio na execução de análises e preparação de amostras.

As minhas colegas e amigas Natália Barros e Gislene Zehetmeyer pela realização dos ensaios de tamanho de partícula e microscopia de força atômica.

Agradeço à minha mãe Neusa Konzen por sempre incentivar o ato de estudar na nossa casa. Por sempre apoiar cada novo curso, cada nova ideia e cada nova jornada. Isso foi fundamental na minha jornada e da minha irmã, Laura Konzen Cruz, a quem eu também gostaria de agradecer toda a força e amor.

Ao meu querido esposo Carlos Eduardo Peixoto Kayser por estar sempre ao meu lado ao longo desta trajetória, me amando, incentivando e encorajando nesta e em todas as áreas da minha e da nossa vida.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista o meu muito obrigado!

## RESUMO

Biomateriais metálicos são amplamente utilizados em diversos campos na medicina. Entre eles está o titânio c.p., que é muito utilizado, principalmente em implantes, pois é um material biocompatível. No entanto, após implantados, os biomateriais permanecem em contato com os fluidos corpóreos, que pode contribuir com o desgaste e a corrosão dos materiais, comprometendo a integridade mecânica e estrutural do implante levando à sua falha prematura. Outro fator importante com relação aos biomateriais metálicos é que suas superfícies são um ambiente apropriado para a adesão e proliferação bacteriana, possibilitando a formação de biofilme. Portanto, este estudo busca desenvolver um revestimento híbrido orgânico-inorgânico de poliuretano, siloxano e nanopartículas de prata para recobrir próteses de titânio para atuar como uma barreira de proteção anticorrosiva, com o objetivo de eliminar a liberação de íons metálicos no corpo humano devido principalmente ao processo corrosivo diminuindo o risco de rejeições e infecções do implantado. 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 hexametileno diisocianato, para formação do poliuretano. Os revestimentos híbridos foram aplicados sobre placas de titânio c.p. e realizou-se caracterizações morfológicas, físico-químicas e eletroquímicas bem como a avaliação de ação bactericida e antifúngica, a fim de avaliar o desempenho dos revestimentos e a influência de diferentes concentrações de nanopartículas de prata. Como resultado foi identificado que as nanopartículas de prata não alteraram a composição estrutural dos revestimentos, e aumentaram a estabilidade térmica do material. Os resultados obtidos pela análise da rugosidade através da micrografia de força atômica condizem com as imagens obtidas ao MEV, com índices de rugosidade menor para a amostra pura em relação as amostras com adição de nanopartículas de prata. A aplicação dos revestimentos estudados proporcionaram um desempenho protetivo superior ao titânio c.p. A incorporação 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, e com propriedades com ação antibacterianas.

**Palavras-chave:** Corrosão. Nanopartículas de prata. Poliuretano. Próteses de titânio. Revestimento. Sol-gel.

## ABSTRACT

Metallic biomaterials are widely used in many fields of medicine. Among them is titanium c.p., which is widely used, especially in implants, as it is a biocompatible material. However, after implanted, the biomaterials remain in contact with body fluids, which can contribute to wear and corrosion of the materials, compromising the mechanical and structural integrity of the implant, leading to its premature failure. Another important factor in relation to metallic biomaterials is that their surfaces are an appropriate environment for bacterial adhesion and proliferation, enabling the formation of biofilms. Therefore, this study seeks to develop an organic-inorganic hybrid coating of polyurethane, siloxane and silver nanoparticles to cover titanium prostheses to act as an anticorrosion protection barrier, with the objective of eliminating the release of metallic ions in the human body mainly due to the corrosive process reducing the risk of implant rejections and infections. In this context, the hybrid based on the alkoxide precursor TEOS (tetraethyl orthosilicate) was used to carry out the hydrolysis/acid condensation process, the silver nanoparticles were added and the mixture was carried out with the incorporation of polycaprolactone diol, followed by the addition of hexamethylene diisocyanate, to form the polyurethane. The hybrid coatings were applied on titanium plates c.p. and morphological, physicochemical and electrochemical characterizations were carried out, as well as the evaluation of bactericidal and antifungal action, in order to evaluate the performance of the coatings and the influence of different concentrations of silver nanoparticles. As a result, it was identified that silver nanoparticles did not change the structural composition of the coatings, and increased the thermal stability of the material. The results obtained by the roughness analysis through atomic force micrography are consistent with the images obtained by SEM, with lower roughness indices for the pure sample compared to samples with the addition of silver nanoparticles. The application of the studied coatings provided a protective performance superior to titanium c.p. The incorporation 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 a biomaterial, and with properties with antibacterial action.

**Keywords:** Corrosion. Silver nanoparticles. Polyurethane. Titanium prostheses. Coating. Sol-gel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas do titânio: (a) hexagonal compacta; (b) cúbica de corpo centrado. ....	28
Figura 2: Características do titânio e suas ligas. ....	30
Figura 3: Reação de formação do poliuretano. ....	34
Figura 4: Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânico classe I e classe II. ....	38
Figura 5: Estrutura de um monossilano. ....	39
Figura 6: Taxas de hidrólise e condensação para um típico alcoóxisilano. ....	41
Figura 7: Principais etapas do processo sol-gel. ....	44
Figura 8: Hidrólise de alcoxissilanos. ....	45
Figura 9: Reações de condensação geral. ....	46
Figura 10: Mecanismo de condensação. ....	46
Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de híbridos à base de sílica sintetizados (a) em meio ácido; (b) em meio básico. ....	47
Figura 12: Etapas envolvidas na formação de filme por dip-coating. ....	48
Figura 13: Representação da deposição do silano hidrolisado. ....	49
Figura 14: Representação da condensação do silano sobre o substrato. ....	49
Figura 15: Mecanismo de proteção por barreira. ....	51
Figura 16: Mecanismo de inibição de revestimentos de poliuretano. ....	53
Figura 17: Ilustração do processo de colonização bacteriana de biofilme. ....	56
Figura 18: Ilustração tridimensional da célula gram-negativa e gram-positiva. ....	60
Figura 19: Coloide de prata em vários estágios de agregação (a) amarelo pálido; (b) alaranjado; (c) violeta; (d) acinzentado. ....	65
Figura 20: Fluxograma do processo experimental. ....	67
Figura 21: Sistema reacional. ....	71
Figura 22: Mudança de coloração observada da redução da solução de nitrato de prata com borohidreto de sódio. ....	82
Figura 23: Espectros de UV-Vis da solução de AgNPs em função da quantidade de AgNO <sub>3</sub> adicionada. ....	83
Figura 24: Espectros eletrônicos das Soluções 1, 2 e 3. ....	84
Figura 25: Espectro de infravermelho dos híbridos. ....	87
Figura 26: Reação de condensação durante a cura do filme híbrido. ....	89

Figura 27: Mecanismo de formação do revestimento.....	91
Figura 28: Mecanismo de ação antibacteriana para nanocompósitos poliméricos de matrizes termoplásticas com nanopartículas metálicas. ....	92
Figura 29: Sobreposição dos termogramas obtidos pela análise de TGA.....	94
Figura 30: Micrografias obtidas ao MEV em vista de topo das amostras de titânio nas condições: a) titânio c.p.; b) Híbrido puro; c) Híbrido 10; d) Híbrido 20; e) Híbrido 40. ....	97
Figura 31: Mapeamento químico dos revestimentos Híbridos a) Híbrido puro; b) Híbrido 10; c) Híbrido 20; d) Híbrido 40.....	100
Figura 32: Micrografias dos ensaios de aderência para os quatro Híbridos testados. ....	102
Figura 33: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido puro.....	104
Figura 34: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 10. ....	104
Figura 35: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 20. ....	104
Figura 36: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 40. ....	105
Figura 37: Imagens do Ângulo de contato obtido pela gota séssil. ....	108
Figura 38: Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície por um líquido. ....	109
Figura 39: Representação das curvas de polarização do titânio c.p. e dos revestimentos híbridos estudados.....	111
Figura 40: Representação do crescimento da película de óxido e da dissolução passiva. ....	112
Figura 41: Micrografias após Polarização 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. ....	116
Figura 42: Monitoramento do potencial de circuito aberto para as diferentes amostras estudadas.....	119
Figura 43: Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 1 hora de imersão em SBF. ....	123

Figura 44: Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 48 horas de imersão em SBF. ....	125
Figura 45: Gráficos de EIE de Bode (a) ângulo de fase e (b) módulo de impedância para as amostras após 216 horas de imersão em SBF. ....	126
Figura 46: 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. ....	129
Figura 47: Avaliação do crescimento de biofilme para os revestimentos estudados em percentual do controle negativo. ....	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do Ti c.p. (% em massa). .....	31
Tabela 2: Relação entre o tamanho de nanopartículas de prata e redução de micro-organismos em contato. ....	59
Tabela 3: Requisitos Químicos do titânio c.p. grau 2. ....	68
Tabela 4: Informações técnicas dos reagentes utilizados. ....	69
Tabela 5: Estruturas moleculares dos compostos utilizados. ....	69
Tabela 6: Composição dos revestimentos híbridos sintetizados. ....	72
Tabela 7: Comprimento de onda de máxima absorção. ....	84
Tabela 8: Diâmetro médio das nanopartículas de prata. ....	85
Tabela 9: Relação das posições das bandas e respectivas atribuições das bandas de acordo com o espectro de FTIR (Figura 25) do filme híbrido. ....	88
Tabela 10: Dados termogravimétricos obtidos a partir das curvas TG. ....	94
Tabela 11: Valores médios de rugosidade obtidos pela análise de AFM. ....	105
Tabela 12: Ângulo de contato obtido pela gota séssil. ....	107
Tabela 13: Extrapolação das retas de Tafel. ....	112
Tabela 14: Potenciais de eletrodo padrão. ....	114

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de redução de íons prata pelo borohidreto de sódio.....	64
--	----

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

<b>4,4'-MDI</b>	4,4'-Difenilmetano Diisocianato
<b>AFM</b>	<i>Atomic Force Microscope</i> (Microscopia de Força Atômica)
<b>Ag</b>	Elemento químico Prata
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de Prata
<b>AgNPs</b>	Nanopartículas de Prata
<b>APTES</b>	<i>(3-Aminopropyl)triethoxysilane</i> , (3-aminopropil)triétoxisilano)
<b>CCC</b>	Cúbica de Corpo Centrado
<b>Co-Cr-Mo</b>	Cobalto-cromo-molibdênio
<b>Co-Ni-Cr-Mo</b>	Cobalto-níquel-cromo-molibdênio
<b>Cr (III)</b>	Elemento químico Cromo Trivalente
<b>Cr (VI)</b>	Elemento químico Cromo Hexavalente
<b>DBTDL</b>	<i>Dibutyltin dilaurate</i> (Dibutil Dilaurato de Estanho)
<b>DLS</b>	<i>Dynamic Light Scattering</i> (Espalhamento Dinâmico de Luz)
<b>DMF</b>	<i>N,N-Dimethylformamide</i> (N,N-Dimetilformamida)
<b>DNA</b>	Ácido desoxirribonucleico
<b>Ecorr</b>	Potencial de corrosão
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de hidrogênio
<b>HC</b>	Hexagonal Compacta
<b>HCL</b>	Ácido Clorídrico
<b>HDI</b>	<i>Hexamethylene diisocyanate</i> (1,6-Hexametileno Diisocianato)
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido Nítrico
<b>Icorr</b>	Densidade de corrente de corrosão
<b>ICP OES</b>	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)
<b>KOH</b>	Hidróxido de Potássio
<b>L</b>	Litro
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>mg</b>	Miligrama
<b>mL</b>	Microlitro

<b>MPTS</b>	<i>3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane</i> , (3- mercaptopropil) trimetoxissilano
<b>MTES</b>	<i>Methyltriethoxysilane</i> (Metiltriétoxisilano)
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>-NH<sub>2</sub></b>	Grupo amino
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>OCP</b>	Potencial de Circuito Aberto
<b>OH</b>	Hidroxila
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PET</b>	Tereftalato de polietileno
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>Ra</b>	Rugosidade média
<b>SBF</b>	<i>Simulated body fluid</i> (Fluido corpóreo simulado)
<b>-SH</b>	Grupo tiol
<b>Si</b>	Silício
<b>TEOS</b>	<i>Tetraethyl orthosilicate</i> (Ortossilicato de Tetraetila)
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>Ti c.p.</b>	Titânio Comercialmente Puro
<b>Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de titânio (III)
<b>Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub></b>	Carbeto de titânio MXene
<b>Ti-5Al-2.5Sn</b>	Liga de titânio com 5% alumínio e 2,5% estanho
<b>Ti-6Al-4V</b>	Liga de titânio com 6% alumínio e 4% vanádio.
<b>(TiO)</b>	Óxido de titânio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia Ultravioleta-Vísivel
<b>WST-8</b>	<i>Cell Counting Kit-8</i>
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
<b>γ-GPS</b>	<i>γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane</i> (γ-glicidoxipropiltrimetoxissilano)
<b>μgL</b>	Microlitro
<b>Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>	Silicato de zinco
<b>ZnO</b>	Óxido de zinco
<b>μm</b>	Micrometro

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1 BIOMATERIAIS .....	22
2.1.1 Biomateriais Metálicos.....	25
2.1.2 Titânio como biomaterial .....	27
2.2 CORROSÃO .....	31
2.2.1 Corrosão em titânio .....	32
2.3 POLIURETANO.....	33
2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	36
2.5 HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS.....	37
2.6 PRECURSORES ALCOÓXIDOS .....	38
2.7 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS A BASE DE PRECURSORES ALCOÓXILANOS.....	40
2.7.1 Influência da limpeza da superfície metálica .....	40
2.7.2 Espessura do revestimento .....	40
2.7.3 pH da solução de hidrólise .....	41
2.7.4 Cura do revestimento .....	42
2.8 MÉTODO SOL-GEL .....	43
2.9 REVESTIMENTOS PROTETIVOS.....	50
2.9.1 Revestimentos Híbridos de Poliuretano .....	53
2.10 AGENTES ANTIMICROBIANOS.....	55
2.10.1 Nanopartículas de Prata.....	58
2.10.1.1 Síntese de Nanopartículas de Prata.....	63
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>66</b>
3.1 MATERIAIS .....	68
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA .....	70
3.3 SÍNTESE DO HÍBRIDO SILOXANO-POLIURETANO-PRATA.....	70
3.4 DEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATOS .....	72
3.5 CARACTERIZAÇÕES .....	73
3.5.1 Análise de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	73

3.5.2 Tamanho de partícula.....	73
3.5.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR) .....	74
3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	74
3.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	75
3.5.6 Aderência .....	76
3.5.7 Microscopia de força atômica (AFM) .....	77
3.5.8 Molhabilidade .....	78
3.5.9 Testes Eletroquímicos .....	78
3.5.9.1 Polarização Potenciodinâmica .....	78
3.5.9.2 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	79
3.5.9.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	79
3.5.10 Avaliação de ação bactericida e antifúngica.....	80
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>81</b>
4.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	81
4.1.1 Avaliação visual.....	81
4.1.2 Avaliação da formação das nanopartículas de prata.....	82
4.1.3 Distribuição de tamanho.....	85
4.2 FILME HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO .....	86
4.2.1 Análise química dos híbridos.....	86
4.2.2 Avaliação da decomposição térmica .....	93
4.3 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS APLICADOS SOBRE O TITÂNIO .....	96
4.3.1 Avaliação da morfologia e análise de mapeamento químico (topo) dos revestimentos híbridos .....	96
4.3.2 Avaliação da aderência dos revestimentos aplicados no titânio c.p.....	101
4.3.3 Análise de rugosidade por Microscopia de Força Atômica.....	103
4.3.4 Molhabilidade .....	107
4.3.5 Polarização potenciodinâmica.....	110
4.3.5.1 MEV após polarização.....	115
4.3.6 Potencial de Circuito Aberto (OCP) .....	119
4.3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	122
4.3.7.1 Morfologia após ensaio de EIE.....	128
4.3.8 Avaliação de ação bactericida e antifúngica.....	130
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>133</b>

<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são polímeros que apresentam as mais diversas aplicabilidades. Podendo ser uma espuma, elastômero, tinta, revestimento, verniz, adesivo e selante. Esse polímero apresenta uma flexibilidade que possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, conseqüentemente os tornam polímeros sintéticos de alto desempenho e versatilidade (VILAR, 2010). Estudos demonstram que o poliuretano pode ser utilizado na obtenção de revestimentos híbridos, e que cargas têm sido utilizadas para melhorar as diferentes propriedades dos revestimentos à base de poliuretano (RASHTI *et al.*, 2016).

Revestimentos protetivos defendem o substrato da corrosão, através de uma película aplicada na superfície metálica, assim diminuindo a decomposição da peça pela ação do meio. Estes revestimentos podem ser classificados de três formas: proteção anódica, proteção catódica ou proteção por barreira (BRAZ, 2017).

Estudos revelam que revestimentos híbridos orgânico-inorgânico preparados via processo sol-gel são possíveis substitutos de alguns revestimentos protetivos atuais, visto que agem como inibidores de corrosão por meio da formação de uma barreira quimicamente inerte na difusão de espécies que começam os processos corrosivos (ROMBALDI, 2019).

Os silanos são geralmente empregados como precursores de revestimentos híbridos, pois quando aplicados em superfícies metálicas formam um filme reticulado que inibe ou retarda o processo de corrosão. Os poliuretanos são destaque no preparo de resinas via processo sol-gel. Silano-poliuretano reticulado, por exemplo, é extensamente aplicado como revestimento em peças marítimas, atuando como inibidor de incrustação (GABBARDO, 2014; MEERA, 2013).

O processo corrosivo provoca grandes perdas financeiras para a indústria, diminuição da segurança nos equipamentos, além da contaminação ambiental. A competitividade do mercado de trabalho demanda o aperfeiçoamento dos processos, garantindo uma maior vida útil ao material produzido. Dependendo da utilização da peça metálica, é essencial aumentar a resistência à corrosão, pois a degradação promovida pela corrosão determina a vida útil das peças metálicas. Como o processo corrosivo é algo inevitável, novas metodologias têm surgido para

adiar os processos corrosivos cada vez mais. Entre estes métodos estão as ligas especiais, inibidores de corrosão e filmes de proteção (HARB *et al.*, 2015).

Outro fator importante com relação as superfícies metálicas é que suas superfícies são um ambiente apropriado para a adesão e proliferação bacteriana, possibilitando a formação de biofilme. As infecções causadas por micro-organismos formadores de biofilmes são um grande problema na área médica. As principais fontes de transmissão de patógenos bacterianos dentro dos hospitais ocorre através do contato com superfícies e equipamentos médicos que estão contaminados. Há a contaminação das mãos, luvas, próteses, e conseqüentemente, a transmissão destes microrganismos patogênicos aos pacientes hospitalizados (YU *et al.*, 2015; KAUR; LIU, 2016; QUERIDO *et al.*, 2019).

Agentes antibacterianos têm sido utilizados para controlar o número de infecções no ambiente hospitalar, pois eles têm capacidade de retardar o crescimento de determinadas bactérias ou até mesmo provocar a sua morte. A modificação superficial vem sendo muito utilizada para proporcionar propriedades antibacterianas às superfícies dos materiais. Entre as superfícies que desempenham efeito bactericida estão aquelas que apresentam prata em sua composição (HAJIPOUR *et al.*, 2012; TRIPATHY *et al.*, 2017; HASAN *et al.*, 2013).

Desde a antiguidade a prata é muito conhecida pelas suas propriedades antibacterianas. Sua propriedade antibacteriana é resultante da constante e prolongada liberação de íons de prata. Quando estão em escala nanométrica, suas propriedades são ampliadas, pois a redução do seu tamanho e a maior relação superfície/volume, favorece a penetração através da membrana das células bacterianas, assim melhorando o seu desempenho como agente bactericida (NGUYENOVA *et al.*, 2019; HEKMATI *et al.*, 2020).

Os poliuretanos também são uma ótima opção para a utilização em revestimentos antimicrobianos, já que apresentam boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade (KOTANEN *et al.*, 2020; MOHAMMADI *et al.*, 2020).

Buscando encontrar alternativas de revestimentos com maior resistência à corrosão e com propriedades antibacterianas, o tema central deste estudo consiste em preparar revestimentos híbridos silano-poliuretano dopados com nanopartículas de prata, através de processo sol-gel e depositar sobre placas de titânio.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de revestimentos híbridos a base de siloxano, poliuretano e nanopartículas de prata para revestimento em placas de titânio, para possível aplicação médica.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Analisar as propriedades estruturais, térmicas e morfológicas dos revestimentos sintetizados, a fim de estudar as interações entre as fases orgânicas e inorgânicas;
- Avaliar o desempenho do recobrimento como barreira de proteção contra a corrosão;
- Avaliar o efeito da quantidade de nanopartículas de prata no híbrido sintetizado;
- Avaliar a ação bactericida e antifúngica dos híbridos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo foi realizada a revisão da bibliografia referente aos conceitos principais, necessários para compreensão do tema central deste trabalho.

### 2.1 BIOMATERIAIS

Dor persistente e deficiências físicas causadas por distúrbios musculoesqueléticos, que são lesões que dificultam os movimentos do corpo resultando na deterioração dos tecidos, afetaram milhões de vidas em todo o mundo. Espera-se que, devido às mudanças no estilo de vida, o número de pessoas afetadas pelas doenças articulares e ósseas aumente nos próximos anos. Conseqüentemente, é necessário a melhoria contínua na qualidade dos materiais utilizados em implantes. Problemas musculoesqueléticos, acidentes de trabalho e de trânsito e doenças ósseas frequentemente requerem cirurgia. Assim, os biomateriais desempenham um papel fundamental para a medicina na reparação e regeneração óssea reproduzindo propriedades dos tecidos naturais, para que sejam utilizados como substitutos de tecidos danificados (FEDERMAN *et al.*, 2009; RATNER *et al.*, 2013; INCHAUSPE, 2017; KAUR; SINGH, 2019).

O campo de biomateriais tornou-se uma área vital de pesquisa e de intenso crescimento. Isto é atribuído ao aumento da expectativa de vida da população mundial, ao aumento do poder aquisitivo e do padrão de vida nos países em desenvolvimento, e as melhorias tecnológicas na abordagem de doenças que antes eram vistas como não tratáveis. Diante disso, os biomateriais podem aumentar significativamente a qualidade de vida dos seres humanos (PIRES *et al.*, 2015).

Um biomaterial é qualquer substância (que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou de origem natural, que é empregado para substituir, auxiliar ou restaurar de forma completa ou parcial, órgãos, tecidos ou funções do corpo humano, perdidos ou debilitados (CHEN; THOUAS, 2015). Os biomateriais em uso podem pertencer à diversas classes de materiais. Quanto a composição química,

eles podem ser classificados em metais, cerâmicos, polímeros e compósitos, ou suas combinações (CATAUTO *et al.*, 2014; TAPPA; JAMMALAMADAKA, 2018).

A biocompatibilidade e a biofuncionalidade são características imprescindíveis para um biomaterial, pois sendo utilizados em implantes e próteses, devem substituir tecidos ou articulações para que os mesmos voltem a ter a sua funcionalidade natural. Consequentemente necessitam interagir de forma apropriada com o ambiente biológico, vinculando-se fisiologicamente com os tecidos corporais (FERRARIS *et al.*, 2014). A biocompatibilidade de um material depende principalmente da reação do corpo humano ao implante, e pode ser expresso como a aceitação de um implante artificial pelos tecidos circundantes e pelo corpo como um todo (CHEN; THOUAS, 2015).

Um implante deve ser constituído de elementos não tóxicos e, dessa forma, que não provoque reações inflamatórias ou alérgicas no corpo humano, possibilitando que este implante permaneça por um longo período. As exigências para que um material que integra um implante possa ser considerado biocompatível são complexas e rigorosas, variando de acordo com as aplicações médicas específicas (GEETHA *et al.*, 2009; FERRARIS *et al.*, 2014; CHEN; THOUAS, 2015).

Além de biocompatíveis, os biomateriais devem ser biofuncionais, sendo esta, a capacidade de executar adequadamente uma função específica para o qual foi desenvolvido, ou seja, propriedade físicas e mecânicas que atendam as condições severas do organismo (GEETHA *et al.*, 2009).

A escolha de um biomaterial para aplicação em implantes médicos depende de várias características, tais como biocompatibilidade, bioadesão, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades mecânicas favoráveis, resistência à fadiga de acordo com a aplicação pretendida, além de capacidade de processamento, tais como, conformação mecânica e usinagem. Os biomateriais foram classificados de diferentes formas ao longo dos anos. Uma dessas classificações baseia-se na resposta biológica, sendo as principais: biotolerante, bioinerte e bioativo (LEYENS; PETERS, 2003; RELVAS, 2007; NASAB *et al.*, 2010).

Os materiais biotoleráveis são aqueles que são aceitos pelo organismo e são isolados pelo tecido hospedeiro por meio de uma camada de tecido fibroso, induzida através da liberação de compostos químicos, íons, óxido do material, entre outros, por parte do material implantado (VALLET-REGI, 1997; SYKARAS *et al.*, 2000).

Os bioinertes são implantes que estão em contato direto com o osso, conduzindo a osteogênese (formação óssea). Não ocorre nenhuma reação química entre o implante e tecido. O material não libera nenhum tipo de componente via ação dos fluidos corpóreos, não há, ao menos em quantidade detectável (VALLET-REGI, 1997; SYKARAS *et al.*, 2000; SANTOS, 2015).

Os materiais bioativos são aqueles em que ocorrem interações entre o implante e o tecido ósseo, sem a formação de encapsulamento fibroso. Acontece a troca de íons com o tecido, conduzindo as ligações químicas na interface osso-implante (VALLET-REGI, 1997; SYKARAS *et al.*, 2000).

De forma geral, nos materiais biotoleráveis e bioinertes ocorre o encapsulamento do implante por uma camada de tecido fibroso, enquanto os materiais bioativos estabelecem ligações químicas fortes com os tecidos ósseos, porém não aguentam altas tensões mecânicas. Sendo assim, há grande interesse em aliar resistência mecânica com propriedades biológicas através do uso de revestimentos (ROUABI *et al.*, 2006).

A escolha de um biomaterial irá depender da sua aplicação médica específica. Para biomateriais com finalidades ortopédicas é necessário que o biomaterial seja biocompatível com o tecido ósseo, ou seja, osseointegração. Favorecimento do crescimento celular de osteoblastos sobre a superfície do material. Assim, o objetivo destes materiais é apresentar uma superfície mimética ao osso (KUMAR *et al.*, 2020). O biomaterial estudado neste trabalho é classificado como biotolerável.

Os materiais metálicos estão entre os mais utilizados nas cirurgias vasculares, aparelhos ortopédicos e na odontologia. Os materiais metálicos que mais tem se destacado são os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo-molibdênio (Co-Cr-Mo) e cobalto-níquel-cromo-molibdênio (Co-Ni-Cr-Mo), titânio comercialmente puro (Ti c.p.) e suas ligas como, por exemplo, a liga de titânio com 6% alumínio e 4% vanádio (Ti6Al4V) (CHEN; THOUAS, 2015).

Devido à baixa biocompatibilidade dos metais e ligas metálicas, Catauro, Bollino e Papale (2015) desenvolveram uma alternativa para aumentar a biocompatibilidade de ligas aplicadas em implantes ortopédicos. Eles sintetizaram híbridos classe I, através do método sol gel, utilizando ortossilicato de tetraetila (TEOS), água, etanol e ácido nítrico como precursores, e adicionaram diferentes percentuais de policaprolactona dissolvidos em clorofórmio e em seguida

depositaram em superfície metálica de titânio grau 4 (o titânio grau 4 possui a maior resistência mecânica do grupo de titânio puro). A adição da policaprolactona melhorou a elasticidade do revestimento, assim obtendo-se um filme sem rachaduras. O desempenho biológico dos substratos não revestidos e revestidos foram comparados e avaliados por meio dos testes de bioatividade e WST-8 (Cell Counting Kit-8) e foi detectado uma maior nucleação de hidroxiapatita na superfície dos substratos revestidos após a imersão em fluido corporal simulado. Os pesquisadores concluíram que a aplicação do revestimento estudado melhorou efetivamente a biocompatibilidade dos substratos de titânio grau 4.

### 2.1.1 Biomateriais Metálicos

O aço inoxidável e as ligas de cobalto e cromo foram os primeiros biomateriais a serem utilizados com sucesso para correção óssea, por volta do século XX (CHARNLEY, 1960). Com o fundamento dos primeiros biomateriais, novas composições de aço inoxidável e ligas metálicas, como as de titânio, foram elaboradas com a finalidade de melhorar suas propriedades anticorrosivas e propriedades mecânicas (BRANEMARK; BREINE, 1969; LONG; RACK, 1998).

A utilização de próteses para substituição de articulações possibilita melhorias na qualidade de vida de inúmeras pessoas. Neste contexto, os materiais metálicos são essenciais, pois suportam uma maior carga em comparação aos materiais cerâmicos e poliméricos (CHEN; THOUAS, 2014; TATHE *et al.*, 2010). Contudo, para desempenhar seu papel com funcionalidade na medicina, os metais carecem de durabilidade química e biocompatibilidade (ZIVIC *et al.*, 2018; REZAIE *et al.*, 2015).

Apesar do grande número de metais e ligas metálicas existentes e das técnicas de processamento disponíveis, a utilização de materiais metálicos em implantes é restrita, pois os biomateriais metálicos são considerados os menos biocompatíveis de todos os biomateriais sintéticos. Somente alguns metais são biocompatíveis e qualificados para aplicação a longo prazo no corpo humano como material de implante. (SINHORETI *et al.*, 2013; SANTANA, 2019).

Os biomateriais metálicos em atrito direto sofrem desgaste acentuado e sua interação com o tecido adjacente ocasiona a liberação de íons metálicos por dissolução, desgaste ou corrosão (MORAIS; GUIMARAES; ELIAS, 2007). Além

disso, pode ocorrer degradação ou corrosão do implante metálico devido a alterações de temperatura e pH (potencial hidrogeniônico) do corpo humano (LYNDON *et al.*, 2014). A liberação de íons ou a formação de produtos de corrosão apresentam toxicidade para biomoléculas e ou células, causando consequências negativas nos processos de biocompatibilidade, osteointegração e nas propriedades mecânicas do implante utilizado, podendo causar diferentes patologias que demandem a retirada do implante (BUENO-VIEIRA *et al.*, 2015; MARINO; MASCARO, 2004). Em vista disso, a liberação de íons é um problema de suma importância que pode levar ao insucesso do implante.

Pesquisadores desenvolveram o fluido corpóreo simulado (SBF – *Simulated body fluid*) para possibilitar a avaliação do comportamento do biomaterial metálico quanto ao seu comportamento anticorrosivo e de liberação de íons em um ambiente próximo ao interior do corpo humano. Este fluido simula o conteúdo iônico do plasma de sangue humano, exibindo de forma artificial as condições de dentro do corpo humano (BOHNER; LEMAITRE, 2009).

Entre os problemas causados ao corpo humano associados a implantes metálicos, estão a trombose, irritação física, potenciais respostas inflamatórias e a incapacidade para o implante se adaptar ao crescimento e ou as mudanças do corpo humano (ZHANG; GUAN; ZHANG, 2011).

A corrosão fisiológica pode ser reduzida através da passivação da superfície do implante por recobrimento com uma camada de óxido ou outro material não corrosivo, como cerâmico ou polimérico, que impossibilite a troca de íons entre o meio e o implante (ASRI *et al.*, 2017).

Para construção de próteses ortopédicas, implantes dentários ou dispositivos de regeneração óssea, um material metálico necessariamente precisa possuir limite de resistência maior que 800 MPa, resistência à corrosão geral e localizada e ser biocompatível (BARBUCCI, 2002). O titânio e suas ligas são os materiais mais promissores na área biomédica, pois possuem o maior número de requisitos para uso em cirurgias. Estes materiais são muito utilizados em cirurgia de substituição óssea nas áreas de medicina ortodôntica e ortopédica, devido às suas propriedades (CHEN; WANG; YUAN, 2013; PFEIFFER *et al.*, 2003; LÓPEZ *et al.*, 2016).

O titânio é largamente utilizado como biomaterial devido à sua alta citocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, permitindo o contato direto entre osso-implante (CARVALHO *et al.*, 2010). Porém, os biomateriais metálicos não são bioativos, ou

seja, não permitem a formação de uma ligação química com o osso e por isso métodos alternativos ainda estão sendo investigados visando o processo de osteointegração dos mesmos (GALTAYRIES *et al.*, 2010; CHOUDHURY; AGRAWAL, 2011; ASRI *et al.*, 2016; KE *et al.*, 2017).

Em vista disso, a alteração da superfície de implantes metálicos de titânio é fundamental para melhorar seu desempenho eletroquímico, biocompatibilidade e o processo de osteointegração (BAYAT; SANJABI; BARBER, 2011).

### 2.1.2 Titânio como biomaterial

O titânio é um metal de transição que possui número atômico 22 e cor branca metálica. Sua densidade é relativamente baixa ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) se comparada a outros materiais como cobre ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) e platina ( $21,5 \text{ g/cm}^3$ ). Possui elevado ponto de fusão ( $1668 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e módulo de elasticidade de 107 GPa (CALLISTER, 2011).

O titânio foi descoberto em 1791, pelo mineralogista e químico britânico William Gregor. Mas somente em 1932 foram produzidas quantidades significativas de titânio. No início da Segunda Guerra Mundial, nos Estados Unidos, foi comprovado que era possível extrair comercialmente o titânio. Então, entre os anos de 1940 e 1950, os americanos mostraram interesse pela aplicação e pelas propriedades do titânio. Logo, as primeiras plantas de extração de esponja de titânio foram instauradas nos Estados Unidos, e logo após este segmento se propagou mundialmente. De forma muito rápida, a partir de 1952, surgiu a produção de ligas incentivada pela utilização do alumínio com fortalecedor. Com o acréscimo do estanho, foi criada a primeira liga Titânio-alumínio-estanho (Ti-5Al-2.5Sn), com o objetivo de aplicação em altas temperaturas. Contudo, o maior avanço foi o surgimento da liga Titânio-alumínio-vanádio (Ti-6Al-4V), no ano de 1954. Esta liga mostrou excelentes propriedades e boa produtividade, e ainda é a liga mais utilizada até hoje (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007; SZUBERT *et al.*, 2016; CATAURO; BOLLINO; PAPALE, 2015).

A utilização de ligas de titânio aumenta anualmente, e é amplamente utilizada com biomaterial devido a suas excelentes propriedades como baixa densidade, não toxicidade, excelente biocompatibilidade, alta resistência mecânica e resistência à corrosão (CHEN; WANG; YUAN, 2013). O titânio e suas ligas atendem o maior

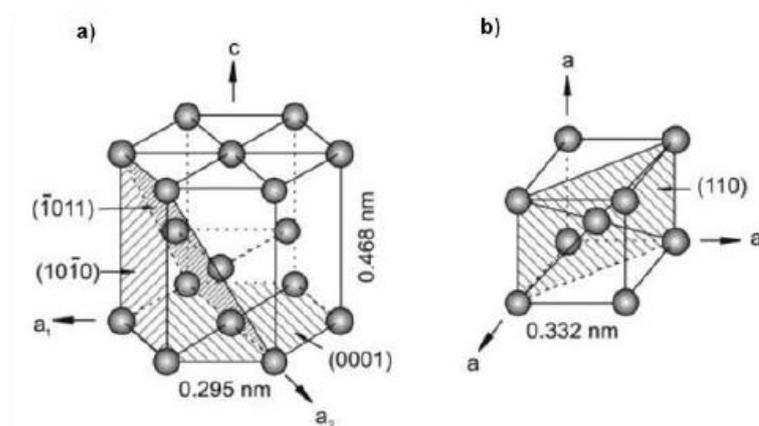
número de requisitos para aplicação cirúrgica e são chamados de “metais especiais” (PFEIFFER *et al.*, 2003).

Para uso como biomaterial, apesar de possuírem excelente biocompatibilidade, as próteses de titânio podem gerar infecções associadas ao implante (VAN HENGEL *et al.*, 2020). Nesse contexto, diversos trabalhos mostram que aliando nanocargas de prata ao titânio a atividade antimicrobiana do material é ampliada, o que reduz a taxa de infecções (HSUEH *et al.*, 2020).

Desde o final de 1940 até hoje, já se conhecem em torno de 100 diferentes composições de ligas de titânio. A composição química, o processo de fabricação e a microestrutura de cada liga é que determinam suas propriedades mecânicas. Contudo, as etapas de processamento, a concentração de soluto substitucional e a presença de elementos intersticiais modificam essas propriedades (LEYENS; PETERS, 2003; SILVA *et al.*, 2012).

O titânio é um elemento de baixa densidade e esta pode ser reduzida consideravelmente por elementos de ligas e processo de fabricação. Uma das características mais importantes do titânio é a transformação alotrópica que ele sofre em torno de 882°C, mudando de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada fase  $\alpha$  (alfa), para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), denominada fase  $\beta$  (beta), que permanece até seu ponto de fusão a 1668°C. A Figura 1 mostra as células unitárias atômicas das estruturas cristalinas do titânio. A grande variedade de propriedades das ligas de titânio se deve a existência de duas estruturas cristalinas diferentes (LEYENS; PETERS, 2003; SANTANA, 2019).

**Figura 1: Estruturas cristalinas do titânio: (a) hexagonal compacta; (b) cúbica de corpo centrado.**



Fonte: LEYENS; PETERS (2003).

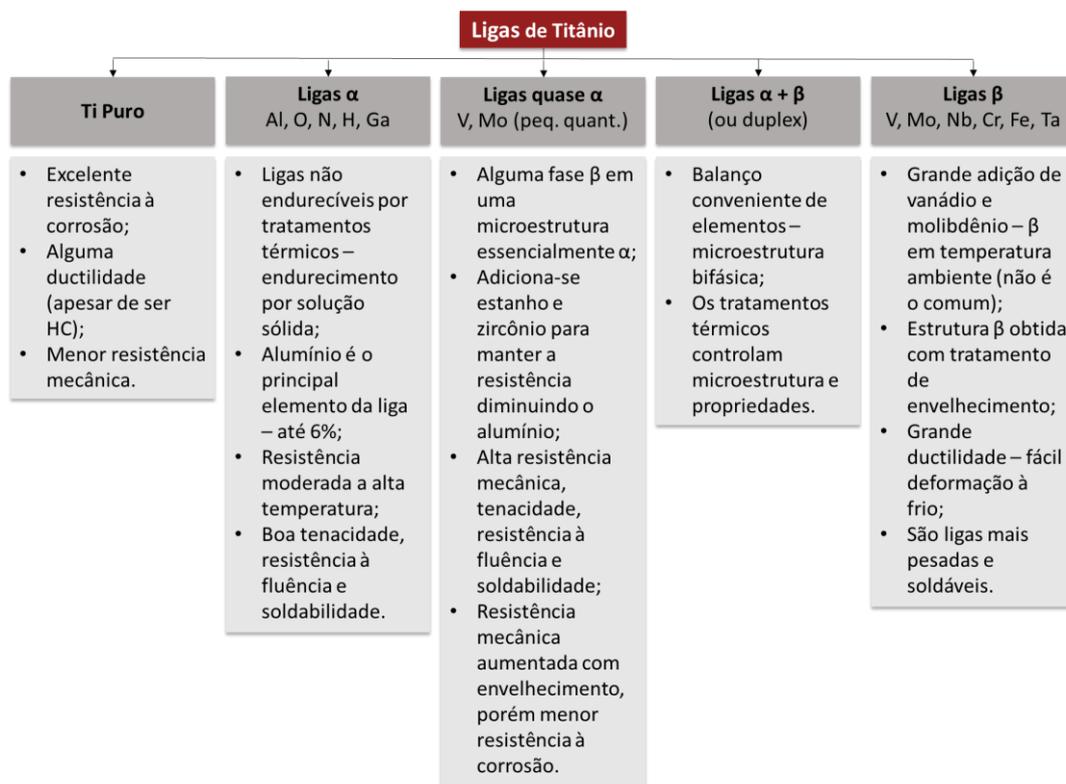
Os elementos de liga presentes nas ligas de titânio possibilitam a estabilização da fase  $\alpha$  ou  $\beta$ , sendo responsáveis por aumentar ou diminuir a temperatura de transição. Metais simples dos grupos III A e IV A, como alumínio e estanho, e os elementos intersticiais, como carbono, oxigênio e nitrogênio, são denominados elementos  $\alpha$ -estabilizadores, e quando adicionados ao titânio puro, aumentam a temperatura em que é viável estabilizar a fase alfa. Já a adição de metais como molibdênio, vanádio, nióbio, ferro, cobre e cromo, diminuem a temperatura de transição, e são denominados  $\beta$ -estabilizadores (LEYENS, PETERS, 2003; FERREIRA, 2015).

Conforme a microestrutura à temperatura ambiente, as ligas de titânio podem ser classificadas em ligas do tipo  $\alpha$ , ligas  $\beta$ , ligas  $\alpha+\beta$  e quase  $\alpha$ . Dentre as ligas de titânio, a liga  $\alpha+\beta$  Ti-6Al-4V, contendo 6% de alumínio e 4% de vanádio é a liga mais utilizada e de maior destaque e detém mais de 50% do mercado mundial de ligas de titânio (ZENG; BIELER, 2005).

Via de regra, a fase  $\beta$  é a mais dúctil e a  $\alpha$  a mais resistente e menos dúctil devido à maior quantidade de planos de deslizamento na estrutura CCC em comparação com a estrutura HC. As ligas  $\alpha+\beta$  contêm um ou mais elementos  $\alpha$ -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos  $\beta$ -estabilizadores, onde a fase  $\alpha$  e a fase  $\beta$  coexistem à temperatura ambiente. Nesta condição apresentam boa resistência mecânica e propriedades que são facilmente controladas através de tratamentos térmicos, porém esta temperatura deve ser controlada, uma vez que a presença da fase  $\beta$  diminuiu a resistência à fluência em temperaturas elevadas (DESTEFANI; COMPANY, 1990; LEYENS, PETERS, 2003).

A Figura 2 apresenta as principais características do titânio e suas ligas divididas pela classificação de fases.

**Figura 2: Características do titânio e suas ligas.**



Fonte: Adaptado de SANTOS (2019).

É possível observar que as características do material mudam drasticamente através de suas ligas, apresentando propriedades físico-químicas variadas. Pode-se modificar a superfície do titânio fisicamente ou quimicamente com o objetivo de melhorar a interação biomaterial-tecido. Os métodos de modificação superficial mais utilizados envolvem tratamentos físicos ou químicos (MARKOVIC; FOWLER; TUNG, 2004).

O titânio comercialmente puro é dividido em quatro graus, conforme a Tabela 1. A diferença destes quatro tipos de titânio puro está relacionada com o teor dos elementos como nitrogênio, oxigênio e ferro presentes no metal. A dureza, a resistência mecânica e a resistência a corrosão são influenciadas pelas quantidades destes elementos (HARADA *et al.*, 2016).

**Tabela 1: Composição química do Ti c.p. (% em massa).**

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: Adaptado de ASTM F67-06 (2006).

O titânio grau 4 apresenta menor resistência à corrosão que o titânio grau 1, pois apresenta um teor maior de oxigênio, por outro lado, o titânio grau 4 possui maior resistência mecânica. O titânio grau 2 é o mais aplicado na área médica, pois apresenta maior resistência mecânica que o titânio grau 1, e possui resistência à corrosão semelhante. Quanto maior o percentual de oxigênio e de ferro na composição do titânio, maior é a resistência mecânica e menor é o custo do material, porém, a ductilidade e a resistência a corrosão será menor (DAVIS, 2003; RACK; QAZI, 2005).

## 2.2 CORROSÃO

A corrosão normalmente é um processo espontâneo de deterioração do material, onde o metal tende a voltar para sua forma física e química normalmente encontrada na natureza (SCHIAVETTO, 2009; GENTIL, 2011). A transformação ocorre por meio da ação química ou eletroquímica promovida pela atuação do meio em que o metal está introduzido ligado ou não à ação mecânica. A deterioração provocada resulta em modificações químicas, desgastes ou alterações na sua estrutura, podendo inutilizar o material, dependendo da sua função (COAN *et al.*, 2015; GENTIL, 2011).

A atmosfera, soluções aquosas, ácidos, são alguns dos responsáveis pela corrosão, sendo a atmosfera a principal responsável por grande parte das corrosões. Isto ocorre devido ao oxigênio dissolvido estar presente na umidade. Além disso,

substâncias contendo cloreto de sódio e enxofre também são grandes culpadas pela corrosão metálica (CALLISTER, 2011).

Pode-se observar diferentes tipos de processos corrosivos. A corrosão uniforme, em frestas, intergranular e por pite merecem destaque. As diferentes formas de corrosão ocorrem devido a cada metal ou liga metálica reagir de uma forma diferente a cada ambiente. A corrosão uniforme ocorre em toda a área do metal e provoca perda de espessura uniforme. A corrosão em frestas se desenvolve em um espaço limitado como cavidades e/ou frestas, onde o agente corrosivo se acumula. Na corrosão intergranular ocorre um ataque inapreciável em torno dos grãos. Este tipo de corrosão é causado por diferença de potencial entre o grão e sua vizinhança. E na corrosão por pite ocorre perfuração pontual, enquanto as demais regiões permanecem sem alterações (SANTOS, 2018).

A molhabilidade do material também tem influência no favorecimento ou atraso do processo de corrosão, pois a mesma verifica a capacidade que um líquido tem de molhar uma superfície sólida em contato. A molhabilidade é avaliada pela magnitude do ângulo de contato do líquido com a superfície sólida. Quanto menor o ângulo de contato maior a molhabilidade, isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato, e aumenta a tendência de formação de óxidos (ROMBALDI, 2019; ATTENSION, 2015).

Como é possível evidenciar, o processo corrosivo é indesejável, e na tentativa de reduzir essa tendência termodinâmica dos metais, alguns métodos vêm sendo aplicados para tentar evitar ou reduzir a corrosão. A maioria destes métodos consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo, ou seja, ocorre o revestimento do metal (SCHIAVETTO, 2009).

### 2.2.1 Corrosão em titânio

O titânio apresenta excelente resistência à corrosão, devido à formação de um filme de óxido estável, contínuo e altamente aderente sobre a superfície do metal. Esta fina camada de óxido é formada espontaneamente e instantaneamente quando o metal entra em contato com o oxigênio na temperatura ambiente, pois o titânio é um metal que possui grande afinidade pelo oxigênio. Assim, quando implantado, o titânio é protegido por esta camada de óxido densa e passiva com

baixa solubilidade e reatividade a moléculas orgânicas (TENGVALL; LUNDSTRÖM, 1992; DUBRUEL *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2012; TOKER *et al.*, 2014; MELO, 2003).

Ainda conforme os autores, a natureza, a composição e a espessura dos óxidos formados dependem das condições do meio. Normalmente o óxido que se forma é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), porém pode haver uma mistura com outros óxidos, como óxido de titânio (III) ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) e óxido de titânio (TiO). A presença dessa fina camada de óxido, funciona como uma barreira que impossibilita a continuidade do processo de oxidação do metal. Porém, em certas condições o titânio está sujeito a corrosão localizada no interior do organismo humano, em função da presença de sais, como cloretos, presentes nos fluidos corpóreos. Além disso, a espessura do óxido formada age diretamente no controle da liberação de íons. Se a espessura da camada de óxido for muito fina, irá facilitar a liberação de íons gradualmente (TENGVALL; LUNDSTRÖM, 1992; DUBRUEL *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2012; TOKER *et al.*, 2014; MELO, 2003).

Mesmo o titânio sendo resistente à corrosão, ele está sujeito à corrosão quando entra em contato com o corpo humano e seus fluidos biológicos. Isto porque o ambiente no interior do corpo humano está quimicamente e fisicamente em um estado diferente das condições ambientais. Assim, o contato com os fluidos corpóreos pode levar o implante metálico a falhar por incidência de corrosão. O pH e a concentração de oxigênio no interior do corpo humano variam de acordo com sua localização, o que pode levar determinado material a ter respostas mais positivas de acordo com a localização do implante (CHEN; THOUAS, 2015).

Sendo assim, a resistência à corrosão pode ser melhorada através de um tratamento superficial, obtendo uma película mais espessa que eleve mais ainda a resistência à corrosão deste material (ALMEIDA; REIS, 2018). O poliuretano é um material que tem inúmeras aplicações e é uma excelente alternativa para aprimorar o sucesso clínico dos implantes de titânio.

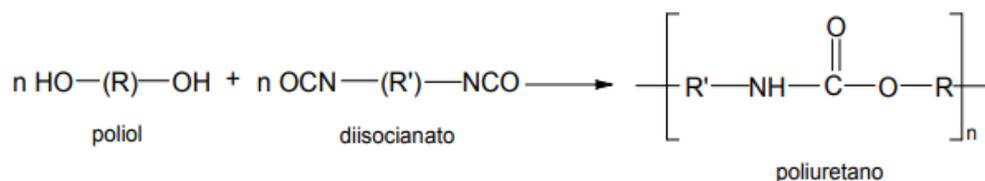
## 2.3 POLIURETANO

O poliuretano (PU) é um dos materiais mais versáteis e utilizados dentre os polímeros no mundo atual. É um polímero de grande importância para a indústria,

empregado em diversas aplicações e em diversas formas. O poliuretano é um dos materiais que mais favorece o desenvolvimento na área industrial por ter uma série de características físicas, mecânicas, químicas e térmicas. Pode-se encontrá-lo nos setores de adesivos, selantes, espumas rígidas e flexíveis, isolantes térmicos, painéis, revestimentos, tintas, impermeabilizantes, calçados, dispositivos médicos, entre outros (SILVA,2012).

O termo poliuretano é utilizado para caracterizar um grupo de polímeros que são obtidos através da reação de policondensação entre poliisocianatos e poliálcoois, geralmente diisocianatos e dióis (Figura 3). A hidroxila (OH) do álcool juntamente com o grupamento diisocianato formam o grupo uretano (LIMA, 2007). Além disso, de acordo com as propriedades almejadas, podem ser adicionados outros componentes ao meio reacional, como catalisadores, extensores de cadeia, agentes de cura, surfactantes, agentes de expansão, cargas, desmoldantes, corantes, pigmentos, retardantes de chama e agentes antienvelhecimento (MUNARI, 2018).

**Figura 3: Reação de formação do poliuretano.**



**Fonte: LIMA (2007).**

As propriedades do polímero obtido irão depender dos reagentes utilizados na sua síntese, sendo assim, a grande variedade de poliuretano existente ocorre devido à escolha do tipo de isocianato e de poliol empregados. A reação química, apresentada na Figura 3, está fortemente ligada à temperatura, presença e tipo de solvente e catalizador empregados. A presença de solventes e catalisadores pode ampliar a taxa de uma ou mais reações. A temperatura também influencia na taxa de reação e no equilíbrio de cada uma das reações especificadas. A escolha do tipo de catalisador a ser empregado e o tipo e a estequiometria dos monômeros, são realizadas de forma que a reação predominante seja a de formação do grupo uretano (SILVA, 2012; VERHOEVEN, 2006).

O poliol poliéster é extensamente utilizado na fabricação de poliuretanos devido à suas propriedades de elevada resistência e adesão ao solvente. A

utilização de um polioli poliéter, ou acrílicos com terminação hidroxila, dificilmente resultaram em revestimentos de poliuretano de boa qualidade. Além disso, os polióis aromáticos, também não são ideais para obtenção de revestimentos de proteção anticorrosivos, pois este tipo de material apresenta problemas de amarelecimento com o tempo. Por estes motivos, os polióis poliésteres alifáticos são comumente utilizados (ALRASHED, 2017). Sendo assim, a policaprolactona (PCL) que é um poliéster alifático e linear com carácter semicristalino, será utilizado neste trabalho.

Os isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos. Porém, assim como nos polióis, os isocianatos aromáticos também apresentam uma tendência ao amarelecimento sem perda das propriedades mecânicas. Como a cor é um fator muito importante para os revestimentos protetivos, é melhor que se utilize os isocianatos alifáticos (ALRASHED, 2017). Neste trabalho será utilizado o isocianato alifático 1,6-hexametileno diisocianato (HDI).

A utilização de um catalisador apropriado é um dos pontos relevantes para a obtenção de uma cadeia reticulada de poliuretano. O catalisador forma um complexo ternário entre o isocianato, hidroxila e o catalisador. Inicialmente acontece a ligação da hidroxila com o catalisador, que atua como um ácido de Lewis. Isto aumenta a polarizabilidade do oxigênio, permitindo a formação de um anel de quatro membros com o isocianato como estado de transição da formação do uretano (BRAZ, 2017). Para a obtenção do polímero neste trabalho foi usado o dibutildilaurato de estanho (DBTDL), que é um organometálico usado para as reações de gelificação e reticulação.

Materiais produzidos em poliuretano exibem ótimas propriedades de resistência à abrasão, dureza ou flexibilidade, além disso, apresentam um bom desempenho em diferentes aplicações, tornando este polímero apropriado para inúmeras aplicações, por exemplo, revestimento, adesivos, elastômeros, espumas e dispersões (BRAZ, 2017). Além disso, o poliuretano pode ser utilizado para gerar materiais compósitos com melhores propriedades do que a matriz original.

## 2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A mistura física de dois ou mais materiais imiscíveis entre si gera um compósito. Estes materiais são combinados com o objetivo de formar um novo material de engenharia com propriedades diferentes dos componentes puros. Através do acréscimo de outros materiais é possível melhorar propriedades específicas de polímeros já existentes, ou modificá-los, dependendo da aplicação pretendida (RAMÔA, 2011).

Um dos componentes do compósito é descontínuo, chamado de carga ou reforço e apresenta menor volume, e o outro é contínuo, chamado de matriz (maior proporção em massa). O conjunto carga/matriz apresenta propriedades superiores as de cada material separado, pois eles não se descaracterizam completamente (SILVA, 2012).

O poliuretano também pode ser combinado com determinadas cargas, assim formando um compósito. A introdução de cargas em matrizes poliméricas se mostra oportuna para suprir a necessidade por materiais com alto desempenho. Os compósitos podem possibilitar melhorias das características físicas, químicas e térmicas do produto, e suas propriedades podem ser superiores as de cada componente, não descaracterizando totalmente cada um dos materiais. O desempenho do polímero resultante é influenciado pelo grau de dispersão e pela quantidade de carga utilizada.

Os termos compósito e híbrido orgânico-inorgânico aparecem na literatura, muitas vezes precipitadamente, como sinônimos. A diferença entre compósitos e híbridos orgânicos-inorgânicos está nas dimensões e na dispersão de seus componentes. Um compósito não é indispensavelmente formado por componentes orgânicos e inorgânicos, como é um híbrido (SARMENTO, 2005).

As propriedades de um híbrido orgânico-inorgânico não são constituídas simplesmente da soma das propriedades individuais dos seus constituintes. Existe um sinergismo que deriva também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios (JOSÉ; PRADO, 2005).

## 2.5 HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Filmes com componentes puramente orgânicos ou inorgânicos, geralmente não compreendem todas as propriedades físicas e mecânicas necessárias para certas aplicações, então a combinação de diferentes componentes leva à formação de materiais com propriedades únicas. Um filme orgânico geralmente apresenta baixa estabilidade térmica e fraca adesão em superfícies metálicas. Já um filme puramente inorgânico comumente apresenta micro rachaduras, porosidade e limitações de espessura. Neste contexto, os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são uma alternativa para obter-se materiais multifuncionais. Os estudos sobre filmes híbridos têm crescido e apresentado resultados promissores (SCHIAVETTO, 2009; UVIDA, 2020).

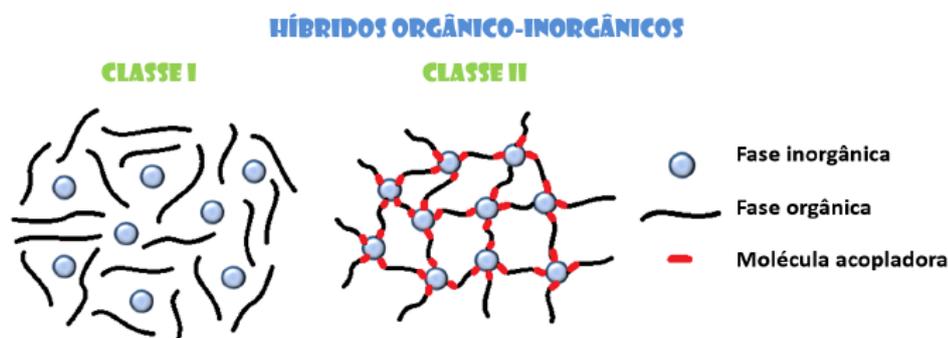
Os híbridos orgânico-inorgânicos apresentam propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, magnéticas ou elétricas superiores. Eles são formados pela combinação de uma fase orgânica e uma fase inorgânica, disseminado em escala molecular ou nanométrica, que geralmente exibem propriedades complementares, tornando-se materiais multifuncionais devido à combinação da alta estabilidade mecânica, térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e a flexibilidade dos materiais orgânicos (HARB, 2019; UVIDA, 2020; SARMENTO, 2005).

A fase inorgânica do híbrido tem como função a promoção da adesão entre o revestimento e o substrato metálico. Já a fase orgânica tem o papel de vedar a estrutura do filme. Assim, os nós ramificados de ligação cruzada de siloxano conectados por ligações covalentes de cadeias poliméricas curtas criam um obstáculo quimicamente inerte, que bloqueia a passagem de substâncias que iniciam o processo corrosivo (HARB *et al.*, 2015).

Os materiais híbridos são classificados em duas classes principais, de acordo com o tipo de interação entre as fases, pois os mesmos podem ser preparados através da inclusão física dos componentes, ou pela formação de ligações químicas entre eles. Nos híbridos classe I as fases orgânica e inorgânica interagem através de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou iônicas, ou seja, interações intermoleculares. Nos híbridos classe II, as fases orgânica e inorgânica formam

ligações através de ligações covalentes entre si (HARB, 2019; UVIDA, 2020). Na Figura 4 é possível visualizar a estrutura híbridos classe I e classe II.

**Figura 4: Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânico classe I e classe II.**



Fonte: HARB (2019).

As moléculas acopladas, são moléculas bifuncionais, de extrema importância, pois permitem as ligações covalentes entre a fase orgânica e inorgânica. Estas ligações são feitas por meio de grupos acrilato, epóxi, siloxano, entre outros, e aprimoram a dispersão da fase inorgânica (UVIDA, 2020).

A utilização de materiais híbridos é beneficiada pelas condições brandas de síntese, pelas pequenas despesas de preparação, a versatilidade de seu processamento, a compatibilidade ambiental e pelas condições de tratamento térmico, que não exigem altas temperaturas para execução da cura do revestimento (HARB, 2019). Entre os compostos híbridos orgânico-inorgânicos, os silanos vêm sendo amplamente utilizados para obtenção de revestimentos.

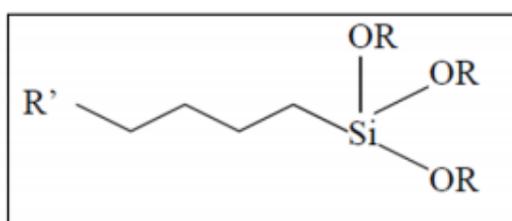
## 2.6 PRECURSORES ALCOÓXIDOS

Os precursores alcoóxidos, também conhecidos como silanos, são compostos químicos reconhecidos como excelentes agentes de acoplamento entre materiais orgânicos e inorgânicos. Este tipo de composto é amplamente utilizado em composições e formulações de adesivos, pois é um ótimo promotor de adesão (OLIVEIRA, 2014; MENEZES, 2015).

O silício (Si) pertence à mesma família que o carbono, podendo se unir a outros quatro átomos em seu estado mais estável (MUDRY, 2011). As moléculas de silano são compostas por átomos de silício, enquanto os organosilanos são especificamente os silanos que apresentam pelo menos uma ligação silício-carbono. Os organosilanos podem ser divididos em dois grupos: mono e bissilanos. Os monossilanos apresentam apenas um átomo de silício por molécula, ligado a três ou quatro grupos hidrolisáveis. Os bissilanos contêm dois átomos de silício, cada um ligado a três grupos hidrolisáveis e ligados entre si por um grupamento orgânico (OLIVEIRA, 2014).

Os monossilanos, interesse deste trabalho, possuem estrutura química genérica  $R'-Si-(OR)_3$  onde  $R'$  representa um grupo organofuncional capaz de reagir com uma película orgânica, geralmente cloro, amina, vinil ou mercapto. Já o  $R$  é um grupo alcoxi hidrolisável como etóxi ou metóxi. Os monossilanos não funcionais não possuem o grupo funcional  $R'$ , possuindo dois grupos hidrolisáveis em cada extremo da molécula, como é o caso do monossilano TEOS, que apresenta quatro grupos etóxi hidrolisáveis. (MENEZES, 2015; MUDRY, 2011). A estrutura típica de um monossilano é apresentada na Figura 5.

**Figura 5: Estrutura de um monossilano.**



**Fonte: OLIVEIRA (2014).**

O mecanismo de proteção dos silanos é relativamente simples. Os silanos não apresentam nenhum tipo de atividade eletroquímica. A proteção ocorre através de uma barreira física, onde tem-se a formação de um filme denso e aderente a superfície metálica que delonga a corrosão, uma vez que bloqueia a passagem de íons do meio para o substrato metálico (MENEZES, 2015). Além de ser promotor de adesão e retardar o processo corrosivo, os silanos apresentam propriedades mecânicas como a resistência ao risco, impacto e desgaste, das suas películas formadas à superfície metálica (NUNES *et al.*, 2008).

## 2.7 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM AS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS A BASE DE PRECURSORES ALCOÓXILANOS

O controle de alguns parâmetros é muito importante para que o revestimento híbrido apresente um bom desempenho contra a corrosão.

### 2.7.1 Influência da limpeza da superfície metálica

Realizar o preparo da superfície metálica antes da aplicação do revestimento híbrido é uma etapa fundamental, pois muitos defeitos encontrados nos revestimentos são consequências de falhas do tratamento preliminar de limpeza e/ou preparação da superfície para receber o revestimento. Os principais objetivos de preparar a superfície metálica são remover as contaminações superficiais, como sujeiras, óxidos, óleos ou graxas, e dotar a superfície metálica com grupos hidroxila na superfície, para que ocorra a interação entre os grupamentos OH e as moléculas de silano hidrolisadas por meio de pontes de hidrogênio, obtendo-se a ligação (Me-O-Si). Efetuar o tratamento superficial com um desengraxante alcalino é muito mais eficiente do que com desengraxantes ácidos ou neutros, devido a maior quantidade de grupos hidroxilas que estão presentes em um desengraxante alcalino, o que influencia na iniciação e formação dos filmes de silano (OLIVEIRA, 2014; MENEZES, 2015).

### 2.7.2 Espessura do revestimento

A espessura do revestimento depositado por imersão irá depender da concentração de silano na solução de hidrólise e da velocidade com que o substrato é retirado da solução (MENEZES, 2015). Segundo Oliveira (2014), uma concentração de silano mais elevada fornece uma cobertura mais uniforme, um filme mais espesso e, conseqüentemente, melhor proteção contra a corrosão.

O tempo de imersão do substrato na solução não provoca aumento de espessura do filme, isto porque o tempo de imersão necessário para que ocorra a união entre os grupos hidroxila e os grupos silanol é relativamente baixo. As primeiras monocamadas do filme acontecem nos primeiros instantes de contato do

metal com a solução, atingindo rapidamente o número máximo de ligações com o substrato (OLIVEIRA, 2014; MUDRY, 2011).

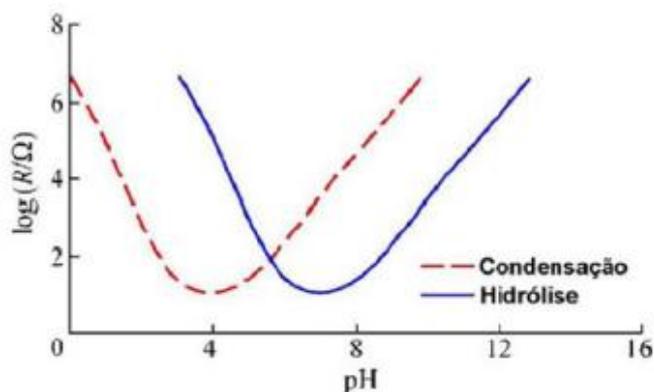
Para obter-se uma faixa de espessura ideal, normalmente utiliza-se soluções de silano com concentração de 5%, para usos como única camada de revestimento protetor. Já para amostras onde o revestimento é utilizado como pré-tratamento com posterior revestimento orgânico, como pintura, utiliza-se concentrações de 2% (MENEZES, 2015).

### 2.7.3 pH da solução de hidrólise

O pH da solução de hidrólise é um parâmetro essencial, pois é responsável pela vida útil e estabilidade dos precursores alcoóxilanos em solução aquosa. A molécula de alcoóxilano hidrolisada pode sofrer reações de condensação na própria solução, resultando na reticulação da mesma. Isto pode acontecer após a hidrólise, ou antes da aplicação do revestimento na superfície metálica (OOIJ *et al.*, 2005; GABBARDO, 2014).

As reações de hidrólise e condensação ocorrem concomitantemente na solução. Através do controle do pH da solução é possível controlar a velocidade dessas reações. Normalmente, em soluções aquosas levemente ácidas, a velocidade de hidrólise é muito superior à velocidade de condensação nessas mesmas condições (KUNST, 2015). Através do gráfico da Figura 6 pode-se verificar este comportamento. Esta Figura apresenta a variação da taxa de hidrólise e condensação com o valor do pH para um típico alcoóxisilano.

**Figura 6: Taxas de hidrólise e condensação para um típico alcoóxisilano.**



Fonte: Adaptado de SALVADOR (2016).

Conforme a Figura 6 quando se tem uma solução com pH baixo, a taxa de hidrólise é predominante. Mas para isso a quantidade de água deve encontrar-se em excesso. Por outro lado, se o pH da solução estiver alto, e com pouca quantidade de água, a taxa de condensação irá prevalecer (EATON; HOLMES; YARWOOD, 2001; OLIVEIRA, 2014).

Sabe-se que em reações catalisadas por ácido, o processo de gelificação ocorre de forma lenta, devido ao favorecimento da taxa de hidrólise. Ao contrário, as reações catalisadas por base, o processo de gelificação ocorre rapidamente produzindo uma solução túrbida devido à presença de produtos de condensação. Após o ajuste de pH que os precursores alcoóxidos são adicionados a solução (KUNST, 2015).

Segundo Ooij *et al.* (2005), quando se utiliza uma solução com pH em torno de 4, tem-se alta taxa de hidrólise e baixa taxa de condensação, além disso, obtém-se um filme com maior estabilidade. Além disso, os autores estudaram soluções com pH mais elevado, e nestes casos, tanto a reação de hidrólise quanto a de condensação foram rápidas e não conduziram a formação de filmes com boa qualidade.

#### 2.7.4 Cura do revestimento

É fundamental garantir uma reticulação adequada, uma vez que o revestimento em questão oferece proteção por efeito de barreira. O processo de cura do revestimento contribui para a formação e o desempenho da camada de siloxano, resultando na formação de um filme mais compacto, com melhores propriedades de barreira e, conseqüentemente, melhor proteção contra a corrosão (FRANQUET; TERRYN; VEREECKEN, 2003; DE GRAEVE *et al.*, 2007; KUNST, 2015).

O filme é aplicado no metal e, quando ocorre a exposição ao ar, inicia a reticulação do filme, porém de forma lenta e parcial. Então, estudos comprovam que a etapa de cura de uma película polimérica induz uma melhor e mais rápida reticulação da camada (PALOMINO, 2007; FRANQUET *et al.*, 2001; FRANQUET; TERRYN; VEREECKEN, 2003; ROSERO-NAVARRO *et al.*, 2008).

Na literatura, normalmente se estuda a cura de precursores alcoxissilanos na faixa de temperatura de 0 – 250°C e tempo de cura de 0 – 180 minutos. A melhor

temperatura e tempo irá depender da composição do revestimento híbrido (FRANQUET *et al.*, 2001; FRANQUET; TERRYN; VEREECKEN, 2003).

## 2.8 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel é amplamente utilizado, pois apresenta algumas vantagens. Via método sol-gel, o filme híbrido frequentemente é obtido na temperatura ambiente, assim a volatilização e degradação térmica de espécies retidas ou aprisionadas, é minimizada. Além disso, este processo permite a deposição do revestimento obtido em substratos com formas complexas, e sem necessidade de usinagem ou fusão, desde que sejam utilizados precursores líquidos. E, muito importante, este processo é ambientalmente amigável, pois não gera subprodutos, impurezas ou resíduos que prejudicam o meio ambiente, visto que não inclui a etapa de lavagem depois da aplicação da superfície do substrato (WANG; BIERWAGEN, 2009).

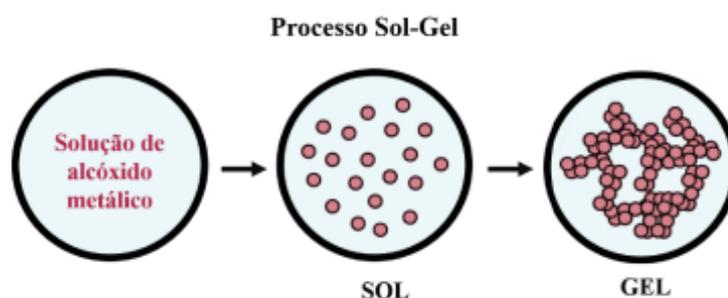
A obtenção de revestimentos híbridos via método sol-gel é uma forma de modificação superficial muito utilizada, pois fornece um material homogêneo e com composição e microestrutura controláveis. Este método possibilita a transformação de precursores inorgânicos em uma rede orgânica-inorgânica, assim auxiliando na interação de distintos grupos funcionais (BALDIN, 2018; ROMBALDI, 2019).

A mistura de partículas grandes, como por exemplo a areia, com água gera uma mistura heterogênea, onde conseguimos ver claramente as fases água e areia se separarem pela ação da gravidade depois de serem agitadas. Já quando misturamos partículas bem pequenas na água, como o açúcar, as moléculas do mesmo se dispersam na água, obtendo-se uma mistura homogênea, chamada de solução, onde as partículas dispersas não são visíveis e não precipitam com o movimento molecular. Entre estas duas classes apresentadas, temos uma classe intermediária, conhecida como dispersão coloidal, onde as partículas espalhadas são pequenas para serem enxergadas de maneira individual, não se sedimentam e não podem ser separadas por filtração comum (SARMENTO, 2005).

O sol é um tipo de coloide, que é constituído por uma suspensão de pequenas partículas em um líquido (solvente), e o gel é formado por uma estrutura

rígida tridimensional de partículas coloidais interconectadas contendo o solvente intercalado (BALDIN, 2018; HARB, 2019). O método sol-gel está representado na Figura 7.

**Figura 7: Principais etapas do processo sol-gel.**



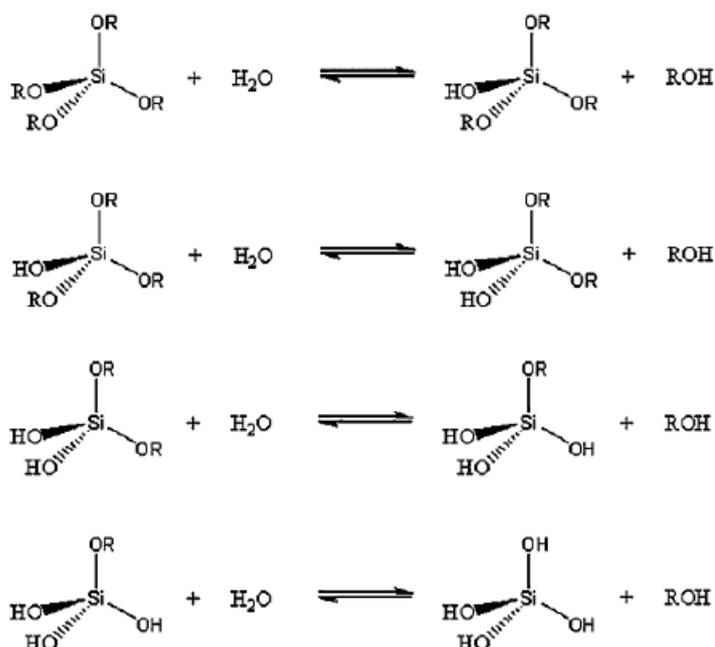
**Fonte: Adaptado de UVIDA (2020).**

O mecanismo de obtenção de filmes híbridos pelo processo sol-gel se dá basicamente em duas etapas: a hidrólise dos alcóxidos das moléculas de silanos e as reações de condensação e polimerização de monômeros para formar as cadeias ou partículas que posteriormente serão depositadas nos substratos (BRAZ, 2017).

Nas reações químicas de hidrólise e condensação, envolvidas no processo sol-gel, podem ser utilizados precursores de natureza puramente inorgânica, como os óxidos metálicos, nitretos, carbetos, ou precursores orgânicos, como os alcóxidos, que atualmente são os mais utilizados, com foco nos alcoxissilanos que vêm sendo extensivamente utilizado na formação de híbridos pelo processo sol-gel. Dentre os alcoxissilanos, os precursores mais utilizados são o TEOS e o 3-Metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPTS) (BALDIN, 2018; TEIXEIRA, 2010).

A reação de hidrólise ocorre a partir de grupos alcoxissilano que contém Si-(OR)<sub>n</sub> (n=1,2,3,4), onde R representa um grupo orgânico, formando moléculas de silanóis do tipo Si-OH, conforme Figura 8 (ANÁGUA, 2016).

**Figura 8: Hidrólise de alcoxissilanos.**



Fonte: ANÁGUA (2016).

A hidrólise começa pelo ataque nucleofílico da molécula de água ao átomo do metal, favorecido pela eletronegatividade do oxigênio do ligante OR, formando grupos silanóis do tipo Si-OH e liberando álcool na solução. O álcool funciona como um agente homogeneizante, pois a água e os alcoxissilanos são imiscíveis. Este processo ocorre de forma lenta, sendo assim, catalizadores ácidos ou básicos são adicionados. Entre os catalizadores mais comumente utilizados estão o ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). A velocidade com que ocorre a hidrólise é de extrema importância, pois após a hidrólise os silanos podem realizar ligações de condensação, resultando em uma leve polimerização (ANÁGUA, 2016; ROMBALDI, 2019).

A condensação da solução leva a polimerização e conseqüentemente a formação de um gel, este processo ocorre concomitante com a hidrólise, pois a partir do momento em que se apresentam as primeiras moléculas do precursor hidrolisado, inicia a condensação. Essas reações do processo sol-gel são chamadas de reações de gelificação. Os grupos M-OH, como o silanol (Si-OH), reagem entre si, ou com outros grupos OR através de reações de condensação, conforme está representado, a seguir, na Figura 9 (ANÁGUA, 2016; ROMBALDI, 2019).

**Figura 9: Reações de condensação geral.**

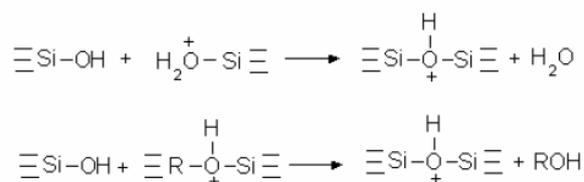


Fonte: ANÁGUA (2016).

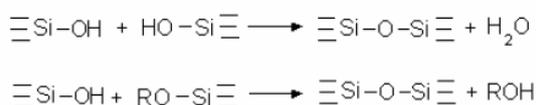
A condensação dos grupos M-OH pode ocorrer de duas formas diferentes. Através de reações de olação ou reações de oxolação, formando ligações M-OH-M ou M-O-M, respectivamente (SARMENTO, 2005). A Figura 10 mostra essas duas reações.

**Figura 10: Mecanismo de condensação.**

**Olação**



**Oxolação**



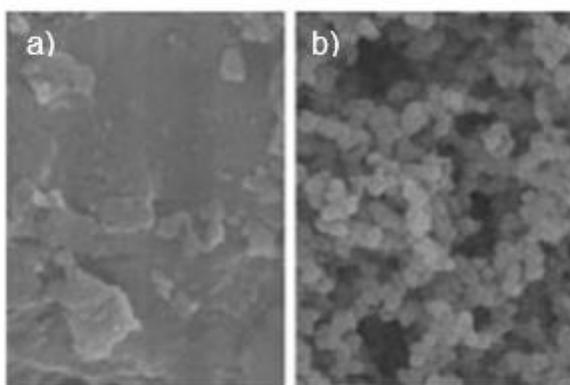
Fonte: SARMENTO (2005).

A razão água/alcóxido influencia diretamente nas reações de condensação, pois quando esta relação está abaixo da estequiometria de reação, a condensação do álcool é favorecida, por outro lado, quando a razão está acima da estequiometria a condensação da água é favorecida (ROMBALDI, 2019).

O processo sol-gel em meio ácido se dará preferencialmente ao oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros. Consequentemente, cadeias irão se unir formando géis poliméricos, assim obtendo uma matriz compacta com baixo volume de poros, conforme Figura 11a. Com a velocidade de reação de hidrólise em meio ácido, mais rápida que a reação de condensação, tem-se o crescimento de estruturas mais lineares nos estágios iniciais (BENVENUTI, 2009; SARMENTO, 2005).

A hidrólise em meio básico ocorre bem mais lentamente que em meio ácido. Em meio básico, a reação é caracterizada inicialmente pelo ataque nucleofílico ao silício por  $\text{HO}^-$  para hidrólise ou  $\text{Si}-\text{O}^-$  no caso de condensação, e assim o gel tende a formar partículas esféricas, conforme Figura 11b (BENVENUTTI, 2009). A Figura 11 mostra a micrografia de híbridos sintetizados na presença de catalizador ácido e básico.

**Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de híbridos à base de sílica sintetizados (a) em meio ácido; (b) em meio básico.**



Fonte: Adaptado de BENVENUTTI (2009).

Os catalizadores ácidos mais utilizados,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ , são amplamente empregados, pois proporcionam a obtenção de filmes híbridos com boas propriedades anticorrosivas, porém como se trata de ácidos fortes, os íons  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ , juntamente com a água e oxigênio, são agentes corrosivos ativos nos metais. Além disso, a intensa acidez da solução pode comprometer o substrato (ANÁGUA, 2016). Para contornar este possível problema, pesquisadores têm utilizado o ácido acético como catalizador, pois o mesmo propicia a obtenção de filmes livres de fissuras e com menos porosidade, assim aprimorando o desempenho contra à corrosão nos substratos. Além disso, a utilização deste catalizador não afeta a composição, as propriedades do híbrido, e nem o substrato (ANÁGUA, 2016).

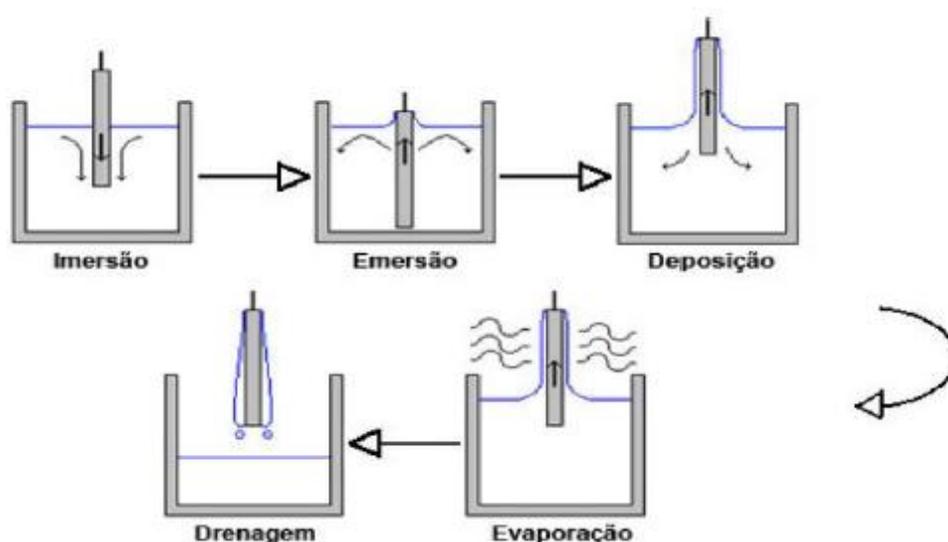
A finalização da síntese do material envolve a deposição do revestimento obtido pelo método sol-gel sobre a superfície de um substrato. A técnica de *dip-coating* tem sido amplamente utilizada para isto, pois é um processo simples, de baixo custo, que possibilita a obtenção de filmes finos (KUNST, 2015).

Ao imergir o substrato na solução híbrida inicia-se a formação de complexas matrizes onde as interações moleculares entre o substrato e as macromoléculas do

híbrido são muito importantes para as propriedades finais da peça. Entre estas propriedades estão a boa adesão ao substrato, baixa porosidade e rigidez, resistência à fadiga, erosão e boas propriedades de isolamento térmico e elétrico (ANÁGUA, 2016).

O princípio de funcionamento da técnica *dip-coating* consiste na imersão e retirada do substrato dentro da solução obtida, a uma velocidade controlada. Este processo pode ser dividido em cinco etapas, conforme mostra a Figura 12.

**Figura 12: Etapas envolvidas na formação de filme por *dip-coating*.**

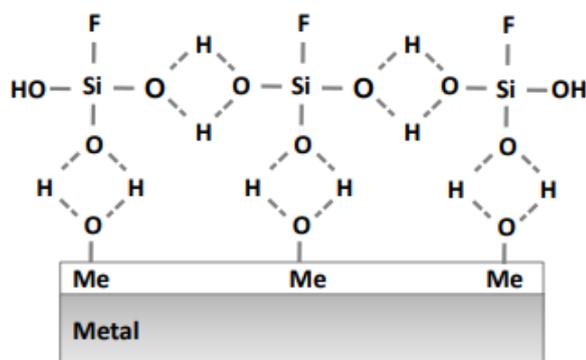


Fonte: BRAZ (2017).

Conforme a Figura 12 é possível ver as etapas do processo de *dip-coating* em bateladas. Primeiro ocorre a imersão do artefato no banho, após inicia-se a remoção do mesmo do banho. Ocorre a deposição e drenagem do revestimento sobre o artefato, e então o revestimento em excesso começa a escoar, e o solvente a evaporar.

Ao colocar o substrato em contato com o híbrido, inicia-se o crescimento das partículas poliméricas. Nesta etapa, grupos Si-OH hidrolisados estabelecem pontes de hidrogênio com os hidróxidos do metal (Me-OH) e alguns grupos silanóis estabelecem pontes de hidrogênio entre si, conforme Figura 13 (ANÁGUA, 2016; GABBARDO, 2014).

Figura 13: Representação da deposição do silano hidrolisado.

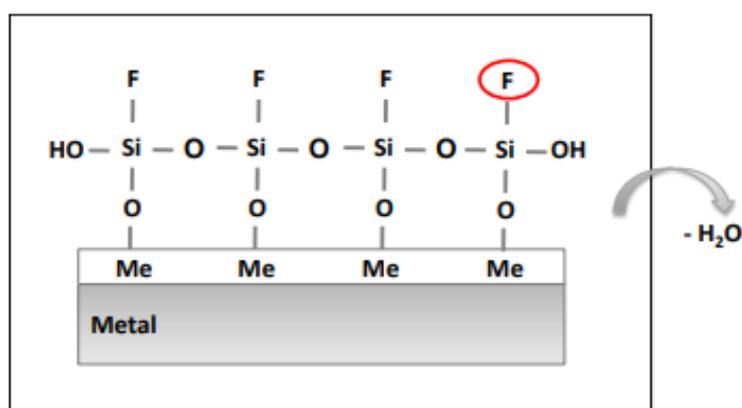


Fonte: GABBARDO (2014).

Na Figura 13, “F” representa um grupo organofuncional, caso um organosilano é adicionado no processo. Os silanos que possuem este grupo podem reagir com o revestimento orgânico do pós-tratamento de pintura, caso haja, formando ligações silano/resina (GABBARDO, 2014).

Durante a secagem, em temperatura ambiente ou com aplicação de temperatura, as moléculas de água ou de álcool são liberadas e o revestimento obtido forma uma rede de siloxano sobre o metal, conforme Figura 14 (ROMBALDI, 2019).

Figura 14: Representação da condensação do silano sobre o substrato.



Fonte: GABBARDO (2014).

## 2.9 REVESTIMENTOS PROTETIVOS

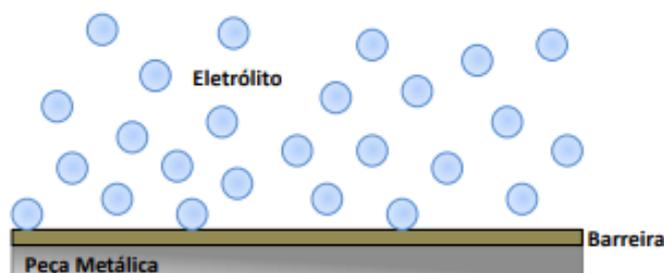
A adesão entre o revestimento e o substrato, a ausência de defeitos, a maior hidrofobicidade do revestimento em comparação ao substrato e a baixa porosidade, são os fatores mais importantes quando falamos de revestimentos protetivos (SANTOS, 2018). Revestimentos híbridos protetivos têm sido muito utilizados como uma forma de controlar a corrosão, uma vez que os custos com o controle da corrosão em metais ultrapassam alguns bilhões de dólares ao redor do mundo, todos os anos (OLIVEIRA, 2014).

Assim, pesquisadores como Braz (2017), Harb (2019), Uvida (2020), entre outros, têm se dedicado aos estudos de revestimentos protetivos com o objetivo de elevar a resistência à corrosão de determinados materiais, e principalmente devido à necessidade de substituir os inibidores de corrosão à base de cromo. Uma das formas mais utilizadas tem sido a obtenção de revestimentos híbridos pelo método sol-gel.

Os revestimentos protetivos têm como objetivo evitar que a estrutura passe pelo processo de corrosão. Eles impedem o contato da superfície com o meio corrosivo, através de uma película aplicada na superfície metálica, assim reduzindo a decomposição da peça pela ação do meio. A vida útil deste revestimento irá depender da natureza química, das forças de adesão, da espessura, do mecanismo de proteção e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película (GENTIL, 2011; DIETRICH, 2019). Os revestimentos protetores superficiais atuam por três mecanismos: proteção por barreira, proteção catódica e proteção anódica, sendo a proteção por barreira foco deste trabalho.

O mecanismo de proteção por barreira consiste em formar uma proteção física através de um filme entre o metal e o meio corrosivo. Para que ocorra a corrosão é necessário que os eletrólitos presentes no meio, entrem em contato com o artefato metálico. A proteção por barreira funciona bloqueando a passagem do eletrólito, fazendo com que o mesmo não alcance a peça metálica (GABBARDO, 2014). A Figura 15 representa este processo.

**Figura 15: Mecanismo de proteção por barreira.**



**Fonte: GABBARDO (2014).**

O método que fornece melhores resultados anticorrosivos, e vem sendo amplamente utilizado, principalmente na indústria aeroespacial, é a utilização de revestimentos de conversão de cromato. Imagina-se que a proteção por barreira, a hidrofobicidade e a liberação de espécies ativas são as características principais dos revestimentos de conversão de cromato em sua defesa contra a corrosão (HARB, 2019; ALRASHED *et al.*, 2019). A proteção passiva é fornecida pela hidrofobicidade e pela proteção por barreira, que reduzem a taxa na qual a água e os íons atingem a superfície do metal. E a proteção ativa é fornecida pela liberação de espécies de cromo que impedem as reações de corrosão. A proteção ativa é útil caso a proteção passiva falhe e os oxidantes atingirem a superfície metálica devido a falhas no revestimento (ALRASHED *et al.*, 2019).

Os revestimentos de conversão de cromato têm como princípio a conversão de cromo hexavalente (Cr (VI)) a cromo trivalente (Cr (III)) através de reações de oxirredução com a liga metálica. Porém, este método conserva uma pequena quantidade de Cr (VI) não reagido no revestimento final, podendo liberar para o ambiente este elemento altamente tóxico (HARB, 2019). Além disso, o Cr (VI) apresenta enorme risco para as pessoas que têm contato com o processo, pois respirar elevados níveis de Cr (VI) podem danificar e irritar as narinas, pulmões, estômago e intestinos, e causar câncer de pulmão. Além disso, o cromo (VI), ao se reduzir, pode danificar as células de DNA (ácido desoxirribonucleico) (GEIGER, 2016; OLIVEIRA, 2014). Outra característica indesejável associada ao uso de cromato é que segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA) o cromo hexavalente é ambientalmente inseguro. O descarte do cromo (IV), dos banhos que não são mais utilizados e da água de lavagem utilizada no processo, tornam o

tratamento de efluentes um processo de altíssimo custo (OLIVEIRA, 2014). Neste contexto, é evidente que novas metodologias ecologicamente corretas, e que apresentem elevado desempenho anticorrosivo são essenciais.

Assim, é de grande importância desenvolver métodos eficazes e ecológicos para o tratamento de superfícies metálicas, de modo a substituir esses métodos tradicionais que não agridem o meio ambiente. A silanização é uma tecnologia ecológica, eficaz e livre de poluição para o tratamento de superfícies metálicas, porém geralmente são facilmente danificados mecanicamente, perdendo sua habilidade anticorrosiva (NIE, *et al.*, 2020).

Com o objetivo de melhorar a proteção por barreira dos híbridos, a utilização de silanos dopados com certas espécies químicas vem apresentando bons resultados, potencializando o efeito de proteção contra à corrosão dos filmes aplicados em ligas metálicas. A adição de certas substâncias tem a capacidade de atuar como inibidores de corrosão (SANTOS, 2015; SILVA, 2013).

NIE, *et al.* (2020) produziram um filme composto de silano com propriedades anticorrosivas e antibacterianas. Para isso, nanofolhas de carbeto de titânio MXene ( $Ti_3C_2$ ) e TEOS foram hibridizadas com o  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano ( $\gamma$ -GPS) para formar um filme de silano composto na superfície do metal por um método de imersão em solução. A hibridização com MXene aumentou muito a espessura e compactação do filme de silano, obtendo-se filmes uniformes e densos com menos defeitos. A comparação do filme  $\gamma$ -GPS/TEOS com o filme  $\gamma$ -GPS/TEOS/MXene mostrou que o filme com adição do MXene  $Ti_3C_2$  apresentou propriedades eletroquímicas aprimoradas e conseqüentemente aumentou bastante a resistência à corrosão do filme. Os testes de névoa salina neutra mostraram que a resistência à corrosão do filme de silano hibridizado com MXene  $Ti_3C_2$  foi melhor do que a do filme obtido pelo tratamento tradicional com cromato. Além disso, o MXene  $Ti_3C_2$  tem capacidade de matar bactérias de forma eficaz. Assim os filmes compostos exibiram excelentes propriedades antibacterianas. O estudo apresentado pelos autores apresenta uma estratégia simples e eficaz para melhorar a propriedade anticorrosiva do filme de silano, além de introduzir capacidade antibacteriana, que é promissora para aplicações no campo médico.

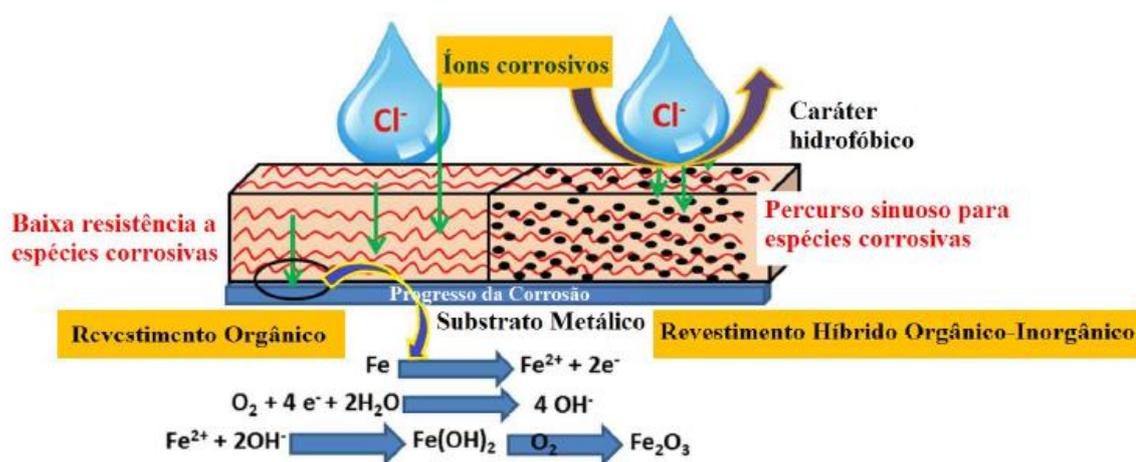
O PU é um polímero extremamente versátil, e por isso revestimentos protetivos à base de poliuretano têm ganhado muito espaço na indústria de revestimentos, e têm mostrado ótima atuação na proteção de uma enorme

diversidade de substratos como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira.

### 2.9.1 Revestimentos Híbridos de Poliuretano

Ghosal e colaboradores (2015) propuseram um mecanismo de como o poliuretano atua na repulsão de substâncias que aceleram o processo corrosivo. Este mecanismo pode ser visualizado na Figura 16.

**Figura 16: Mecanismo de inibição de revestimentos de poliuretano.**



Fonte: OURIQUE (2016).

A inclusão de redes de  $-\text{Si}-\text{O}$ , através do processo sol-gel, em materiais poliméricos, ajuda na formação de revestimentos bem aderidos ao metal, e melhora as propriedades de barreira dos revestimentos, pois as redes de sílica formadas *in situ* atuam como barreira, restringindo o ataque ao metal e, conseqüentemente, retardando o processo corrosivo, pois as redes de sílica promovem um caminho tortuoso aos íons corrosivos (GHOSAL *et al.*, 2015).

Comparando um revestimento de poliuretano com e sem sílica, a presença de sílica nos revestimentos melhora as propriedades hidrofóbicas, de cura e de bloqueio dos revestimentos. Já o revestimento sem sílica, mostra-se um revestimento uniforme, bem aderido e com capacidade de proteção a corrosão, porém inferior à resistência à corrosão dos revestimentos híbridos orgânico-inorgânico (GHOSAL *et al.*, 2015).

Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo de filmes de poliuretanos de diferentes composições para aplicação em peças metálicas com o objetivo de obter revestimentos anticorrosivos. Em seu trabalho, Braz (2017) realizou a síntese de um híbrido siloxano-PU. Para isto sintetizou o poliuretano utilizando o 4,4'-Difenilmetano diisocianato (4,4'-MDI) e o glicerol na presença do catalisador DBTDL em acetona (solvente). Após isso adicionou o agente conector (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) à rede de poliuretano possibilitando a conjugação com a sílica e a formação do híbrido de classe II. Em paralelo, realizou as reações de hidrólise e condensação do TEOS por catálise ácida e misturou esta suspensão coloidal ao polímero de poliuretano. O revestimento obtido foi aplicado em amostras de aço e foram testadas por espectroscopia de impedância eletroquímica quanto seu caráter como barreira contra a corrosão mostrando desempenhos satisfatórios.

Mera (2013) obteve filmes através da síntese do poliuretano pela reação do óleo de mamona com um diisocianato e após utilizou o precursor APTES para a formação da rede de silício, pelo processo sol-gel. Através das análises realizadas foi possível afirmar que se obteve filmes com superfície hidrofóbica e com boa estabilidade térmica, o que é muito bom para filmes com aplicações anticorrosivas.

Akram *et al.* (2017), estudou revestimentos de materiais híbridos orgânico-inorgânico à base de óleos vegetais. Para realizar a síntese dos híbridos utilizou os polióis óleo de manona e óleo de linhaça (componente orgânico) e o precursor inorgânico TEOS. Os autores utilizaram uma metodologia diferenciada para a síntese deste híbrido, onde ocorreu a mistura do poliál com o silano pré-hidrolisado, na presença de água e ácido clorídrico. A agitação foi mantida por 3 horas a 100°C. Somente após foi adicionada o isocianato. Os grupos hidroxila condensaram-se com o TEOS, formando um híbrido à base de poliál ancorado em sílica que, por reação de adição com isocianato, formou híbridos de poliuretano. Esses materiais formaram revestimentos hidrofóbicos, brilhantes e transparentes, que mostraram boa eficiência físico-mecânica e de proteção contra corrosão. Os híbridos à base de polióis vegetais exibiram boa estabilidade térmica, podendo ser empregados com segurança até 220°C.

Além de proteger a superfície metálica da ação de agente corrosivos, um revestimento protetivo pode ser resistente ao ataque de microorganismos através da utilização de aditivos antimicrobianos, especialmente a incorporação de nanopartículas metálicas. O desenvolvimento de revestimentos com superfícies

antimicrobianas pode desempenhar um papel importante na redução de cargas microbianas numa superfície, reforçando o regime de higiene (ALBUQUERQUE, 2017).

## 2.10 AGENTES ANTIMICROBIANOS

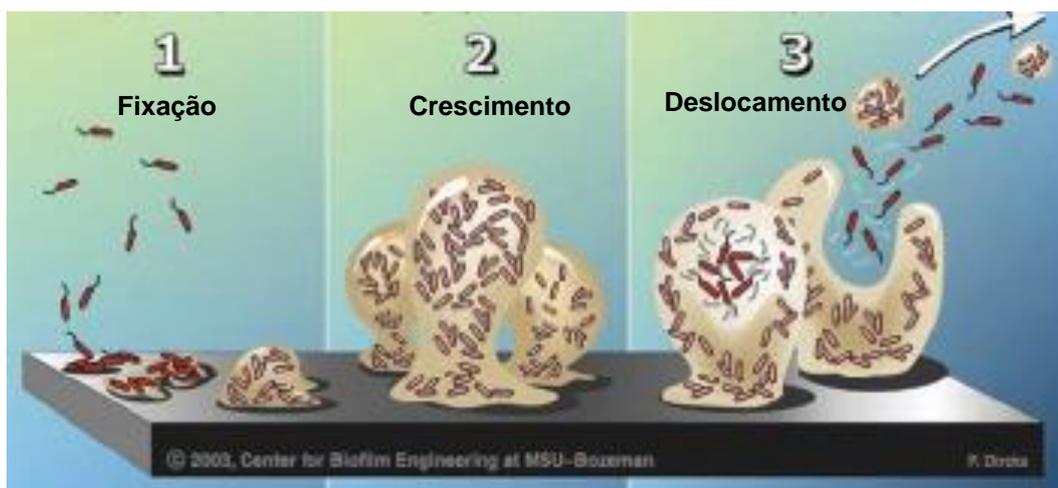
A contaminação de superfícies por patógenos é algo comum no ambiente hospitalar. Uma vez contaminada a superfície, pode ocorrer a propagação deste patógeno contaminante para outras superfícies e para pacientes. Em vista disso, o desenvolvimento de revestimentos antimicrobianos seria muito útil, possibilitando a diminuição ou impedimento da capacidade de adesão de micro-organismos, uma vez que o combate às infecções geradas por micro-organismos que produzem biofilmes grudados a superfícies, tem sido um grande desafio para a indústria alimentícia e para a área médica (OIE *et al.*, 2002; PAGE *et al.*, 2009; MIRELES *et al.*, 2001; ZAMBONI, 2017).

Os antimicrobianos podem ser substâncias naturais, conhecidas como antibióticos, ou sintéticas, chamadas de quimioterápicos, que atuam sobre micro-organismos, inibindo o seu crescimento ou causando a sua destruição (SÁEZ-LLORENS *et al.*, 2000). São classificados como bactericidas, quando causam a morte da bactéria, ou bacteriostáticos, quando promovem a inibição do crescimento microbiano (GUIMARÃES *et al.*, 2010). Uma superfície que dificulte a adesão microbiana e, conseqüentemente, a formação de biofilme, é considerada uma estratégia preventiva (DURAN, 2000).

Os biofilmes se formam em qualquer superfície sólida em contato com água não esterilizada. A formação do biofilme ocorre de forma natural, e pode ser vista em tecidos vivos, dispositivos médicos e sistemas de água. Quando a bactéria localiza uma superfície apropriada, por exemplo, tecido morto ou necrosado, corpos estranhos ou qualquer parte avascularizada do corpo, esses microrganismos podem se fixar e dar início ao processo de colonização. Após a aderência à uma superfície, as bactérias começam a criar uma camada de mucopolissacarídeo conhecida como biofilme. Normalmente, os biofilmes apresentam espessuras da ordem de milímetros ou mesmo micrômetros, porém podem atingir uma espessura de vários centímetros.

Após a aderência das bactérias em uma superfície, inicia-se o seu crescimento e o processo de colonização terá continuidade até que se formem colônias maduras. Após atingida a maturidade, as colônias podem se deslocar. A Figura 17 mostra o processo de colonização bacteriana de biofilme (XAVIER *et al.*, 2002; COURT-BROWM *et al.*, 2016).

**Figura 17: Ilustração do processo de colonização bacteriana de biofilme.**



**Fonte: COURT-BROWM *et al.* (2016).**

Os biofilmes são sistemas biológicos extremamente organizados e com estruturas complexas, compostos por vários tipos de micro-organismos, majoritariamente as bactérias. Eles representam a maior parte de toda a vida microbiana, pois cerca de 90% dos microrganismos vivem sob a forma de biofilmes. A maior parte das bactérias mostra elevada taxa de reprodução, grande potencial de adaptação e de produção de substâncias, e estruturas extracelulares que as defendem do meio circundante. Assim, as bactérias são ótimos organismos favoráveis a colonizar qualquer superfície (PHILLIPS *et al.*, 2010; TORTORA, 2005).

Não necessariamente toda bactéria irá causar uma infecção, pois no estágio inicial da colonização bacteriana, pode ocorrer a destruição ou neutralização de bactérias sésseis pelas defesas do hospedeiro. Contudo, algumas bactérias podem escapar da destruição e atuar como potencial ninho para infecções (COURT-BROWM *et al.*, 2016).

As ligas de aço inoxidável, de cobalto-cromo e de titânio, muito utilizadas em implantes, são resistentes à corrosão graças a diversos mecanismos, inclusive a

formação de óxidos na superfície do metal. Esses óxidos formam uma interface reativa com as bactérias, capaz de promover a formação de colônias. Assim, esses óxidos têm a vantagem de melhorar o processo corrosivo, porém podem aumentar a probabilidade de ligação à superfície pelas bactérias (COURT-BROWM *et al.*, 2016).

As características do implante podem ajudar a reduzir o risco de infecção, principalmente na população idosa, que apresenta atividade diminuída do sistema imune. Assim, revestimentos de superfície, agentes inibidores da colonização, pequenos campos elétricos, um pH baixo, são possibilidades para evitar infecções bacterianas de implantes ortopédicos (COURT-BROWM *et al.*, 2016).

A evolução de composto antimicrobianos com o objetivo de melhorar o potencial bactericida é uma área prioritária de estudo (HUMBERTO *et al.*, 2010). Uma alternativa seria a impregnar compostos antimicrobianos, que são liberados gradativamente, matando assim os microrganismos, tais como antibióticos, compostos de amônio quaternário, íons de prata ou iodo (NOHR; MACDONALD, 1994; KOHNEN; JASEN, 1995; SHEARER *et al.*, 2000; SILVER, 2003; LANSDOWN, 2006).

Muitos metais pesados, em determinadas concentrações, podem ser tóxicos aos microrganismos, pois alguns metais pesados têm a habilidade de desnaturar proteínas e gerar compostos tóxicos dentro das células. As bactérias apresentam diferentes respostas frente a um mesmo metal pesado, dependendo da sua cepa. Há três diferentes mecanismos de ação de um metal bactericida (MILANEZ, 2008).

O primeiro mecanismo consiste em inativar as proteínas, podendo afetar a cadeia respiratória da bactéria. O metal exerce mudanças sobre as proteínas, alterando a integridade da membrana citoplasmática e inibindo as enzimas da membrana pela interação com grupos tiol, assim danificando a estrutura da membrana. O segundo efeito é a ação que os metais exercem sobre os ácidos nucléicos, interagindo com estes através de grupos fosfatos, provocando a inativação da bactéria. No terceiro efeito, o metal pesado provoca o desequilíbrio do sistema de autorregulação que mantém a estabilidade funcional da bactéria, processo esse conhecido com homeostase (RUSSEL, 2002).

As espécies bacterianas são divididas em dois grupos distintos: as bactérias Gram-positivas e as Gram-negativas. A grande diferença delas está na estrutura das membranas celulares. As bactérias Gram-positivas apresentam uma camada fina de 1 a 2 nm de espessura e uma camada alternada de peptidoglicano entre a parte

interna e externa da membrana citoplasmática. Ao contrário, as bactérias Gram-negativas, têm uma parede celular bem definida, constituída por peptidoglicano e uma bicamada de fosfolipídios abaixo da membrana citoplasmática (MONTEIRO *et al.*, 2009; PARENTE; SOUSA, 1998).

Para a maioria dos metais pesados, é necessário que o mesmo entre na célula para desempenhar seu efeito fisiológico ou tóxico. Assim, os microrganismos desenvolveram mecanismos que possibilitam a entrada dos íons na célula. Uma vez dentro da célula, os cátions dos metais pesados tendem a se ligar com os grupos –SH, assim impedindo a atividade enzimática. A prata reage fortemente com os grupos tióis (sulfidro, –SH) na parede das bactérias, porém podem estar na estrutura ou proteínas funcionais (MILANEZ, 2008; RUSSEL; HUGO, 1994).

Sondi e Sondi (2004) estudaram o efeito bactericida de nanopartículas de prata. Os autores demonstram que as nanopartículas são eficientes agentes bactericidas para *Escherichia coli*, mas ressaltam que é necessário o estudo deste efeito para outras bactérias.

### 2.10.1 Nanopartículas de Prata

A prata coloidal, ou seja, partículas nanométricas (diâmetro de partícula entre 1 e 1000 nm) em solução, e de seus compostos são historicamente reconhecidas pela eficácia contra uma ampla relação de microrganismos como bactérias (gram-positivas/negativas), fungos e alguns vírus. Porém, sua ação contra espécies viróticas ainda não é bem conhecida, mas seu uso dificulta a proliferação de bactérias oportunistas durante o período de infecção viral. Estudos *in vitro* demonstraram que nanopartículas de prata (AgNPs) tem potencial de agentes antivirais como a HIV, H1N1, influenza A, varíola, hepatite B, e mais recentemente contra o coronavírus. Especificamente no coronavírus, estudos revelam que há uma interação direta entre as nanopartículas e as proteínas de superfície do vírus (GARCIA, 2011; LV *et al.*, 2014; RAI *et al.*, 2020).

A atividade antimicrobiana das AgNPs tem sido estudas em diferentes campos da medicina para reduzir infecções, bem como prevenir colonização bacteriana em superfície de próteses e cateteres. Seu uso também se estende em materiais odontológicos, materiais têxteis e da indústria de alimentos (GUZMÁN *et al.*, 2009).

A reatividade das nanopartículas de prata está relacionada fortemente ao seu tamanho. Em escala nanométrica, a prata tem suas propriedades enormemente aumentadas, pois tem uma superfície de contato infinitamente maior. A estrutura cristal das nanopartículas é outro fator muito importante, pois quanto maior o número de faces nas partículas, maior será sua reatividade (GARCIA, 2011). A ação da prata contra microrganismos depende do tamanho das partículas de prata. A Tabela 2 apresenta um resumo da ação contra microrganismos em função do diâmetro médio das partículas.

**Tabela 2: Relação entre o tamanho de nanopartículas de prata e redução de microrganismos em contato.**

Tamanho da Partícula (nm)	Redução de Micro-organismos (%)
30	99,9
70	99,4
150	97,7
300	97,5

Fonte: BERNI; RIBEIRO; ZUCOLOTTI (2008).

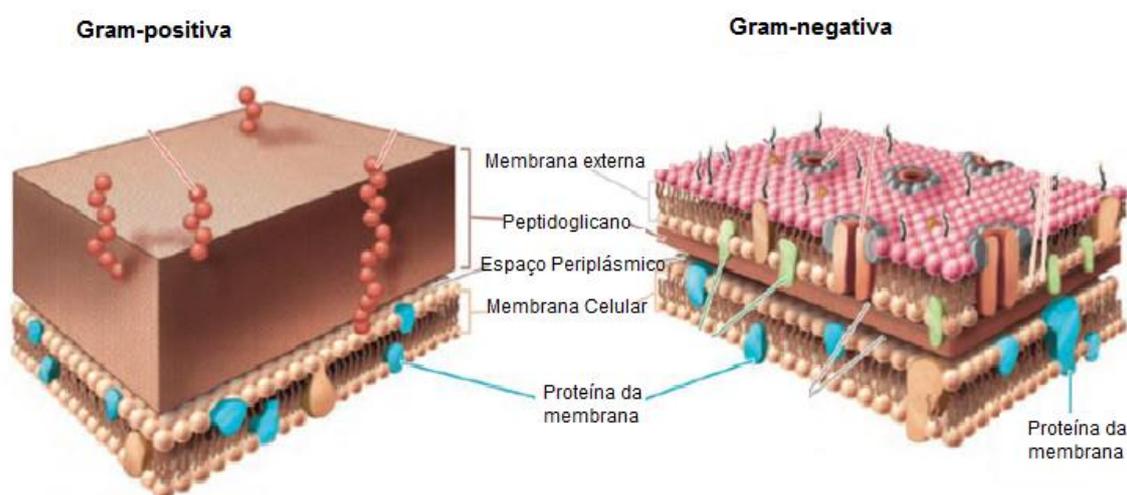
O efeito bactericida da prata é diretamente proporcional à concentração de íons  $\text{Ag}^+$  (SCHIERHOLZ; BEUTH; PULVERER, 1999). O único efeito negativo conhecido para o ser humano é a argiria. Isto é um irreversível escurecimento causado na pele, levando à alteração da pigmentação da pele, conferindo-lhe uma cor azul, devido à exposição excessiva e prolongada a partículas de prata em escala micrométrica, uma vez que estas partículas obstruem as membranas celulares. Por outro lado, as nanopartículas são tão finamente dispersas e costumam estar em baixas concentrações, que podem circular pelas membranas celulares sem provocar danos ao organismo. Segundo a literatura, a concentração efetiva de prata para atuação contra microrganismos é de  $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$  e a concentração tóxica a seres humanos é de  $10 \text{ mg/L}$  (BERNI; RIBEIRO; ZUCOLOTTI, 2008).

As AgNPs têm ação bactericida consagrada, porém ainda não existe um consenso sobre seu mecanismo de ação na célula bacteriana (NAKAZATO *et al.*, 2015). Diversas macromoléculas celulares têm átomos de enxofre, nitrogênio e fósforo, os quais a prata interage muito bem (SIDDIQI; HUSEN; RAO, 2018).

O ataque ao peptidoglicano, presente na parede celular bacteriana, é a principal proposta de atuação das nanopartículas. O ataque as bactérias gram-

positivas é mais difícil que na gram-negativas, pois as bactérias gram-positivas apresentam uma parede celular mais espessa dificultando o ataque. As bactérias gram-positivas apresentam uma camada de peptidoglicano de 30 nm, enquanto as gram-negativas possuem uma camada muito fina, de cerca de 2 a 3 nm deste componente (PELGRIFT; FRIEDMAN, 2013; DURÁN *et al.*, 2010). A Figura 18 mostra a diferença entre a estrutura destas duas bactérias.

**Figura 18: Ilustração tridimensional da célula gram-negativa e gram-positiva.**



**Fonte: Adaptado de KUNTZLER, 2021**

As nanopartículas de prata apresentam eficaz propriedade antimicrobiana devido à sua grande área superficial, que favorece o contato com os microrganismos. As AgNPs são capazes de se ligar à membrana e penetrar o canal celular. A membrana da célula bacteriana possui proteínas que contêm enxofre na sua estrutura e as nanopartículas de prata interagem com estas proteínas bem como com os compostos que contêm fósforo. As nanopartículas preferem atacar a cadeia respiratória, a divisão celular, finalmente levando à morte da célula. As AgNPs liberam íons de prata nas células bacterianas, assim acentuando sua ação bactericida (ZHANG *et al.*, 2016; FRANCI *et al.*, 2015; RAI; YADAV; GADE, 2009).

A prata (Ag) tem uma forte interação com o enxofre, podendo interagir com as pontes de dissulfeto presentes na proteína. Ela pode atacar tanto as proteínas prontas quanto as que estão em estágio de síntese proteica (MURPHY *et al.*, 2015; RIZZELLO; POMPA, 2014).

Jalali *et al.* (2016) investigaram o efeito antimicrobiano de nanopartículas (NPs) de Ag/TiO<sub>2</sub> incorporadas em (3- mercaptopropil) trimetoxissilano (MPTS) e TEOS. O silano TEOS é um composto químico utilizado principalmente como agente de reticulação. O MPTS possui um grupo numeroso de cauda de enxofre para criar ligações covalentes com diferentes metais como cobre, prata e ouro. Portanto, a monocamada de Ag/TiO<sub>2</sub> pode entrar nos nanocompósitos.

Com isto, os autores avaliaram a eficácia na prata testando nanopartículas de prata, nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> e nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> embutidas em TEOS e MPTS. Os pesquisadores realizaram o preparo das nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> utilizando nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) e TiO<sub>2</sub>. A solução de TEOS e MPTS foi preparada pelo método sol-gel, então o Ag/TiO<sub>2</sub> foi introduzido ao TEOS e MPTS através de dispersão em banho ultrassônico. As imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo mostraram que o TEOS e MPTS permitiram a incorporação e dispersão das nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> em sua superfície.

O teste de disco-difusão em ágar mostrou que, NPs de Ag/TiO<sub>2</sub> incorporadas em TEOS e MPTS tiveram um efeito bactericida significativamente maior, em comparação com as NPs de prata e as NPs de Ag/TiO<sub>2</sub>. A liberação de íons de prata no nanocompósito, quando exposto à água, foi estudado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), mostrando que quantidades muito baixas de íons de prata foram liberadas após 21 dias, concluindo-se que esse composto pode ser utilizado por um período de tempo longo devido à sua baixa liberação.

Nos últimos anos, os nanocompósitos de prata-grafeno têm atraído muita atenção devido às suas potenciais aplicações. Assim, Fathalipour e Mardi (2017) estudaram um novo tipo de óxido de grafeno quimicamente modificado sintetizado em um ligante de silano para ser utilizado como substrato e estabilizador para a síntese de nanopartículas de prata. Para isso, os autores sintetizaram o ligante de silano 3,3'-bis- (3-trietoxissililpropil) -2,2'-di-tioxo [5,5 ' ] bitiazolidinilideno-4,4'-diona e então modificaram o óxido de grafeno com este ligante de silano, obtendo-se assim um óxido de grafeno funcionalizado com ligante de silano. Por fim, foi obtido o nanocompósito adicionando-se solução de nitrato de prata ao óxido de grafeno funcionalizado com ligante de silano. Através deste estudo, foi comprovada a ação bactericida da prata.

No estudo mencionado, o óxido de grafeno funcionalizado com ligante de silano sozinho não apresentou inibição do crescimento bacteriano, já o óxido de grafeno funcionalizado com ligante de silano e nanopartículas de prata apresentou atividade antimicrobiana contra as bactérias testadas (*Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli*). Assim, a atividade antibacteriana está relacionada à presença de nanopartículas de prata. Isto ocorre, pois as nanopartículas de prata podem se ligar à superfície da membrana celular e interagir com compostos contendo enxofre e fósforo com o DNA devido à alta afinidade por tais compostos, e assim, inativas às bactérias. Além disso, foi observado que o ligante de silano foi fundamental para evitar a aglomeração do grafeno e da prata.

Bactérias resistentes a antibióticos estão frequentemente envolvidas em infecções associadas a implantes, tornando o tratamento dessas infecções ainda mais desafiador. Por isto, Procaccini (2016) e colaboradores desenvolveram um revestimento híbrido antibacteriano para substratos metálicos. O revestimento foi sintetizado por condensação hidrolítica, em condições ácidas, utilizando o TEOS e o metiltrietoxisilano (MTES). Além disso, nanopartículas de sílica foram adicionadas para dar um reforço mecânico. A dopagem com prata foi realizada no estado sol pela incorporação de uma solução alcoólica de nitrato de prata estabilizada com piridina mantendo uma relação molar Ag/Si de 3/97. O revestimento obtido foi depositado em aço inoxidável através do método de dip-coating e foi curado em três temperaturas diferentes. Os resultados revelaram que conforme eleva-se a temperatura do tratamento térmico, ocorre uma diminuição da quantidade de Ag (I), geralmente aceita como o principal responsável pelo comportamento antibacteriano da prata. Testes bacteriológicos foram realizados para verificar a atividade do revestimento dopado com prata. Foi observado a presença de um halo inibitório e foi verificado que em temperaturas de densificação mais baixas, até 50°C, a atividade antibacteriana contra a bactéria *Escherichia coli* é mais forte, pois é onde o Ag (I) é predominante. A 450°C, a quantidade de prata metálica é fortemente diminuída e há maior quantidade de Ag (III), assim a atividade bacteriana é praticamente desprezível, devido a menor disponibilidade de íons de prata.

### 2.10.1.1 Síntese de Nanopartículas de Prata

Diferentes métodos têm sido utilizados para a síntese de materiais em escala nanométrica, sendo os métodos químicos os mais utilizados. Os principais métodos de obtenção de nanopartículas de prata baseiam-se na redução química de sais de prata, sendo que normalmente se utiliza o nitrato de prata, usando um agente redutor em solução aquosa. Os boroidretos, citratos, ascorbatos e hidrogênio elementar são os agentes redutores mais utilizados. Além da redução química, as nanopartículas de prata têm sido obtidas através de métodos eletroquímicos, decomposição térmica, ablação a laser e irradiação por micro-ondas, processos de micelas reversas, entre outros. Dependendo do método empregado são obtidas AgNPs com diferentes morfologias, tamanhos, formas e concentração (ANTUNES, 2013; RAUWEL *et al.*, 2015).

A maior dificuldade da síntese de AgNPs é obter suspensões coloidais estáveis, pois ocorre o crescimento das partículas por agregação. O processo de agregação acontece porque as AgNPs são muito pequenas e sua superfície de contato é muito grande, assim elas se aglomeram para minimizar a área total, formando partículas secundárias diminuindo a tensão de interface do sistema (KLABUNDE, 2001).

A agregação das nanopartículas pode ser evitada através da utilização de espécies chamadas de estabilizadores, as quais absorvem nas superfícies das nanopartículas, produzindo uma camada auto-organizada, que evita a interação. Outra forma de garantir a estabilidade das nanopartículas é através da utilização de íons boroidreto e citrato de sódio, que assim como os estabilizadores absorvem nas superfícies, criando repulsões eletrostáticas entre as nanopartículas. Mas para que isso ocorra, é necessário que se adicione esses reagentes em excesso (SOLOMON *et al.*, 2007).

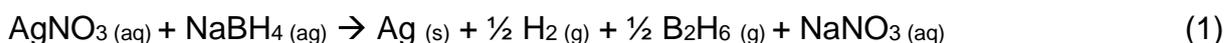
O método mais utilizado para caracterização e monitoramento da síntese de nanopartículas é a espectroscopia ultravioleta-vísivel (UV-Vis). As nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata têm forte absorção na região visível do espectro eletromagnético. A presença de nanopartículas de prata é facilmente identificada através da formação de bandas entre 380 e 450 nm (SOLOMON *et al.*, 2007).

Uma característica única das partículas metálicas é que uma alteração na absorbância ou comprimento de onda fornece uma medida do tamanho, forma e das

propriedades entre as partículas. Para as AgNPs sabe-se que, à medida que ocorre o deslocamento, ou seja, aumento do comprimento de onda, maior é o tamanho das partículas na solução (SHARMA; YNGARG; LIN, 2009).

A redução química do nitrato de prata por borohidreto de sódio é a rota de síntese de interesse deste trabalho. Nesta rota de síntese, o nitrato de prata atua como o precursor, ou seja, é o composto químico responsável pelo fornecimento do material que irá formar as partículas. Para que o íon de prata seja reduzido e transformado na espécie metálica, é necessário um agente redutor. O boroidreto de sódio participa da reação como agente redutor. Além disso, ele também atua como estabilizante, ou seja, ele é responsável por recobrir as superfícies das nanopartículas, assim evitando que ocorra agregação das mesmas (BURDA *et al.*, 2005; SOLOMON *et al.*, 2007).

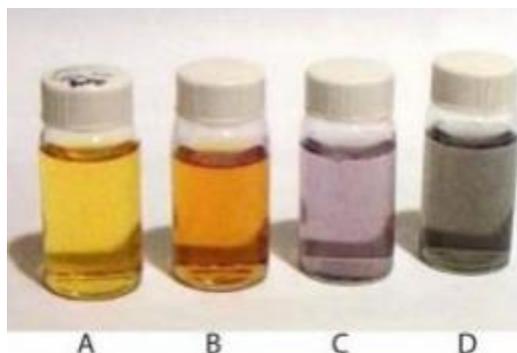
A reação que descreve o processo de redução de íons prata pelo borohidreto de sódio é apresentada na Equação 1:



Realiza-se o gotejamento da solução de nitrato de prata sobre a solução de boroidreto de sódio, pois a troca agrega imediatamente as partículas. A concentração dos reagentes e a agitação precisam ser constantes para evitar que ocorra a agregação das partículas, alterando o tamanho das mesmas (SONG *et al.*, 2009; GARCIA, 2011).

A avaliação da coloração dos coloides é uma forma de avaliar o estado de agregação das nanopartículas. Pequenos agregados produzem mudanças na coloração que podem variar de amarelado, passando por laranja, violáceo e até chegar em uma coloração cinzenta, que represente uma forte agregação das partículas (SOLOMON *et al.*, 2007). A Figura 19 mostra a coloração das nanopartículas, conforme o aumento da agregação.

**Figura 19: Coloide de prata em vários estágios de agregação (a) amarelo pálido; (b) alaranjado; (c) violeta; (d) acinzentado.**



**FONTE: SOLOMON *et al.* (2007).**

Banne e colaboradores (2017), sintetizaram e caracterizam nanopartículas de prata obtidas por meio de redução química. Para a síntese utilizaram 150 mL de borohidreto de sódio 0,02 M e 50 mL de nitrato de prata 0,01 M. Um frasco contendo o borohidreto de sódio foi colocado em um banho de gelo por 30 minutos. Após isto, a solução de  $\text{AgNO}_3$  foi adicionada gota a gota a uma taxa de cerca de uma gota por segundo. A solução resultante apresentou uma coloração amarela escura. A técnica de UV-Vis foi utilizada para confirmar a formação das nanopartículas de prata, onde foi evidenciado um comprimento de onda entre 380 e 395 nm. Pelas imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura observou-se que o tamanho de partícula está na faixa de 30 a 100 nm, essa variação no tamanho se deve à aglomeração das nanopartículas de prata.

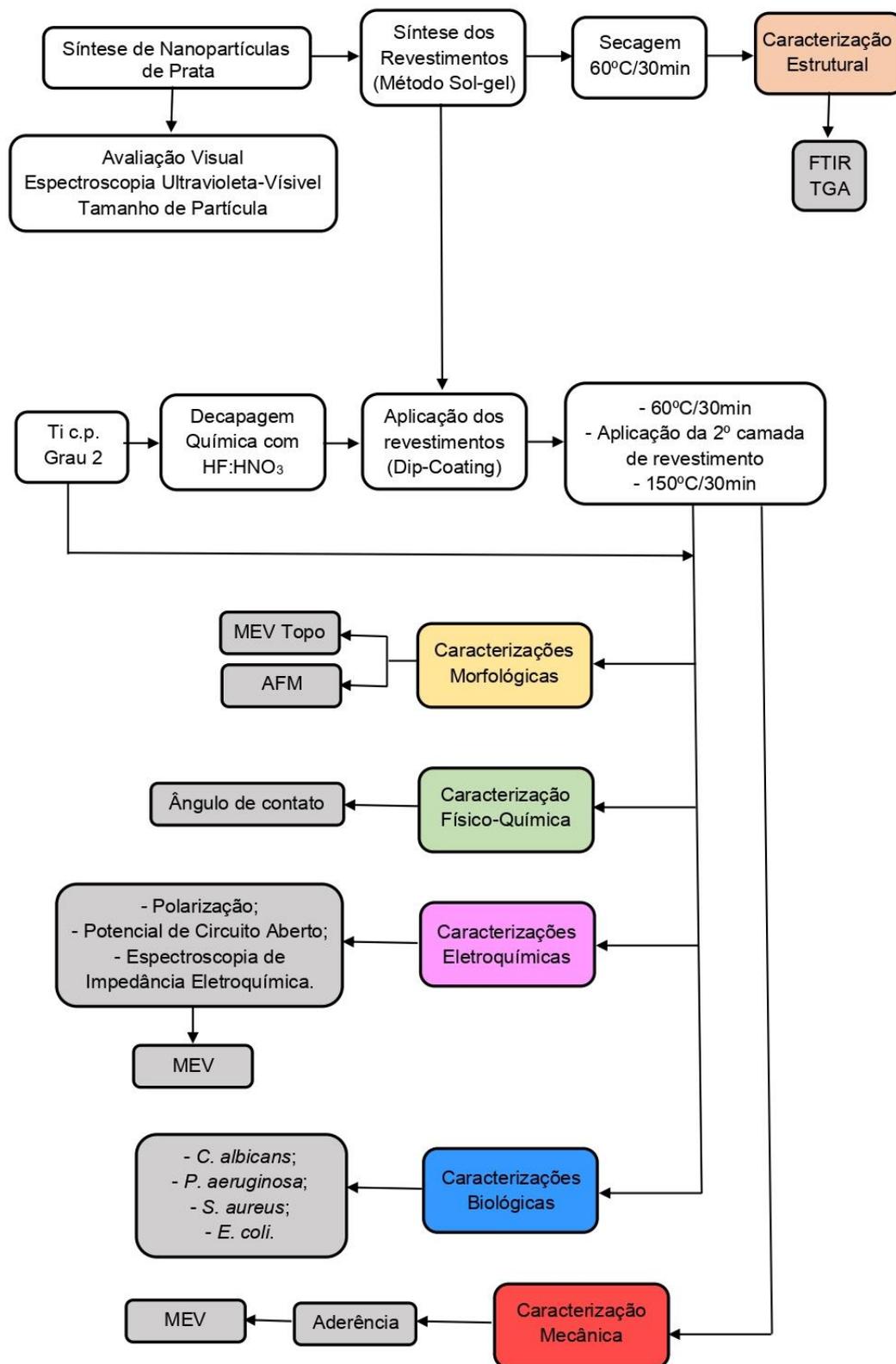
### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados, métodos de síntese para elaboração e aplicação dos revestimentos híbridos, bem como, a descrição das técnicas utilizadas para caracterização e suas respectivas condições de análise utilizadas para investigar as propriedades estruturais, superficiais, mecânica, eletroquímicas e biológicas dos revestimentos sintetizados.

A pesquisa foi realizada em três etapas. A primeira etapa consistiu em estudar a síntese das nanopartículas de prata. Na segunda etapa realizou-se a síntese e a caracterização dos filmes híbridos obtidos, e na terceira etapa foi realizada as caracterizações dos filmes híbridos depositados sobre placas de titânio.

O fluxograma da Figura 20 mostra a sequência dos ensaios realizados neste trabalho, os quais estão descritos detalhadamente na sequência do texto.

Figura 20: Fluxograma do processo experimental.



Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

### 3.1 MATERIAIS

Para a realização desse trabalho, foram utilizadas amostras de titânio c.p. grau 2 medindo aproximadamente 2x3 cm. Na Tabela 3 está descrita a composição química para a classificação como titânio c.p. grau 2.

**Tabela 3: Requisitos Químicos do titânio c.p. grau 2.**

Titânio Grau 2 - titânio não ligado	
Requisitos Químicos	
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) adaptado.

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 4 apresenta as informações técnicas dos reagentes utilizados neste trabalho. O nitrato de prata utilizado foi uma solução 0,05 M disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Feevale.

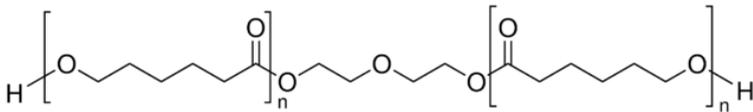
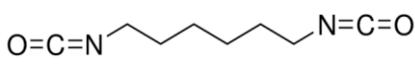
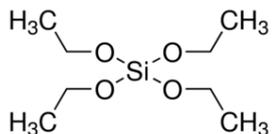
**Tabela 4: Informações técnicas dos reagentes utilizados.**

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 <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	99,5	Química Moderna
Ácido clorídrico	HCl	36,46	-	Dinâmica
Borohidreto de sódio	NaBH <sub>4</sub>	37,83	97,0	Casa da Química

Fonte: Adaptado do boletim técnico dos fornecedores.

A Tabela 5 apresenta as estruturas moleculares de alguns dos reagentes utilizados na síntese dos híbridos.

**Tabela 5: Estruturas moleculares dos compostos utilizados.**

Reagente	Estrutura molecular
Policaprolactonadiol	
1,6 – Hexametileno diisocianato	
Tetraetoxisilano	

Fonte: Sigma aldrich (2022).

### 3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Para sintetizar as AgNPs foi utilizado o método de redução química do sal  $\text{AgNO}_3$  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  $4,0 \times 10^{-3}$  M de borohidreto de sódio e uma solução  $2,0 \times 10^{-3}$  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  $\text{NaBH}_4$  a uma taxa de 1 gota por segundo. Após o término da adição da solução de  $\text{AgNO}_3$ , 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  $\text{AgNO}_3$ , e imediatamente obteve-se o seu espectro eletrônico. Repetiu-se esse processo, ou seja, adicionou-se de 5 em 5 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{AgNO}_3$ : 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.

### 3.3 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; SAKAI *et al.*, 2012). 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. A Figura 21 mostra o sistema reacional utilizado neste trabalho.

**Figura 21: Sistema reacional.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

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. Estas alíquotas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Evidenciado o término da reação, 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 6 mostra a identificação e a composição de cada revestimento híbrido sintetizado.

**Tabela 6: Composição dos revestimentos híbridos sintetizados.**

<b>Identificação do revestimento</b>	<b>Composição</b>
Híbrido puro	Híbrido puro
Híbrido 10	Híbrido + solução 1
Híbrido 20	Híbrido + solução 2
Híbrido 40	Híbrido + solução 3

Fonte: Elaborado pela Autora (2022).

### 3.4 DEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATOS

Antes de realizar a deposição dos híbridos nas placas de titânio, as mesmas foram decapadas em solução de HNO<sub>3</sub>:HF 60:40% (ácido nítrico 60%; ácido

fluorídrico 40%), por 10 s. 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 *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.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.5.1 Análise de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

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.

#### 3.5.2 Tamanho de partícula

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.

### 3.5.3 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR é uma análise prática e rápida que possibilita identificar a presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. Esse ensaio, indica as bandas de vibração características dos compostos presentes. A intensidade é expressa como absorvância ou transmitância, e a posição é indicada pelo comprimento de onda, devido cada elemento possuir um intervalo de valor característico baseado na Lei de Hooke.

A técnica de FTIR foi utilizada para acompanhar a reação de polimerização e para a caracterização estrutural dos híbridos sintetizados, comparando as estruturas químicas dos revestimentos híbridos após adição de nanopartículas de prata. Além disso, essa técnica proporciona o monitoramento do processo de reticulação do filme formado através das ligações siloxano.

As amostras foram analisadas em temperatura ambiente, utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum versão 10.4.2. Cada espectro foi obtido pela acumulação de 4 varreduras, com incidência de feixes na região do infravermelho na escala de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na determinação da variação de massa em função da temperatura ou do tempo com programação controlada. Essa técnica fornece conhecimento acerca da composição e estabilidade térmica. O objetivo dessa análise foi avaliar a estabilidade térmica dos híbridos em função da adição de nanopartículas de prata. 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  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , com temperaturas de 25 $^{\circ}\text{C}$  a 800 $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. Uma das características que fazem do MEV um dos equipamentos mais versáteis é a velocidade de aquisição de informações sobre a superfície da amostra, devido à alta resolução que pode ser alcançado quando a amostra é observada. Além disso, essa técnica propicia o estudo da superfície da amostra com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste em um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que varre a superfície da amostra. Um processo de deposição de íons é realizado na amostra, a fim de torná-la condutora já que há necessidade de interação do feixe de elétron com a amostra. A interação do feixe de elétrons com a amostra analisada gera diversos tipos de sinal que são empregados para a criação de imagens ou análise da composição da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Com o objetivo de caracterizar as superfícies dos revestimentos sintetizados, por meio de observações da morfologia em vista de topo bem como a identificação dos elementos químicos presentes, foram realizados os ensaios de MEV e mapeamento químico, para avaliar o desempenho dos diferentes revestimentos, assim como a morfologia das amostras após os ensaios eletroquímicos.

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 e foi realizado o mapeamento químico. Além disso, as micrografias auxiliaram na avaliação de aderência dos revestimentos na superfície metálica. Ademais, micrografias após ensaio de polarização potenciométrica e teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas, a fim de verificar o efeito do meio corrosivo sobre a morfologia dos revestimentos. O equipamento MEV utilizado para análise foi o modelo JSM-6510LV, Jeol localizado no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais, na Universidade Feevale.

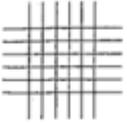
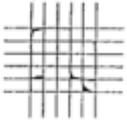
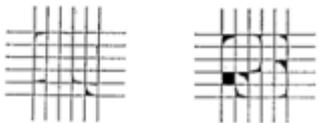
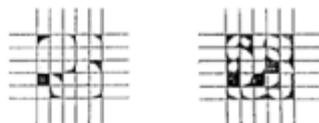
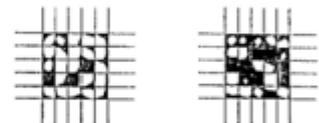
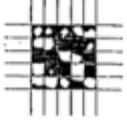
### 3.5.6 Aderência

O ensaio de aderência foi realizado com o objetivo de avaliar a aderência e compatibilidade na interface revestimento/substrato, uma vez que essa está inteiramente ligada a resistência à corrosão do material.

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, conforme apresentado no Quadro 1.

**Quadro 1: Critérios para avaliação de aderência.**

Classificação	Percentual de área removida (%)	Aspecto da amostra após o teste
5B	0	
4B	Menos que 5	
3B	5 - 15	
2B	15 - 35	
1B	35 - 65	
0B	Mais que 65	

Fonte: ASTM D3359 (2017).

### 3.5.7 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise de Microscopia de força atômica foi realizada com o objetivo de determinar a rugosidade das amostras, uma vez que maiores rugosidades indicam maior área de contato superfície/ambiente e conseqüentemente, maior taxa de corrosão.

Um Microscópio de Força Atômica (AFM) da Park Systems Modelo XE7 foi utilizado para obter as imagens, operando em modo de contato, com ponteira Non-Contact Cantilever (modelo PPP-NCHR) 10M e área de varredura de 10 x 10 µm. A evolução da rugosidade superficial foi avaliada por medidas de rugosidade média (Ra). As medidas foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em Engenharia de Polímeros.

### 3.5.8 Molhabilidade

A molhabilidade é uma análise que verifica a capacidade que um líquido tem de molhar uma superfície sólida em contato. A molhabilidade é avaliada pela magnitude do ângulo de contato do líquido com a superfície sólida. Quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade. Isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato, mais hidrofílica é a superfície (ATTENSION, 2015).

O ângulo de contato está relacionado às interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e entre a superfície sólida (forças adesivas). É uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido (ATTENSION, 2015).

Para análise do ângulo de contato foi utilizado o equipamento para medição do ângulo de contato, OCA 15EC, marca Labcontrol, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Feevale. Uma gota de aproximadamente 10  $\mu\text{L}$  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.

### 3.5.9 Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando o equipamento potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale. 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).

#### 3.5.9.1 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado a fim de avaliar e comparar a eficiência das propriedades anticorrosivas dos revestimentos sintetizados. Esta análise foi realizada com varredura de 1 mV/s iniciando em -200

mV/s até +400 mV/s com relação ao potencial de circuito aberto em eletrólito de SBF a um pH 7,4 e temperatura ambiente.

Os dados obtidos das medidas de polarização potencioestática foram tratados com o software Origin para a obtenção do gráfico e interpretação dos resultados. Para uma melhor interpretação dos resultados de polarização, os valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foram obtidos pela intersecção da reta de Tafel anódica com a reta de Tafel catódica, assim como, os valores de resistência a polarização ( $R_p$ ).

### 3.5.9.2 *Potencial de Circuito Aberto (OCP)*

O potencial de circuito aberto é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. A medida direta desse potencial é realizada com relação a um eletrodo de referência. 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.

### 3.5.9.3 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)*

A técnica de EIE é um dos métodos mais utilizados para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. Ao contrário da polarização potenciodinâmica que aplica um potencial de corrente contínua, a técnica de EIE aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência.

O método de EIE utiliza sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, além de possibilitar uma análise de reações de corrosão e medidas de taxa de corrosão em meios de baixa condutividade. Assim, esta técnica pode ser usada como complementação dos métodos de polarização permitindo aprofundar o estudo do comportamento corrosivo dos materiais (WOLYNEC, 2013).

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 feitas durante 216 horas, com análises em 1, 48 e 216.

### 3.5.10 Avaliação de ação bactericida e antifúngica

Para a avaliação de formação de biofilme sobre mini placas metálicas foram cultivadas as cepas bacterianas (*E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosas* ATCC 27853, *E. aureus* ATCC 12598) e a cepa fungica (*C. albicans* ATCC 10231) em ágar sangue. Nas 24 horas seguintes foram utilizadas as cepas para preparação dos inóculos para a formação do biofilme; esses inóculos foram preparados com Mueller Hinton Broth, próximos a escala 0,5 de MacFarland, que equivale à  $1,5 \times 10^8$  UFC/mL (unidades formadoras de colônias). Em placas estéreis de cultivo celular recobertas por 400  $\mu$ L ágar Mueller Hinton foram fixadas as placas de metal e aproximadamente 30 minutos depois foram adicionados 400  $\mu$ L dos inóculos cobrindo a superfície superior das placas de metal. As placas foram incubadas em estufa (36°C) por 24 horas. Após, as placas de metal foram transferidas com o auxílio de pinças estéreis para novas placas de cultivo celular onde foram recobertas por 500  $\mu$ L de Mueller Hinton Broth e permaneceram em estufa por 72 horas.

Quando completas as 48 horas de incubação, as placas de metal foram coradas por Cristal Violeta. Primeiramente foram adicionados 400  $\mu$ L de Formaldeído 4% para fixação durante 15 minutos. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta removeu-se a parte líquida e foi adicionado o corante, o volume variou conforme necessário para que a superfície das mini placas fossem cobertas em torno de 400-600  $\mu$ L, durante 30 minutos. Após esse período, foi removido o excesso de cristal com o auxílio de um papel absorvente, e as mini placas de metal foram transferidas para outros poços de cultivo celular. Para a solubilização foram adicionados 300  $\mu$ L de álcool etílico absoluto e lidas no comprimento de 580 nm pelo espectrofotômetro. O corante violeta fixa-se na membrana celular, sendo assim, a intensidade da cor é diretamente proporcional a quantidade de microrganismos presentes nas placas de metal.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da síntese das nanopartículas de prata e caracterização dos híbridos, assim como a discussão dos resultados obtidos relacionados à literatura utilizada como base para este estudo.

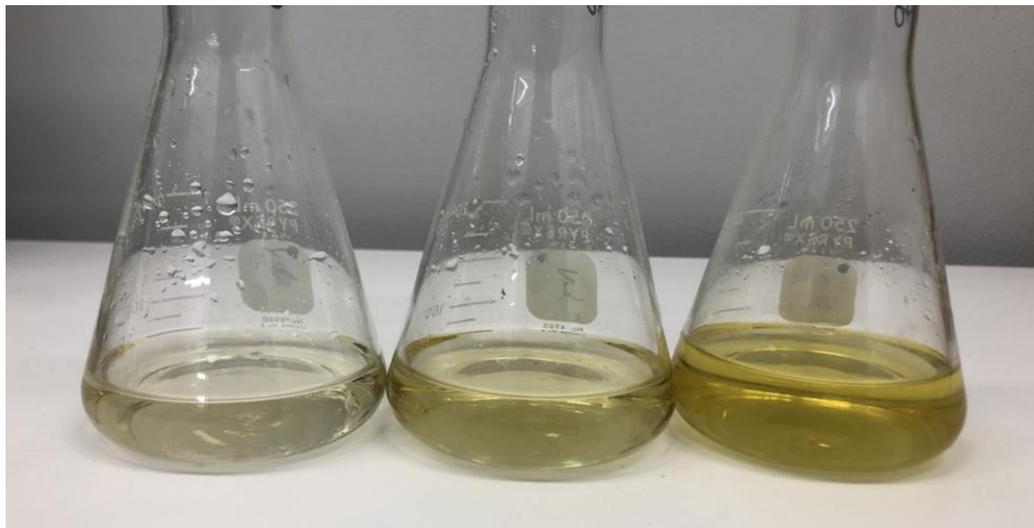
### 4.1 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

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.

#### 4.1.1 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 22 mostra as tonalidades de amarelo obtidas para as suspensões coloidais de prata com o aumento da concentração de íons de prata no meio.

**Figura 22: Mudança de coloração observada da redução da solução de nitrato de prata com borohidreto de sódio.**



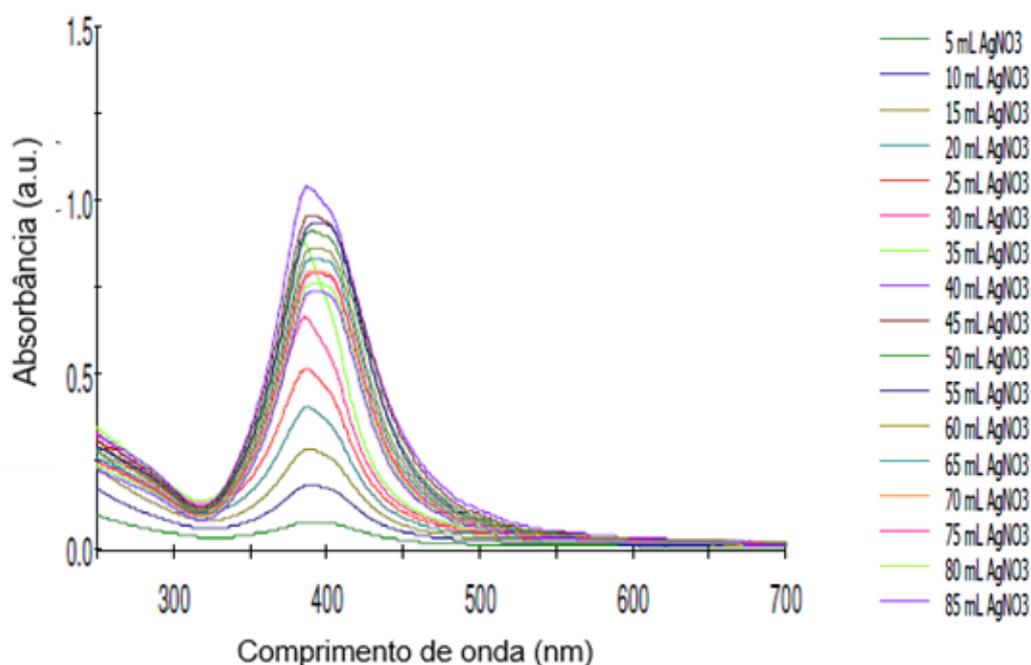
**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

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.

#### 4.1.2 Avaliação da formação das nanopartículas de prata

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 23.

**Figura 23: Espectros de UV-Vis da solução de AgNPs em função da quantidade de  $\text{AgNO}_3$  adicionada.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

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.

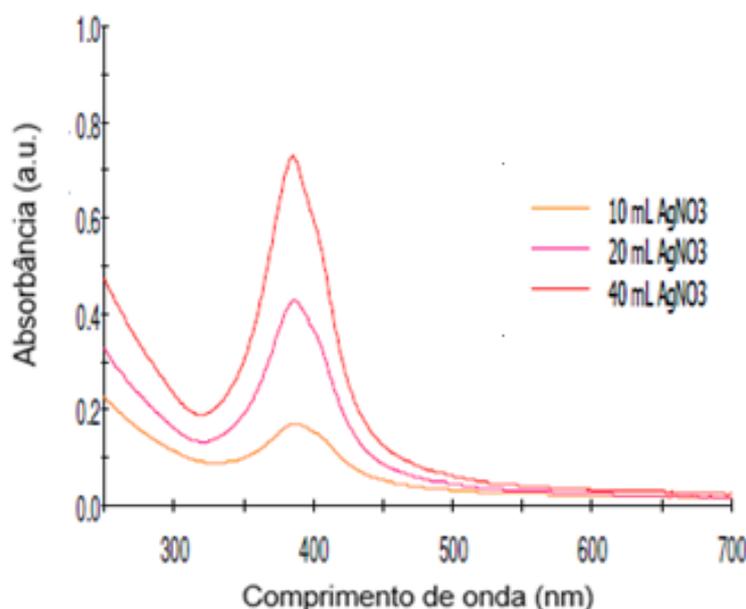
Segundo Melo Jr *et al.* (2012), e Kahnouji *et al.* (2019), a localização da banda de absorção está diretamente relacionada com o tamanho das nanopartículas. Assim, partículas menores apresentam máxima absorção em menores comprimentos de onda, e o alargamento e o deslocamento da banda de absorção para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

A Tabela 7 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 24 mostra os espectros eletrônicos das soluções 1 (10 mL  $\text{AgNO}_3$ ), 2 (20 mL  $\text{AgNO}_3$ ) e 3 (40 mL  $\text{AgNO}_3$ ).

**Tabela 7: Comprimento de onda de máxima absorção.**

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

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

**Figura 24: Espectros eletrônicos das Soluções 1, 2 e 3.**

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

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  $396 \pm 5$  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.

#### 4.1.3 Distribuição de tamanho

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 8.

**Tabela 8: 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
<b>Média</b>	<b>60,1</b>	<b>0,317</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>12,7</b>	<b>0,012</b>

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

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. Rabim (2020) também analisou nanopartículas de prata pela mesma rota de síntese utilizada neste trabalho, e encontrou partículas com diâmetro médio de  $13,9 \pm 2,0$  nm com polidispersão de  $0,539 \pm 0,244$ .

Por outro lado, Banne e colaboradores (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. Tal valor foi inferior ao reportado no estudo de Rabim (2020), indicando que a homogeneidade do sistema ficou satisfatória.

Dados da literatura obtidos por Solomon (2007) e Melo Jr. (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  $396 \pm 5$  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.

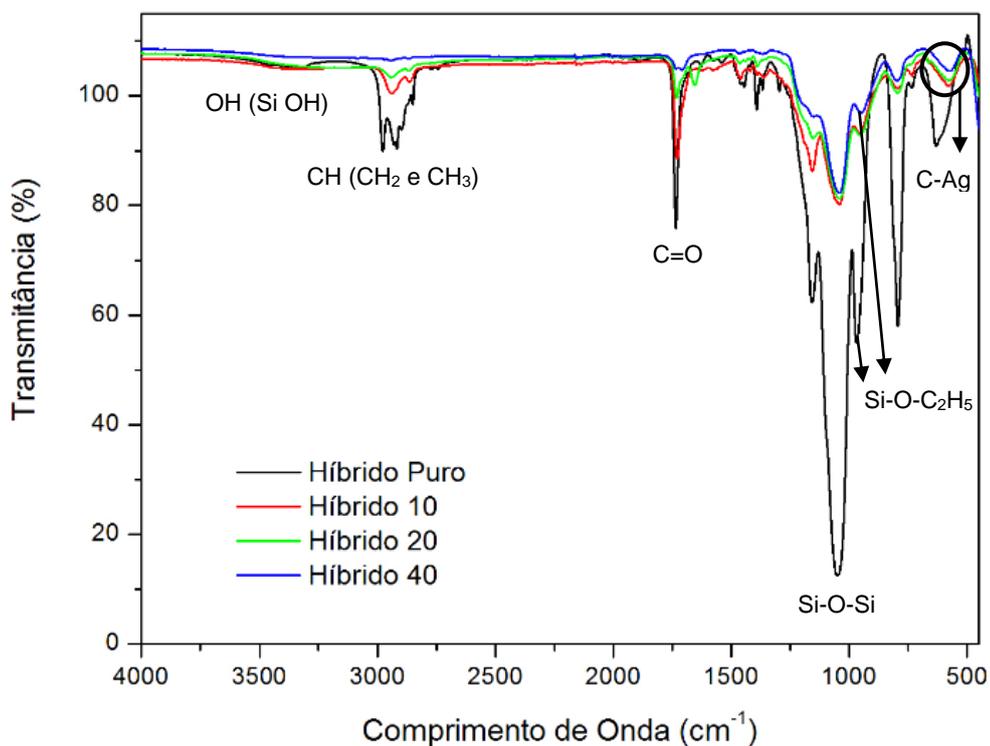
## 4.2 FILME HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO

Os revestimentos híbridos foram caracterizados, em termos de análise da estrutura química e identificação de grupos funcionais, através das técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e termogravimetria.

### 4.2.1 Análise química dos híbridos

Os híbridos, puro e com adição de diferentes concentrações de nanopartículas de prata, foram analisados por espectroscopia no infravermelho. A Figura 25 apresenta os espectros dos filmes sobrepostos. Realizou-se a atribuição das bandas em comparação aos valores das frequências características para os grupos existentes na literatura.

**Figura 25: Espectro de infravermelho dos híbridos**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

Avaliando-se os espectros, apresentados na Figura 25, se observa que ocorreu a formação do poliuretano, sem excesso de diisocianato no meio, pois na região de  $2280\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  não temos nenhuma absorção, evidenciando que não se tem ligação dupla acumulativa, típica do grupo cianeto (NCO), e se pode confirmar que a PCL foi convertida em poliuretano, devido a presença da banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo carbonila (C=O).

A absorção entre  $3200$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação axial do OH, que pode surgir devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) não condensados durante a cura dos filmes. Os picos na região de  $2900\text{ cm}^{-1}$  são representantes da deformação axial da ligação C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . É possível observar bandas intensas entre  $1000$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a ligação Si-O-Si, as quais são as principais ligações da estrutura do filme a base de alcóxi-silanos responsáveis pela proteção por barreira (EATON; HOLMES; YARWOOD, 2001; OLIVEIRA, 2014). As bandas na região de  $900$  a  $960\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> decorrente da hidrólise incompleta do silano TEOS. Avaliando os espectros é possível afirmar que foi formado o híbrido com TEOS.

A Tabela 9 mostra as posições das bandas e respectivas atribuições das bandas, de acordo com a Figura 25.

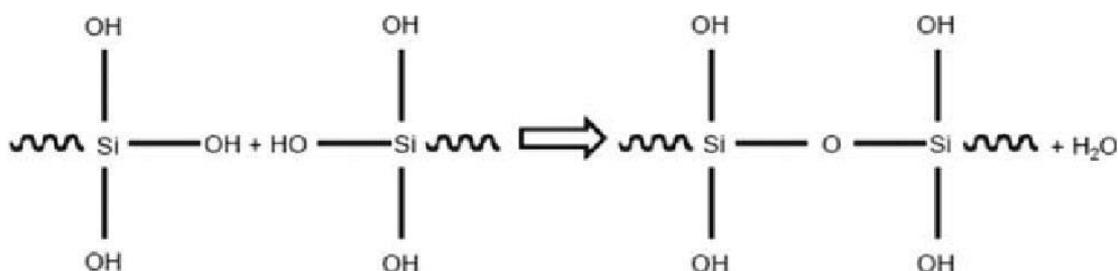
**Tabela 9: Relação das posições das bandas e respectivas atribuições das bandas de acordo com o espectro de FTIR (Figura 25) do filme híbrido.**

Posição da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da Banda
< 650	Ligação C-Metal
600-800	Estiramento C-H (Si-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si)
800-890	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico Si-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> dos grupos não hidrolisados
1000-1200	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticulada
1300-1400	Dobramento CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1600-1670	Deformação axial de C=C-H
1700-1750	Deformação axial C=O
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> )
3200-3700	Deformação axial do grupo OH do Si-OH

Fonte: Adaptado de Salvador *et al.*, 2017.

As deformações axiais das ligações O-H dos grupos silanóis é observada através do pico de baixíssima intensidade entre 3200 e 3700 cm<sup>-1</sup>, sendo este pico mais evidente na amostra “Híbrido 20”. A formação de grupos OH é um parâmetro determinante na estrutura final da macromolécula e da funcionalidade do monômero, sendo definida como o número de ligações que este pode estabelecer (SALVADOR *et al.*, 2017). Assim, uma maior concentração de grupos OH na estrutura do filme curado, significa menor condensação dos grupos silanóis e conseqüentemente menor é sua estabilidade e sua função como barreira, uma vez que indica a formação de um filme menos reticulado e com o caráter mais hidrofílico. Na Figura 26 é possível verificar isso através da reação que acontece no decorrer do processo de cura dos revestimentos híbridos.

**Figura 26: Reação de condensação durante a cura do filme híbrido.**



Fonte: adaptado de Salvador *et al.*, 2017.

Todas as amostras sintetizadas apresentaram uma pequeníssima banda referente à deformação axial O-H do grupo Si-OH, o que atesta a condensação dos grupos silanóis. Sendo assim, teoricamente, os híbridos sintetizados apresentam boa estabilidade e função de barreira.

Santos (2015), desenvolveu revestimentos híbridos siloxano-poli (metacrilato de metila) PMMA a partir da copolimerização entre os grupos metacrilato do Metacrilóxi Propil Trimetóxi Silano e do metacrilato de metila seguida da hidrólise/policondensação ácida dos sistemas tetraetóxi-silano, seguido da adição de diferentes concentrações de molibdênio. Através do FTIR, a autora verificou que inclusão do molibdênio no híbrido tornou a banda em torno de  $1150 \text{ cm}^{-1}$  mais intensa, sugerindo que a adição do sal de molibdênio melhora a característica de proteção por barreira do filme.

Ao contrário do relatado por Santos (2015), neste trabalho a adição de nanopartículas de prata diminui a intensidade da banda entre  $1000$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Através da Figura 25, é possível observar que o Híbrido puro tem intensidade bem maior na banda entre  $1000$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , que os híbridos com adição de nanopartículas de prata. Isto sugere que a adição de nanopartículas diminui a concentração de ligações siloxano (Si-O-Si), sendo estas as ligações responsáveis pela capacidade de proteção por barreira, possibilitando a formação de um filme contínuo, impermeável e denso. Alguns autores relatam que concentrações de ligações siloxano mais elevadas originam melhora na proteção contra à corrosão (FRANQUET; TERRYN; VEREECKEN, 2003; GRAEVE *et al.*, 2007; KUNST, 2015).

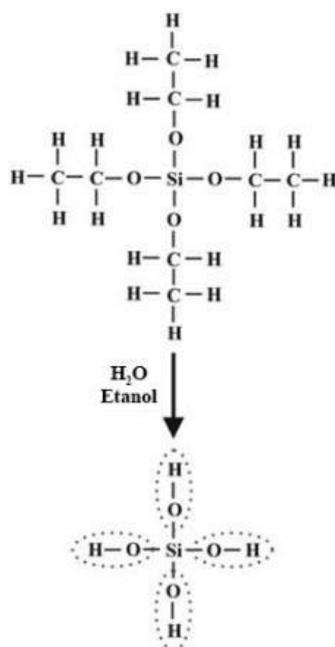
Beltrami *et al.* (2017) estudaram revestimentos baseados em precursores de alcóxidos para proteger ligas do meio corrosivo. Através dos resultados obtidos por

FTIR e TGA, Beltrami e colaboradores propuseram mecanismos de reação para a formação do filme. Estes mecanismos são mostrados na Figura 26.

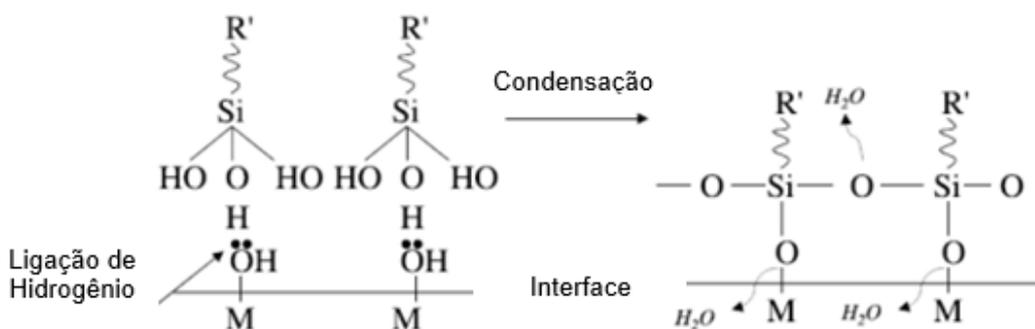
Na Figura 27 (a), é apresentado a reação de hidrólise do precursor alcóxido TEOS em meio de água e álcool. Nesta reação acontece a quebra das ligações orgânicas, o que converte as ligações Si-OH (silanóis). Na Figura 27 (b) mostra a absorção dos grupos silanóis, onde eles estabelecem ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes na superfície rica em hidróxidos do substrato (MOH). Os grupos silanóis remanescentes que não puderam se aproximar do substrato metálico estabelecem ligações de hidrogênio entre si. Através da reação de condensação, que ocorre durante o processo de cura, essas conexões tornaram-se ligações covalentes siloxano-metálicas (M-O-Si), e os grupos silanóis remanescentes que não puderam se aproximar do substrato metálico são convertidas em ligações covalente siloxano (Si-O-Si), gerando um filme reticulado de silano. Essa rede siloxano promove o efeito protetor contra a penetração agressiva (SALVADOR et al., 2017).

Figura 27: Mecanismo de formação do revestimento.

(a) TEOS-hidrólise



(b) Filme reticulado



Fonte: Adaptado de Salvador *et al.*, 2017 e Zhu; Van Ooij, 2003

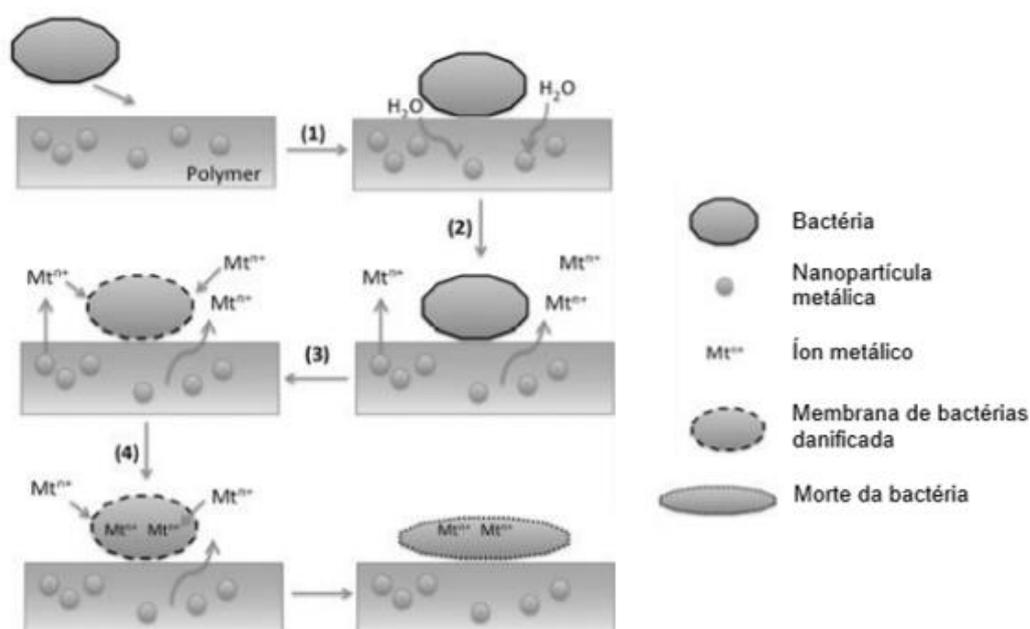
Além do poliuretano e do siloxano, tem a inserção prata adicionada em três concentrações diferentes. Os resultados do FTIR mostram que a presença das nanopartículas de prata não alterou a composição estrutural do híbrido, mas diminuiu consideravelmente a intensidade do pico em entre 1000 e 1200 cm<sup>-1</sup> atribuído a ligação Si-O-Si, como comentado anteriormente.

Abdulsada e Hamood (2021) estudaram um revestimento de hidroxiapatita-prata para aplicação em aço inoxidável para melhorar a resistência à corrosão e antibacteriana. Os grupos funcionais dos revestimentos sem e com adição de prata

foram estudados através de FTIR, e os resultados mostraram que a presença de nanopartículas de prata não alterou a composição estrutural da hidroxiapatita.

Palza (2015) estudou o mecanismo de ação antibacteriana de nanopartículas metálicas incorporadas em matrizes poliméricas densas como os termoplásticos, e concluiu que a liberação de íons é o principal mecanismo por trás da atividade antimicrobiana. Um estudo feito por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostrou que as nanopartículas não estão presentes na superfície do material, mas sim no *bulk* do mesmo (propriedade de volume do material). Após, o material foi colocado em contato com água e verificou-se íons metálicos na superfície, ou seja, a difusão foi somente dos íons. Mesmas matrizes altamente apolares, como por exemplo o polietileno, permitem a difusão de moléculas de água. Sendo assim, o único mecanismo adequado para a liberação de íons metálicos é a corrosão das nanopartículas presentes no *bulk* do polímero, devido à difusão de moléculas de água provenientes do meio bacteriano para a superfície das nanopartículas. A Figura 28 apresenta o mecanismo de ação bactericida proposto pelo autor.

**Figura 28: Mecanismo de ação antibacteriana para nanocompósitos poliméricos de matrizes termoplásticas com nanopartículas metálicas.**



Fonte: Palza (2015).

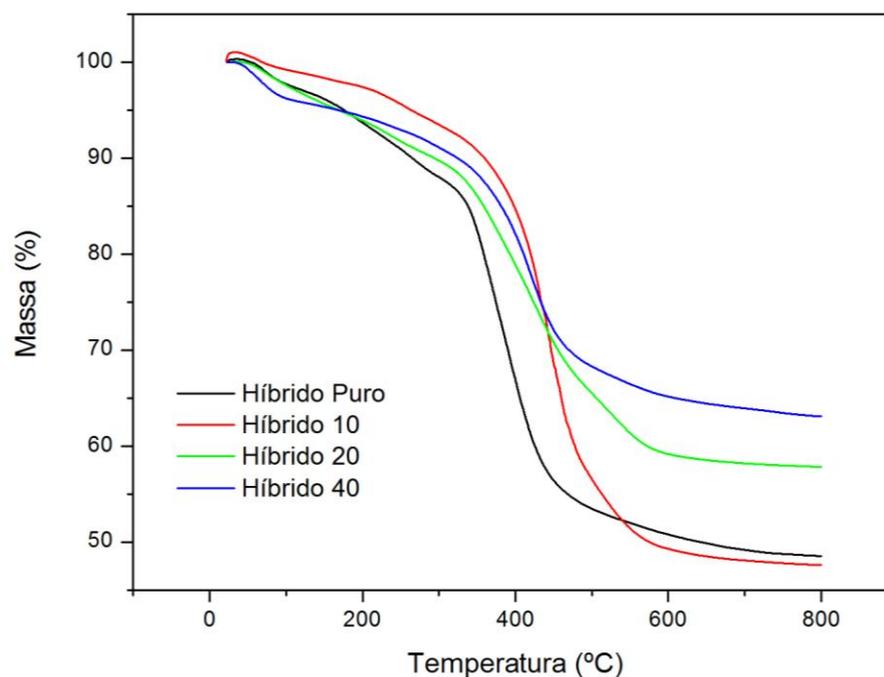
Na Figura 28, a primeira etapa do mecanismo consiste na adsorção de bactérias na superfície do polímero, assim o meio que circunda as bactérias difunde da água através da matriz polimérica. Após a água com oxigênio dissolvido atinge a superfície da nanopartícula metálica, assim iniciando-se os processos de dissolução ou corrosão, liberando os íons metálicos. Na terceira etapa apresentada na imagem, os íons metálicos atingem a superfície do nanocompósito danificando a membrana da bactéria. Posteriormente, os íons metálicos podem se difundir para dentro das bactérias.

Os espectros dos filmes com adição de nanopartículas apresentam uma banda em  $578\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar associado a ligação carbono-metal, porém não se pode afirmar que esta banda se refere a esta ligação, pois em relação a prata o que ocorre é uma interação química, e não uma ligação.

Nos revestimentos obtidos temos a prata metálica, e acredita-se que a mesma esteja quelada em grupos funcionais como  $-\text{NH}_2$  (grupo amina),  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  (grupo tiol), que são extremamente reativos e são grupos funcionais passíveis de coordenação com sais de prata. Assim, a partícula metálica presente no filme, entra na membrana celular por alguma via de carregamento, e ali ela é oxidada, e então os íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) agem internamente exercendo sua função bactericida (GALLO, 2015).

#### 4.2.2 Avaliação da decomposição térmica

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 29 apresenta os termogramas obtidos pela análise de TGA dos híbridos secos a  $60^\circ\text{C}$ .

**Figura 29: Sobreposição dos termogramas obtidos pela análise de TGA.**

**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

A Tabela 10 apresenta as etapas de perdas de massa para as amostras, onde constam as temperaturas Onset das mesmas.

**Tabela 10: 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: Elaborado pela Autora (2022).

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).

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, Wu e Li (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 coloides 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  $T_{\text{onset}}$  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.

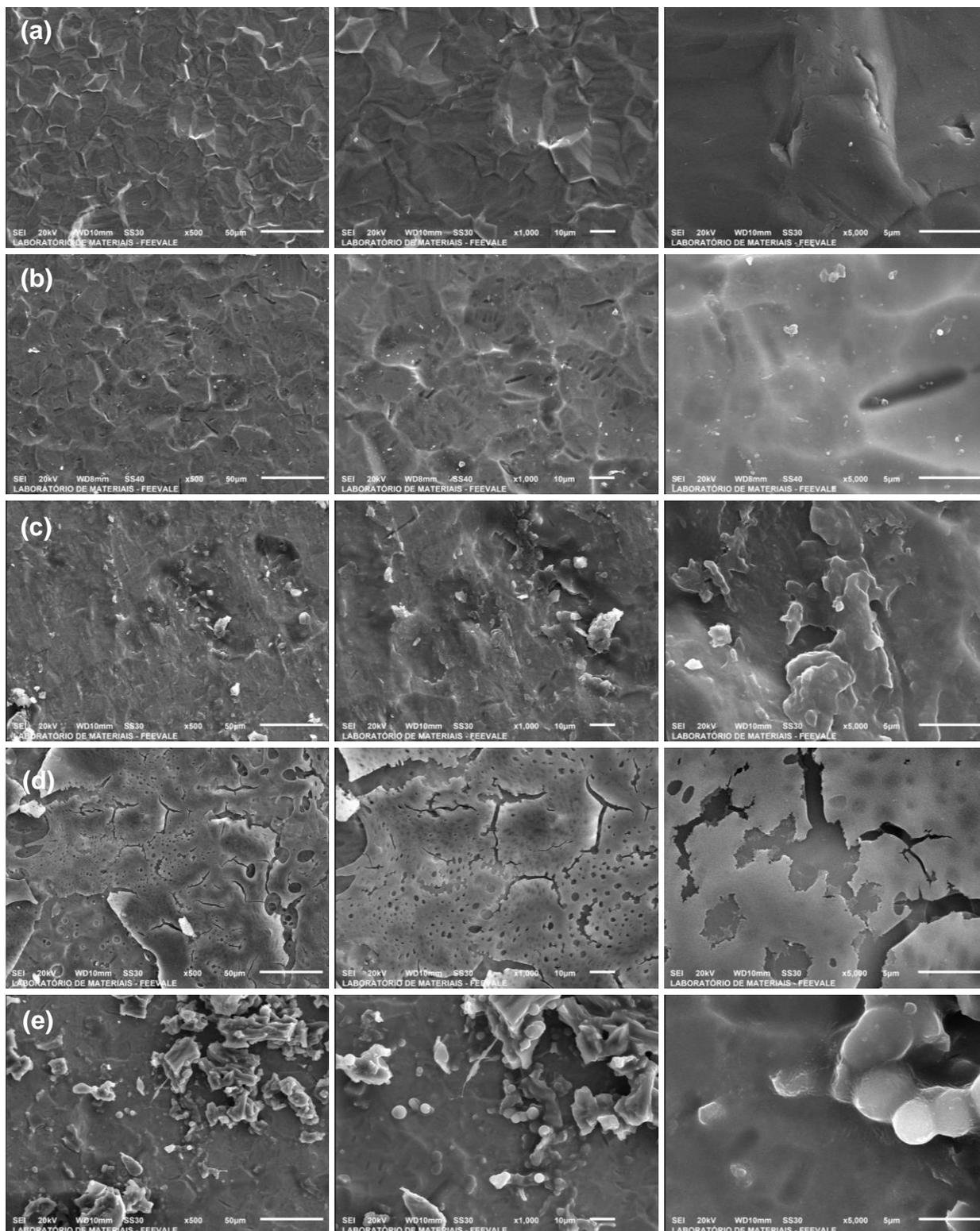
#### 4.3 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS APLICADOS SOBRE O TITÂNIO

Após aplicado os revestimentos híbridos sobre placas de titânio, realizou-se caracterizações superficiais, caracterização mecânica, caracterizações eletroquímicas e avaliação da ação bactericida e antifúngica, a fim de avaliar o desempenho dos revestimentos e a influência de diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

##### 4.3.1 Avaliação da morfologia e análise de mapeamento químico (topo) dos revestimentos híbridos

A Figura 30 apresenta as micrografias obtidas ao MEV, do Titânio c.p. e das amostras de filmes híbridos, nas magnitudes de 500x, 1000x e 5000x, respectivamente.

**Figura 30: Micrografias em vista de topo das amostras de titânio nas condições: a) titânio c.p.; b) Híbrido puro; c) Híbrido 10; d) Híbrido 20; e) Híbrido 40.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

A Figura 30 (a) apresenta a superfície do titânio c.p. onde é possível observar algumas irregularidades na superfície da amostra, resultantes do processo de fabricação da chapa de titânio. Além disso, essas imperfeições também podem estar associadas ao óxido superficial do metal, que é um óxido natural e instável, que se forma sobre o titânio puro quando o mesmo entra em contato com oxigênio em temperatura ambiente. Essa camada de óxido formada na superfície do titânio puro cresce espontaneamente, sendo constituída principalmente por  $TiO_2$  e  $Ti_3O_5$ . Essa camada tem poucos nanômetros de espessura e acompanha a topografia do metal, que apresenta uma superfície irregular (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007), assim como a topografia encontrada por Fadl-allah e Mohsen (2010) para o titânio c.p. Porém, quando o titânio c.p. é aplicado em articulações e/ou próteses, essa camada de óxido não é suficientemente eficaz para proteger o Ti c.p. em alguns ambientes agressivos, devido a sua fina camada que apresenta baixa resistência ao desgaste (CHEN; WANG; YUAN, 2013; CATAURO *et al.*, 2014). A velocidade com que ocorre a oxidação do titânio, e conseqüentemente a formação da camada de óxido, depende das condições do meio, podendo ocorrer em anaerobiose, onde o agente de oxidação é a água, e em aerobiose, onde o agente oxidante é o oxigênio. Ao mesmo tempo, a superfície de implantes de titânio e suas ligas podem formar ambientes favoráveis para a adesão e proliferação bacteriana, facilitando o desenvolvimento de biofilme, sendo este resistente à ação de drogas (DIENER *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ-CANO *et al.*, 2013).

Na Figura 30 (b) pode-se observar o revestimento Híbrido puro sobre uma placa de titânio. Esse revestimento apresentou boa homogeneidade e recobriu as imperfeições do titânio. Quando compara-se todos os revestimentos testados, observa-se que o Híbrido puro apresentou a superfície mais regular com ausência de microfissuras no filme, apenas recobrando as imperfeições da superfície do titânio, sugerindo que o revestimento promoveu boa adesão (DEFLORIAN; ROSSI; FEDRIZZI, 2006).

Conforme Ramezanzadeh, Raeisi e Mahdavian (2015), quando o revestimento possui uma boa cobertura e aderência ao substrato, a morfologia da superfície sofre mudança após a aplicação do filme, uma vez que esse é capaz de cobrir toda a superfície de forma uniforme, e as ranhuras ou marcações na superfície do substrato são suavizadas, como foi evidenciado para o revestimento Híbrido puro.

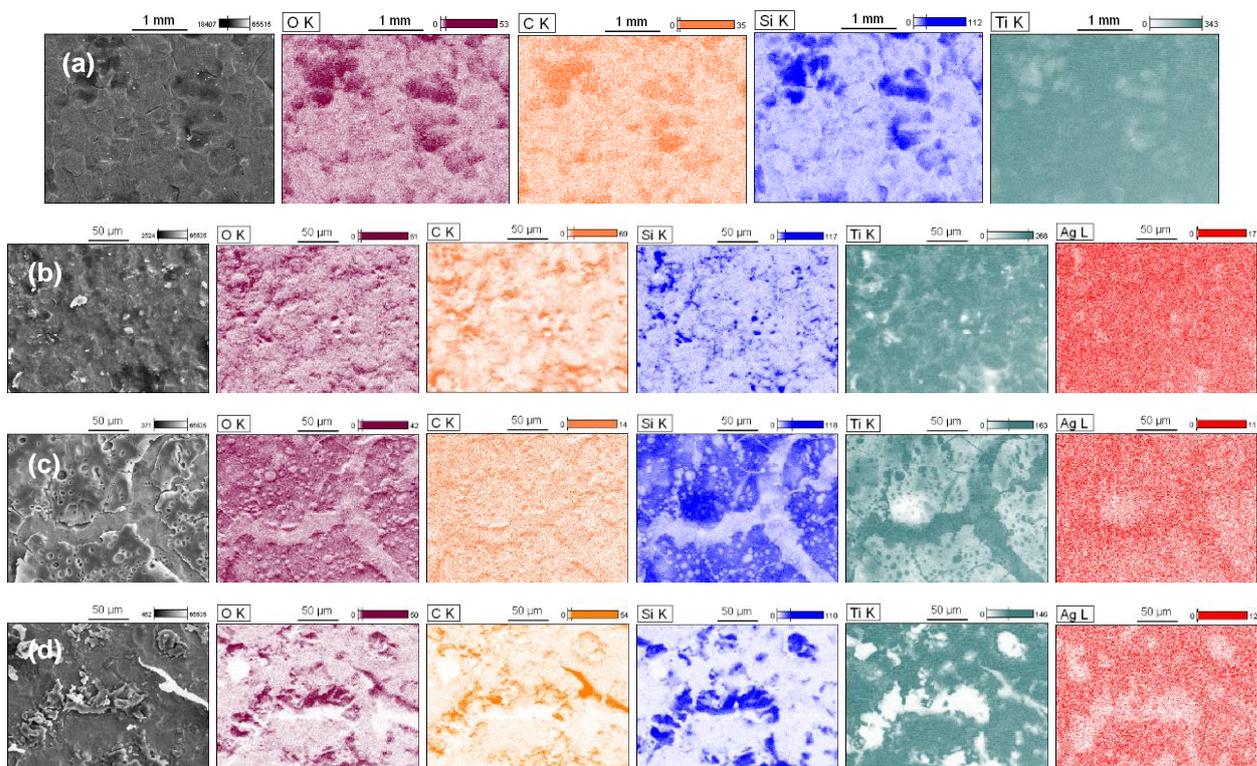
As Figuras 30 (c, d, e) apresentam as micrografias obtidas dos revestimentos Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, respectivamente. A adição de uma pequena quantidade de prata (Híbrido 10), denota a formação de um filme homogêneo, sem reentrâncias e com leves descontinuidades. No entanto, observa-se que as amostras Híbrido 20 e Híbrido 40 apresentam fissuras na superfície da camada. Ou seja, em concentrações maiores de prata, observou-se a falta de interações entre a primeira e a segunda camada de revestimento.

Autores mencionam que o aumento da espessura, ou camadas adicionais de revestimento melhora a resistência dos filmes contra a corrosão. No entanto, devido à fragilidade das camadas mais espessas, microfissuras podem ser analisadas na sua morfologia e, conseqüentemente, este filme terá uma diminuição da resistência à corrosão. Além disso, a formação de uma primeira camada irregular impede a formação da segunda camada (HE, *et al.*, 2014; CERTHOUX, *et al.*, 2013) como podemos ver na Figura 30 (d) que a segunda camada do Híbrido 20 não conseguiu aderir-se na primeira camada.

Kayani *et al.* (2018) realizaram o estudo do efeito de diferentes concentrações de prata em filmes finos de ZnO (óxido de zinco) preparados pelo processo sol-gel. Conforme a análise morfológica realizada nos filmes, os autores observaram que o aumento da porcentagem de prata gera um filme com uma superfície com maiores irregularidades e com aglomerados de prata, quando comparado com um filme com uma concentração de prata inferior. Isso condiz com a superfície da amostra Híbrido 40, onde tem-se uma maior concentração de prata, sendo possível observar aglomerados em sua superfície.

A análise de mapeamento químico realizada na superfície do filme Híbrido puro indica a presença de oxigênio, carbono, silício e titânio. Nos filmes híbridos com inserção de nanopartículas de prata, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, também foi detectado a presença dos elementos oxigênio, carbono, silício, titânio, além da prata, conforme Figura 31.

**Figura 31: Mapeamento químico dos revestimentos Híbridos a) Híbrido puro; b) Híbrido 10; c) Híbrido 20; d) Híbrido 40.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

Observa-se que a amostra que apresentou a maior quantidade de silício foi o Híbrido 20 e, conseqüentemente, foi o sistema que apresentou o maior número de fissuras no revestimento. Isso se deve ao fato de que o precursor silano a base de TEOS tende a formar uma rede tridimensional compacta, formando novas redes em detrimento ao poliuretano. Desta forma o PU fica totalmente encapsulado por várias forças (pontes de hidrogênio, Van der Waals ou covalentes), restringindo a mobilidade de pequenas ramificações do filme (WYPYCH, 2012) que é necessário para a absorção de energia mecânica. Isso resulta em um filme frágil e quebradiço como pode ser observado na Figura 30 (d).

Se avaliarmos a distribuição da prata, observamos que a amostra Híbrido 10 apresenta uma distribuição homogênea em toda a superfície da amostra, o que denota que o processo de incorporação da prata foi eficiente. No entanto, quanto maior a concentração de prata pior a distribuição da mesma no filme. Isso corrobora com o estudo realizado por Di *et al.* (2020). Segundo os autores, a inserção de nanopartículas de prata ocorre preferencialmente em superfícies rugosas. Além disso, a concentração de  $\text{AgNO}_3$  utilizado na síntese das nanopartículas, tem

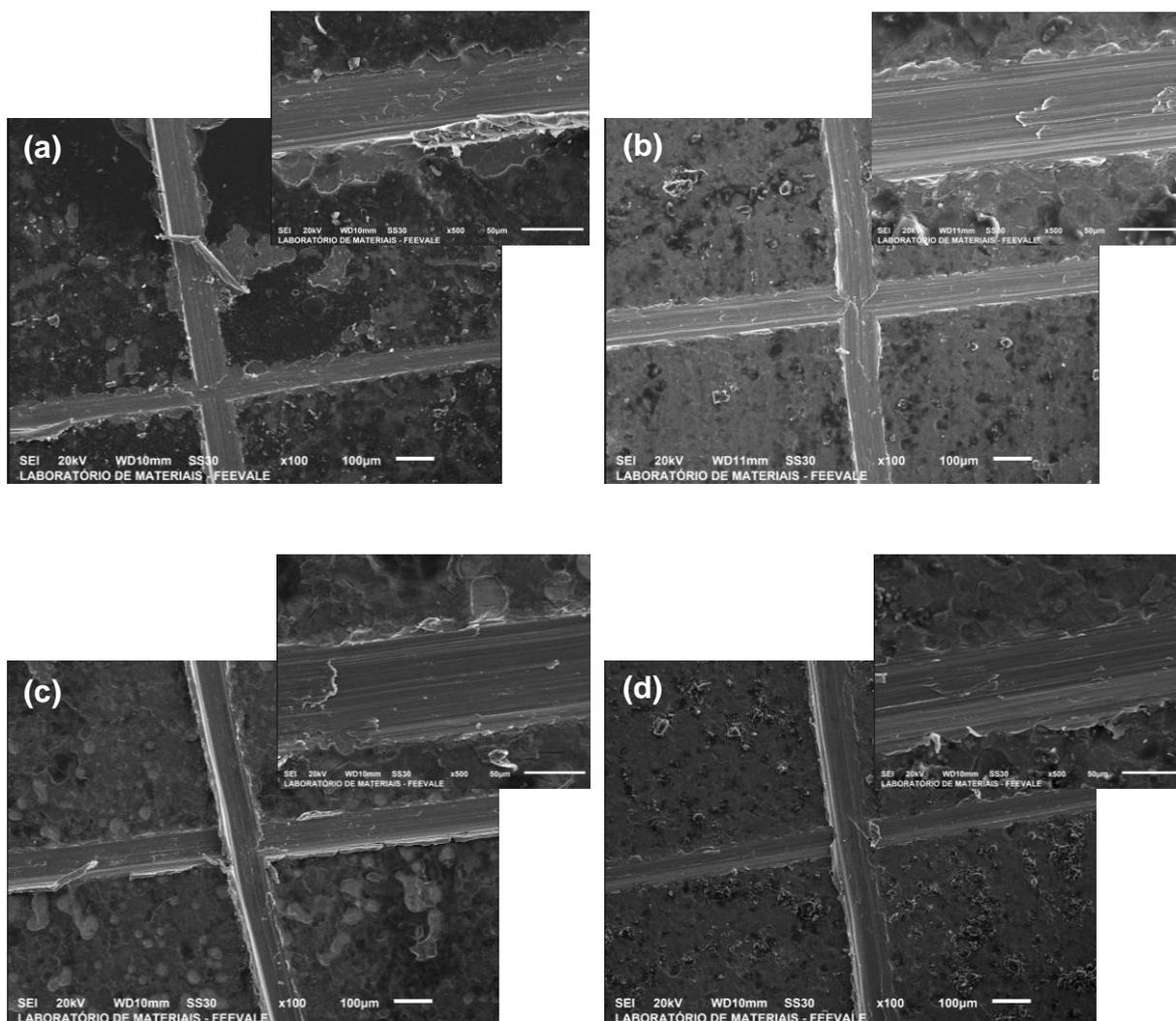
influência direta no tamanho, distribuição e quantidade de nanopartículas de prata que foram incorporadas no revestimento. A utilização de uma menor quantidade de  $\text{AgNO}_3$  na síntese das AgNPs gera uma superfície com nanopartículas de prata distribuídas de forma mais uniforme na superfície do que quando comparada às amostras onde utilizou-se nanopartículas de prata com uma maior quantidade de  $\text{AgNO}_3$ . Ademais, quanto maior a quantidade de nitrato de prata, maior é a probabilidade de formar um revestimento com superfície com aglomerados.

#### 4.3.2 Avaliação da aderência dos revestimentos aplicados no titânio c.p.

A Figura 32 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 32 (a), foi observado um leve deslocamento do filme, classificando a amostra como 4B, conforme o Quadro 1, referente a norma decorrente do teste. Já as demais amostras, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, apresentadas nas Figuras 32 (b, c, d), respectivamente, não foi evidenciado deslocamento dos revestimentos, classificando os mesmos como 5B, conforme o Quadro 1.

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).

**Figura 32: Micrografias dos ensaios de aderência para os quatro Híbridos testados.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

Observa-se que a única amostra que apresentou pior desempenho no ensaio de adesão foi o Híbrido puro devido a 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 metalossiloxano (Me-O-Si), o que pode ter comprometido o revestimento Híbrido puro devido a 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; LI, 2010).

Desta forma, para o revestimento Híbrido puro, sugere-se que alguma reação apresentou instabilidade fazendo com que o revestimento não apresentasse um

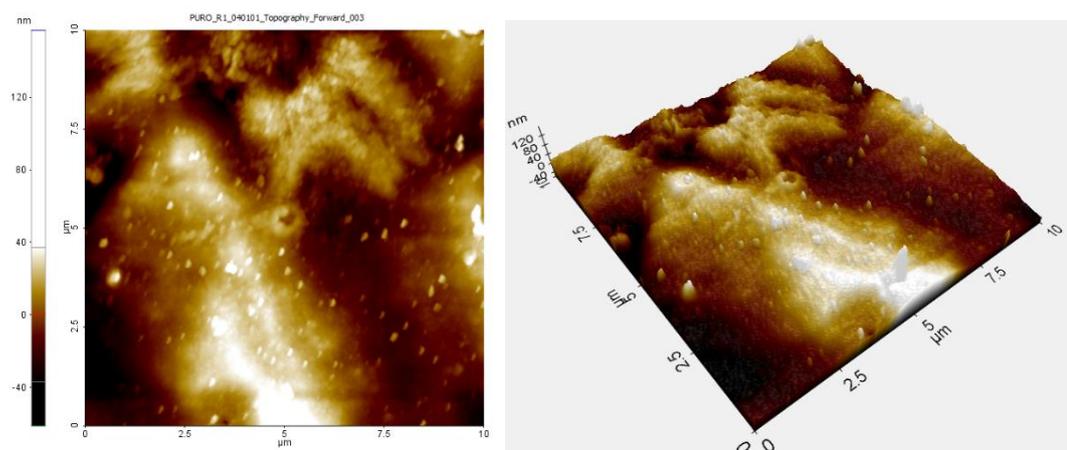
desempenho satisfatório. Provavelmente a quantidade de grupos Si-OH disponíveis na solução foi insuficiente, assim diminuindo a interação silano/metalo, e conseqüentemente, resultando em uma menor adesão (Me-O-Si).

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 Willemita, um mineral de silicato de zinco ( $Zn_2SiO_4$ ). As nanopartículas Willemita 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 significativamente 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.

#### 4.3.3 Análise de rugosidade por Microscopia de Força Atômica

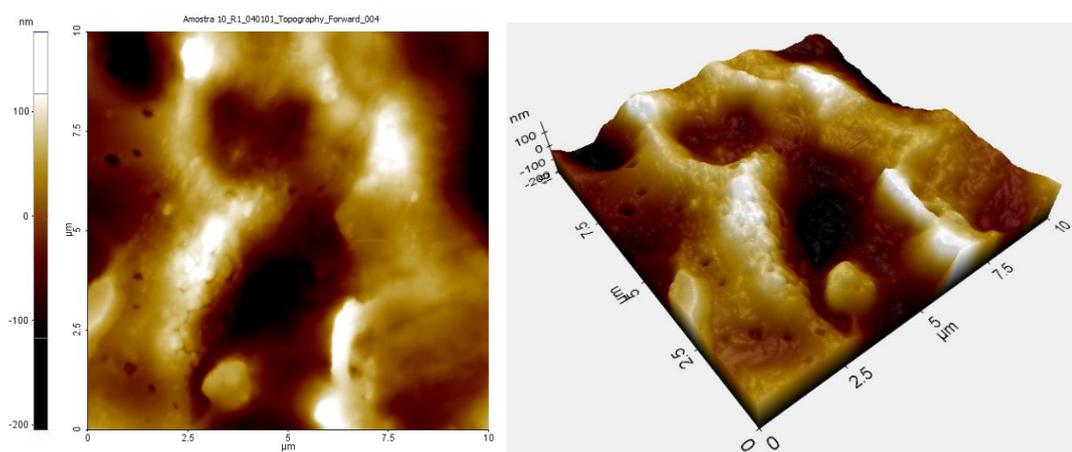
As Figuras 33, 34, 35 e 36 apresentam as imagens bidimensionais e tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica (AFM) para o Híbrido puro, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, respectivamente, e na Tabela 11 são apresentados os valores de rugosidade média de todos os revestimentos testados.

**Figura 33: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido puro.**



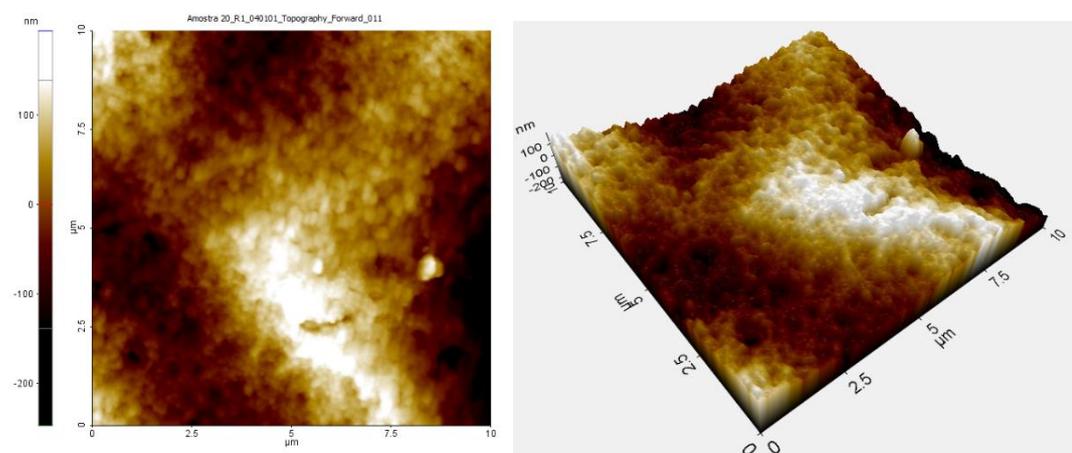
**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

**Figura 34: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 10.**



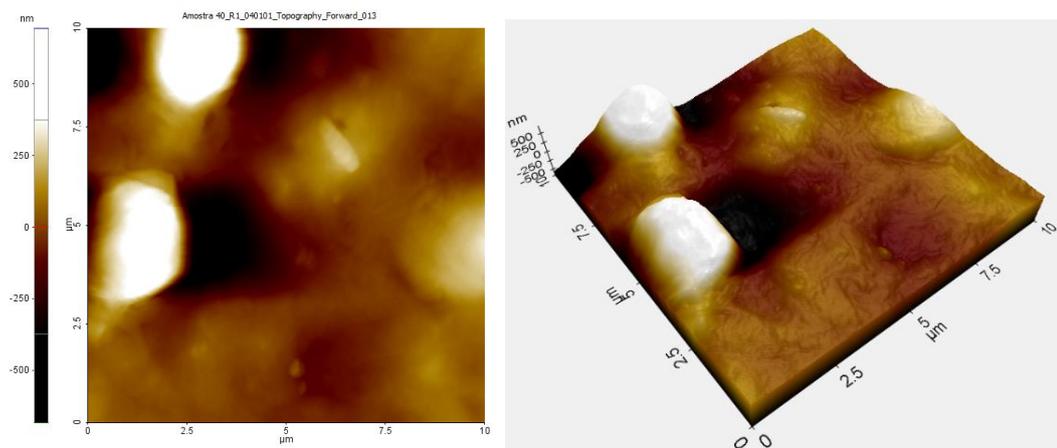
**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

**Figura 35: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 20.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

**Figura 36: Imagens 2D (a) e em 3D (b) obtidas por AFM da superfície do Híbrido 40.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

**Tabela 11: Valores médios de rugosidade obtidos pela análise de AFM.**

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade (nm)</b>
Híbrido puro	30,0
Híbrido 10	49,5
Híbrido 20	57,2
Híbrido 40	124,4

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

Kunst *et al.* (2021) avaliaram a superfície do titânio c.p. grau 2 e observaram que a rugosidade da superfície deste material é uniforme e regular. A baixa rugosidade da superfície de titânio pode ser atribuída à estabilidade do óxido sobre a sua superfície. Segundo o estudo realizado por Boniatti (2016) o titânio c.p. apresenta uma rugosidade de cerca de  $13,7 \pm 4,0$  nm.

É possível observar uma diferença interessante quanto a superfície do Híbrido puro em relação ao titânio c.p. A aplicação do revestimento híbrido na superfície do titânio aumentou a rugosidade da superfície, uma vez que o Híbrido puro tem rugosidade de 30,0 nm, conforme Tabela 11, e segundo a literatura, o titânio c.p. tem uma rugosidade inferior, de cerca de 13,7 nm.

O aumento da rugosidade da superfície do revestimento Híbrido puro pode estar associado ao processo de formação do filme, uma vez que um sistema contendo um polímero orgânico, neste caso o poliuretano, e com a parte inorgânica, obtida pelo precursor silano TEOS, torna a superfície irregular em algumas regiões (KUNST *et al.*, 2013).

Alguns autores denotam que a rugosidade da superfície pode interferir no comportamento frente à processos corrosivos. Geralmente, quanto maior o parâmetro de rugosidade da superfície de um sistema, ou seja, mais rugoso, menor é a sua resistência à corrosão, uma vez que, a rugosidade superficial aumenta a área de contato do revestimento às soluções causadoras do ataque químico, no caso de biomateriais, o fluido corpóreo, assim acelerando o processo de corrosão que venha a ocorrer e deteriorando inicialmente a superfície do substrato (BROOKS; BROOKS; EHRENSBERGER, 2017; PARRA *et al.*, 2006). Zhang e colaboradores (2016) também citam que o potencial eletroquímico de um implante metálico varia conforme a rugosidade da superfície, portanto, uma superfície mais rugosa apresenta menor restrição para os elétrons serem liberados, resultando em um menor potencial eletroquímico.

Analisando as imagens obtidas pode-se observar que conforme aumenta-se a concentração de nanopartículas no revestimento, a rugosidade da superfície também aumenta. As nanopartículas de prata sempre foram um grande candidato para induzir a rugosidade da superfície, sendo assim, esse comportamento já era esperado. Seyfi *et al.* (2020) desenvolveram um revestimento superhidrofóbico e antibacteriano à base de polidimetilsiloxano e fosfato de prata. Os autores avaliaram a influência da concentração de prata, preparando revestimentos com 1, 3, 5 e 7% de prata. Constataram que as superfícies dos revestimentos se tornavam mais rugosas à medida que o teor de nanopartículas de prata aumentou de 1 para 7% em peso. Conforme vai aumentando-se a concentração de prata as nanopartículas têm mais facilidade de se aderirem umas às outras formando uma estrutura interligada e compacta na superfície do revestimento. O aglomeramento das nanopartículas na camada superficial leva à criação de cavidades e sulcos reduzindo a área de contato sólido/líquido.

Uma maior rugosidade desfavorece a proteção contra processos corrosivos, todavia, quando se trata de biomateriais, uma maior rugosidade permite uma melhor biocompatibilidade. Uma superfície lisa, sem rugosidade, não permite uma boa biocompatibilidade, visto que 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 em detrimento as lisas (ANDERSON; LAMICHHANE; MANI, 2016; PFEIFFER *et al.*, 2003).

Em vista disso, do ponto de vista de biocompatibilidade, todos os revestimentos estudados apresentam uma superfície mais rugosa que o titânio c.p. sem revestimento, ou seja, possuem uma menor área de contato e, conseqüentemente, a osseointegração é facilitada (YAN; CHIBOWSKI; SZCZES, 2017).

Nesse contexto, busca-se um biomaterial que apresente um equilíbrio, alcançando uma boa resistência à corrosão pelas características de um bom filme barreira, e que apresente uma rugosidade na superfície superior ao titânio c.p., assim podendo aprimorar a biocompatibilidade e osseointegração do implante, e conseqüentemente reduzir o índice de rejeição desses (YAN; CHIBOWSKI; SZCZES, 2017). Assim, a amostra Híbrido 10, mais uma vez apresentou-se promissora, uma vez que apresentou uma rugosidade bem superior ao titânio c.p. e conforme visto no MEV, Figura 30 (c), esse revestimento formou um filme homogêneo com leves discontinuidades, e apresentou uma boa aderência, conforme Figura 32 (b). Sendo assim, através dessas características, possivelmente irá apresentar característica de proteção por barreira contra processos corrosivos.

#### 4.3.4 Molhabilidade

Pela técnica de molhabilidade foi possível avaliar a hidrofobicidade da superfície dos revestimentos. A tabela 12 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 12: Ângulo de contato obtido pela gota séssil.**

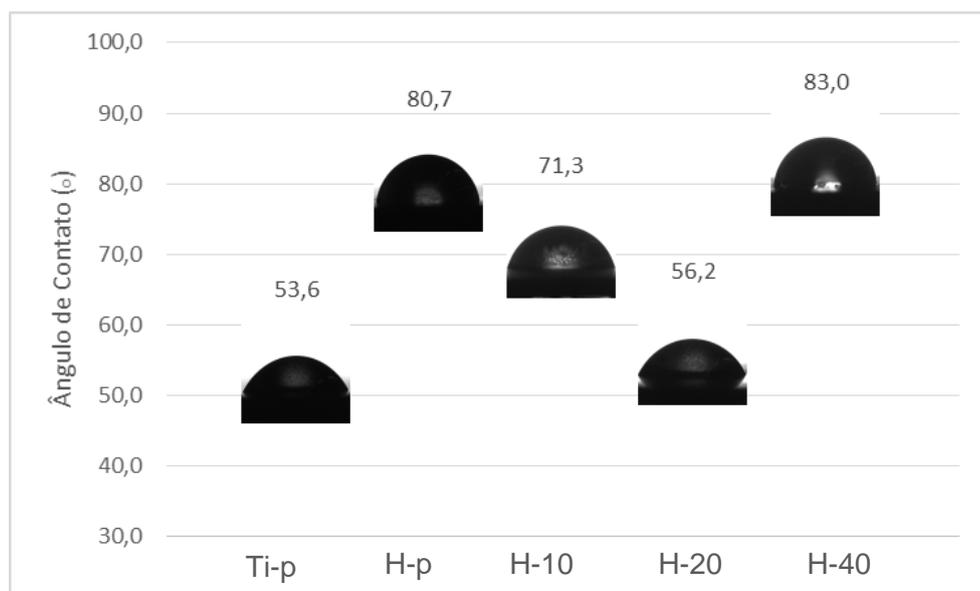
Amostra	Média (°)	Desvio Padrão (°)
Titânio (Ti-p)	53,6	1,8
Híbrido puro (H-p)	80,7	1,0
Híbrido 10 (H-10)	71,3	1,8
Híbrido 20 (H-20)	56,2	1,8
Híbrido 40 (H-40)	83,0	3,3

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

Conforme mostrado na Tabela 12, 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 apresentação 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 37 permite visualizar o perfil da gota sobre a superfície avaliada.

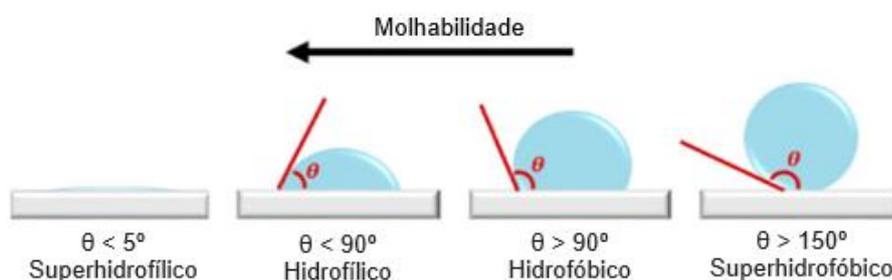
**Figura 37: Imagens do Ângulo de contato obtido pela gota séssil.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2021).**

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; MOHALLEM; VIANA, 2021), conforme mostra a Figura 38.

**Figura 38: Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície por um líquido.**



**Fonte: Adaptado de Neves; Mohallem; Viana, 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 38 permite visualizar que quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade do material e conseqüentemente, 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 12. 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; SANTOS; SAMBRANO, 2014).

A utilização de revestimentos a base de silanos, quando bem reticulados, exibem um caráter hidrofóbico. Segundo Van Ooij e colaboradores (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 (ZERAİK; NITSCHKE, 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.

Esses resultados estão de acordo com a análise de FTIR, Figura 25, em que foi possível observar, de forma pouco significativa, a absorção entre 3200 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras Híbrido 10 e Híbrido 20. Essa absorção é característica da deformação axial do OH, que pode aparecer em função da presença de grupos silanóis (Si-OH) não condensados durante a cura dos filmes.

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.

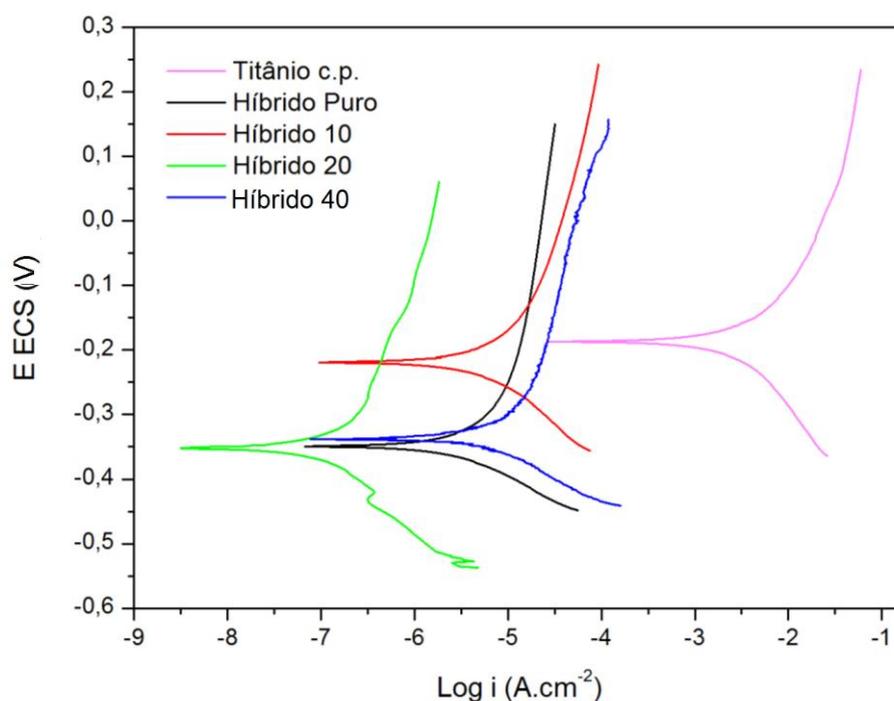
Apesar da amostra Híbrido 40 ter formado um efeito sinérgico bom, apresentou uma superfície irregular com vários aglomerados, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV, Figura 30 (e). O que pode ter ocorrido é a remoção da segunda camada, defeituosa, deixando apenas uma camada homogênea com características do Híbrido puro, ou seja, um sistema com comportamento hidrofóbico.

#### 4.3.5 Polarização potenciodinâmica

A curva de polarização retrata o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo, apresentando o comportamento eletroquímico da amostra quanto à resistência à corrosão após submeter a mesma ao meio corrosivo da solução de SBF com a aplicação crescente de potencial (WOLYNEC, 2013).

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica para o titânio c.p., bem como, para os revestimentos híbridos estudados, estão representados na Figura 39.

**Figura 39: Representação das curvas de polarização do titânio c.p. e dos revestimentos híbridos estudados.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

É possível identificar que logo após o potencial de corrosão, ocorre uma zona de ativação com posterior passivação para todas as amostras testadas. As curvas de polarização mostraram que todos os revestimentos híbridos proporcionaram um desempenho protetivo superior ao titânio c.p.

Para uma melhor interpretação dos resultados de polarização, os valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) obtidos foram determinados pela intersecção da reta de Tafel anódica com a reta de Tafel catódica. Na Tabela 13 encontram-se os dados para o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), a corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) dos revestimentos híbridos testados e para o titânio c.p. sem revestimento.

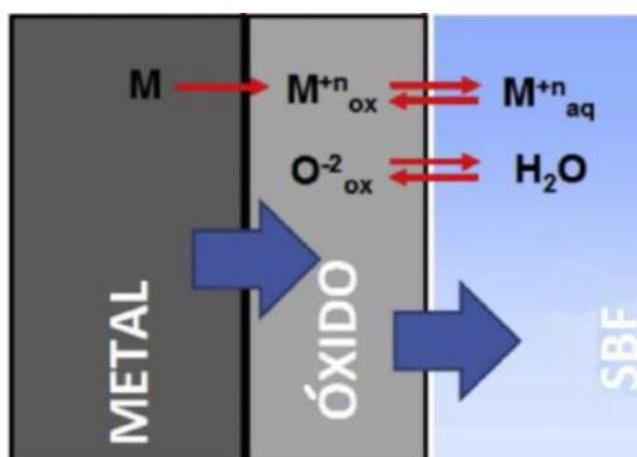
Tabela 13: Extrapolação das retas de Tafel.

Amostra	Ecorr (mV)	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Rp (Ω/cm <sup>2</sup> )
Titânio c.p.	-184,9	6,99 x 10 <sup>-6</sup>	5,85 x 10 <sup>2</sup>
Híbrido puro	-348,9	6,32 x 10 <sup>-9</sup>	4,06 x 10 <sup>5</sup>
Híbrido 10	-218,3	1,19 x 10 <sup>-8</sup>	2,75 x 10 <sup>5</sup>
Híbrido 20	-349,3	4,55 x 10 <sup>-10</sup>	1,20 x 10 <sup>7</sup>
Híbrido 40	-338,5	4,18 x 10 <sup>-10</sup>	2,12 x 10 <sup>5</sup>

FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

Na curva de polarização da amostra titânio c.p. observa-se, logo após o potencial de corrosão, uma zona de ativação com posterior passivação. Em uma faixa de potencial de -0,1 V até próximo de 0,1 V. A partir do potencial de -0,1 V, há uma ligeiro aumento da densidade de corrente evidenciando a zona de transpassivação. Alguns autores apontam que isso ocorre no titânio devido à oxidação dos óxidos TiO e Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou pelo crescimento do filme TiO<sub>2</sub> (RAMIRES; GUASTALDI, 2002), ou seja, pelo crescimento da película de óxido e a dissolução passiva (Dalmau *et al.*, 2013), conforme ilustrado na Figura 40.

Figura 40: Representação do crescimento da película de óxido e da dissolução passiva.



Fonte: Adaptado de Dalmau *et al.* (2013).

A deterioração começa com a fratura do filme passivo e com a exposição ao meio biológico de um ponto na superfície do metal, onde a tendência para o ataque é alta. O mecanismo de destruição pode ser dividido em dois tipos: químico e mecânico. O principal responsável pela destruição química da passividade é o íon cloreto, muito abundante em fluidos corpóreos. Já a destruição mecânica ocorre quando o filme é rompido em consequência da tensão no implante ou do desgaste

abrasivo. No entanto, disputando com isso, há o processo de repassivação. Devido a isso, os materiais metálicos mais demandados para aplicações biomédicas são aqueles que dispõem da capacidade de formar um fino filme passivo que resiste ao processo inicial, e que são capazes de autorregenerar-se a uma taxa consideravelmente alta. No caso do titânio, mesmo que a corrosão localizada tenha ocorrido, a autorregeneração pode impedir a exposição do metal para o meio (Dalmau *et al.*, 2013). Porém, conforme Cândido, Sathler e Gomes (2002) a passivação do titânio não é suficiente para garantir uma resistência à corrosão adequada. Esse comportamento concorda com o caráter hidrofílico observado nas análises de molhabilidade (Figura 37).

Para a amostra Híbrido puro observa-se uma menor densidade de corrente de corrosão e maior valor de resistência a polarização, além de um deslocamento para potenciais mais nobres, evidenciando um melhor desempenho anticorrosivo, quando comparado com o titânio c.p. Isto ocorre, pois o Híbrido puro apresenta uma superfície mais homogênea, conforme visto nas micrografias da Figura 30 (b). O mecanismo de proteção contra a corrosão de filmes a base de alcóxi-silanos é relativamente simples, pois não envolve proteção eletroquímica. A proteção deste tipo de filme ocorre através de uma barreira física. As boas propriedades de barreira dos revestimentos devem-se ao desenvolvimento de uma densa rede de Si-O-Si, a qual resulta em um filme compacto e uniforme. Esse filme retarda a corrosão, impedindo a passagens de íons do meio para o substrato metálico, o que dificulta a penetração de espécies agressivas. Dessa forma, o filme age como uma barreira hidrofóbica (CABRAL *et al.*, 2006).

Anágua (2016) sintetizou e avaliou, por meio de técnicas eletroquímicas, um revestimento híbrido de tetraetilortosilicato/metacriloxipropiltrimetoxisilano/metacrilato de metila (TEOS/MPTS/MMA), obtido pelo processo sol-gel, com a finalidade de retardar ou diminuir o processo de corrosão de uma superfície metálica. O autor encontrou um resultado semelhante ao encontrado neste estudo, onde o revestimento híbrido atuou como um bom protetor para o aço carbono contra os processos de corrosão, uma vez que a aplicação deste híbrido gerou uma densidade de corrente de corrosão menor e potencial mais nobre.

Todos os revestimentos contendo nanopartículas de prata, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40, apresentaram um desempenho melhor do que o titânio c.p. Isto já

era esperado, uma vez que a prata apresenta potenciais mais nobres em relação ao titânio, como pode ser visto na Tabela 14.

**Tabela 14: Potenciais de eletrodo padrão.**

Potencial de oxidação E° (V)	Reação do eletrodo	Potencial de redução E° (V)
+1,63	$Ti^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ti$	-1,63
-0,80	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$	+0,80

Fonte: adaptado de GENTIL, 2020.

Os três revestimentos híbridos sintetizados com a inserção de nanopartículas de prata apresentaram menor densidade de corrente de corrosão, quando comparado com o titânio c.p. Como pode ser visto na Tabela 13, o Híbrido 10 apresentou 2 ordens de grandeza menor que o titânio c.p. e o Híbrido 20 e o Híbrido 40, apresentaram 4 ordens de grandeza menor que o titânio c.p. Além disso, no caso do Híbrido 10, o potencial ficou mais nobre (mais próximos de zero) em relação a todos as outras amostras revestidas.

A amostra Híbrido 10 apresentou menores valores de densidade de corrente em relação ao titânio c.p., e maiores valores de potencial que os demais revestimentos testados, demonstrando ter o melhor desempenho anticorrosivo. Isso indica uma melhor proteção por barreira para esse sistema o que conseqüentemente diminui a liberação de íons metálicos lixiviados da superfície, os quais estão associados a reações adversas e efeitos citotóxicos no corpo humano (CREMASCO *et al.*, 2011). O bom desempenho do Híbrido 10 como protetor por barreira também está associado à formação de um filme homogêneo, como foi visto nas micrografias da Figura 30 (c), e a excelente aderência que este revestimento apresentou quando aplicado no titânio segundo a Figura 32 (b). Ademais, a prata ficou bem distribuída em toda a superfície do revestimento, como vimos na Figura 31 (b).

Autores verificaram que a presença de prata aumenta a resistência à corrosão e auxilia a manter a atividade antibacteriana por longos períodos de imersão no SBF, o que significa que em situações reais a prata diminui a probabilidade de rejeição da prótese (MAZARE *et al.*, 2018).

A amostra Híbrido 20, apesar de ter apresentado uma morfologia irregular, conforme a Figura 30 (d), fragilizando a segunda camada de revestimento depositada, a primeira camada foi suficiente para ter um bom desempenho

eletroquímico, apresentando a menor densidade de corrente de corrosão e a maior resistência de polarização, 5 ordens de grandeza maior que o titânio c.p.

Já a amostra Híbrido 40 apresentou um comportamento semelhante ao Híbrido puro, mas entre os revestimentos com inserção de prata, este foi o que apresentou o pior desempenho.

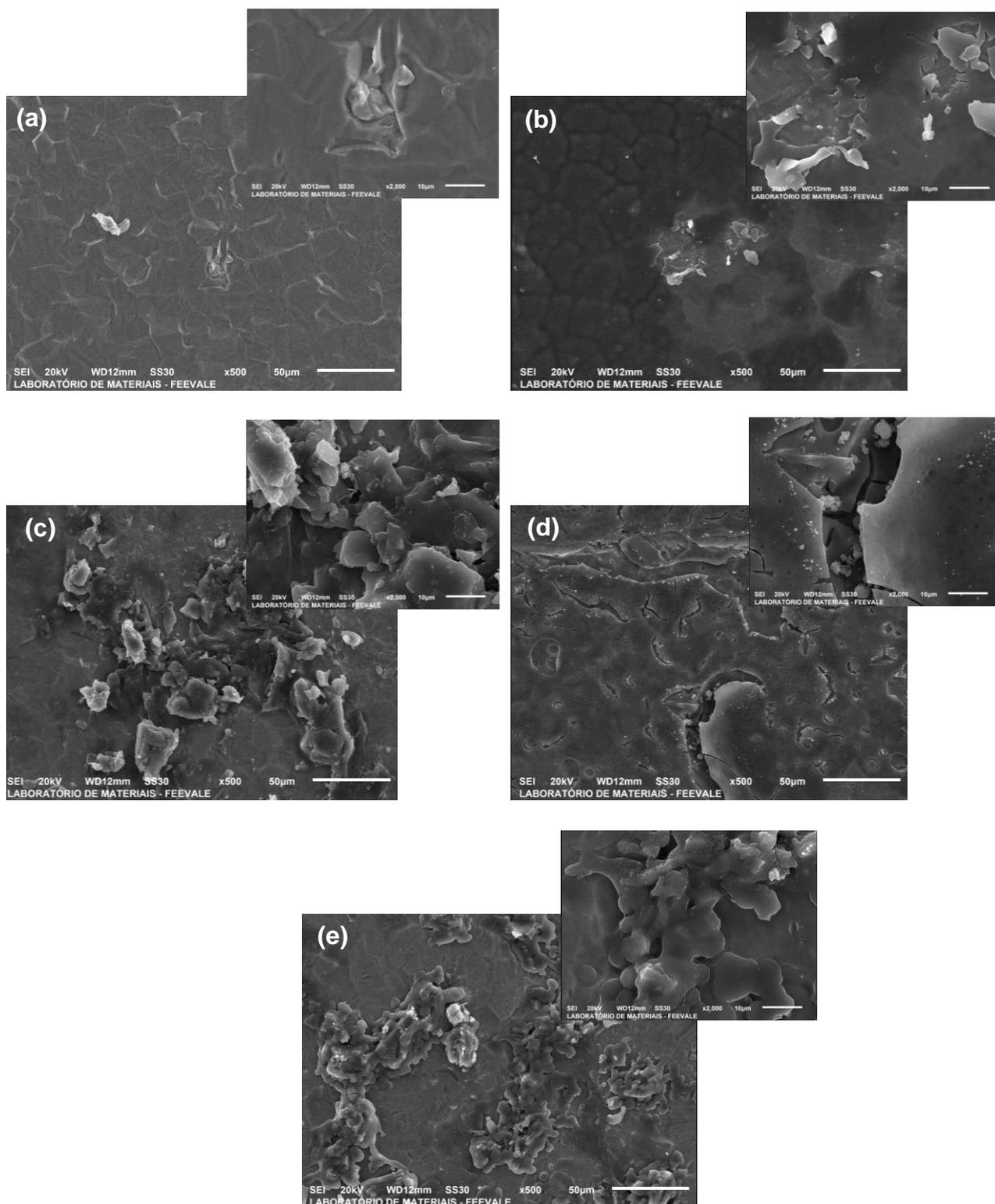
De acordo com Akhavan (2009) o excesso de prata representa um tempo de saturação (o tempo que a quantidade de íons de prata necessita para atingir aproximadamente 80% da quantidade de saturação na solução). No entanto, após este tempo de saturação, o processo de liberação de íons de prata pode não ser controlado tendo uma maior liberação e conseqüentemente diminuindo o seu desempenho eletroquímico e ocasionando uma contaminação do corpo humano com resíduos de prata. As concentrações utilizadas neste trabalho demonstraram não serem excessivas ao ponto de diminuir a resistência à corrosão e ocasionar essa contaminação do corpo humano.

As informações eletroquímicas, aqui apresentadas, não devem ser tomadas como absolutas, por alguns motivos que seguem: biomateriais quando inseridos no corpo humano, poderão estar suscetíveis a diferentes tensões, tornando a situação mais crítica quanto à corrosão. Os valores de taxa de corrosão podem sofrer alterações devido as condições do corpo humano próximas ao implante, como por exemplo processos inflamatórios. O biomaterial utilizado no implante pode ter uma composição química e um processo de fabricação diferente do material utilizado neste trabalho. A solução de SBF apenas simula um fluido corpóreo, porém pode distinguir-se da solução real. A taxa de corrosão determinada a partir das curvas de polarização são medidas instantâneas, ou seja, elas auxiliam na avaliação da uma corrosão generalizada, nada pode ser declarado em relação a processos de corrosão dependentes do tempo, como por exemplo a corrosão por pites e por frestas.

#### *4.3.5.1 MEV após polarização*

A Figura 41 ilustra as imagens obtidas para o titânio c.p. e os revestimentos híbridos testados após o ensaio de polarização em SBF, nas magnitudes de 500x e 2000x.

**Figura 41: Micrografias após Polarização 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: Elaborado pela Autora (2022).**

Através da micrografia apresentada na Figura 41 (a) é possível observar que o titânio c.p. apresentou uma corrosão pontual devido a fragilidade do óxido. Esse resultado está de acordo com a curva de polarização, apresentada na Figura 39, onde observou-se uma diferença significativa frente ao desempenho à corrosão entre o titânio c.p. e as amostras revestidas com os Híbridos orgânico-inorgânicos, obtendo-se para o titânio c.p. a menor ordem de grandeza de corrente de corrosão.

Além disso, na amostra titânio c.p. percebe-se que ela está mais propensa ao ataque corrosivo. Isto está relacionado com o processo de transpassivação que gera a oxidação da camada passiva, ou seja, o processo de deterioração se inicia com a fratura do filme passivo e com a exposição ao meio biológico (SBF).

Este comportamento do titânio pode provocar uma elevação nas taxas de reações catódicas e anódica de meia célula, quando em condições extremas, como seria o caso de um processo inflamatório. Neste caso, uma mudança no pH saudável (pH=7,4) para inflamatório (pH=5,0) combinado com o consumo de uma grande parte do  $H_2O_2$  em solução sugere altas taxas de reações catódicas. Reações anódicas aumentadas são comprovadas pelos níveis elevados de liberação de íons medida para condições inflamatórias em comparação com as condições normais (BROOKS; BROOKS; EHRENSBERGER, 2017). As pesquisas realizadas neste trabalho são uma tentativa de caracterizar biomaterias e avaliar o comportamento destes quando inseridos em um fluido simulado, uma vez que estarão em contato com um meio agressivo e, portanto, sujeito à corrosão dos implantes de titânio c.p, bem como para as amostras revestidas com filme híbrido. Quando um dispositivo ortopédico é implantado no corpo humano, inicia-se uma reação inflamatória tanto em resposta à invasão por causa do procedimento realizado e a presença do dispositivo (biomaterial). Essa reação inflamatória resulta na produção de espécies reativas de oxigênio por macrófagos, neutrófilos e outras células devido a resposta inflamatória (ANDERSON; RODRIGUES; CHANG, 2008) em que as enzimas no corpo rapidamente destroem e servem como catalisadores para a conversão em peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (BABIOR; KIPNES; CURNUTTE, 1973). Além do aumento local da concentração de  $H_2O_2$ , os neutrófilos produzem ácido láctico levando a um pH ácido no implante devido ao meio em que está exposto. Além disso, trabalhos anteriores mostraram que uma simulação inflamatória é capaz de afetar as propriedades eletroquímicas do titânio e suas ligas (BROOKS *et al.*, 2014; FONSECA; BARBOSA, 2001).

Na micrografia obtida para o Híbrido puro após a polarização, Figura 41 (b), observa-se que ocorreu corrosão pontual e ruptura do filme. Além disso, constatou-se a formação de alguns pontos mais claros nos limites das fissuras indicando produtos de corrosão. Veios claros aparentemente formado na superfície abaixo do revestimento podem indicar um processo corrosivo. A falta de aderência do revestimento, conforme observado no teste de aderência, Figura 32 (a), a base de precursores alcóoxidos, pode ocasionar uma diminuição da resistência à corrosão decorrente da quantidade insuficiente de grupos Si-OH 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 (VAN OOIJ *et al.*, 2005). A consequência disso é a necessidade de realizar novas cirurgias com o objetivo de revisar ou até mesmo substituir o implante, o que causa um desconforto ao paciente, além de mais custos que poderiam ser evitados (BRAEM *et al.*, 2012).

As amostras Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40 apresetaram maiores produtos de corrosão com rompimento da segunda camada, mas estes foram de forma generalizada. Com a aplicação dos revestimentos com nanopartículas de prata, a superfície do titânio não foi afetada, e por isso seu desempenho quanto a corrosão foi superior ao titânio c.p. uma vez que se observou que a resistência a polarização dos híbridos com prata é de até 5 ordens de grandeza em relação ao titânio c.p. No Híbrido 10 notou-se que os produtos de corrosão gerados auxiliaram na proteção dele elevando o seu potencial.

Kunst e colaboradores (2021) estudaram a influência do fluido corpóreo simulado (normal e inflamatório) na resistência à corrosão do titânio anodizado. Através da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica os autores verificaram que os sistemas de titânio revestidos, no final do ensaio de 384 horas de imersão no SBF inflamado e saudável, apresentavam um aumento no fenômeno em média frequência. Os autores associaram aos produtos de corrosão que protegem temporariamente o revestimento do eletrólito. 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.

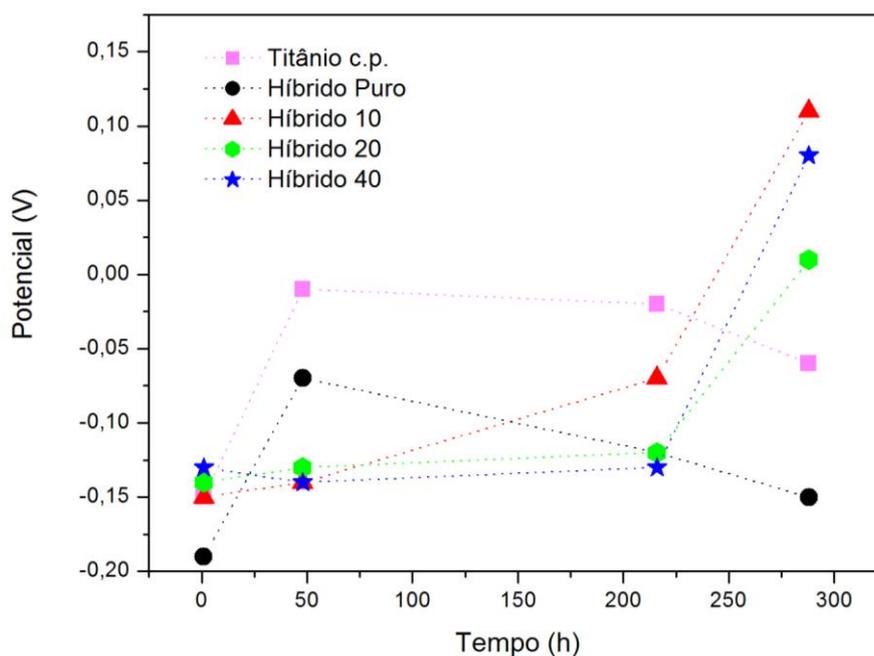
Bordbar; Rezaeizadeh e Kavian (2020) avaliaram o efeito da adição de 0,5, 1 e 2% em peso de nanopartículas de prata ao revestimento de poliureia na propriedade protetora do revestimento. O revestimento foi depositado em uma

superfície de aço para realizar as análises. Os autores constataram que o revestimento de poliureia puro pode controlar a corrosão do aço de forma eficaz, mas a adição das nanopartículas de prata ao revestimento de poliureia aumentou notavelmente a resistência à corrosão das amostras revestidas. Os pesquisadores consideraram que a maior resistência à corrosão, proporcionada pelas nanopartículas de prata pode estar relacionado ao fato de que elas limitam o movimento das espécies destrutivas dentro do revestimento, ou seja, elas desempenham o papel de barreira de difusão para penetração e movimento de íons dentro de revestimento de poliureia.

#### 4.3.6 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 42 apresenta os valores do monitoramento do potencial de circuito aberto do titânio c.p. e das amostras com revestimento híbrido.

**Figura 42: Monitoramento do potencial de circuito aberto para as diferentes amostras estudadas.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

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; MASCARO, 2011). Para Kasemo e Lausmaa (1985), 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; ESCUDERO; GARCÍA-ALONSO, 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 a instabilidade na formação do filme. Apesar da presença da rede de sílica na composição dos revestimentos, comprovado na análise de FTIR (Figura 25), bem como na análise morfológica (Figura 30, b) 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. Sendo assim, o revestimento Híbrido puro, apesar de aparentemente não apresentar uma superfície irregular, apresentou uma fragilidade na formação do filme e assim diminuindo o seu desempenho quanto a resistência à corrosão.

Outra possibilidade a ser considerada é o fato de as 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 12), 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 42 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, como pode ser observado nas micrografias obtidas por MEV (Figura 30, c), em que essa amostra foi a única que não apresentou irregulares na superfície, quando comparado com os outros revestimentos com adição de prata. Maiores concentrações de prata podem liberar íons não controlados no corpo humano e conseqüentemente 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. Estes resultados estão de acordo com o desempenho dessa amostra nas curvas de polarização, em que se verificou o potencial mais nobre entre os sistemas revestidos.

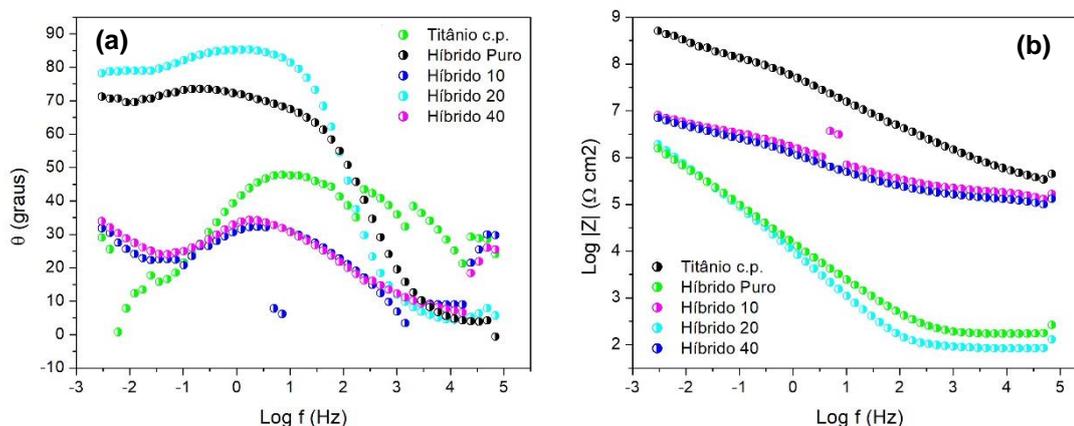
#### 4.3.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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 ( $\theta$ ), 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; SOUZA; ABRANTES, 2015).

As Figuras 43, 44 e 45 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 43: 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: Elaborado pela Autora (2022).**

Na Figura 43 (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 43 (b) com alto valor de  $\text{log } |Z|$ . 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 esta associado a permeabilidade do eletrólito através do filme de óxido. Ele atingiu um ângulo de fase em torno de  $40^\circ$ , 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  $10^\circ$ , 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 32 (a). No entanto, pode ser observado um fenômeno “largo” em média frequência, com um alto ângulo de fase, em torno de  $70^\circ$ , 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 hidrofóbico (Figura 37). 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 exibem comportamentos muito semelhantes. Ambos revestimentos exibem 3 fenômenos, em alta, média e baixa frequência. O fenômeno em alta frequência está associado a proteção por barreira do filme. Já o de média frequência, apresenta um ângulo de fase em torno de  $35^\circ$ , 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.

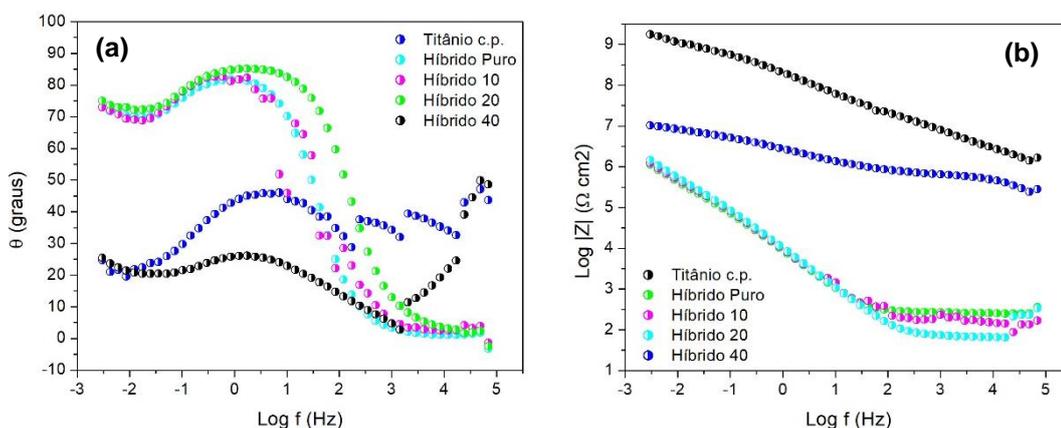
Recentemente, a adição de prata em ferro puro e em ligas de Fe-Mn foi investigada por alguns grupos de pesquisa e obtiveram resultados diferentes dependendo do processo de produção da liga, composição da liga e métodos de ensaio de corrosão aplicados. Capek *et al.* (2016) estudaram ligas de ferro contendo 2% em peso de paládio, prata ou carbono. A liga contendo prata exibiu uma taxa de degradação mais lenta 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  $25^\circ\text{C}$ , 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 44: 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: Elaborado pela Autora (2022).**

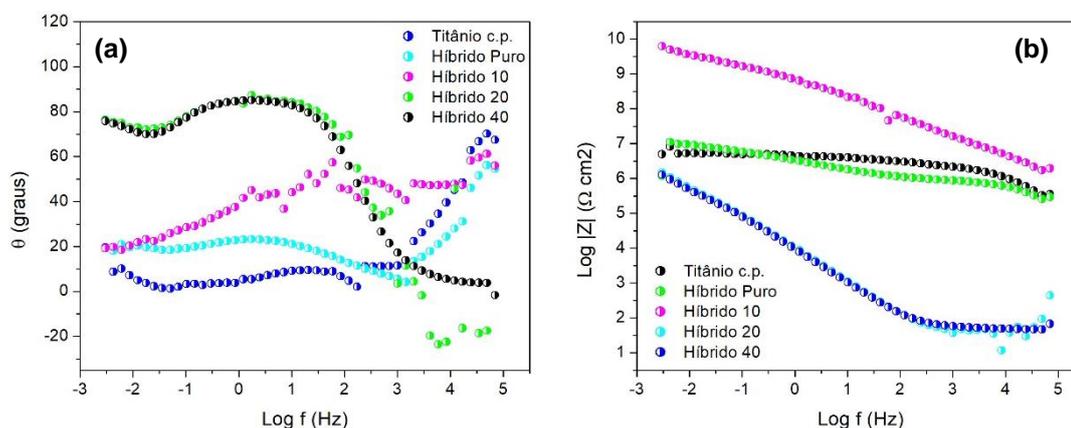
Avaliando a Figura 44, observa-se que em 48 horas de imersão o titânio c.p. permanece com fenômeno em alta frequência, sendo assim, os óxidos continuam estáveis, protegendo o metal. Ademais, há o fenômeno em média frequência, que indica que existem um impeditivo para a permeabilidade no óxido. Observa-se 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 44 (b).

Após 48 horas de imersão em SBF, o Híbrido puro continua com um fenômeno em média frequência com ângulo de fase de  $70^\circ$  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, conforme observado na análise de FTIR (Figura 25), 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, não se observa mais o fenômeno em alta frequência, sugerindo que o revestimento não está atuando como protetor.

**Figura 45: 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: Elaborado pela Autora (2022).**

Analisando os sistemas em 216 horas de imersão observa-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  $\text{TiO}_2$ , 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; SANTOS; SAMBRANO, 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 (CATAURO *et al.*, 2014; CHEN; WANG; YUAN, 2013).

Já o Híbrido 10, após um maior tempo de imersão, 216 horas, ele voltou a apresentar um desempenho satisfatório, devido ao 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 conseqüentemente 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 (Figura 30 d, e) e a primeira camada aderida na superfície do titânio não foi suficiente para resistir ao ataque dos eletrólitos. Apesar da polarização ter apresentado resultados satisfatórios para esses revestimentos, na impedância eletroquímica, onde tem-se um maior tempo de imersão, observa-se que estes revestimento não resistem quando imersos em solução de SBF.

Comparado todos os revestimentos estudados, observa-se que o Híbrido 10 apresentou maiores valores de resistência e impedância, e 216 horas de imersão. Isso pode ser confirmado pelos ensaios de MEV (Figura 30, c) e ângulo de contato (Tabela 12) que sugerem uma superfície mais uniforme e com um ângulo de contato favorável, decorrente de uma melhor ancoragem do filme, conforme já discutido anteriormente. Os resultados de curvas de polarização (Figura 39) também demonstraram um melhor desempenho anticorrosivo para esse revestimento, devido ao menores valor de densidade de corrente e maiores valores de resistência à polarização.

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 bem como a inflamatória, entretanto pode diferir da solução real.

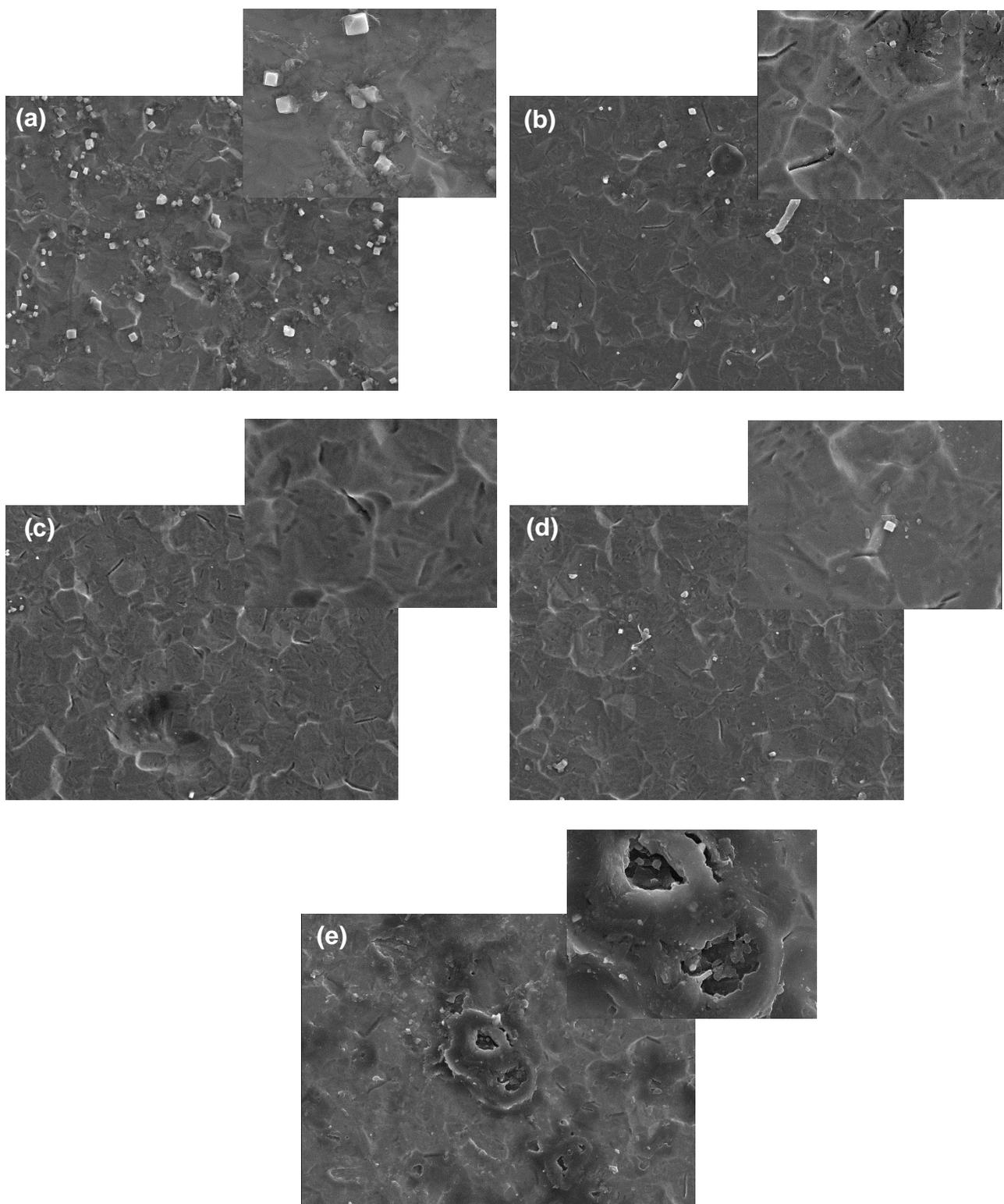
#### 4.3.7.1 Morfologia após ensaio de EIE

A Figura 46 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.

Como pode ser visto na Figura 46 (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 46 (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 32 (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).

Figura 46: Micrografias após EIE das amostras (a) Tinânio c.p.; (b) Híbrido Puro; (c) Híbrido 10; (d) Híbrido 20 e (e) Híbrido 40, nas magnitudes de 500x e 2000x.



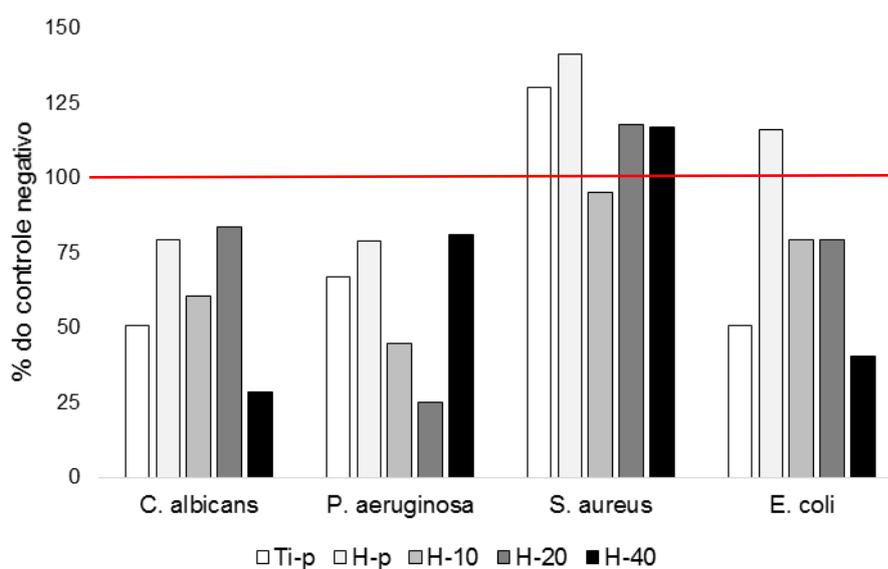
FONTE: Elaborado pela Autora (2022).

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.

#### 4.3.8 Avaliação de ação bactericida e antifúngica

Os resultados da ação bactericida das amostras Titânio c.p., Híbrido puro, Híbrido 10, Híbrido 20 e Híbrido 40 diante de *E. coli*, *S. aureus* e *P. aeruginosa* e ação antifúngica sobre *C. albicans*, são apresentados na Figura 47. Foram selecionados estes patógenos devido à habitual presença desses em ambientes de blocos cirúrgicos e desta forma a convivência com os dispositivos de titânio utilizados em cirurgias.

**Figura 47: Avaliação do crescimento de biofilme para os revestimentos estudados em percentual do controle negativo.**



**FONTE: Elaborado pela Autora (2022).**

Apenas para a *S. aureus* foi observado que não ocorreu inibição de crescimento de biofilme em relação ao controle negativo. Para essa bactéria, apenas a amostra Híbrido 10 apresentou uma leve inibição quando comparado com o controle negativo. Além disso, para a bactéria *E. Coli*, o Híbrido puro não foi capaz de inibir o crescimento de biofilme em relação ao controle negativo.

A incorporação de nanopartículas de prata sugere ter favorecido a inibição do crescimento de biofilme de forma geral. O grande desafio do desenvolvimento de revestimentos se tange na performance idealizada entre excelente biofuncionalidade e uma ação eficaz contra patógenos indesejados. Nesse contexto, avaliando a Figura 47 fica evidente que a amostra Híbrido 10 apresentou o melhor desempenho, já que proporcionou uma dificuldade para o crescimento do biofilme de todas as bactérias avaliadas e do fungo, em relação ao controle negativo. Ademais, a amostra Híbrido 10 possui maior rugosidade, em relação ao titânio c.p., conseqüentemente o revestimento possibilita uma melhor compatibilidade (Figura 34).

Há dois grupos de bactérias, as gram positivas e gram-negativas. Dentre as bactérias testadas nesse estudo a *S. aureus* é gram-positiva, enquanto as bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa* são gram-negativas. O que difere esses dois grupos de bactérias é a composição de suas paredes celulares (SCHNEID, 2014). Os resultados desse estudo mostram que as bactérias mais susceptíveis à ação das nanopartículas de prata, presentes nos revestimentos híbridos, são as bactérias *E. coli* e a *P. aeruginosa*, enquanto a *S. aureus* mostrou-se mais resistente.

Na literatura, estudos sugerem que o efeito das nanopartículas de prata é mais intenso em bactérias gram-negativas (CHEN *et al.*, 2011; FAYAZ *et al.*, 2010; TAGLIETTI *et al.*, 2012; TAMBOLI; LEE, 2013). Isto ocorre, pois, as nanopartículas de prata atuam atacando o peptidoglicano, presente na parede celular. Sendo assim, é mais difícil atacar bactérias gram-positivas, pois elas apresentam uma parede celular com estrutura rígida e espessa, de cerca de 30 nm, dificultando a impregnação das nanopartículas de prata para dentro da célula. Já o ataque das nanopartículas de prata em bactérias gram-negativas ocorre mais facilmente, uma vez que elas possuem uma camada muito fina, de cerca de 2 a 3 nm de peptidoglicano e de uma camada de lipopolissacarídeo (PELGRIFT; FRIEDMAN, 2013; DURÁN *et al.*, 2010).

Martinez-Castanon e colaboradores (2008) estudaram nanopartículas de prata com diferentes tamanhos, 29 e 89 nm. Eles observaram que há uma

necessidade de uma maior quantidade de prata para inibir o crescimento da bactéria *S. aureus* (gram-positiva), quem relação a bactérias *E. Coli* (gram-negativa), devido ao fato de as nanopartículas de prata terem um efeito mais intenso nas bactérias gram-negativas.

Em relação ao combate do fungo *C. albicans*, a amostra que apresentou o melhor desempenho foi o Híbrido 40. Todavia, não se pode afirmar que as nanopartículas de prata tenham inibido o crescimento de biofilme para essa espécie, pois fica evidente que a própria superfície de titânio c.p. sem revestimento já proporciona uma dificuldade para o desenvolvimento do biofilme de *C. albicans*.

A adesão inicial de *C. albicans* depende da topografia da superfície. Um filme liso e homogêneo dificulda a adesão deste fungo na superfície. Por outro lado, uma superfície com cavidades profundas pode estimular a fixação dos fungos e servir como pontos de ancoragem para biofilme. Ou seja, a rugosidade da superfície pode favorecer a adesão devido ao aumento da área de superfície (WANG *et al.*, 2013). Como o titânio c.p. apresenta a superfície com a menor rugosidade, a adesão fúngica pode ter sido dificultada.

## 5 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 coloides 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.

As análises realizadas ao MEV nas amostras pura e com inserção de prata, revelaram que o recobrimento do titânio com o Híbrido puro gerou uma superfície mais regular com ausência de microfissuras no filme, apenas recobrando as imperfeições da superfície do titânio. Na presença de pequenas concentrações de prata, observou-se um filme homogêneo, sem reentrâncias e com leves descontinuidades. Porém, aumentado-se a concentração de nanopartículas de prata, observou-se a falta de interações entre a primeira e a segunda camada de revestimento. Os resultados obtidos pela análise da rugosidade através da micrografia de força atômica (AFM) condizem com as imagens obtidas ao MEV, com índices de rugosidade menor para a amostra pura em relação as amostras com adição de nanopartículas de prata.

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 dados obtidos da polarização potenciodinâmica 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 menores valores de densidade de corrente em relação ao titânio c.p., e maiores valores de potencial 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.

A incorporação de nanopartículas de prata sugere ter favorecido a inibição do crescimento de biofilme de forma geral. Mas a amostra Híbrido 10 apresentou o melhor desempenho, já que proporcionou uma dificuldade para o crescimento do biofilme de todas as bactérias avaliadas e do fungo.

Avaliando-se todos os resultados obtidos, conclui-se que a amostra Híbrido 10 foi a que apresentou o melhor desempenho. Dessa forma, esse revestimento é uma alternativa promissora para futuras aplicações em áreas biomédicas, principalmente em implantes ortopédicos de titânio.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos e o conhecimento adquirido no decorrer desse trabalho, sugere-se aprofundar o estudo:

- Realizar uma nova síntese da amostra Híbrido 20, e realizar o teste de polarização potenciodinâmica, para confirmar os dados obtidos.
- Estimar a espessura de camada do revestimento através do corte transversal com o auxílio de uma resina apropriada para embutimento, uma vez que não foi possível determinar apenas pelo MEV, devido à fina espessura da camada formada.
- Revestir o aço inoxidável 318L (utilizado pelo sistema único de saúde – SUS) com os revestimentos desenvolvidos visando o aprimoramento de características para biomateriais e comparar com os resultados obtidos nos mesmos procedimentos feitos em titânio c.p.
- Realizar a análise de viabilidade celular a fim de determinar a citotoxicidade das amostras.

## REFERÊNCIAS

ABDULSADA, F.W.; HAMMOOD, A.S. Characterization of corrosion and antibacterial resistance of hydroxyapatite/silver nano particles powder on 2507 duplex stainless steel. **Materials Today**. v. 42, p. 2301-2307, 2021.

AKHAVAN, O. Lasting antibacterial activities of Ag–TiO<sub>2</sub>/Ag/a-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 336, n. 1, p. 117-124, 2009.

AKRAM, Deewan *et al.* Castor and Linseed oil polyurethane/TEOS hybrids as protective coatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, a sustainable resource. **Progress in Organic Coatings**. v. 108, p. 1-14, 2017.

ALBUQUERQUE, Alessandra Vanêssa de Aguiar. **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)**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Fereal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, João Pessoa, PB, 2017.

ALBUQUERQUE, Anderson R.; SANTOS, Iêda M. G.; SAMBRANO, Júlio R. Structural and electronic properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films: periodic B3LYP-D\* calculations in 2D systems. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1318-1323, 2014.

ALMEIDA, Larrissa de Lima. **Estudo da influência de íons titânio sobre as propriedades anticorrosivas de híbridos siloxano-pmma)**. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, 2., 2017, Campina Grande. Anais eletrônicos... Campina Grande: Universidade Federal de Sergipe, 2017.

ALMEIDA, P. C.; REIS, A. G. O titânio e suas ligas na implantodontia atual e sua caracterização diante das opções de tratamento de superfície. **ClipeOdonto**. Taubaté, SP, v.9, n.1, p.66-72, dezembro 2018.

ALRASHED, Maher M. **Organic/inorganic hybrid coatings for anticorrosion applications**. 2017. 241 f. Dissertação (Mestrado) – University of Akron, Ohio, EUA, 2017.

ANÁGUA, E. B. **Revestimento híbrido à base de TEOS/MPTS/MMA para proteção de aço-carbono e quinonas com agente anti-gelificante**. 2016. 175 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, São Paulo, SP, 2016.

ANDERSON, Jordan A.; LAMICHHANE, Sujan; MANI, Gopinath. Macrophage responses to 316L stainless steel and cobalt chromium alloys with different surfasse topographies. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 104, n.11, p. 2658–2672, 2016.

ANDERSON, J.M.; RODRIGUEZM A.; CHANG, D.T. Foreign body reaction to biomaterials, Semin. **Immunol**. v. 20, p. 86–100, 2008.

ANTUNES, Fabiana S. **Síntese, caracterização e avaliação do potencial antimicrobiano de nanopartículas de prata em tintas e vernizes acrílicos à base d'água.** 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2013.

AQUINO, Isabella Pacifico. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** 2006. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASRI, R. I. M. *et al.* A review of hydroxyapatite-based coating techniques: Sol gel and electrochemical depositions on biocompatible metals. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 57, p. 95–108, 2016.

ASRI, R.I.M., HARUN, W.S.W., SAMYKANO, M, LAH, N.A.C., GHANI, S.A.C., TARLOCHAN, F. *et al.* Corrosion and surface modification on biocompatible metals: a review. **Mat Sci Eng C**. 2017. 77 (8); 1261-1274.

ASSIS, Sergio Luiz de. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície.** 2006. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASTM Standard F67, 2006. **Standard Specification for Um alloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700).** West Conshohocken: ASTM International, 2006.

ATTENSION. **Manual:OneAttensionOpticalTensiometer.** Rev. 2.31, 2015.

BABIOR, B.; KIPNES, R. CURNETTE, J. The production by leukocytes of superoxide, a potential bactericidal agent. **J. Clin. Invest.** v. 52, p. 741–744, 1973.

BABACAN, N. *et al.* Effect of silver additions on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of biodegradable Fe-30Mn-6Si. **Materials Today Communications**, v. 28, 102689, 2021.

BALDIN, E. K. K. **Efeito do processo de esterilização sobre as propriedades de revestimentos híbridos e sobre a diferenciação osteogênica de células-tronco mesenquimais.** 2018. 191 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2018.

BANNE, S. V. *et al.* Synthesis and Characterization of Silver Nano Particles for EDM Applications. **Materials Today: Proceedings**, 4, p. 12054–12060, 2017.

BARBUCCI, R. **Integrated Biomaterials Science.** New York: Kluwer Academic: Plenum Publishers, 2002.

BARRANCO, V.; ESCUDERO, M.L.; GARCÍA-ALONSO, M.C.. Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 6, p. 2716-2725, 2011.

BAYAT, N.; SANJABI, S.; BARBER, Z. H. Improvement of corrosion resistance of NiTi sputtered thin films by anodization. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 20, p. 8493–8499, 2011.

BELTRAMI, Lilian V.R. *et al.* Magnetoelastic biosensors: corrosion protection of an femimob alloy from alkoxide precursors. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 624, p. 83-94, 2017.

BENVENUTTI, Edilson V. *et al.* Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Quím. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BERNI, E; RIBEIRO, C; ZUCOLOTTI, V. Síntese de Nanopartículas de Prata para Aplicação na Sanitização de Embalagens. Brasil: **ISSN 1517-4786**, São Carlos, SP Novembro, 2008.

BRAEM, Annabel *et al.* Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol-gel impregnation with a bioactive glass-ceramic. **Materials Science And Engineering: C**, v. 32, n. 8, p. 2292-2298, 2012.

BRANEMARK, P.; BREINE, U.I. Regeneration of bone marrow: A clinical and experimental study following removal of bone marrow by curttage. **Acta Anat. (Basel)**. Basel, v.59, p.1- 46, 1969.

BRAZ, A. G. **Desenvolvimento de filme híbrido orgânico-inorgânico siloxano-PU pelo processo sol-gel**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP, 2017.

BROOKS, Emily K.; BROOKS, Richard P.; EHRENSBERGER, Mark T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 200–205, 2017.

BROOKS, E. *et al.* The influence of cathodic polarization and simulated inflammation on titanium electrochemistry, **J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater**, 2014.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?. **Biomaterials**, v. 30, n. 12, p. 2175–2179, 2009.

BONIATTI, Rosiana. **Titânio revestido com recobrimento de matriz híbrida contendo hidroxiapatita visando a diferenciação osteogênica de células-tronco mesenquimais**. 2016. 120 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2016.

BORDBAR, S.; REZAEIZADEH, M.; KAVIAN, A. Improving thermal conductivity and corrosion resistance of polyurea coating on internal tubes of gas heater by nano silver. **Progress in Organic Coatings**, v. 146, 105722, 2020.

BOSSARDI, Kelly. **Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BUENO-VERA, J. A. *et al.* Electrochemical characterization of MC3T3-E1 cells cultured on  $\gamma$ TiAl and Ti6Al4V alloys. **Bioelectrochemistry**, v. 106, p. 316–327, 2015.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of diferente shapes. **Chem. Rev**, v. 105, p. 1025, 2005.

CABRAL, A. M.; TRABELSI, W.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3740-3758, 2006.

CALLISTER JÚNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011.

CÂNDIDO, L. C.; SATHLER, L.; GOMES, J. A. C. P. Algumas considerações sobre a corrosão do Ti e Ti-6Al-4V em presença de íons fluoreto. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO**. Salvador, Bahia, 2002. Disponível em: <https://docplayer.com.br/8777226-Algumas-consideracoes-sobre-a-corrosao-do-ti-e-ti-6al-4v-em-presenca-de-ions-fluoreto.html>. Acesso em: 20 dez. 2021.

CAPEK, J. *et al.* Microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable powder metallurgical Fe2wt% X (X = Pd, Ag and C) alloys. **Mater. Chem. Phys.** v.181, p. 501–511, 2016.

CARVALHO *et al.* Characterization and in vitro cytocompatibility of an acid etched titanium surface. **Brazilian Dental Journal**, v. 21, p. 3–11, 2010.

CAO, Zujun *et al.* Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 67-76, 2017.

CATAURO, M. *et al.* Corrosion behavior and mechanical properties of bioactive sol-gel coatings on titanium implants. **Materials Science And Engineering: C**, v. 43, p. 375–382, 2014.

CATAURO, M.; BOLLINO, F; PAPALE, F. Surface modifications of titaniumimplants by coating with bioactive and biocompatible poly (  $\epsilon$  -caprolactone)/SiO<sub>2</sub> hybrids synthesized via sol-gel. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 1126-1133, 2015.

CERTHOUX, E. *et al.* New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels, **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 165-172, 2013.

CHARNLEY, J. Surgery of the hip-joint: present and future developments. **Br. Med. J.**, London, v.1, n. 5176, p. 821-826, 1960.

CHEN, J.; WANG, J.; YUAN, H. 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**, v. 284, p. 900–906, 2013.

CHEN, M. *et al.* Antimicrobial activity and the mechanism of silver nanoparticle thermosensitive gel. **International journal of nanomedicine**, v. 6, p. 2873–2877, 2011.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1-57, jan. 2015.

CHOUDHURY, P.; AGRAWAL, D. C. Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 360–365, 2011.

COAN, T. *et al.* A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**. 89. 220–230. 2015.

COURT-BROWNE, C. M. *et al.* **Fraturas em Adultos de Rockwood e Green**. 8<sup>o</sup> ed. Barueri, SP: Manole, 2016.

CREMASCO, A. *et al.* Correlations between aging heat treatment,  $\omega$  phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 2387-2390, 2011.

DALMAU, A. *et al.* Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti–6Al–4V alloy for medical applications. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 102-111, 2013.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovana. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DAVIS, J. R., Metallic Materials. **Hand book of Materials for Medical Devices**. 2003, p. 14-14; 20-22.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Silane pre-treatments on copper and aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6097-6103, ago. 2006.

DE GRAEVE, I.; VEREECKEN, J.; FRANQUET, A.; VAN SCHAFTINGHEN, T.; TERRYN, H. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224-229, jan. 2007.

DESTEFANI, J. D.; COMPANY, B. C. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. In: **ASM Handbook**, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, USA: ASM International, 1990. v. 2, p. 1770-1782.

DI, H.; QIAOXIA, L.; YUJIE, Z.; JINGXUAN, L.; YAN, W.; YINCHUN, H.; XIAOJIE, L.; SONG, C.; WEIYI, C. Ag nanoparticles incorporated tannic acid/nanoapatite composite coating on Ti implant surfaces for enhancement of antibacterial and antioxidant properties. **Surface And Coatings Technology**, v. 399, 126169, out. 2020.

DIAMANTI, Maria V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p.939-948, 2007.

DIENER, Annette *et al.* Control of focal adhesion dynamics by material surface characteristics. **Biomaterials**, v. 26, n. 4, p.383-392, 2005.

DIETRICH, M. J. **Avaliação de revestimento nanocerâmico como alternativa ao cromatizante em arames de aço galvanizado**. 2019. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

DUBRUEL, P.; VANDERLEYDEN, E.; BERGADÀ, M.; DE PAEPE, I.; CHEN, H.; KUYPERS, S.; LUYTEN, J.; SCHROOTEN, J.; VAN HOOREBEKE, L.; SCHACHT, E. Comparative study of silanisation reactions for the biofunctionalisation of Ti surfaces. **Surface Science**, v. 600, p.2562-2571, 2006.

DURAN, L.W. Preventing medical device related infections. **Medical Device Technology**, v.11, n.6, p. 14-17, 2000.

DURÁN, N. *et al.* Potential use of silver nanoparticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 6, p. 949–959, 2010.

EATON, Peter; HOLMES, Paul; YARWOOD, Jack. In situ and ex situ FTIR-ATR and Raman microscopic studies of organosilane hydrolysis and the effect of hydrolysis on silane diffusion through a polymeric film. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 82, n. 8, p. 2016-2026, 2001.

FADL-ALLAH, S. A.; MOHSEN, Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 20, p.5849-5855, 2010.

FATHALIPOUR, S.; MARDI, M. Synthesis of silane ligand-modified graphene oxide and antibacterial activity of modified graphene-silver nanocomposite. **Materials Science and Engineering C**, v. 79, p. 55–65, 2017.

FATHIMA, R.; MUJEEB, A. Tailoring thermo-optical properties of eosin B dye using surfactant-free gold-silver alloy nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117713, 2020.

FAYAZ, A. M. *et al.* Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 6, n. 1, p. 103–109, 2010.

FEDERMAN S. R.; MANSUR, H. S.; STANCIOLI, E E. F. B.; VASCONCELOS, W. L. Biocompatibility evaluation of SiO<sub>2</sub>-CaO/stainless steel composite bioactive film for biomedical application. **Cerâmica**, v. 55, p. 257-262, 2009.

FERRARIS, S.; VENTURELLO, A.; MIOLA, M.; COCHI, A.; RIMONDINI, L.; SPRIANO, S. Antibacterial and bioactive nanostructured titanium surfaces for bone integration. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 279-291, 2014.

FERREIRA, P. M. S. **Estudo da maquinabilidade das ligas Ti-6Al-4V e Co-28Cr 6Mo na fresagem de dispositivos biomédicos**. 2015. 329 f. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.

FLIS, J.; KANOZA, M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 11, p. 2338-2345, 2006.

FONSECA, C; BARBOSA, M.A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> studied by electrochemical impedance spectroscopy, **Corros Sci.** v.43, p. 547-559, 2001.

FRANCI, G. *et al.* Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. **Molecules**, v. 20, n. 5, p. 8856–8874, 2015.

FRANCISCO, Juliana Serafim. **Avaliação do Pré Tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

FRANQUET, A.; DE LAET, J.; SCHRAM, T.; TERRYN, H.; SUBRAMANIAN, V.; VAN OOIJ, W. J.; VEREECKEN, J. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, n. 1, p. 37-45, mar. 2001.

FRANQUET, A.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. **Applied Surface Science**, v. 211, n. 1–4, p. 259-269, abr. 2003.

GABBARDO, Aline D'avila. **Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na decomposição do revestimento na base de silanos BTSE com adição de inibidor Ce (III) e estudo de envelhecimento desse revestimento aplicado sobre o aço galvanizado**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2014.

GALLO, Rafael D.C. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de prata e trifenilfosfina com ligantes espaçadores contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio**. 2015. 55 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Grande Dourados, Programa de Pós-Graduação em Química, Dourados, MS, 2015.

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

GAMA, Renata de Oliveira. **Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GARCIA, M. V. D. **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, Campinas, SP, 2011.

GEETHA, M.; SINGH A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v.54, p.397–425, 2009.

GEIGER, Mônica Aline Hunger. **Avaliação de revestimento de cromo e alumínio por sputtering como alternativa ao cromo galvânico**. 2016. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Feevale, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais, Novo Hamburgo, RS, 2016.

GENTIL V. **Corrosão**. LTC. 6° ed. Rio de Janeiro. 2011.

GHOSAL, A.; RAHMAN, O.U.; AHMAD, S. High-Performance Soya Polyurethane Networked Silica Hybrid Nanocomposite Coatings. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. p. 12770-12787, 2015.

GRAEVE, I. de *et al.* Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress In Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 224-229, jun. 2007.

GUIMARÃES, D.O; MOMESSO, L.S; PUPO, M.T, Antibiotics: therapeutic importance and perspectives for the discovery and development of new agentes, **Química Nova**, v.33, n.3, São Paulo, 2010.

GUZMÁN, M. G *et al.* Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 3, p. 104-111, 2009.

HAJIPOUR, M. J. *et al.* Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 10, p. 499-511, 2012.

HAMMER, P.; SANTOS, F. C.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 601-608, 2013.

HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C. dos; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2606-2612, 2010.

HARADA, Rino *et al.* Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of titanium in a simulated oral environment. **Materials Science And Engineering**. Tokyo, v. 4, n. 2, p.268-273, jan. 2016.

HARB, S. V. **Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>) multifuncionais**. 2019. 45 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Química, Araraquara, SP, 2019.

HARB, Samarah Vargas *et al.* Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. **Surface & Coatings Technology**. 275. 9–16. 2015.

HASAN, J.; CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 5, p. 295-304, 2013.

HE, G., *et al.* Enhancing water retention and low-humidity proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) composite membrane enabled by the polymer-microcapsules with controllable hydrophilicity-hydrophobicity. **J. Power Sources**, v. 248, p. 951-961, 2014.

HEKMATI, M.; HASANIRAD, S.; KHALEDI, A.; ESMAEILI, D. Green synthesis of silver nanoparticles using extracts of *Allium rotundum* 1, *Falcaria vulgaris* Bernh, and *Ferulago angulate* Boiss, and their antimicrobial effects in vitro. **Gene Reports**, v. 19, p. 100589, 2020.

INCHAUSPE, Useche dos Santos. **Síntese de biomateriais compósitos de Hidroxiapatita e nanoestruturas de carbono**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, SC, 2017.

JALALI, S. A. H. *et al.* The antibacterial properties of Ag/TiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in silane sol-gel matrix. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 357–362, 2016.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, v. 28, n. 2, 2005.

KAHNOUJI, Y. A.; MOSADDEGH, E.; BOLORIZADEH, M. A. Detailed analysis of size-separation of silver nanoparticles by density gradient centrifugation method. **Materials Science & Engineering C**, v. 103, p. 109817, 2019.

KAUR, M. SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 844-862, 2019.

KAUR, R.; LIU, S. Antibacterial surface design – Contact Kill. **Progress in Surface Science**, v. 91, n. 3, p. 136-153, 2016.

KAYANI, Z. N. *et al.* Biological and optical properties of sol-gel derived ZnO using diferentes percentages of silver contents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 171, p. 383-390, 2018.

KE, D. *et al.* Effects of MgO and SiO<sub>2</sub> on plasma-sprayed hydroxyapatite coating: Na in vivo study in rat distal femoral defects. **Applied Materials Interfaces**, v. 9, n. 31, p. 25731-25737, 2017.

KLABUNDE, K. J. **Nanoscale Materials in Chemistry**, Nova York: Wiley Interscience, 2001, p. 287.

KOHNEN, W. JANSER, B. Polymer materials for prevention of cateter-related infections. **Zentralblatt Fur Bakteriologie**, v. 283, n. 2, p.175-186, 1995.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, p. 2907–2915, jan. 2006

KOTANEN, S.; LAAKSONEN, T. SARLIN, E. Feasibility of polyamines and cyclic carbonate terminated prepolymers in polyurethane/polyhydroxyurethane synthesis. **Materials Today Communications**, v. 23, p. 100863, 2020.

KUMAR, S. *et al.* Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects. **Materials Science and Engineering C**, v. 106, n. May 2019, p. 110154, 2020.

KUNST, S. R. **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**. 2015. 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2015.

KUNST, S.R. *et al.* Influence of tetraethoxysilane addition in siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films applied on galvanized steel. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 8 (2013) 11984–12004.

KUNST, S.R. *et al.* Influence of simulated body fluid (normal and inflammatory) on corrosion resistance of anodized titanium. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, e122101018606, 2021

KUNTZLER, Ana Paula P. **Nanopartículas de prata como agente antimicrobiano aplicado ao couro**. 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Feevale, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais, Novo Hamburgo, RS, 2021.

LANSDOWN, A.B.G. Silver in healthcare: an enigma and pathological fascination. **Bulletin of the Royal College of Pathologists**, v.133, p. 36-38, 2006.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

LIMA, Viviane de. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, Guilford, v. 19, n. 20, p.1621-1639, 1998.

LÓPEZ, M. M. M. *et al.* Structural characterization and electrochemical behavior of 45S5 bioglass coating on Ti6Al4V alloy for dental applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 206, p. 30–38, 2016.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2. Ed. Berlim: Springer, 2007.

LV, Xiaonan *et al.* Inhibitory effect of silver nanomaterials on transmissible virus-induced host cell infections. **Biomaterials**, [S.L.], v. 35, n. 13, p. 4195-4203, abr. 2014.

LYNDON, J. A.; BOYD, B. J.; BIRBILIS, N. Metallic implant drug/device combinations for controlled drug release in orthopaedic applications. **Journal of Controlled Release**, v. 179, p. 63–75, 2014.

MADKOUR, M.; BUMAJDAD, A.; AL-SAGHEER, F. To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics?. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 38-53, 2019.

MARINO, C. E. B.; MASCARO, L. H. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 568, p. 115–120, 2004.

MARINO, C. E. B.; MASCARO, L. H.. Electrochemical Tests to Evaluate the Stability of the Anodic Films on Dental Implants. **International Journal Of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-7, 2011.

MARKOVIC, M.; FOWLER, B. O; TUNG, M. S. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.** v.109, p. 553, 2004.

MARTINEZ-CASTANON, G. A. *et al.* Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 8, p. 1343–1348, 2008.

MAZARE, A.; ANGHEL, A.; SURDU-BOB, C.; TOTEA, G.; DEMETRESCU, I.; IONITA, D. Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium. **Thin Solid Films**, v. 657, p. 16-23, 2018.

MEERA, Kamal Mohamed Seeni *et al.* Physicochemical Studies on Polyurethane/Siloxane Cross-Linked Films for Hydrophobic Surfaces by the Sol-Gel Process. **The Journal of Physical Chemistry B**. 117, p. 2682-2694, 2013.

MELO Jr., Maurício A. *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p.1872-1878, 2012.

MELO, P. J. **Formação e caracterização de óxidos crescidos anodicamente sobre Ti e Ti6Al4V**. 2003. 80 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2003.

MENEZES, T. L. **Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado**. 2015. 179 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2015.

MILANEZ, K. W. **Obtenção de materiais biocidas via processo sol-gel**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2008.

MIRELES, J.R.; TOGUCHI, A.; HARSHEY, R.M. *Salmonella enterica* serovar Typhimurium swarming mutants with altered biofilm-forming abilities: surfactin inhibits biofilm formation. **Journal of Bacteriology**, v. 183, n. 20, p. 5848-5854, 2001.

MOHAMMADI, A.; DOCTORSFAEI, A. H.; BURUJENY, S. B.; RUDBARI, H. A.; KORDESTANI, N.; NAJAFABADI, S. A. A. Silver (I) complex with a Schiff base ligand extended waterborne polyurethane: A developed strategy to obtain a highly stable antibacterial dispersion impregnated with in situ formed silver nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122776, 2020.

MOHAMMADLOO, Hossein Eivaz *et al.* Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: surface characterization and electrochemical study. **Surface And Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4132-4139, 2012.

MONTEIRO, D. R.; GORUP, L. F.; TAKAMIYA, A. S.; RUVOLLO-FILHO, A. C.; CAMARGO, E. R.; BARBOSA, D. B.; The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 34, p. 103-110, 2009.

MORAIS, L. S.; GUIMARAES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Rev. Dent. Press Ortodon. Ortop. Facial**. Maringá, v. 12, n. 6, p. 48-53, 2007.

MOTA, Eliane Neves da. **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, Porto Alegre, RS, 2014.

MUDRY, G. A. **Revestimentos de silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi**. 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, 2015.

MUNARI, Lucas. **Avaliação da interação física entre Speek e TPU em membranas**. 2018. 98 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Curso de Engenharia Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, 2018.

MURPHY, M. *et al.* Current development of silver nanoparticle preparation, investigation, and application in the field of medicine. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p.1–12, 2015.

NAKAZATO, G. *et al.* Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 12, n. 3, p. 789–799, 2015.

NASAB, M. B.; HASSAN, M. R.; SAHARI, B. B. Metallic biomaterials of knee and hip - a review. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 24, n. 2, p. 69-82, set. 2010.

NASIRIARDALI, M. *et al.* Improvement of biological and corrosion behavior of 316 L stainless steel using PDMS-Ag doped Willemite nanocomposite coating. **Progress in Organic Coating**, v. 165, 106733, 2022.

NETO, Francisco Nunes de Souza. **Efeito da inserção de nanopartículas sintéticas preparadas por rota coloidal em matriz acrílica comercial de uso odontológico**. 2016. 118 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, SP, 2016.

NEVES, J. C.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Materiais Autolimpantes: Conceitos, Propriedades e Aplicações. **Rev. Virtual de Química**, v.13, n. 2, no prelo, 2021.

NGUYENOVA, H. Y.; VOKATA, B.; ZARUBA, K.; SIEGEL, J.; KOLSKA, Z.; SVORCIK, V.; SLEPICKA, P.; REZNICKOVA, A. Silver nanoparticles grafted onto PET: Effect of preparation method on antibacterial activity. **Reactive and Functional Polymers**, v. 145, 104376, 2019.

NIE, Yan *et al.* MXene-hybridized silane films for metal anticorrosion and antibacterial applications. **Applied Surface Science**, v. 527, 2020.

NOHR, R.S.; MACDONALD, G.J. New biomaterials through surface segregation phenomenon: new quaternary ammonium compounds as antibacterial agents. **Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition**, v. 5, n. 6, p. 607-619, 1994.

NUNES, Sofia *et al.* Pré-tratamento à base de silanos para substratos em aço inoxidável a utilizar na indústria automóvel. **Corros. Prot. Mater.**, v. 27, n. 2, p. 47-53, 2008.

OIE, S.; HOSOKAWA, I.; KAMIYA, A. Contamination of room door handles by methicillin-sensitive/methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **The Journal of Hospital Infection**, v. 51, n. 2, p. 140-243, 2002.

OLIVEIRA, Elton Inácio de. **Avaliação do desempenho de revestimentos híbridos modificados com inibidores no combate à corrosão de ligas de alumínio**. 2014. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2014.

OOIJ, W. J. V.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview. **Tsinghua Science & Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, dez. 2005.

OURIQUE, P. A. **Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis**. 2016. 116 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2016.

PACHECO, L. G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**. 2007. - USP, [s. l.], 2007. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/2007/EMD07004.pdf>

PAGE, K.; WILSON, M; PARKIN, I.P. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 23, p. 3819-3831, 2009.

PALOMINO, L. E. M. **Caracterização macroestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3**. 2007. 265f. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

PALZA, H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. **Int. J. Mol. Sci.** 2015, 16 (1), 2099–2116.

PANICKER, S.; AHMADY, I. M.; HAN, C.; CHEHIMI, M.; MOHAMED, A. A. On demand release of ionic silver from gold-silver alloy nanoparticles: fundamental antibacterial mechanisms study. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100237, 2020.

PARENTE, A. M.; SOUSA, J. C. Características morfológicas e ultraestruturais dos micro-organismos procaríotas. In: **Microbiologia**, v. I. Lisboa, Lidel-Eds. Técnicas, p. 20-23, 1998.

PARK, J. H.; OLIVARES-NAVARRETE, R.; BAIER, R.E.; MEYER, A.E.; TANNENBAUM, R.; BOYAN, B.D.; SCHWARTZ, Z. Effect of cleaning and sterilization on titanium implant surface properties and cellular response. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 1966–1975, 2012.

PARRA, B. S. *et al.* Rugosidade superficial de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p. 4, 2006.

PASSOS, A. A.; TAVARES, M. I. B.; MOREIRA, L. A.; FERREIRA, A. G. Obtenção de nanocompósito de EVA/Sílica e caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Polímeros**, v. 21, n.2, p. 98-102, 2011.

PAVOSKI, Giovani. **Nanocompósitos de polietileno/sílica com prata para aplicações antibacterianas**. 2019. 114f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, RS.

PELGRIFT, R. Y.; FRIEDMAN, A. J. Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.65, n.13–14, p. 1803-1815, 2013.

PFEIFFER, F.; HERZOG, B.; KERN, D.; SCHEIDELER, L.; GEIS GERSTORFER, J.; AND WOLBURG, H. Cell Reactions to Microstructured Implant Surfaces. **Microelectronic Engineering**, v. 67, p. 913–922, 2003.

PHILLIPS, P. L.; WOLCOTT, R. D.; FLETCHER, J.; SCHULTZ, G. Biofilms Made Easy. In: **Wounds International**, v. 1, 2010.

PIRES, Ana Luiza R. *et al.* Biomateriais: Tipos, Aplicações e Mercado. **Química Nova**. v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PROCACCINI, R. *et al.* Silver-functionalized methyl-silica hybrid materials as antibacterial coatings on surgical-grade stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 28-36, 2016.

QUERIDO, M. M.; AGUIAR, L.; NEVES, P.; PEREIRA, C. C.; TEIXEIRA, J. P. Self disinfecting surfaces and infection control. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 178, p. 8-21, 2019.

RACK H.J.; QAZI J.I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**; v. 26, p. 1269-1277, 2006.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as new generation os antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 76-83, 2009.

RAI, Pradeep Kumar *et al.* Tackling COVID-19 pandemic through nanocoatings: confront and exactitude. **Current Research In Green And Sustainable Chemistry**, v. 3, p. 1-6, jun. 2020.

RAMEZANZADEH, B.; RAEISI, E.; MAHDAVIAN, M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating.

**International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 63, p. 166-176, dez. 2015.

RAMIRES, Ivan; GUASTALDI, Antonio Carlos. Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 10-14, 2002.

RAMÔA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

RASHTI, Ali *et al.* Development of novel biocompatible hybrid nanocomposites based on polyurethane-silica prepared by sol gel process. **Materials Science and Engineering: C**. 69, p. 1248-1255, 2016.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.

RAUWEL, P.; RAUWEL, E.; FERDOV, S.; SINGH, M. P. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and applications. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015.

RELVAS, C. A. M. **Concepção e Estudo de Próteses de anca anatomicamente adaptadas por obtenção in situ da geometria do canal femoral**. 2007. 226 f. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

REZAEI, H.R.; BAKHTIARI, L.; ÖCHSNER, A. Biomaterials and Their Applications, 1st ed., **Springer Briefs in Materials**, 2015.

RIBEIRO, D. V. ...; SOUZA, C. A. C. ...; ABRANTES, J. C. C. Uso da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais.**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 529–549, 2015.

RIZZELLO, L.; POMPA, P. P. Nanosilver-based antibacterial drugs and devices: Mechanisms, methodological drawbacks, and guidelines. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1501–1518, 2014.

ROCHA, Marisol Navarro da. **Estudo de revestimento de fosfato de cálcio em substratos de titânio denso e poroso**. 2010. 169 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

RODRÍGUEZ-CANO, Abraham *et al.* Controlled silanization–amination reactions on the Ti6Al4V surface for biomedical applications. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, v. 106, p. 248-257, 2013.

ROMBALDI, F. B. **Avaliação do efeito protetivo de revestimentos de silano aplicados sobre sensores magnetoelásticos metglas 2826mb3**. 2019. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo e Tecnologias, Caxias do Sul, RS, 2019.

ROSENAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A.; DURÁN, A.; APARICIO, M. Effects of Ce-containing sol–gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1283-1291, mai. 2008.

ROUAHI, M.; CHAMPION, E.; GALLET, O., *et al.* Physico-chemical characteristics and protein adsorption potential of hydroxyapatite particles: Influence on in vitro biocompatibility of ceramics after sintering, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 47, p. 10-19, 2006.

RUSSEL, A. D. Antibiotic and biocide resistance in bacteria: Introduction. **Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement**, n. 92, p. 1-3, 2002.

RUSSEL, A. D.; HUGO, W.B. Antimicrobial Activity and Action of Silver. **Progress in Medicinal Chemistry**, v.31, p.351-370, 1994.

SÁEZ-LLORENS, X. *et al.* Impact of an antibiotic restriction policy on hospital expenditures and bacterial susceptibilities: a lesson from a pediatric institution in a developing country. **Pediatr Infect Dis J**. v. 19, p. 200-206. 2000.

SALVADOR, D. G. *et al.* Influence of the pretreatment and curing of alkoxy silanes on the protection of the titanium-aluminum-vanadium alloy. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 134, n. 46, p. 45470, 2017.

SALVADOR, D.G., Marcolin, P., Beltrami, L.V.R. *et al.* 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, 2863–2874 (2018).

SANTANA, J. A. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos aplicados aos substratos de ti-6al-4v para aplicações biomédicas**. 2019. 113 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Química, São Cristóvão, SE, 2019.

SANTOS, A. E. D. **Desenvolvimento de parafuso de interferência Bioabsorvível para cirurgia de joelho em pldl (poli ácido láctico) E compósito pldl + btcp (beta trifosfato de cálcio)**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Bauru, SP, 2015.

SANTOS, Fábio Cesar dos. **Estudo da influência das condições de síntese nas propriedades de híbridos orgânico-inorgânicos puros e modificados por Ce(IV)**. 2018. 43 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Química, Araraquara, SP, 2018.

SANTOS, G. A. dos. **Tecnologia dos Materiais Metálicos: Propriedades, Estruturas e Processos de Obtenção**. São Paulo: Érica, 2019.

SANTOS, L. R. L. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos siloxano-poli (Metacrilato de Metila) pelo processo sol-gel dopados com Molibdênio com aplicações anticorrosivas em liga de alumínio AA6063T5**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Química, São Cristóvão, SE, 2015.

SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Química, Araraquara, SP, 2005.

SCHIAVETTO, M. G. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, SP, 2009.

SCHIERHOLZ, Jörg; BEUTH, Joseph; PULVERER, Gerhard. **Antimicrobial Agents Chemother**. EUA: November, 43, p. 2819-2821, 1999.

SCHNEID, Andressa da Cruz. **Síntese e aplicação de nanopartículas de prata estabilizadas por silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2014.

SEYFI, J. *et al.* Developing antibacterial superhydrophobic coatings based on polydimethylsiloxane/silver phosphate nanocomposites: Assessment of surface morphology, roughness and chemistry. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, 105944, 2020.

SHARMA, V. K.; YNGARG, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1-2, p. 83-96, jan. 2009.

SHEARER, A.E.H.; PAIK, J.S.; HOOVER, D.G.; HAYNIE, S.L.; KELLEY, M.J. Potential of an antibacterial ultraviolet-irradiated nylon film. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 67, n. 2, p.141-146, 2000.

SHIBATA, Y.; TANIMOTO, Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration, **Journal of Prosthodontic Research**, v. 59, p. 20-33, 2015.

SIDDIQI, K. S.; HUSEN, A.; RAO, R. A. K. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 16, n.1, p. 1–28, 2018.

SILVA, Fernando Santos da. **Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS – GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do**

**aço carbono.** 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Grande Dourados, Programa de Pós-Graduação em Química, Dourados, MS, 2013.

SILVA, L. M. D.; CLARO, A. P. R. A.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI C. R. Influence of the substitutional solute on the mechanical properties of Ti-Nb binary alloys for biomedical use. **Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 355-358, 2012.

SILVA, Marco Aurélio Medeiros da. **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, Natal, 2014.

SILVA, V. D. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio.** 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

SILVA, V. V. Aplicação de biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio ambiente**, v. 5, n. 2, p. 14-27, 2017.

SILVER, S. Bacterial silver resistance: Molecular biology and uses and misuses of silver compounds. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, n. 2-3, p. 341-352, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014. 464 p.

SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.** v. 67, n. 4, 2013.

SOLOMON, S. D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A.V.; RUTKOWSKY, S.A.; BORITZ, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322-325, 2007.

SONDI, I.; SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agente: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bactéria. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p.177-182, 2004.

SONG, K. C., *et al.* Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 153-155, 2009.

SOTOUDEH BAGHA, P. *et al.* Design and characterization of nano and bimodal structured biodegradable Fe-Mn-Ag alloy with accelerated corrosion rate. **J. Alloy. Compd.** v. 767, p. 955–965, 2018.

SOUZA, Júlio 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 And Engineering: C**, v. 47, p. 384-393, 2015.

SYKARAS, N.; YAKOPINO, A.M.; MARKER, V.A. *et al.* Implants materials, designs and surface topographies: their effect on osseointegration: a literature review. **Int J Oral Maxillofac Implant**, v. 15, n. 5 (set/ out), p. 675-690, 2000.

SZUBERT, K.; WOJCIECHOWSKI, J; KARASIEWICZ, J; MACIEJEWSKI, H; LOTA, G. Corrosion protection of stainless steel by triethoxyoctylsilane and tetraethoxysilane, **Int. J. Electrochem. Sci.** 11, p. 8256-8269, 2016.

TAGLIETTI, A. *et al.* Antibacterial activity of glutathione-coated silver nanoparticles against Gram positive and Gram negative bacteria. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 28, n. 21, p. 8140–8148, 2012.

TAMBOLI, D. P.; LEE, D. S. Mechanistic antimicrobial approach of extracellularly synthesized silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 878–884, 2013.

TAPPA, K.; JAMMALAMADAKA, U. Novel Biomaterials Used in Medical 3D Printing Techniques. **J. Functional Biomater**, 2018.

TATHE, A.; GHODKE, M.; NIKALJE, A.P. A Brief Review: biomaterials and their application, **Int. J. Pharm. Pharm. Sci.** 2, p. 19–23, 2010.

TEIXEIRA, D. G. **Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva.** 2010. 122 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-Graduação em Química, Araraquara, SP, 2010.

TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. **Clinical Materials**, v. 9, p. 115-134, 1992.

TOKER, S. M. *et al.* Evaluation of passive oxide layer formation–biocompatibility relationship in NiTi shape memory alloys: Geometry and body location dependency. **Materials Science and Engineering: C**, v. 36, p. 118–129, 2014.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia.** Artmed, 2005.

TRIPATHY, A.; SEM, P.; SU, B.; BRISCOE, W. H. Natural and bioinspired nanostructured bactericidal surfaces. **Advances in Colloid and Interface and Science**, v. 248, p. 85-104, 2017.

UVIDA, M. C. **Híbridos orgânico-inorgânicos para aplicações anticorrosivas na construção civil.** 2020. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Pós-Graduação em química, Araraquara, SP, 2020.

VALLET-REGI, M. Introduction to the world of biomaterials. **Anales de Química: International edition**, v. 93, p. S6 – S14, 1997.

VAN OOIJ, W. J. *et al.* Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview. **Tsinghua Science And Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.

VERHOEVEN, V. W. A. **The reactive extrusion of thermoplastic polyurethane**; PhD Thesis; University of Groningen, p 158, 2006.

VILAR, Walter. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 02 jun 2020.

WANG, D.; BIERWAGEN, G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**. 64, p. 327-228, 2009.

WANG, J. *et al.* The effect of diferente titanium nitride coatings on the adhesion of *Candida albicans* to titanium. **Archives of Oral Biology**, v. 58, p. 1293-1301, 2013.

WANG, X.; WU, L. & LI, J. Preparation of nano poly(phenylsilsesquioxane) spheres and the influence of nano-PPSQ on the thermal stability of poly(methyl methacrylate). **Advances in Polymer Technology**, v. 20, n. 1, p. 33-40, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1 ed., São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

Wypych, G. **Handbook of plasticizers**. 2nd Edition. Editor Chemtec Publishing, 2012, 800 pgs.

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Biomatemática - Boletim de Biotecnologia**. Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2002.

YAN, Y.; CHIBOWSKI, E.; SZCZES, A. Surface properties of ti-6al-4v alloy part i: surface roughness and apparent surface free energy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 207-215, 2017.

YU, Q.; WU, Z.; CHEIN, H. Dual-function antibacterial surfaces for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v.16, n. 1, p. 1-13, 2015.

ZAMBONI, Tatiana P. S. **Estudo da ação bactericida em regiões próximas à superfície de titânio e AISI 304 pela incorporação de prata**. 2017. 105 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Caxias do Sul, RS, 2017.

ZENG, L.; BIELAR, T. R. Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  and  $\beta$  phases in Ti 6Al-4V wire. **Material Science and Engineering A**, v 392, p 403-414, 2005.

ZERAIK, A. N.; NITSCHKE, M. Biosurfactants as Agents to Reduce Adhesion of Pathogenic Bacteria to Polystyrene Surfaces: Effect of Temperature and Hydrophobicity. **Current Microbiology**, v. 61, p. 554-559, 2010.

ZHANG, J.X.; GUAN, R.F.; ZHANG, X.P. Synthesis and Characterization of Sol–gel Hydroxyapatite Coatings Deposited on Porous NiTi Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.13, p. 4643–4648, 2011.

ZHANG, X. F. *et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, 2016.

ZHENG, S.; Li, J. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174-187, 2010.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, n. 10, p. 2177-2197, 2003.

ZIVIC, F.; AFFATATO, S.; TRAJANOVIC, M.; SCHNABELRAUCH, M.; GRUJOVIC, N.; CHOY, K. L. eds. Biomaterials in Clinical Practice, 1st ed., **Springer International Publishing**, 2018.