

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 25/04/2021.

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Desenvolvimento de híbridos
PMMA-(TiO₂, ZrO₂ e CeO₂) multifuncionais

SAMARAH VARGAS HARB

Tese de Doutorado

2019

SAMARAH VARGAS HARB

Desenvolvimento de híbridos
PMMA-(TiO₂, ZrO₂ e CeO₂) multifuncionais

Tese apresentada ao Instituto de
Química Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. Peter
Hammer

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

H255d Harb, Samarah Vargas
Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO₂, ZrO₂ e CeO₂)
multifuncionais / Samarah Vargas Harb. –
Araraquara : [s.n.], 2019
100 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Peter Hammer

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Revestimentos
protetores. 3. Processo sol-gel. 4. Compostos bioativos.
5. Biocompatibilidade. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO₂, ZrO₂ e CeO₂) multifuncionais"

AUTORA: SAMARAH VARGAS HARB

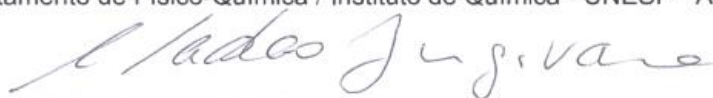
ORIENTADOR: PETER HAMMER

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



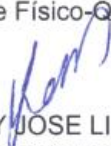
Prof. Dr. PETER HAMMER

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. CECILIO SADAO FUGIVARA

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA

Labqim-Laboratório de Pesquisa em Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca



Prof. Dr. HERCÍLIO GOMES DE MELO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais / Universidade de São Paulo - USP - São Paulo

Araraquara, 25 de abril de 2019

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Samarah Vargas Harb

Nome em citações bibliográficas: Harb, S. V.

Data de Nascimento: 20 de Dezembro de 1990

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Saba José Harb e Maria Helena Vargas Harb

Endereço: Avenida Duque de Caxias, 640, Araraquara – SP

E-mail: samarah.v.h@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2.1 Ensino Fundamental e Médio

Colégio Objetivo, Araraquara – SP. Concluído em 2008.

2.2 Ensino Superior

Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,

Instituto de Química, Araraquara - SP. Concluído em 2012.

2.3 Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química,

Araraquara - SP. Concluído em 2015.

3. ESTÁGIO NO EXTERIOR

08/2014-11/2014 – Mestranda visitante na University of Cambridge, Cambridge, Inglaterra, sob supervisão do professor Kevin Knowles

08/2017-09/2017 – Doutoranda visitante no Biomaterials Innovation Center da Harvard Medical School, Cambridge, Estados Unidos, sob supervisão do professor Ali Khademhosseini

10/2017-07/2018 – Doutoranda visitante no Webster Nanomedicine Laboratory, Northeastern University, Boston, Estados Unidos, sob supervisão do professor Thomas Jay Webster e Anderson de Oliveira Lobo

4. SUPERVISÃO CIENTÍFICA

02/2015-07/2015 – Aluna de iniciação científica: Elen Maria Feliciano

10/2015-07/2016 – Aluna de iniciação científica: Bruna Larissa Gama Cavalcante

02/2017-07/2018 – Aluno de iniciação científica: Thiago Augusto Carneiro de Souza

08/2018-04/2019 – Aluna de iniciação científica: Mariana Selvaggio

5. ESTÁGIO DOCÊNCIA

03/2015-07/2015 – Estágio docência na disciplina “Introdução a Química Quântica”.
Oferecida pelo IQ/UNESP com supervisão da Prof. Sandra Helena Pulcinelli

6. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

6.1 Artigos publicados em periódicos

HARB, S. V.; CERRUTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. *Surface & Coatings Technology*, v. 275, p. 9-16, 2015.

SANTOS, F. C. DOS; HARB, S. V.; MENU, M-J.; TURQ, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. On the structure of high performance anticorrosive PMMA–siloxane–silica hybrid coatings, *RSC Advances*, v. 5, p. 106754–106763, 2015.

HARB, S. V.; SANTOS, F. C. dos; CAETANO, B. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. *RSC Advances*, v. 5, p. 15414-15424, 2015.

HARB, S. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; KNOWLES, K.; HAMMER, P. A Comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, p. 16339–16350, 2016.

TORRICO, R. F. A. O.; HARB, S. V.; TRENTIN, A.; UVIDA, M. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structure and properties of epoxy-siloxane-silica

nanocomposite coatings for corrosion protection. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 513, p. 617–628, 2018.

DE-PAULA, M. M. M.; BASSOUS, N. J.; AFEWERKI, S.; HARB, S. V.; GHANNADIAN, P.; MARCIANO, F. R.; VIANA, B. C.; WEBSTER, T. J.; LOBO, A. O. Understanding the impact of crosslinked PCL/PEG/GelMA electrospun nanofibers on bactericidal activity. *PLoS ONE* 13(12): e0209386.

6.2 Artigos submetidos em periódicos

TRENTIN, A.; GASPARINI, A. de L.; FARIA, F. A.; HARB, S. V.; dos SANTOS, F. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER P. Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosive coatings. Submetido para *Progress in Organic Coatings*.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; DE SOUZA, T. A. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER P. Efficient corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-CeO₂ coatings. Submetido para *Chemical Engineering Journal*.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; UVIDA, M. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER P. A comparative study on PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ protective coatings. Submetido para *Progress in Organic Coatings*.

HARB, S. V.; UVIDA, M. C.; TRENTIN, A.; LOBO, A. O.; WEBSTER, T. J.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER P. PMMA-SiO₂ organic-inorganic hybrid coating for Ti6Al4V metallic alloy. Submetido para *Journal of Materials Chemistry B*.

6.3 Capítulos de livro

HARB, S. V.; SANTOS, F. C. dos; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; KNOWLES, K.; HAMMER, P. Protective coatings based on PMMA-silica nanocomposites reinforced with carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. 1ed.: InTech, 2016, p. 195-225.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metallic surfaces. *New Technologies in Protective Coatings*. 1ed.: InTech, 2017, p. 19-51.

AFEWERKI, S.; BASSOUS, N.; HARB, S. V.; PALO-NIETO, C.; MARCIANO, F. R.; WEBSTER, T. J.; LOBO, A. O. Advances in antimicrobial and osteoinductive biomaterials. *Racing for the Surface: Advances in Antimicrobial and Osteoinductive Studies*. 1ed.: Springer, 2019.

SILVA, A. D. R.; STOCCO, T. D.; GRANATO, A. E. C.; HARB, S. V.; AFEWERKI, S.; BASSOUS, N. J.; HAMMER, P.; WEBSTER, T. J.; MARCIANO, F. R.; LOBO, A. O. Recent advances in nanostructured polymer composites for biomedical application. *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*. 1ed.: Elsevier, 2019.

7. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

2015 - 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid & Nanomaterials. Organic-inorganic hybrids coatings reinforced by addition of carbon nanotubes, reduced graphene oxide and lignin.

2015 - II Workshop: Ano Internacional da Luz. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

2016 - 1º Workshop de Inovação e Empreendedorismo do Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

2016 - 3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3). PMMA-(TiO₂, ZrO₂ and CeO₂) hybrid coatings for corrosion protection. 2016.

2016 - Symposium on Advanced Materials and Surface Science.

2016 - XV Encontro da SBPMat. PMMA-TiO₂ hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel.

2017 - 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. PMMA-CeO₂ hybrid coatings for corrosion protection.

2017 - 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Structural properties of high performance anticorrosive silica-epoxy hybrid coatings.

2017 - Curso: Materiais biocompatíveis: preparação e aplicações. Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR.

2017 - Curso: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

2017 – 5th Nanotoday Conference. PMMA-TiO₂ nanocomposite coatings for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - International Conference on Biomaterials and Chemical Biology. PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ organic-inorganic hybrid nano-coatings for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - XVII Encontro da SBPMat. PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ coatings modified with hydroxyapatite and β -TCP for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - XVII Encontro da SBPMat. Self-healing PMMA-CeO₂ coatings for anticorrosive protection of carbon steel.

2018 – The Longwood Seminars, Mini-med school program for a lay audience, Harvard Medical School.

2019 - Curso: Biomateriais poliméricos e medicina regenerativa. Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR.

AGRADECIMENTOS

A minha família e amigos;

A todos os membros do Grupo de Físico-Química de Materiais, especialmente para Marina Magnani pelo auxílio com o equipamento de microscopia de força atômica, Danubia Gava pelo auxílio com o equipamento de termogravimetria, e os alunos Andressa Trentin, Mayara Uvida, Mariana Selvaggio e Thiago Carneiro pela ajuda com os experimentos e discussões sobre o trabalho desenvolvido.

Aos professores Celso Valentim Santilli e Sandra Helena Pulcinelli pela colaboração científica.

Ao meu orientador Peter Hammer pelos ensinamentos, dedicação e orientação;

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques pelo fornecimento do reagente β TCP;

A toda comunidade do Instituto de Química da UNESP Araraquara pela assistência;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização do equipamento de SAXS;

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluídos Complexos (INCT-Fcx), Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela realização de medidas de SAXS;

Ao Harvard-MIT Health Sciences and Technology, Biomaterials Innovation Center, Department of Medicine, Brigham Women Hospital, Harvard Medical School, Cambridge, Estados Unidos, pelo estágio de pesquisa de 2 meses;

Ao professor Ali Khademhosseini pela orientação durante o estágio de pesquisa no exterior;

Ao Nanomedicine Laboratory, Department of Chemical Engineering, Northeastern University, Boston, Estados Unidos, pelo estágio de pesquisa de 10 meses;

Ao professor Thomas Jay Webster e Anderson de Oliveira Lobo pela orientação durante o estágio de pesquisa no exterior;

À agência de fomento no início do doutorado, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo período de 01/03/2015 a 30/11/2015.

À agência de fomento na sequência do doutorado, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), período de 01/12/2015 a 30/04/2019, nos processos n° 2015/09342-7 e n° 2017/02899-1, pelo financiamento no país e no exterior.

RESUMO

Híbridos orgânico-inorgânicos constituídos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) covalentemente ligado a diferentes fases inorgânicas (TiO_2 , ZrO_2 e CeO_2) foram sintetizados pelo processo sol-gel com objetivo de obter revestimentos multifuncionais que forneçam resistência contra corrosão para substratos metálicos, além de apresentar propriedades como estabilidade térmica, biocompatibilidade e *self-healing* (auto-cura). Para o desenvolvimento dos três híbridos estudados foram variados diversos parâmetros, como temperatura e tempo de síntese, parâmetros de deposição, tratamento térmico, quantidade do iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO), e proporção entre os precursores (metacrilato de metila (MMA), isopropóxido de titânio, propóxido de zircônio, óxido de cério e 2-hidroxietil metacrilato (HEMA)). Híbridos PMMA- CeO_2 depositados em aço carbono por dip-coating apresentaram forte adesão ao substrato, estabilidade térmica próxima a 220 °C, superfície homogênea e lisa, ausência de rachaduras ou porosidade, excelentes resultados de resistência à corrosão, com módulo de impedância de até 290 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$ praticamente inalterado por aproximadamente 6 meses, e ainda exibiu propriedade de *self-healing*, evidenciada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). Híbridos PMMA- TiO_2 e PMMA- ZrO_2 depositados por dip-coating em substrato de aço carbono também apresentaram baixa rugosidade, forte adesão ao substrato, estabilidade térmica próxima a 220 °C, e excelente proteção anticorrosiva. Os revestimentos PMMA- TiO_2 e PMMA- ZrO_2 com melhores desempenhos anticorrosivos apresentaram módulo de impedância igual a 50 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$ e 10 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$, respectivamente, 7 ordens de grandeza maior que o aço carbono não revestido. Os híbridos PMMA- TiO_2 e PMMA- ZrO_2 com condições de síntese otimizadas foram modificados com beta fosfato tricálcico (β -TCP) e hidroxiapatita (HA) e depositados sobre liga de titânio Ti6Al4V. Estes revestimentos apresentaram elevada resistência à corrosão, com módulo de impedância de até 500 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$, e excelente biocompatibilidade, explicado pelo aumento da rugosidade em nanoescala e pela maior energia livre da superfície, que levam a uma maior adsorção de proteínas, e consequentemente proliferação de osteoblastos na superfície dos revestimentos.

ABSTRACT

Organic-inorganic hybrids consisting of poly(methyl methacrylate) (PMMA) covalently bonded to different inorganic phases (TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2) were synthesized by the sol-gel process in order to obtain multifunctional coatings that provide corrosion resistance to metallic substrates, besides presenting properties as thermal stability, biocompatibility and self-healing. For the development of the three studied hybrids several parameters have been varied, such as temperature and time of synthesis, deposition parameters, thermal treatment, amount of the thermal initiator benzoyl peroxide (BPO), and the proportion of precursors (methyl methacrylate (MMA) titanium isopropoxide, zirconium propoxide, cerium oxide and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)). PMMA- CeO_2 hybrids deposited on carbon steel by dip-coating have showed strong adhesion to the substrate, thermal stability close to 220 °C, homogeneous and smooth surface, absence of cracks or porosity, excellent corrosion resistance, with impedance modulus up to 290 $\text{G}\Omega\text{ cm}^2$ practically unchanged by approximately 6 months, and self-healing property as evidenced by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). PMMA- TiO_2 and PMMA- ZrO_2 hybrids deposited by dip-coating on carbon steel substrate have also showed low roughness, strong adhesion to the substrate, thermal stability close to 220 °C, and excellent anticorrosive protection. The PMMA- TiO_2 and PMMA- ZrO_2 coatings with the best anticorrosive performance showed impedance modulus of 50 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$ and 10 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$ respectively, 7 orders of magnitude higher than uncoated carbon steel. PMMA- TiO_2 and PMMA- ZrO_2 hybrids with optimized synthesis conditions were modified with beta-tricalcium phosphate (β -TCP) and hydroxyapatite (HA) and deposited on Ti6Al4V titanium alloy. These coatings have presented elevated corrosion resistance, with impedance modulus up to 500 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$, and excellent biocompatibility, explained by the increase of the nanoscale roughness and by the higher surface free energy, which lead to a higher adsorption of proteins, and consequently proliferation of osteoblasts on the coatings surfaces.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânicos de classe I e II, e exemplos de moléculas acopladoras utilizadas para ligação covalente entre fases orgânicas e inorgânicas.	20
Figura 2. Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, adaptado de [8].....	21
Figura 3. Reação de polimerização radicalar para formação do PMMA, a partir de peróxido de benzoíla (BPO) e metacrilado de metila (MMA).	22
Figura 4. Reação entre a molécula de HEMA e o alcóxido metálico hidrolisado, liberando água e produzindo ligação covalente entre o metal (M) e a parte orgânica. Adaptado de [26].	23
Figura 5. Regeneração intrínseca e extrínseca de revestimentos anticorrosivos.....	27
Figura 6. Exemplos de implantes metálicos utilizados no corpo humano. Adaptado de [56].	28
Figura 7. Procedimento de síntese dos revestimentos híbridos e estruturas moleculares dos reagentes utilizados na síntese.....	32
Figura 8. Síntese de nanopartículas de óxido de cério.	33
Figura 9. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-CeO ₂ . As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.....	34
Figura 10. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-TiO ₂ . As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.....	35
Figura 11. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-ZrO ₂ . As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto	

são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.....	36
Figura 12. Fotos dos substratos metálicos revestidos com os híbridos estudados.	37
Figura 13. Célula eletroquímica utilizada para as medidas de EIS.	42
Figura 14. Representação esquemática das placas de 48 poços para cultura de células contendo as amostras: PMMA-TiO ₂ e PMMA-ZrO ₂ depositados sobre liga Ti6Al4V, e substrato não revestido.	45
Figura 15. Estrutura molecular dos híbridos PMMA-TiO ₂ , PMMA-ZrO ₂ e PMMA-CeO ₂	49
Figura 16. Gráficos de EIS (a) do aço carbono não revestido, PMMA e 1Ce2HEMA20MMA, (b) 1Ce2HEMA25MMA e (c) 1Ce2HEMA30MMA, imerso em solução 3,5% NaCl. O circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados de EIS e os parâmetros extraídos do ajuste estão apresentados na Figura 17.	51
Figura 17. (a) Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados de EIS. Dependência da (b) resistência e (c) capacitância em função do tempo de imersão para as amostras 1Ce2HEMA25MMA e 1Ce2HEMA30MMA.	53
Figura 18. (a) MEV e (b) imagens de AFM dos revestimentos híbridos de PMMA-CeO ₂ depositados em aço carbono. (c) MEV-EDS da seção transversal dos revestimentos 1Ce2HEMA25MMA (lado esquerdo) e 1Ce2HEMA30MMA (lado direito).	56
Figura 19. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e Ce 3d dos híbridos (a) 1Ce2HEMA20MMA, (b) 1Ce2HEMA25MMA e (c) 1Ce2HEMA30MMA.	58
Figura 20. Relação entre coeficientes de Porod e geometria. Adaptado de [77].	59
Figura 21. SAXS das amostras de PMMA-CeO ₂	60
Figura 22. (a) STEM, (b) histograma e (c) EDS do híbrido 1Ce2HEMA25MMA.	60
Figura 23. TGA dos híbridos de PMMA-CeO ₂ obtidos em atmosfera de nitrogênio.	61
Figura 24. Análise da propriedade de <i>self-healing</i> da amostra 1Ce2HEMA25MMA, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).	62
Figura 25. Análise da propriedade de <i>self-healing</i> da amostra 1Ce2HEMA30MMA, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).	63
Figura 26. Espectros deconvoluídos de XPS O 1s dos revestimentos (a) 1Ce2HEMA25MMA e (b) 1Ce2HEMA30MMA intactos, após risco e após risco e EIS.	

Desvio padrão residual menor que 1,1; largura a meia altura (FWHM - <i>full width at half maximum</i>) entre 1 e 2; linha base tipo Shirley.	63
Figura 27. Reações da corrosão e da formação de óxido e hidróxido de Ce.....	64
Figura 28. Gráficos EIS dos revestimentos híbridos PMMA-TiO ₂ depositados em aço carbono e medidos após 1 h imersos em solução de NaCl 3,5%.	67
Figura 29. (a) Micrografias ópticas e (b) imagens de AFM dos revestimentos PMMA-TiO ₂ depositados em aço carbono.	68
Figura 30. Gráficos EIS em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% do revestimento híbrido 2Ti_12MMA (BPO0.1) depositado em aço carbono.	68
Figura 31. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e titânio Ti 2p do híbrido 2Ti_12MMA(BPO0.1).	70
Figura 32. Espectros de FTIR do HEMA, MMA e PMMA-TiO ₂ (2Ti_12MMA (BPO0.1)) na faixa de (a) 4000-2400 cm ⁻¹ e (b) 2000-400 cm ⁻¹	71
Figura 33. Curvas TG dos híbridos PMMA-TiO ₂ , sob atmosfera de nitrogênio.	71
Figura 34. (a) Curvas de SAXS dos híbridos PMMA-TiO ₂ . (b) Micrografias TEM e (c) micrografia e correspondentes mapas STEM-EDS do híbrido 2Ti_12MMA(BPO0.1). As linhas contínuas nas curvas de SAXS são ajustes obtidos pelo modelo de Guinier-Porod [90].	72
Figura 35. Gráficos EIS dos revestimentos híbridos PMMA-ZrO ₂ depositados em aço carbono e medidos após 1 h imersos em solução de NaCl 3,5%.	76
Figura 36. (a) Micrografias ópticas e (b) imagens de AFM dos revestimentos PMMA-ZrO ₂ depositados em aço carbono.	76
Figura 37. Gráficos EIS em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% do revestimento híbrido 2Zr_16MMA (BPO0.1) depositado em aço carbono.	77
Figura 38. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e zircônio Zr 3d do híbrido 2Zr_16MMA (BPO0.1).	78
Figura 39. Espectros de FTIR do HEMA, MMA e PMMA-ZrO ₂ na faixa de (a) 4000-2400 cm ⁻¹ e (b) 2000-400 cm ⁻¹	79
Figura 40. Curvas TG dos híbridos PMMA-ZrO ₂ , sob atmosfera de nitrogênio.	79
Figura 41. (a) Curvas de SAXS dos híbridos PMMA-ZrO ₂ e (b) micrografias TEM da amostra 2Zr_16MMA(BPO0.1). As linhas contínuas nas curvas de SAXS são ajustes obtidos pelo modelo de Guinier-Porod [90].	80

Figura 42. Viabilidade celular (ensaio MTS) após (a) 1 dia e (b) 7 dias de cultura de osteoblastos sobre os híbridos PMMA-TiO ₂ e PMM-ZrO ₂ depositados em liga Ti6Al4V. Os dados foram expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida no mesmo período (N = 5; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).	82
Figura 43. Micrografias de fluorescência após 1 dia de cultura de osteoblastos. Alexa Fluor™ 488 Phalloidim foi utilizado para marcar o citoesqueleto de actina (verde) e o reagente Hoechst 33258 para marcar o núcleo das células (azul).	82
Figura 44. (a) Ensaio de ALP e (b) ensaio de deposição de Ca ²⁺ após 7, 14 e 21 dias de cultura de osteoblastos. Os dados foram expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida no mesmo período (N = 5; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).	83
Figura 45. (a) Imagens AFM, (b) rugosidade RMS e (c) rugosidade R _a , obtida por medidas de AFM dos revestimentos PMMA-TiO ₂ e PMM-ZrO ₂ depositados em liga Ti6Al4V.	84
Figura 46. Revestimentos híbridos PMMA-TiO ₂ e PMM-ZrO ₂ depositados em liga Ti6Al4V: (a) ângulo de contato entre as amostras e os líquidos (água e diiodometano), e (b) energia livre de superfície calculada a partir dos valores de ângulo de contato.	85
Figura 47. Adsorção de (a) vitronectina e (b) albumina do soro bovino (BSA) após 24 h em contato com as amostras. Os dados são expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida (N = 3; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).	86
Figura 48. Gráficos EIS dos híbridos PMMA-TiO ₂ e PMM-ZrO ₂ depositados em Ti6Al4V e imersos em solução SBF a 37 °C.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais para síntese dos híbridos estudados.....	31
Tabela 2. Reagentes utilizados para produção de 1 L de solução de SBF, com pH 7,4.....	43
Tabela 3. Propriedades de revestimentos anticorrosivos híbridos orgânicos-inorgânicos.	52
Tabela 4. Propriedades dos híbridos de PMMA-CeO ₂ : rugosidade RMS, R _{RMS} , extraída de imagens de AFM; adesão medida pelo teste pull-off; coeficiente de Porod, α , e raio de giro, R _g , obtidos por SAXS; estabilidade térmica, T ₀ , e resíduo a 800 °C, obtido por TGA sob atmosfera de N ₂ .	55
Tabela 5. Porcentagem de área das componentes CeOH, Ce ₂ O ₃ e CeO ₂ nos espectros XPS O 1s dos revestimentos PMMA-CeO ₂ intactos, após risco e após risco e EIS.....	64
Tabela 6. Propriedades dos híbridos PMMA-TiO ₂ : espessura do filme obtida por interferometria óptica; adesão ao substrato de aço-carbono medido pelo teste pull-off; rugosidade da superfície RMS (R _{RMS}) extraída por AFM; módulo de impedância ($ Z _{50\text{mHz}}$) após 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, obtido por EIS; coeficiente de Porod (α) e variável dimensional (s), determinados por SAXS; estabilidade térmica (T ₀) e resíduo, extraídos por termogravimetria.	67
Tabela 7. Propriedades dos híbridos PMMA-ZrO ₂ : espessura do filme obtida por interferometria óptica; adesão medida pelo teste pull-off; rugosidade da superfície RMS (R _{RMS}) extraída por AFM; módulo de impedância ($ Z _{50\text{mHz}}$) após 1 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, obtido por EIS; coeficiente de Porod (α), raio de giro (R _g) e variável dimensional (s), determinados por SAXS; estabilidade térmica (T ₀) e resíduo, extraídos por termogravimetria.	74
Tabela 8. Revestimentos anticorrosivos reportados na literatura para liga de Ti6Al4V....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
at.%	Porcentagem atômica
β -TCP	Beta fosfato tricálcico
BPO	Peróxido de benzoíla
C	Carbono
Ce	Cério
Cl ⁻	Cloreto
cm	Centímetro
Cr	Crômio
EDS	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
eV	Elétron volt
g	Gramas
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
Φ	Ângulo de fase
h	Hora
H ₂ O	Água
HA	Hidroxiapatita
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
Hz	Hertz
KCl	Cloreto de potássio
L	Litro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
min	Minutos
mm	Milímetro
MMA	Metacrilato de metila
NaCl	Cloreto de sódio

nm	Nanômetro
O	Oxigênio
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
Ra	Rugosidade média
RMS	Root mean square
R _{RMS}	Rugosidade RMS
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
STEM-EDS	Microscopia eletrônica de transmissão de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
Ti	Titânio
U.A.	Unidade arbitrária
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X
wt%	Porcentagem em massa
Z	Impedância
Zr	Zircônio
μF	Microfarad
μm	Micrômetro
Ω	Ohm
θ	Ângulo de contato
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Híbridos orgânico-inorgânicos.....	19
1.2	Híbridos PMMA-TiO ₂ , PMMA-CeO ₂ e PMMA-ZrO ₂	21
1.3	Revestimentos anticorrosivos para ligas metálicas.....	24
1.4	Revestimentos com propriedade <i>self-healing</i>	26
1.5	Revestimentos para implantes metálicos.....	28
2	OBJETIVOS.....	30
2.1	Objetivo geral.....	30
2.2	Objetivos específicos.....	30
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	Síntese dos híbridos PMMA-TiO ₂ , PMMA-ZrO ₂ e PMMA-CeO ₂	30
3.2	Técnicas de caracterização.....	38
3.2.1	Análise estrutural, morfológica e térmica.....	38
3.2.2	Eficiência anticorrosiva dos revestimentos.....	42
3.2.3	Propriedade de <i>self-healing</i> do híbrido PMMA-CeO ₂ sobre aço carbono.....	44
3.2.4	Caracterização biológica dos híbridos PMMA-TiO ₂ e PMMA-ZrO ₂ sobre Ti6Al4V.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	PMMA-CeO ₂	49
4.1.1	Conclusões parciais.....	65
4.2	PMMA-TiO ₂	66
4.2.1	Conclusões parciais.....	73
4.3	PMMA-ZrO ₂	74
4.3.1	Conclusões parciais.....	80
4.4	PMMA-TiO ₂ e PMMA-ZrO ₂ modificados com hidroxiapatita e β-TCP.....	81
4.4.1	Conclusões parciais.....	88
5	CONCLUSÕES.....	88
6	PERSPECTIVAS.....	90
	REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

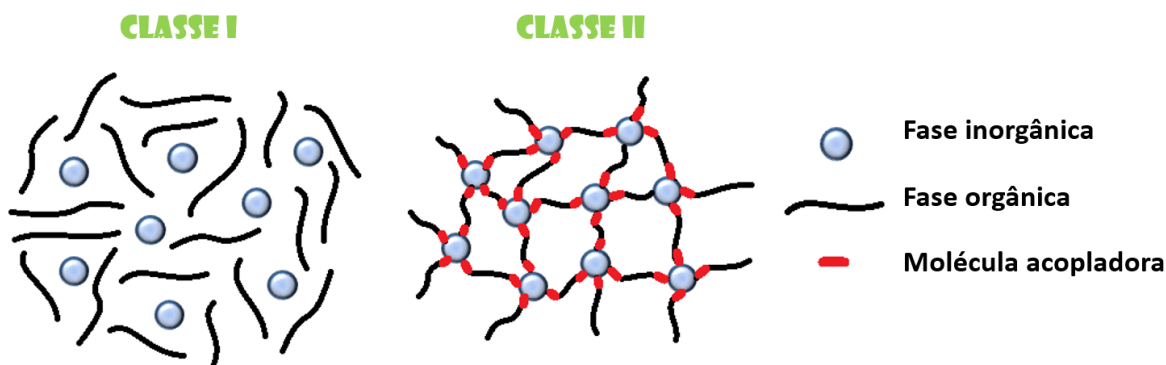
1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos de uma fase orgânica (epóxi, poli(metacrilato de metila), polietilenoglicol, poliuretana, etc.) e uma fase inorgânica (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Al_2O_3 , etc.) dispersas em nível molecular ou nanométrico [1]. Os híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma classe de materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações, devido as suas interessantes propriedades que combinam a alta estabilidade mecânica, térmica e química dos compostos cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros. O grande número de combinações e proporções possíveis entre os componentes inorgânicos e orgânicos possibilita modelar as propriedades do material resultante, e essa versatilidade propicia um grande potencial em diferentes aplicações, como em (bio)sensores, dispositivos fotocromicos, fotocatalisadores, biomateriais, sistemas de liberação de fármacos, células a combustível, isolante térmico e revestimentos protetores para diferentes substratos [2].

Os híbridos podem ser classificados em duas categorias, de acordo com o tipo de interação entre as fases: *classe I*, quando as fases orgânica e inorgânica possuem ligações do tipo hidrogênio, Van der Waals ou iônicas e *classe II*, quando existem ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica (Figura 1) [1,3]. As moléculas acopladoras usadas como blocos de construção para formar híbridos de classe II possuem pelo menos duas funcionalidades distintas as quais permitem ligações covalentes entre a fase orgânica e inorgânica através de grupos acrilato, amina, epóxi, siloxano, hidroxila, entre outros (Figura 1). As propriedades de nanocompósitos híbridos dependem de muitos fatores, como a proporção dos constituintes, a natureza da ligação, as propriedades intrínsecas de cada material e o sinergismo resultante da combinação dos componentes [1,3].

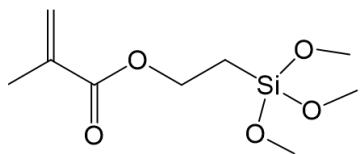
A obtenção de dispersões homogêneas entre as fases orgânica e inorgânica é o fator chave na preparação de nanocompósitos, porém nanopartículas têm tendência de interagir e formar agregados [4]. A funcionalização covalente das nanopartículas inorgânicas com moléculas acopladoras melhora a dispersão e diminui a formação de agregados na solução coloidal [5]. Partículas com dimensões menores que 100 nm são capazes de reforçar a matriz polimérica sem mudar a transparência do filme [6]. Dependendo das propriedades inerentes, concentração, tamanho, forma e grau de dispersão das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica, podem-se formar materiais impermeáveis, com alta resistência mecânica, térmica e à radiação UV [6].

HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

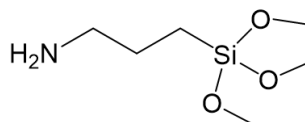


MOLÉCULAS ACOPLADORAS

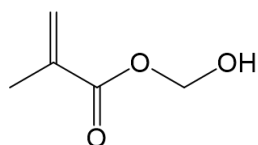
MPTS: 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato



APTMS: aminopropiltrimetoxissilano



HEMA: 2-hidroxietil metacrilato



GPTMS: (3-glicidiloxipropil) trimetoxissilano

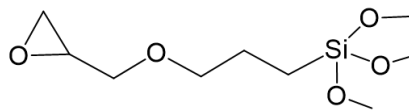


Figura 1. Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânicos de classe I e II, e exemplos de moléculas acopladoras utilizadas para ligação covalente entre fases orgânicas e inorgânicas.

Vários aspectos têm favorecido a utilização dos materiais híbridos, dentre os quais podem ser destacados as condições brandas de síntese proporcionadas pela metodologia sol-gel, os baixos custos da preparação, a versatilidade de seu processamento, a compatibilidade ambiental e também as condições de tratamento térmico aplicado para cura destes revestimentos, as quais não exigem temperaturas elevadas [2]. Além disso, o processo sol-gel fornece um material homogêneo e com composição e microestrutura controláveis. O sol constitui-se de partículas coloidais suspensas em um líquido (solvente) e o gel é formado por estruturas rígidas que se formam após as reações de hidrólise e condensação do precursor, como por exemplo alcóxidos metálicos [7]. Os materiais sintetizados pelo método sol-gel são versáteis, podendo ser obtidos na forma de monolitos, pós, fibras, filmes e poros ordenados [8]. Os precursores de materiais sintetizados pelo método sol-gel consistem de um elemento metálico (Ti, Zr, Fe) ou semi-metálico (B, Si, Ge) cercado por vários ligantes,

podendo ser sais inorgânicos (cloreto, nitrato, sulfeto, etc) ou alcóxidos. Um alcóxido é um ligante formado pela remoção de um próton de uma hidroxila de um álcool, como um metóxi ($\cdot\text{OCH}_3$) ou etóxi ($\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$). Alcóxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, a qual tem um ligante orgânico ligado a um átomo metálico ou metalóide. Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados na pesquisa de sol-gel devido a sua alta reatividade com água, que encadeia reações de hidrólise e condensação, como exemplificado na Figura 2, onde M é o metal e R é um grupo alquil ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$) [8,9,10].

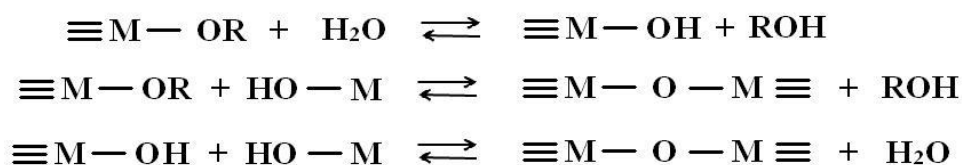


Figura 2. Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, adaptado de [8].

1.2 Híbridos PMMA-TiO₂, PMMA-CeO₂ e PMMA-ZrO₂

O polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA), também conhecido como acrílico e Pexiglas[®], é um polímero termoplástico, rígido, transparente, incolor e amplamente utilizado como lentes ópticas, tintas e revestimentos protetores, aplicações médicas e dentárias, fibras ópticas, e como alternativa ao vidro em janelas e objetos em geral como mesas, cadeiras, telas de computador e televisão, entre outros [11]. Este polímero pode ser obtido pela polimerização radicalar do metacrilato de metila (MMA), utilizando por exemplo o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO) (Figura 3). Inicialmente o aquecimento da solução contendo monômero e BPO leva a decomposição térmica do iniciador térmico e formação de radicais, que por sua vez iniciam a polimerização do MMA através do ataque ao carbono da ligação dupla. A quebra da ligação dupla leva à formação de um radical e com isso a reação se propaga pela ligação sucessiva de monômeros, e termina principalmente pela combinação de dois radicais [12].

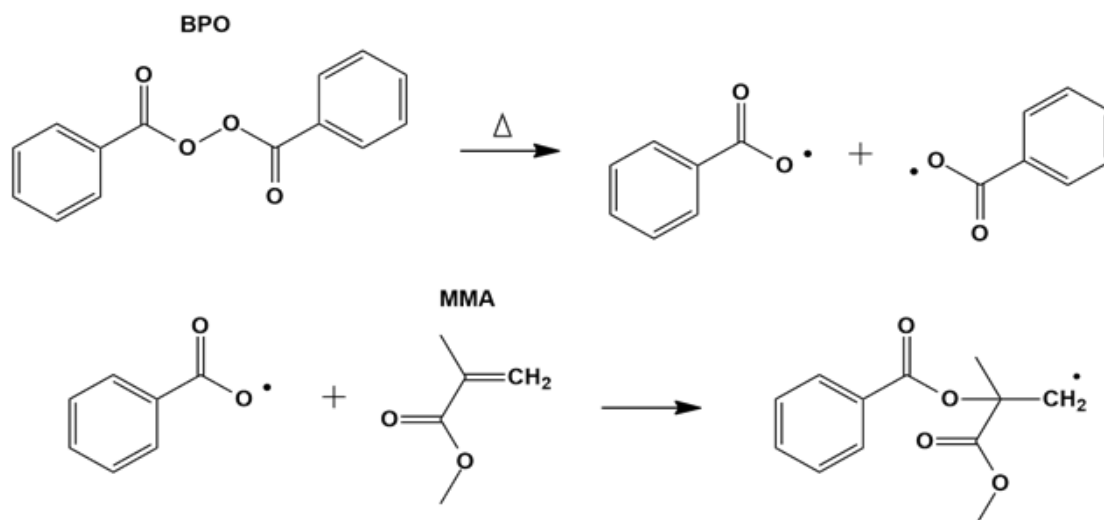


Figura 3. Reação de polimerização radicalar para formação do PMMA, a partir de peróxido de benzoíla (BPO) e metacrilado de metila (MMA).

O PMMA é um polímero de baixo custo, com alta resistência às condições ambientais e não tóxico [11]. Porém, quando comparado a materiais cerâmicos e metálicos, a estabilidade térmica, a resistência mecânica e a estabilidade à radiação UV do PMMA são relativamente pobres [13] e, portanto, a introdução de componentes inorgânicos, como ZrO₂, TiO₂ e CeO₂ melhoram substancialmente estas propriedades [14], além de possivelmente proporcionar novas características interessantes como bioatividade, atividade fotocatalítica e efeito *self-healing* (auto-cura).

Híbridos de classe I contendo poli(metacrilato de metila), como PMMA-TiO₂ [15-17], PMMA-CeO₂ [18,19] e PMMA-ZrO₂ [20-22], já foram bastante estudados, entretanto a ligação covalente entre as fases orgânicas e inorgânicas em materiais híbridos é essencial para obtenção de compostos homogêneos e com propriedades como baixa porosidade, estabilidade mecânica e térmica, além de alta resistência à corrosão. Embora já tenham sido desenvolvidos alguns híbridos de classe II contendo PMMA-(TiO₂ [23], CeO₂ [24] e ZrO₂ [25]) algumas propriedades, como por exemplo a eficiência anticorrosiva, ainda não foram exploradas. O monômero 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) é especialmente interessante como acoplador entre o PMMA e diferentes fases inorgânicas, por possuir um grupo metacrilato apto a polimerizar com o monômero MMA e uma hidroxila que pode reagir rapidamente com diferentes fases inorgânicas através do processo sol-gel (Figura 4).

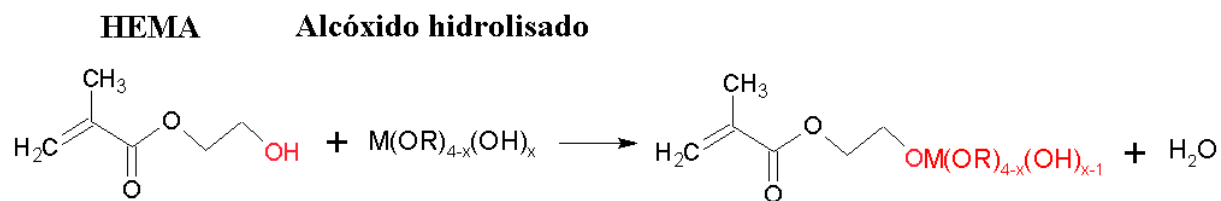


Figura 4. Reação entre a molécula de HEMA e o alcóxido metálico hidrolisado, liberando água e produzindo ligação covalente entre o metal (M) e a parte orgânica. Adaptado de [26].

Dióxido de titânio, TiO_2 , é um material semicondutor (*band gap* igual a 3,2 eV), possui baixo custo de produção, alta estabilidade química, mecânica e térmica, não é tóxico, além de ser biocompatível, fotocatalítico e bactericida fotoinduzido [14,27,28]. Desde Fujishima e Honda [29] quando relatada a reação de eletrólise por fotocatalise da água em eletrodos de TiO_2 iluminados, propriedades fotoeletroquímicas dos revestimentos de TiO_2 têm sido aplicadas a uma grande variedade de áreas, tais como células solares, pigmentos, catálise, cosméticos, implantes médicos, degradação de poluentes, revestimentos anticorrosivos e superfícies auto-limpantes [30]. Especificamente as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio na presença de radiação ultravioleta têm sido utilizadas para descontaminação de águas, eliminação de microorganismos, degradação de corantes, preparação de superfícies que se mantêm limpas ao longo do tempo, denominadas autolimpantes, e na proteção anticorrosiva, devido à fotogeração de elétrons sob radiação UV, que resulta em uma proteção catódica adicional [31]. A incorporação de óxido de titânio em PMMA tem sido utilizada para elevar o índice de refração [32], aumentar a estabilidade térmica e a estabilidade à radiação UV [15,23]. Em geral, híbridos PMMA- TiO_2 têm potencial aplicação como: (i) revestimentos anticorrosivos para superfícies metálicas, (ii) filmes anti-reflexo para células solares, lentes e telas de computador, (iii) revestimentos auto-limpantes, (iv) revestimento antimicrobiano, (v) sistemas para degradação de corante e descontaminação de água e (vi) revestimentos com propriedade de *self-healing* pela fotogeração de corrente de proteção catódica sob radiação UV [31].

Zircônia, ZrO_2 , possui elevada resistência à fratura e ao desgaste, elevada dureza, biocompatibilidade, excelente resistência química e em forma de filmes boa adesão à superfície metálica, propriedades que tornam um nanocompósito PMMA- ZrO_2 promissor para várias aplicações, especialmente revestimentos anticorrosivos para implantes metálicos [4,14,33]. Revestimentos de ZrO_2 preparados pelo processo sol-gel e depositados sobre aço inoxidável apresentam uma proteção contra corrosão um pouco superior à liga metálica,

porém com potencial de corrosão ainda negativo devido à presença de poros que permitem a difusão de espécies corrosivas até o metal [22,33]. A introdução de uma matriz polimérica de PMMA sem a presença de uma molécula acopladora (híbrido de classe I) e deposição sobre aço inoxidável resulta em uma maior proteção anticorrosiva se comparada a apenas ZrO_2 , porém ainda com potencial de corrosão negativo [20-22]. O potencial de camadas protetoras à base do nanocompósito PMMA- ZrO_2 ligado covalentemente (classe II) ainda não havia sido explorado, e, portanto, foi um dos focos deste trabalho.

Materiais à base de óxido de cério são interessantes por suas propriedades redox, devido à fácil conversão entre os estados de valência Ce (III) a Ce (IV) em condições de oxidação e redução [34]. Nanopartículas de CeO_2 têm sido o objeto de vários estudos recentes para aplicações como filtros UV inorgânicos devido ao seu elevado coeficiente de absorção na região UV e à sua baixa atividade fotocatalítica. Além das suas interessantes propriedades ópticas, nanopartículas de CeO_2 possuem alta bioatividade, devido às suas propriedades redox e antioxidantes [35]. Revestimentos de CeO_2 foram reportados por melhorar a resistência à oxidação de ligas metálicas [36], porém a utilização de cério é mais explorada em revestimentos anticorrosivos como inibidor de corrosão devido a seu efeito *self-healing*, habilidade do cério de formar óxidos e hidróxidos insolúveis em defeitos induzidos pela corrosão [14,37]. Os efeitos de íons cério na estrutura de híbridos já foram investigados por vários autores, inclusive em nosso grupo [37,38], que a partir de resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS), mostrou o papel ativo do Ce (IV) no aumento da conectividade da rede siloxano e também no aumento do grau de polimerização da fase orgânica do filme de PMMA- SiO_2 , resultando assim em filmes com maior proteção contra a corrosão. Além disso, CeO_2 tem sido adicionado ao PMMA para proteção contra radiação ultravioleta, prevenindo contra a foto-degradação, uma vez que é um semicondutor com banda proibida (*band gap*) igual a 3,15 eV, garantindo uma efetiva absorção da luz UV abaixo de 370 nm [39].

1.3 Revestimentos anticorrosivos para ligas metálicas

Desde a descoberta do cobre em tempos pré-históricos, uma extensa diversidade de materiais metálicos emergiu, como metais puros ou ligas metálicas [40]. Latão, bronze, aço, titânio e ligas de alumínio são atualmente os materiais metálicos mais aplicados, porém a tendência a sofrer corrosão em ambientes agressivos tem causado grande número de

acidentes, perdas econômicas devido à necessidade de reposição das peças, além do prejuízo ambiental causado pela exploração dos metais e pela geração de lixo [40].

Vários métodos de proteção foram desenvolvidos, incluindo o uso de: (i) novas ligas com maior resistência à corrosão, mas além do alto custo associado com sua fabricação, a utilização de novas ligas requer a substituição dos componentes instalados [40]; (ii) inibidores de corrosão, substâncias como por exemplo fosfatos, silicatos, hidróxidos, carbonatos, entre outros, que reduzem ou até mesmo eliminam a corrosão, por um ou uma combinação de vários mecanismos, como a adsorção, formação de precipitados volumosos visíveis, ou outros métodos comuns que consistem na combinação de adsorção, conversão e processos de oxidação para formar uma camada passiva [41]; (iii) proteção catódica, que usa um metal de sacrifício para proteger a estrutura metálica de interesse; (iv) camada de conversão, produzida pela conversão da superfície do metal em uma forma resistente à corrosão, como por exemplo anodização, fosfatização e cromatização [41]; e (v) revestimentos anticorrosivos, que resultam em uma barreira física entre o metal e o meio corrosivo, evitando ou minimizando o processo de corrosão.

Entre os métodos citados a passivação de superfícies metálicas usando revestimentos de conversão de cromato, ainda amplamente usada na indústria aeroespacial, fornece um dos melhores resultados, devido à formação de uma proteção ativa. Esse revestimento é formado pela redução de espécies de Cr (VI) para Cr_2O_3 , no entanto, o processo de conversão, bem como o revestimento final, mantém uma pequena quantidade de Cr (VI) não reagido, uma espécie altamente tóxica que pode ser liberada para o ambiente [40]. Legislações cada vez mais rigorosas vêm proibindo o uso desta metodologia e, portanto, o desenvolvimento de novas alternativas ecologicamente corretas e que apresentem alta performance anticorrosiva é de extrema necessidade para proteção de materiais metálicos contra corrosão [42].

Neste contexto, o uso de revestimentos anticorrosivos tem várias vantagens, como custos relativamente baixos, compatibilidade ambiental e a possibilidade de aplicação em componentes metálicos em uso [40]. Consequentemente, diferentes tipos de revestimentos de proteção foram desenvolvidos, compreendendo materiais metálicos, inorgânicos, orgânicos ou orgânicos-inorgânicos [40]. A aplicação de revestimentos metálicos, como cromo, zinco, níquel, alumínio e cobre, geralmente envolve poluição inerente e problemas relacionados com a toxicidade [41]. Revestimentos inorgânicos compreendem cerâmicas (sílica, titânia, zircônia, alumina), vidro, carbono, entre outros, e embora apresentem maior resistência à corrosão em comparação com substratos não revestidos, eles geralmente

exibem porosidade residual e presença de rachaduras devido a tensões internas, limitando seu uso como barreira de corrosão eficiente [22,41,43]. Materiais orgânicos, como epóxi, PMMA, poliuretano, poliésteres e fluoropolímeros, são amplamente aplicados como revestimentos de proteção, devido à simplicidade da aplicação, alta densidade e homogeneidade da estrutura e, conseqüentemente, alta resistência à corrosão em ambientes agressivos. No entanto, a falta de estabilidade térmica, resistência mecânica e principalmente de aderência a superfícies metálicas resultam em uma baixa durabilidade [40].

Entre a diversidade de revestimentos orgânicos e inorgânicos, a combinação de ambas as fases na forma de híbridos orgânico-inorgânicos tem se mostrado o método mais promissor para uma proteção eficiente e duradoura contra corrosão de superfícies metálicas [40,44]. Isso se deve à combinação de diversas propriedades essenciais proporcionadas pela fase inorgânica, como excelente aderência à superfície metálica, resistência mecânica e estabilidade térmica, combinadas com baixo estresse intrínseco e ausência de poros e fissuras fornecidos pela fase polimérica.

1.4 Revestimentos com propriedade *self-healing*

Inspirado em sistemas biológicos, o desenvolvimento de revestimentos com capacidade de auto-cura (*self-healing*) envolve a recuperação das propriedades originais do material após sofrer lesões induzidas por processos mecânicos ou químicos [45,46]. Para preparar materiais com propriedade de *self-healing* duas estratégias vêm sendo utilizadas: regeneração extrínseca e intrínseca. A regeneração intrínseca ocorre quando o próprio material se regenera, como por exemplo polímeros com memória de forma, enquanto a regeneração extrínseca pode ser fornecida pela adição de aditivos no revestimento na forma de inibidores de corrosão, cápsulas, fibras ou redes vasculares, que podem ser ativados por aumento de temperatura, UV, gradiente de pH, quebra de cápsulas ou alterações no ambiente químico (Figura 5) [45-49]. Considerando a abordagem extrínseca, a restauração sob demanda do revestimento é uma alternativa interessante para a substituição de cromatos. Diversos estudos relataram os benefícios e a eficiência de inibidores incorporados em várias classes de revestimentos que fornecem proteção ativa contra ataques corrosivos [50,51].

**REGENERAÇÃO INTRÍNSECA:
o próprio material se regenera**

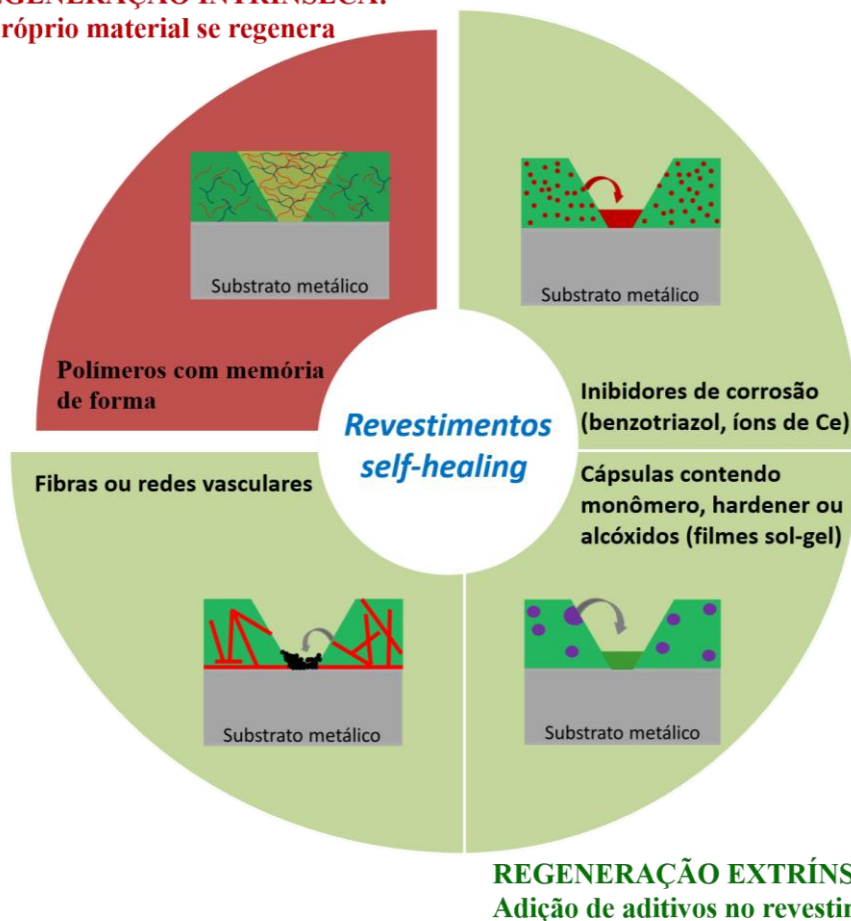


Figura 5. Regeneração intrínseca e extrínseca de revestimentos anticorrosivos.

Inibidores de corrosão armazenados no revestimento são capazes de desencadear reações secundárias após danos externos, sem prejudicar sua estrutura e adesão ao substrato. Entre os inibidores inorgânicos, os sais de cério não tóxicos têm sido relatados como o inibidor mais ativo [38,52,53]. Os compostos de cério apresentaram resultados promissores para os revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos sol-gel, devido à proteção catódica proporcionada pelos íons Ce (III) e Ce (IV). Após a liberação de íons OH durante a reação de redução de oxigênio, a restauração dos sítios de corrosão pode ser alcançada pela formação de espécies insolúveis, como óxidos e hidróxidos, bloqueando o progresso das reações redox [37,40,42,51]. Vários estudos têm investigado os efeitos benéficos dos sais de cério (cloreto e nitratos) em revestimentos híbridos, no entanto, poucos investigaram o efeito de nanopartículas de óxido de cério, que permite maiores taxas de liberação de íons cério em regiões corrosivas. Portanto, um dos focos deste trabalho foi o desenvolvimento de revestimentos PMMA covalentemente ligado a nanopartículas de óxido de cério (PMMA-CeO₂) com propriedade de *self-healing* para estender a vida útil de substratos de aço carbono.

1.5 Revestimentos para implantes metálicos

Materiais metálicos são largamente aplicados no corpo humano devido a lesões ou doenças, como por exemplo em implantes dentários, próteses de ombro, joelho e quadril (Figura 6). Várias ligas metálicas têm sido desenvolvidas para fabricação de implantes, porém os materiais consolidados são o aço inoxidável (316 L) e o titânio, seja puro ou na forma de ligas. O aço inoxidável 316 L é composto por Fe, <0,03% C, 16-18% Cr, 10-14% Ni, 2-3% Mo, <2% Mn, <0,75% Si, <0,01% N, <0,045% P, e <0,03% S, possui um custo relativamente baixo, e por isso vem sendo utilizado no SUS (Sistema Único de Saúde), porém apresenta problemas quanto à corrosão e liberação de íons tóxicos. O titânio puro e suas ligas, embora apresentem um custo mais alto, vêm substituindo o uso de aço inoxidável no sistema particular de saúde, sendo a liga Ti6Al4V o material mais utilizado para implantes atualmente. Embora a liga Ti6Al4V seja mais resistente à corrosão em comparação com o aço inoxidável, altos níveis de detritos de titânio, vanádio e alumínio foram encontrados em tecidos circundantes após exposição por longos períodos e sob condições de desgaste. A constante preocupação com a liberação de íons tóxicos, causada pela corrosão das diferentes ligas metálicas usadas como implantes, levou ao desenvolvimento de revestimentos que prolonguem a duração destes materiais [54,55].

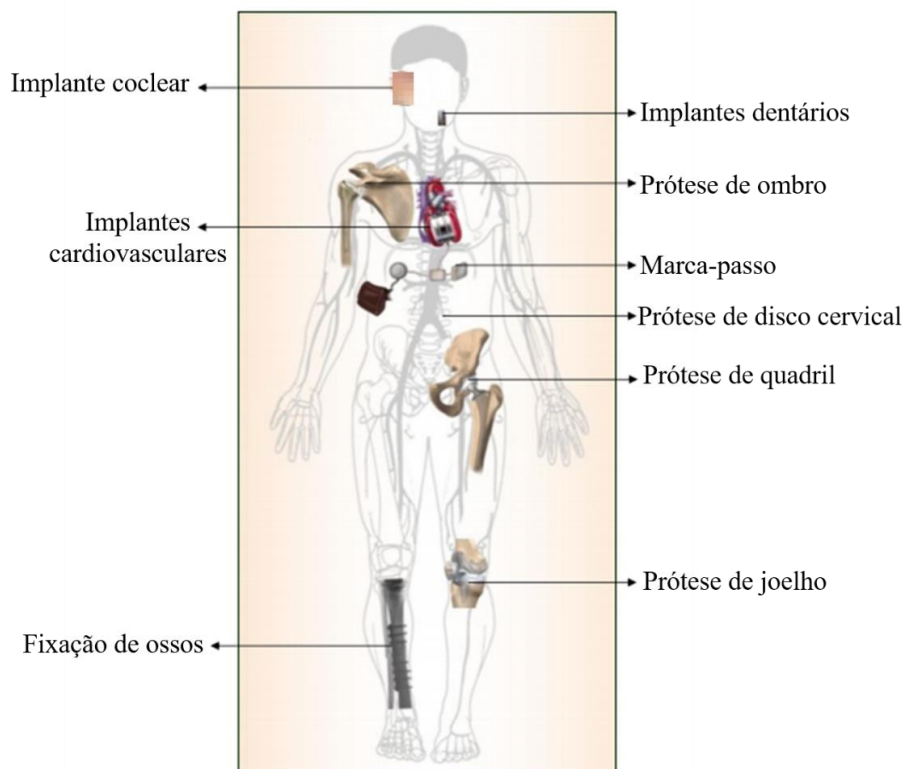


Figura 6. Exemplos de implantes metálicos utilizados no corpo humano. Adaptado de [56].

A aplicação de revestimentos protetores biocompatíveis é uma maneira promissora de superar as desvantagens relacionadas com eventos iniciais de corrosão, evitando assim a necessidade de uma segunda intervenção cirúrgica. A concepção de revestimentos protetores de corrosão para implantes metálicos, oferecendo uma ampla gama de funcionalidades ganhou relevância significativa nos últimos anos. Estes revestimentos multifuncionais apresentam um elevado potencial de aplicação, porque podem ser adaptados para a proteção contra a corrosão, estimulação da adesão e proliferação de osteoblastos, entrega de medicamentos e atividade anti-bacteriana. Entretanto, a obtenção de multifuncionalidades é uma tarefa complexa e, embora muitos revestimentos tenham sido relatados, poucos apresentam eficiência em mais de uma funcionalidade [57].

Após a incorporação de um implante ao corpo humano é necessário que ocorra a osseointegração, processo de ancoragem no nível histológico entre o osso vivo e um implante, sem a formação de tecido fibroso. A metodologia mais comum para melhorar a osseointegração é aumentar a rugosidade da superfície para melhorar a adesão celular, utilizando por exemplo anodização, jateamento, usinagem, laser, aspersão térmica e ataque químico, porém a aplicação de revestimentos bioativos é a via mais promissora para melhorar a adesão celular devido à interação química com as células, por exemplo através do uso de fosfatos de cálcio. Hidroxiapatita (HA: $\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e beta fosfato tricálcico (β -TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) vêm sendo vastamente aplicados para aumentar a osseointegração de materiais para implantes ortopédicos, devido à sua similaridade com a composição inorgânica do osso que leva a uma excelente biocompatibilidade e osteocondutividade, capacidade do biomaterial em conduzir o crescimento ósseo [58].

A utilização de revestimentos híbridos PMMA- TiO_2 e PMMA- ZrO_2 sobre materiais metálicos utilizados para implantes pode ser uma alternativa eficiente para proteção contra corrosão em meio corporal. Componentes inorgânicos como TiO_2 e ZrO_2 podem fornecer estabilidade mecânica para o revestimento, além de se ligar covalentemente à superfície metálica do implante aumentando a aderência e durabilidade, enquanto a presença de PMMA nesses revestimentos é importante para promover a formação de um filme com ausência de poros e trincas, levando a revestimentos com alta eficiência anticorrosiva. A adição de fosfatos de cálcio como HA e β -TCP em revestimentos PMMA- TiO_2 e PMMA- ZrO_2 pode levar à obtenção de revestimentos bioativos, que além de protegerem contra corrosão e serem biocompatíveis, ainda melhoram a osseointegração.

solução salina balanceada de Hank; PCL: policaprolactona; MPTS: 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato; TMOS: tetrametoxissilano; TEP: trietilfosfite

Embora os resultados biológicos para o híbrido PMMA-ZrO₂, especialmente quando modificado com HA e β -TCP, sejam muito promissores, o curto tempo de vida ainda é um problema a ser resolvido para sua possível aplicação. Já o híbrido PMMA-TiO₂ modificado com HA e β -TCP fornece tanto uma excelente bioatividade quanto durabilidade, e portanto é uma alternativa eficiente para aumentar a osseointegração e resistência à corrosão de implantes metálicos.

4.4.1 Conclusões parciais

Os revestimentos PMMA-ZrO₂ e PMMA-TiO₂ modificados com hidroxiapatita e β -TCP mostraram excelentes resultados em termos de biocompatibilidade, levando a uma maior proliferação de osteoblastos, deposição de Ca²⁺ e atividade de fosfatase alcalina. Os revestimentos PMMA-TiO₂ contendo fosfatos de cálcio se mostraram promissores para a aplicação como revestimento anticorrosivo e bioativo para implantes ortopédicos e dentários de Ti6Al4V, por fornecer além de uma osseointegração mais rápida, uma excelente eficiência anticorrosiva e durabilidade em solução de fluido de corpo simulado.

5 CONCLUSÕES

Novos materiais híbridos à base de PMMA-TiO₂, PMMA-ZrO₂ e PMMA-CeO₂ foram desenvolvidos neste trabalho com o objetivo de obter revestimentos multifuncionais que combinem propriedades como estabilidade térmica, eficiência anticorrosiva, biocompatibilidade e propriedade *self-healing*. Diversos parâmetros de síntese foram variados, como proporção molar entre fase orgânica, acoplador e fase inorgânica, quantidade de iniciador térmico, tratamento térmico, tempo e temperatura de síntese, tempo de acoplamento e parâmetros de deposição do filme.

A utilização de uma molécula acopladora para ligação covalente entre a fase orgânica e inorgânica, e a otimização da proporção entre fase orgânica e inorgânica se mostraram parâmetros extremamente importantes no desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos, e resultaram na obtenção de materiais homogêneos em escala nanométrica, forte adesão à superfícies metálicas, baixa rugosidade, ausência de trincas e

poros, alta estabilidade térmica e excelente eficiência anticorrosiva em termos da resistência contra corrosão e tempo de vida em meio salino.

A eficiência anticorrosiva para os três híbridos estudados atingiu valores expressivamente maiores que o substrato de aço carbono não revestido e que o filme de PMMA puro, mostrando assim a importância da incorporação de partículas inorgânicas na matriz polimérica para a propriedade de barreira. Os desempenhos contra corrosão reportados neste trabalho são comparáveis aos melhores resultados relatados na literatura para tintas orgânicas e revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos.

Híbridos PMMA-CeO₂ depositados em aço carbono por dip-coating apresentaram adesão ao substrato de até 6,2 MPa, estabilidade térmica próxima a 220 °C, superfície homogênea e lisa, com rugosidade < 1,3 nm, ausência de rachaduras ou porosidade, excelentes resultados de resistência à corrosão, e ainda exibiu propriedade de *self-healing*, evidenciada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). O híbrido PMMA-CeO₂ com melhor desempenho foi sintetizado com proporção 1Ce:2HEMA:25MMA, razão molar BPO/MMA igual a 0,05 e tratamento térmico lento, o qual apresentou módulo de impedância de até 290 GΩcm², com eficiência anticorrosiva praticamente inalterada por aproximadamente 6 meses.

Híbridos PMMA-TiO₂ e PMMA-ZrO₂ depositados por dip-coating em substrato de aço carbono apresentaram baixa rugosidade (< 1,2 nm para PMMA-TiO₂ e < 1,8 nm para PMMA-ZrO₂), forte adesão ao substrato (até 16 MPa para PMMA-TiO₂ e próxima a 8 MPa para PMMA-ZrO₂), estabilidade térmica de até 220 °C para ambos os híbridos, e excelente proteção anticorrosiva. O revestimento PMMA-TiO₂ com melhor desempenho anticorrosivo foi o híbrido com proporção entre os precursores igual a 2Ti:1HEMA:12MMA e razão molar BPO/MMA igual a 0,1, que apresentou módulo de impedância de até 50 GΩcm², 7 ordens de grandeza maior que o aço carbono não revestido. Para os revestimentos híbridos PMMA-ZrO₂ depositados em aço carbono a melhor condição encontrada foi a proporção 2Zr:1HEMA:16MMA com razão molar BPO/MMA igual a 0,1, que levou a uma resistência à corrosão de até 10 GΩcm².

Os híbridos PMMA-TiO₂ e PMMA-ZrO₂ com condições de síntese otimizadas foram modificados com beta fosfato tricálcico (β-TCP) e hidroxiapatita (HA) e depositados sobre liga de titânio Ti6Al4V. Estes revestimentos apresentaram resistência à corrosão de até 500 GΩcm² e excelente biocompatibilidade, explicado pelo aumento da rugosidade em

nanoescala e pela maior energia livre da superfície, que levam a uma maior adsorção de proteínas, e consequentemente proliferação de osteoblastos na superfície dos revestimentos.

6 PERSPECTIVAS

A combinação de características como alta eficiência anticorrosiva, longa durabilidade, baixo custo e compatibilidade ambiental torna os híbridos orgânico-inorgânicos uma alternativa muito promissora aos revestimentos convencionais. Além disso, a transparência, biocompatibilidade e resistência térmica podem ampliar sua aplicabilidade a dispositivos ópticos, revestimentos biocompatíveis para ligas usadas como implantes dentários e ortopédicos, bem como revestimentos anticorrosivos para ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica.

Para o híbrido PMMA-CeO₂, será realizada a variação da proporção molar entre Ce e Li na formação das nanopartículas de CeO₂, e estudo da sua influência nas propriedades estruturais, térmicas e de barreira. Estes materiais serão também aplicados sobre liga de alumínio 7075 utilizada na indústria aeronáutica.

Para os três híbridos desenvolvidos serão realizadas (i) medidas ópticas por espectroscopia na região do UV-visível, para obtenção da transparência e cálculo do *band gap* dos materiais estudados, e (ii) análise da resistência à radiação UV, por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia na região do UV-visível antes e após exposição dos materiais a radiação UV.

Os revestimentos PMMA-TiO₂ e PMMA-ZrO₂ modificados com HA e β -TCP, depositados em liga de titânio Ti6Al4V, serão imersos em SBF por 21 dias a 37 °C e analisados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, para análise da bioatividade dos revestimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 2 SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 696-753, 2011.

- 3 FAUSTINI, M.; NICOLE, L.; RUIZ-HITZKY, E.; SANCHEZ, C. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, p. 1-30, 2018.
- 4 BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3,5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 89-98, 2011.
- 5 LING, Z.; ZHONGSHI, L.; WENJUN, F. A.; TIANYOU, P. A novel polymethyl methacrylate (PMMA)-TiO₂ nanocomposite and its thermal and photic stability. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**, v. 11, n. 2, p. 415-418, 2006.
- 6 DHOKE, S. K.; KHANNA, A. S. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of nano-alumina modified alkyd based waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 1, p. 92-99, 2012.
- 7 JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- 8 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990, 908 p.
- 9 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 10 PHILIPP, G.; SCHMIDT, H. New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, p. 283-292, 1984.
- 11 CAMPUS® Datasheet, PLEXIGLAS®, 6N – PMMA, Evonik Industries AG.
Disponível em:
<http://www.campusplastics.com/material/pdf/41186/PLEXIGLAS6N?sLg=en>. Data: 12/08/2016.
- 12 DUVAL-TERRIÉ, C.; LEBRUN, L. Polymerization and Characterization of PMMA. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 3, p. 443-446, 2006.
- 13 BACH, L. G.; ISLAM, M.; GAL, Y. S.; LIM, K. T. Synthesis and characterization of TiO₂/Poly (methyl methacrylate) nanocomposites via surface thiol-lactam initiated radical polymerization. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 7, p. 5976-5980, 2012.
- 14 WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in organic coatings**, n. 64, v. 4, p. 327-338, 2009.

- 15 YAMADA, S.; MOURI, E.; YOSHINAGA, K. Incorporation of titanium dioxide particles into polymer matrix using block copolymer micelles for fabrication of high refractive and transparent organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, p. 712-718, 2011.
- 16 HAFIZAH, N. N.; ISMAIL, L. N.; RUSOP, M. Modulus and thermal properties of free standing PMMA/TiO₂ nanocomposite films. **IEEE-ICSE2012 Proc**, p. 182-185, 2012.
- 17 EL-ZAHER, N. A.; MELEGY, M. S.; GUIRGUIS, O. G. Thermal and structural analyses of PMMA/TiO₂ nanoparticles composites. **Natural Science**, v. 6, p. 859-870, 2014.
- 18 CHEN, Y.; LI, Z.; MIAO, N. Polymethylmethacrylate (PMMA)/CeO₂ hybrid particles for enhanced chemical mechanical polishing performance. **Tribology International**, v. 82, p. 211-217, 2015.
- 19 CAI, G.; LU, H.; ZHOU, Y.; HAO, J.; WILKIE, C. A. Fire retardancy of emulsion polymerized poly (methyl methacrylate)/cerium (IV) dioxide and polystyrene/cerium (IV) dioxide nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 549, p. 124-131, 2012.
- 20 MESSADDEQ, S. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic–organic (ZrO₂–PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, n. 1, p. 164-170, 1999.
- 21 ATIK, M.; LUNA, F. P.; MESSADDEQ, S. H.; AEGERTER, M. A. Ormocer (ZrO₂–PMMA) films for stainless steel corrosion protection, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1/3, p. 517-522, 1997.
- 22 NOROUZI, M.; GAREKANI, A. A. Corrosion protection by zirconia-based thin films deposited by a sol–gel spin coating method. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2857, 2014.
- 23 LING, Z.; ZHONGSHI, L.; WENJUN, F. A.; TIANYOU, P. A novel polymethyl methacrylate (PMMA)-TiO₂ nanocomposite and its thermal and photic stability. **Wuhan University Journal of Natural Sciences**, v. 11, n. 2, p. 415-418, 2006.
- 24 PARLAK, O.; DEMIR, M. M. Toward transparent nanocomposites based on polystyrene matrix and PMMA-grafted CeO₂ nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 11, p. 4306-4314, 2011.
- 25 OTSUKA, T.; CHUJO, Y. Poly (methyl methacrylate)(PMMA)-based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals. **Polymer journal**, v. 42, n. 1, p. 58-65, 2010.

- 26 MÉNDEZ-VIVAR, J.; BOSCH, P.; LARA, V. H. Synthesis and spectroscopic study of mixed metal clusters using methacrylate and acrylate ligands. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1949–1957, 2005.
- 27 CIHLAR Jr, J.; BARTONICKOVA, E.; CIHLAR, J. Low-temperature sol–gel synthesis of anatase nanoparticles modified by Au, Pd and Pt and activity of TiO₂/Au, Pd, Pt photocatalysts in water splitting. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 65, n. 3, p. 430-442, 2013.
- 28 FU, T.; ALAJMI, Z.; YANG, S. Y.; ZHOU, Y. M.; LU, J.; GE, Y. Structure, hydrophilicity and corrosion resistance of sol–gel derived Ag-containing TiO₂ film on plasma nitrated 316L stainless steel. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 69, n. 1, p. 85-92, 2014.
- 29 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- 30 MOHAMMADNEZHAD, G.; AMINI, M. M. A simple hydrothermal route for the low-temperature processing of nanocrystalline TiO₂. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 77, p. 378–385, 2016.
- 31 SHEN, G. X.; CHEN, Y. C.; LIN, C. J. Corrosion protection of 316 L stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol–gel method. **Thin Solid Films**, v. 489, n. 1, p. 130-136, 2005.
- 32 YUWONO, A. H.; LIU, B.; XUE, J.; WANG, J.; ELIM, H. I.; JI, W.; LIC, Y.; WHITE, T. J. Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂–PMMA nanohybrids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2978-2987, 2004.
- 33 QUINSON, J. F.; CHINO, C.; BECDELIEVRE, A. M. DE; GUIZARD, C.; BRUNEL, M. Deformation capability and protective role of zirconia coatings on stainless steel. **Journal of materials science**, v. 31, n. 19, p. 5179-5184, 1996.
- 34 GIRIJA, D.; NAIK, H. S. B.; SUDHAMANI, C. N.; KUMAR, B. V. Cerium oxide nanoparticles - a green, reusable, and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of polyhydroquinolines under solvent-free conditions. **Archives of Applied Science Research**, v. 3, n. 3, p. 373-382, 2011.
- 35 TRUFFAULT, L.; MAGNANI, M.; HAMMER, P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Structural and optical features of ureasiloxane-polyethylene oxide hybrids containing CeO₂ nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 471, p. 73-80, 2015.

- 36 NAZERI, A.; TRZASKOMA-PAULETTE, P. P.; BAUER, D. Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 10, n. 3, p. 317-331, 1997.
- 37 HARB, S. V.; SANTOS, F. C. dos; CAETANO, B. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RSC Advances**, v. 5, p. 15414-15424, 2015.
- 38 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, p. 2606-2612, 2010.
- 39 AKLALOUCH, M.; CALLEJA, A.; GRANADOS, X.; RICART, S.; BOFFA, V.; RICCI, F.; OBRADORS, X. Hybrid sol-gel layers containing CeO₂ nanoparticles as UV-protection of plastic lenses for concentrated photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 175-182, 2014.
- 40 HARB, S. V.; TRENTIN, A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metallic surfaces. **New Technologies in Protective Coatings**, 1ed.: InTech, 2017, p. 19-51.
- 41 BRASUNAS, A. de S.; DELINDER, L. S. V. Corrosion basics: An introduction. 1984. Houston: TX: National Association of Corrosion Engineers, 353 p.
- 42 SCHEM, M.; SCHMIDT, T.; GERWANN, J.; WITTMAR, M.; VEITH, M.; THOMPSON, G. E.; MOLCHAN, I. S.; HASHIMOTO, T.; SKELDON, P.; PHANI, A. R.; SANTUCCI, S.; ZHELUDKEVICH, M. L. CeO₂-filled solgel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2304-2315, 2009.
- 43 QUINSON, J. F.; CHINO, C.; BECDELIEVRE, A. M. de; GUIZARD, C.; BRUNEL, M. Deformation capability and protective role of zirconia coatings on stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 5179-5184, 1996.
- 44 ZHANG L.; ZHANG, J.; LIU, R. Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of aluminum alloys. **Surface Innovations**, v. 4, p. 51-69, 2016.
- 45 BLAISZIK, B. J.; KRAMER, S. L. B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-healing polymers and composites. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 179-211, 2010.

- 46 FISCHER, H. R.; GARCÍA, S. J. Active protective coatings: sense and heal concepts for organic coatings. In: HUGHES, A. E.; MOL, J. M. C.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BUCHHEIT, R. G. (Eds). **Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals**, Springer. 2016, p. 139-156.
- 47 FISCHER, H. R.; GARCÍA, S. J. Active protective coatings: sense and heal concepts for organic coatings. In: Hughes, A. E.; Mol, J. M. C.; Zheludkevich, M. L.; Buchheit, R. G. (Eds), **Active protective coatings: New-generation coatings for metals**, Dordrecht, The Netherlands: Springer Science-Business Media, p. 139-156, 2016.
- 48 STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIEL, I.; SZCZYGIEL, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 8041-8051, 2013.
- 49 WANG, L.; DENG, L.; ZHANG, D.; QIAN, H.; DU, C.; LI, X.; MOL, J. M. C.; TERRY, H. Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 261-268, 2016.
- 50 SORENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, p. 135-176, 2009.
- 51 YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; KARAVAI, O. V.; FERREIRA, M. G. S. Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 352-361, 2008.
- 52 MONTEMOR, M. F. Fostering green inhibitors for corrosion prevention. In: HUGHES, A. E.; MOL, J. M. C.; ZHELUDKEVICH, M. L.; BUCHHEIT, R. G. (Eds). **Active protective coatings: New-generation coatings for metals**. Dordrecht, The Netherlands: Springer Science-Business Media, p. 107-137, 2016.
- 53 BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CALVINO, J. J.; MARCOS, M.; RODRIGUEZ-CHACON, M. A. Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. **Corrosion Science**, v. 40, p. 1803-1819, 1998.
- 54 WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, v. 213, p. 134-137, 1996.
- 55 MATUSIEWICZ, H. Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: from ions to nanoparticles – a systematic analytical review. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2379-2403, 2014.

- 56 MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical implants: corrosion and its prevention - a review. recent patents on corrosion science. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, p. 40-54, 2010.
- 57 MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014.
- 58 ZHU, Y.; ZHANG, K.; ZHAO, R.; YE, X.; CHEN, X.; XIAO, Z.; YANG, X.; ZHU, X.; ZHANG, K.; FAN, Y.; ZHANG, X. Bone regeneration with micro/nano hybrid-structured biphasic calcium phosphate bioceramics at segmental bone defect and the induced immunoregulation of MSCs. **Biomaterials**, v. 147, p. 133–144, 2017.
- 59 OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741–1747, 1969.
- 60 KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 24, p. 721-734, 1990.
- 61 HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6218–6227, 2010.
- 62 SANTOS, F. C. dos; HARB, S. V.; MENU, M-J.; TURQ, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. On the structure of high performance anticorrosive PMMA–siloxane–silica hybrid coatings. **RSC Advances**, v. 5, p. 106754–106763, 2015.
- 63 HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266-274, 2012.
- 64 AMMAR, S.; RAMESH, K.; VENGADAESVARAN, B.; RAMESH, S.; AROF, A. K. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. **Progress in Organic Coatings**, v. 92, p. 54–65, 2016.
- 65 LAMAKA, S. V.; XUE, H. B.; MEIS, N. N. A. H.; ESTEVES, A. C. C.; FERREIRA, M. G. S. Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. **Progress in Organic Coatings**, v. 80, p. 98–105, 2015.
- 66 THAI, T. T.; DRUART, M. E.; PAINT, Y.; TRINH, A. T.; OLIVIER, M. G. Influence of the sol-gel mesoporosity on the corrosion protection given by an epoxy primer applied on aluminum alloy 2024 –T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, p. 53–63, 2018.

- 67 CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 142, p. 12–21, 2018.
- 68 WANG, N.; GAO, H.; ZHANG, J.; KANG, P. Effect of graphene oxide/ZSM-5 hybrid on corrosion resistance of waterborne epoxy coating. **Coatings**, v. 8, p. 1–14, 2018.
- 69 MOSA, J.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; APARICIO, M. Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally-friendly Ce-doped organic–inorganic sol–gel coatings. **RSC Advances**, v. 6, p. 39577-39586, 2016.
- 70 AMMAR, S.; RAMESH, K.; VENGADAESVARAN, B.; RAMESH, S.; AROF, A. K. A novel coating material that uses nano-sized SiO₂ particles to intensify hydrophobicity and corrosion protection properties. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 417–426, 2016.
- 71 AMMAR, S.; RAMESH, K.; VENGADAESVARAN, B.; RAMESH, S.; AROF, A. K. Formulation and characterization of hybrid polymeric/ZnO nanocomposite coatings with remarkable anti-corrosion and hydrophobic characteristics. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 13, p. 921–930, 2016.
- 72 MAYA-VISUET, E.; GAO, T.; SOUCEK, M.; CASTANEDA, H. The effect of TiO₂ as a pigment in a polyurethane/polysiloxane hybrid coating/aluminum interface based on damage evolution. **Progress in Organic Coatings**, v. 83, p. 36-46, 2015.
- 73 DEL ANGEL-LÓPEZ, D.; DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A.; TORRES-HUERTA, A. M.; FLORES-VELA, A.; ANDRACA-ADAME, J.; DORANTES-ROSALES, H. Analysis of degradation process during the incorporation of ZrO₂:SiO₂ ceramic nanostructures into polyurethane coatings for the corrosion protection of carbon steel. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 1067–1084, 2013.
- 74 LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy, Part 2: application of EIS to coatings. **Journal of Coatings Technology**, p. 88-93, 2004.
- 75 NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Naumkin, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST Standard Reference Database 20**, v. 4,1: <http://srdata.nist.gov/XPS/>.
- 76 GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small Angle X-Ray Scattering**. Academic Press, Cambridge, MA, USA. 1982.
- 77 KOHLBRECHER, J. User guide for the SASfit software package, 2013.

- 78 MONTEMOR, M. F.; PINTO, R.; FERREIRA, M. G. S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 5179-5189, 2009.
- 79 LAKSHMI, R. V.; ARUNA, S. T.; ANANDAN, C.; BERA, P.; SAMPATH, S. EIS and XPS studies on the self-healing properties of Ce-modified silica-alumina hybrid coatings: Evidence for Ce(III) migration. **Surface & Coatings Technology**, v. 309, p. 363–370, 2017.
- 80 KARANVEER, S. A.; BOHM, S.; KHANNA, A. S.; BOHM, H. L. M. Graphene based anticorrosive coatings for Cr(VI) replacement. **Nanoscale**, v. 7, p. 17879-17888, 2015.
- 81 FERREIRA, M. G. S.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2927–2935, 2004.
- 82 ECHEVERRÍA, M.; ABREU, C. M.; LAU, K.; ECHEVERRÍA, C. A. Viability of epoxy–siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosion. **Progress in Organic Coatings**, v. 92, p. 29-43, 2016.
- 83 RAMEZANZADEH, B.; AHMADI, A.; MAHDAVIAN, M. Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets. **Corrosion Science**, v. 109, p. 182–205, 2016.
- 84 Turunen, M. P. K.; Marjamäki, P.; Paajanen, M.; Lahtinen, J.; Kivilahti, J. K. Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface. **Microelectronics Reliability**, v. 44, p. 993–1007, 2004.
- 85 PARHIZKAR, N.; SHAHRABI, T.; RAMEZANZADEH, B. A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film. **Corrosion Science**, v. 123, p. 55-75, 2017.
- 86 WAN, H.; SONG, D.; LI, X.; ZHANG, D.; GAO, J.; DU, C. A new understanding of the failure of waterborne acrylic coatings. **RSC Advances**, v. 7, p. 38135–38148, 2017.
- 87 YU, J.; YU, H.; AO, C. H.; LEE, S. C.; YU, J. C.; HO, W. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 496, p. 273–280, 2006.

- 88 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 5th ed, Cengage Learning, Boston, 2014.
- 89 ALEKSEEVA, T. T.; MARTYNYUK, I. S.; BABKINA, N. V.; MENZHERES, G. Y. Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and organic-inorganic copolymer. **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, p. 17-25, 2014.
- 90 HAMMOUDA, B. A new Guinier-Porod model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 716-719, 2010.
- 91 SUI, R.; RIZKALLA, A. S.; CHARPENTIER, P. A. Formation of titania nanofibers: a direct sol-gel route in supercritical CO₂. **Langmuir**, v. 21, p. 6150-6153, 2005.
- 92 ZHAO, J.; FAN, W.; WU, D.; SUN, Y. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, p. 15-20, 2000.
- 93 ROSALES-LEAL, J. I.; RODRÍGUEZ-VALVERDE, M. A.; MAZZAGLIA, G.; RAMÓN-TORREGROSA, P. J.; DÍAZ-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA-MARTÍNEZ, O.; VALLECILLO-CAPILLA, M.; RUIZ, C.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. A. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. **Colloids and Surfaces A**, v. 365, p. 222–229, 2010.
- 94 BAGHERIFARD, S.; HICKEY, D. J.; DE LUCA, A. C.; MALHEIRO, V. N.; MARKAKI, A. E.; GUAGLIANO, M.; WEBSTER, T. J. The influence of nanostructured features on bacterial adhesion and bone cell functions on severely shot peened 316L stainless steel. **Biomaterials**, v. 73, p. 185-197, 2015.
- 95 GARCÍA, C.; CERÉ, S.; DURÁN, A. Bioactive coatings deposited on titanium alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3488–3495, 2006.
- 96 SALVADOR, D. G.; MARCOLIN, P.; BELTRAMI, L. V. R.; BRANDALISE, R. N.; KUNST, S. R. Influence of the pretreatment and curing of alkoxy silanes on the protection of the titanium-aluminum-vanadium alloy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p.1–14, 2017.
- 97 SALVADOR, D. G.; MARCOLIN, P.; BELTRAMI, L. V. R.; BRANDALISE, R. N.; KUNST, S. R. Development of alkoxide precursors-based hybrid coatings on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications: influence of pH of sol. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, p. 2863–2874, 2018.

98 BEDI, R. S.; BEVING, D. E.; ZANELLO, L. P.; YAN, Y. Biocompatibility of corrosion-resistant zeolite coatings for titanium alloy biomedical implants. **Acta Biomaterialia.**, v. 5, p. 3265–3271, 2009.

99 EL HADAD, A. A.; BARRANCO, V.; JIMÉNEZ-MORALES, A.; HICKMAN, G. J.; GALVÁN, J. C.; PERRY, C. C. Triethylphosphite as a network forming agent enhances in vitro biocompatibility and corrosion protection of hybrid organic-inorganic sol-gel coatings for Ti6Al4V alloys. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, p. 7955–7963, 2014.