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

Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO_2, ZrO_2 e CeO_2) multifuncionais

SAMARAH VARGAS HARB

Tese de Doutorado

2019

SAMARAH VARGAS HARB

Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO_2, ZrO_2 e CeO_2) 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

Harb, Samarah Vargas
H255d 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.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

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 Quimica - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA
Labquim-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-CeO_2 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-TiO_2 and PMMA-ZrO_2 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-SiO_2 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-(TiO_2, ZrO_2 and CeO_2) hybrid coatings for corrosion protection. 2016.

2016 - Symposium on Advanced Materials and Surface Science.

2016 - XVEncontro da SBPMat. PMMA-TiO_2 hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel.

2017 - 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomamaterials. PMMA-CeO_2 hybrid coatings for corrosion protection.

2017 - 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomamaterials. 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-TiO_2 nanocomposite coatings for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - International Conference on Biomaterials and Chemical Biology. PMMA-TiO_2 and PMMA-ZrO_2 organic-inorganic hybrid nano-coatings for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - XVIIEncontro da SBPMat. PMMA-TiO_2 and PMMA-ZrO_2 coatings modified with hydroxyapatite and β-TCP for Ti6Al4V metallic implants.

2018 - XVIIEncontro da SBPMat. Self-healing PMMA-CeO_2 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 βTCP;

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 precurssores (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 ºC, superfície homogênea e lisa, ausência de rachaduras ou porosidade, excelentes resultados de resistência à corrosão, com módulo de impedância de até 290 $G\Omega cm^2$ 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 ºC, e excelente proteção anticorrosiva. Os revestimentos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 com melhores desempenhoss anticorrosivos apresentaram módulo de impedância igual a 50 $G\Omega cm^2$ e 10 $G\Omega cm^2$, respectivamente, 7 ordens de gradeza 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 $G\Omega cm^2$, 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 ºC, homogeneous and smooth surface, absence of cracks or porosity, excellent corrosion resistance, with impedance modulus up to 290 GΩ 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 GΩcm^2 and 10 GΩ$cm^{2,}$ 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 GΩcm^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 *self-healing* da amostra 1Ce2HEMA25MMA, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). 62
Figura 25. Análise da propriedade de *self-healing* 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 - *full width at half maximum*) 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 ºC. 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 ºC, obtido por TGA sob atmosfera de N_2. 55
Tabela 5. Porcentagem de área das componentes CeOH, Ce_2O_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 impedânica ($|Z|_{50mHz}$) 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 impedânica ($|Z|_{50mHz}$) 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	Grama
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
Φ	Ângulo de fase
h	Hora
H_2O	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
ºC	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 *self-healing*	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 *self-healing* 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 fotocrômicos, 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 orgância 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].

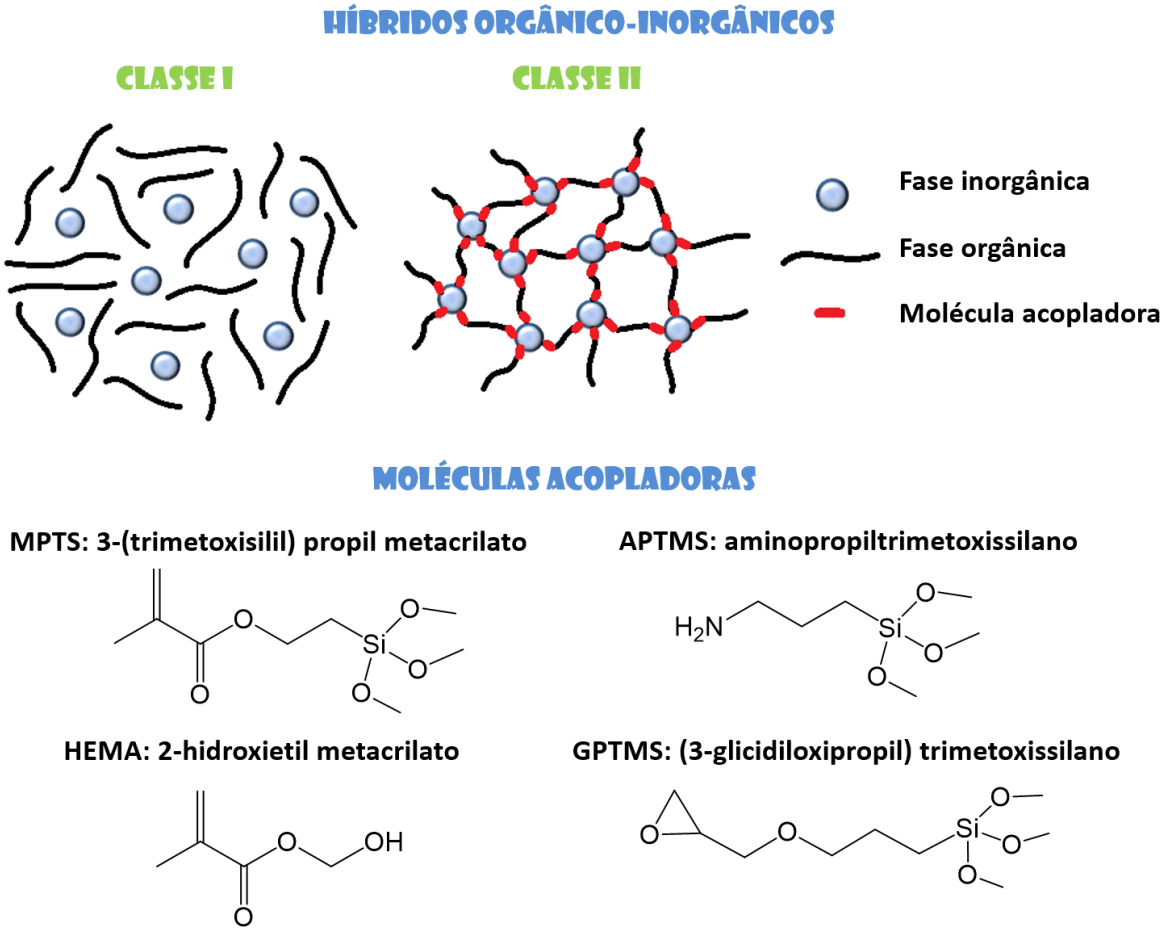


Figura 1. Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânicos de classe I e II, e exemplos de moléculas acopladoras utilizadas para ligação covalente entre fases orgânicas e inorgânicas.

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 ($\cdot OCH_3$) ou etóxi ($\cdot OC_2H_5$). 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 (C_xH_{2x+1}) [8,9,10].

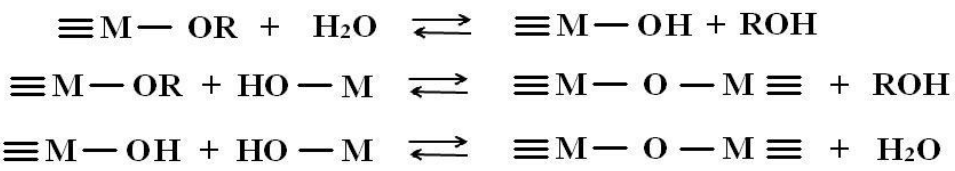


Figura 2. Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, adaptado de [8].

1.2 Híbridos PMMA-TiO_2, PMMA-CeO_2 e PMMA-ZrO_2

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].

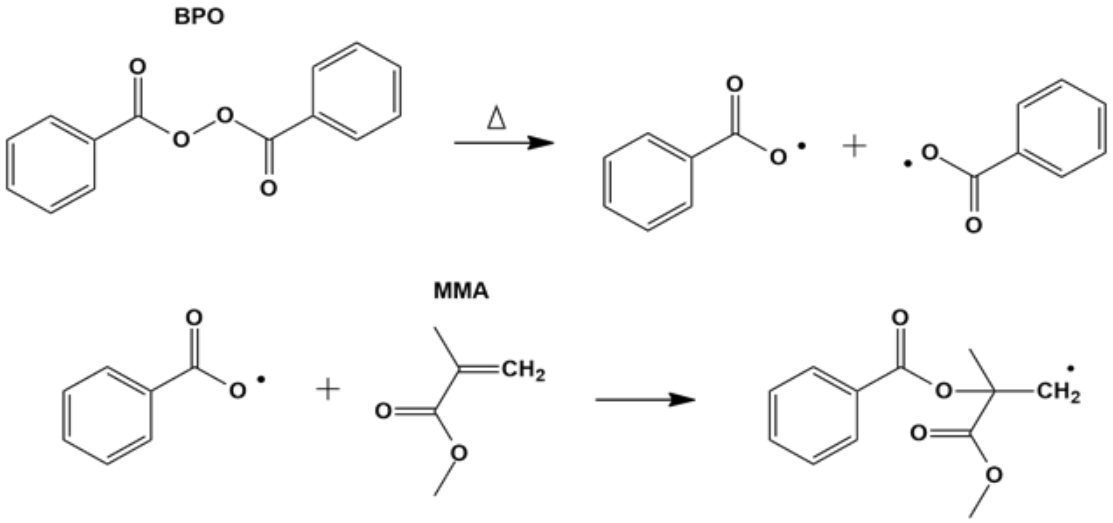


Figura 3. Reação de polimerização radicalar para formação do PMMA, a partir de peróxido de benzoíla (BPO) e metacrilado de metila (MMA).

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 ZrO_2, TiO_2 e CeO_2 melhoram substancialmente estas propriedades [14], além de possivelmente proporcionar novas caracterísiticas interessantes como bioatividade, atividade fotocatalítica e efeito *self-healing* (auto-cura).

Híbridos de classe I contendo poli(metacrilato de metila), como PMMA-TiO_2 [15-17], PMMA-CeO_2 [18,19] e PMMA-ZrO_2 [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-(TiO_2 [23], CeO_2 [24] e ZrO_2 [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).

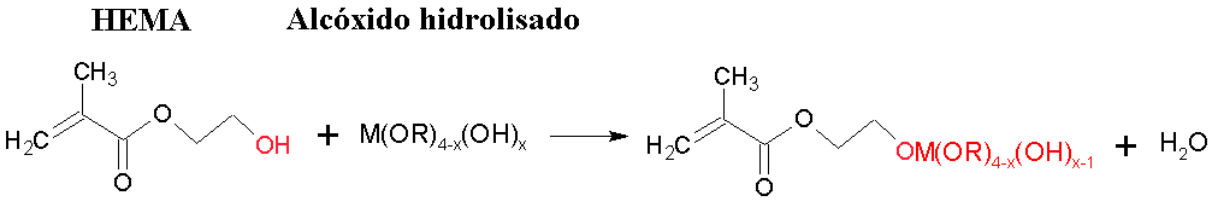


Figura 4. Reação entre a molécula de HEMA e o alcóxido metálico hidrolisado, liberando água e produzindo ligação covalente entre o metal (M) e a parte orgânica. Adaptado de [26].

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 fotocatálise 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 fotocataliticas 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 â 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 sacrificío 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, forcene 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, consequentemente, 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].

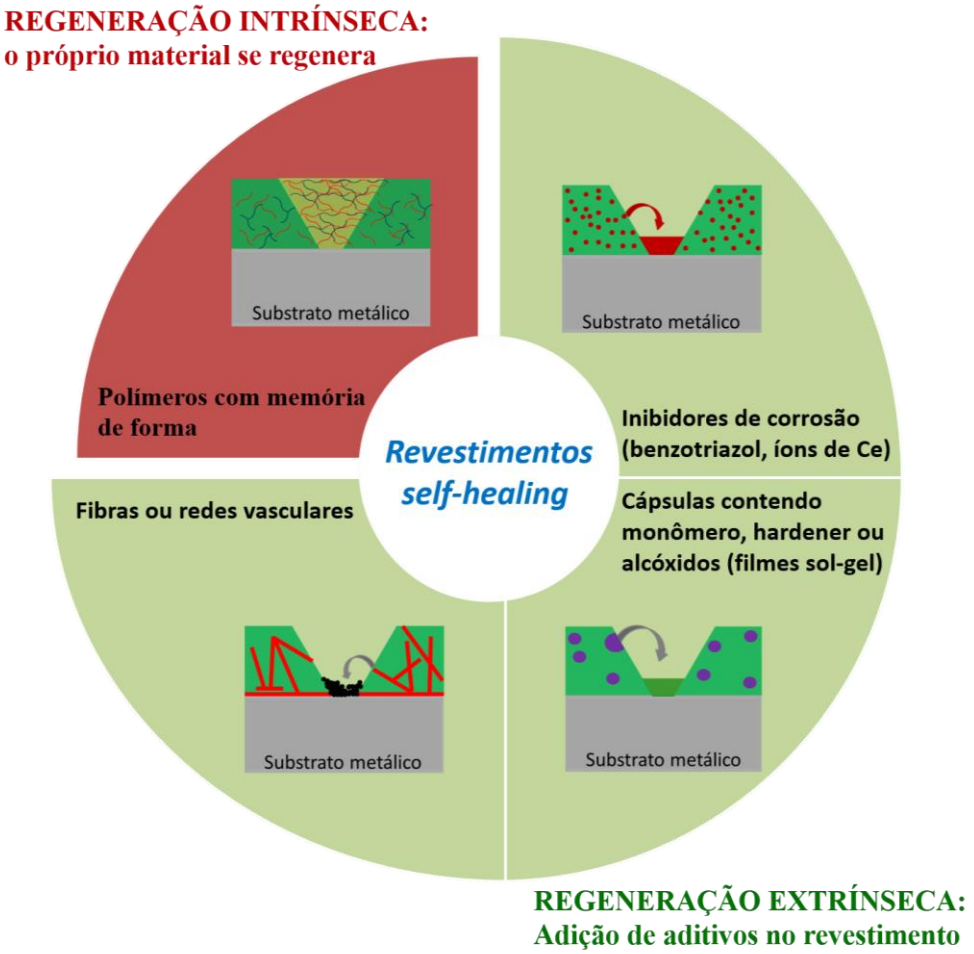


Figura 5. Regeneração intrínseca e extrínseca de revestimentos anticorrosivos.

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-CeO_2) com propriedade de *self-healing* para estender a vida útil de substratos de aço carbono.

1.5 Revestimentos para implantes metálicos

Materiais metálios 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 fabrição 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].

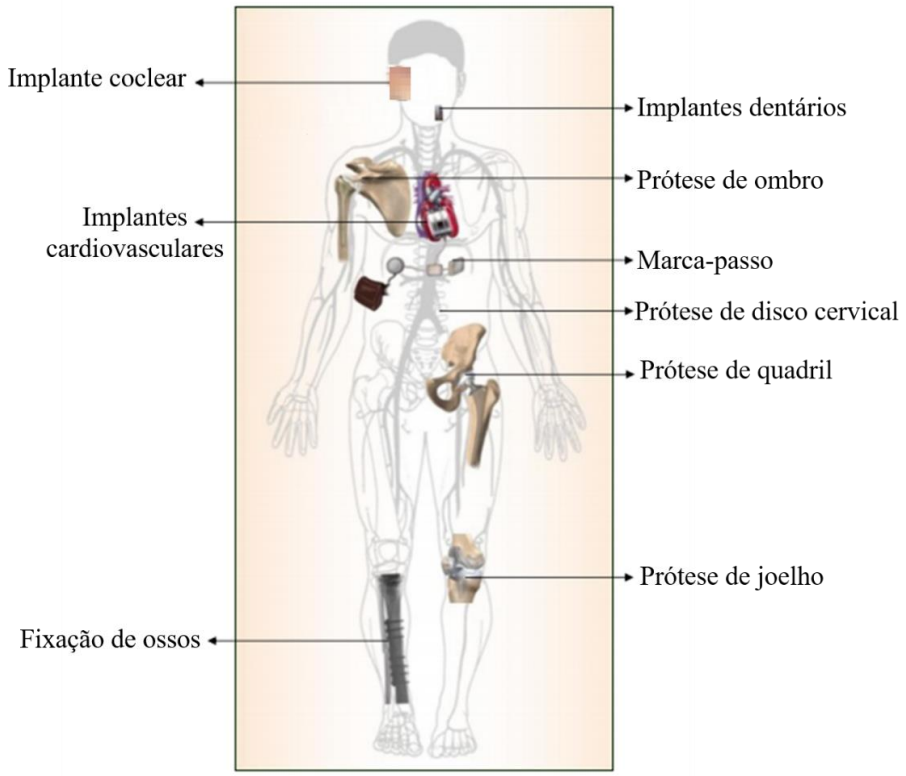


Figura 6. Exemplos de implantes metálicos utilizados no corpo humano. Adaptado de [56].

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: $Ca(PO_4)_6(OH)_2$) e beta fosfato tricálcico (β-TCP: $Ca_3(PO_4)_2$) 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 exelente 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.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos PMMA-(TiO_2, ZrO_2 e CeO_2) de classe II sintetizados pelo processo sol-gel, com foco na aplicação como revestimentos anticorrosivos para superfícies metálicas de aço carbono e liga de titânio Ti6Al4V.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliação dos efeitos dos parâmetros de síntese como temperatura, tempo e proporção molar dos reagentes nas propriedades estruturais e na estabilidade térmica dos nanocompósitos.
- Deposição do híbrido PMMA-CeO_2 sobre substrato de aço carbono para estudo da eficiência anticorrosiva e análise da propriedade de *self-healing*.
- Deposição dos híbridos PMMA-(TiO_2 e ZrO_2) sobre substrato de aço carbono para estudo da eficiência anticorrosiva dos revestimentos.
- Modificação de revestimentos híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 com hidroxiapatita e β-TCP, deposição em liga Ti6Al4V, e caracterização estrutural, biológica e eletroquímica.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos híbridos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2

Os seguintes reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente: isopropóxido de titânio (IV) (Sigma-Aldrich), propóxido de zircônio (IV) (Sigma-Aldrich), nitrato de cério (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$, Sigma-Aldrich), hidróxido de lítio (LiOH, Sigma-Aldrich), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA, Sigma-Aldrich), metacrilato de metila (MMA, Sigma-Aldrich), etanol anidro (Sigma-Aldrich), isopropanol anidro (Sigma-Aldrich), peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich) e hidroxiapatita (Sigma-Aldrich). O MMA foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas. O HEMA foi utilizado como agente acoplador entre a fase orgânica (MMA polimerizado) e as fases inorgânicas.

Os três híbridos estudados neste trabalho não haviam sido reportados anteriormente e, portanto, diversos parâmetros foram variados, como tempo e temperatura de síntese, proporção entre precurssores, quantidade e tipo de solvente, método e parâmetros de deposição, entre outros. Após cada síntese e caracterização do revestimento, dependendo do

resultado obtido um determinado parâmetro foi escolhido para ser variado, porém apenas as amostras que apresentaram melhores resultados serão apresentadas (Tabela 1).

Tabela 1. Condições experimentais para síntese dos híbridos estudados.

Nome da amostra	Proporção molar	Tempo de síntese	Razão BPO/MMA	Tratamento térmico
1Ce2HEMA20MMA	1Ce:2HEMA:20MMA	90 min	0.05	60 ºC/24 h, 80 ºC/24 h, 100 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
1Ce2HEMA25MMA	1Ce:2HEMA:25MMA	90 min	0.05	60 ºC/24 h, 80 ºC/24 h, 100 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
1Ce2HEMA30MMA	1Ce:2HEMA:30MMA	90 min	0.05	60 ºC/24 h, 80 ºC/24 h, 100 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Ti_8MMA(BPO0.01)	2Ti:1HEMA:8MMA	4 h	0.01	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Ti_8MMA(BPO0.05)	2Ti:1HEMA:8MMA	4 h	0.05	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Ti_12MMA(BPO0.05)	2Ti:1HEMA:12MMA	4 h	0.05	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Ti_12MMA(BPO0.1)	2Ti:1HEMA:12MMA	4 h	0.1	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Zr_12MMA(BPO0.1)	2Zr:1HEMA:12MMA	30 min	0.1	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Zr_14MMA(BPO0.1)	2Zr:1HEMA:14MMA	30 min	0.1	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h
2Zr_16MMA(BPO0.1)	2Zr:1HEMA:16MMA	30 min	0.1	60 ºC/24 h, 160 ºC/3 h

A síntese dos híbridos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2 está resumida na Figura 7. A primeira etapa é referente à síntese das nanopartículas inorgânicas e reação com a molécula acopladora (HEMA), em seguida é realizada a mistura das nanopartículas inorgânicas com o MMA (monômero) e BPO (iniciador térmico), e por fim os revestimentos são obtidos por dip-coating (imersão) e os substratos revestidos são tratados termicamente.

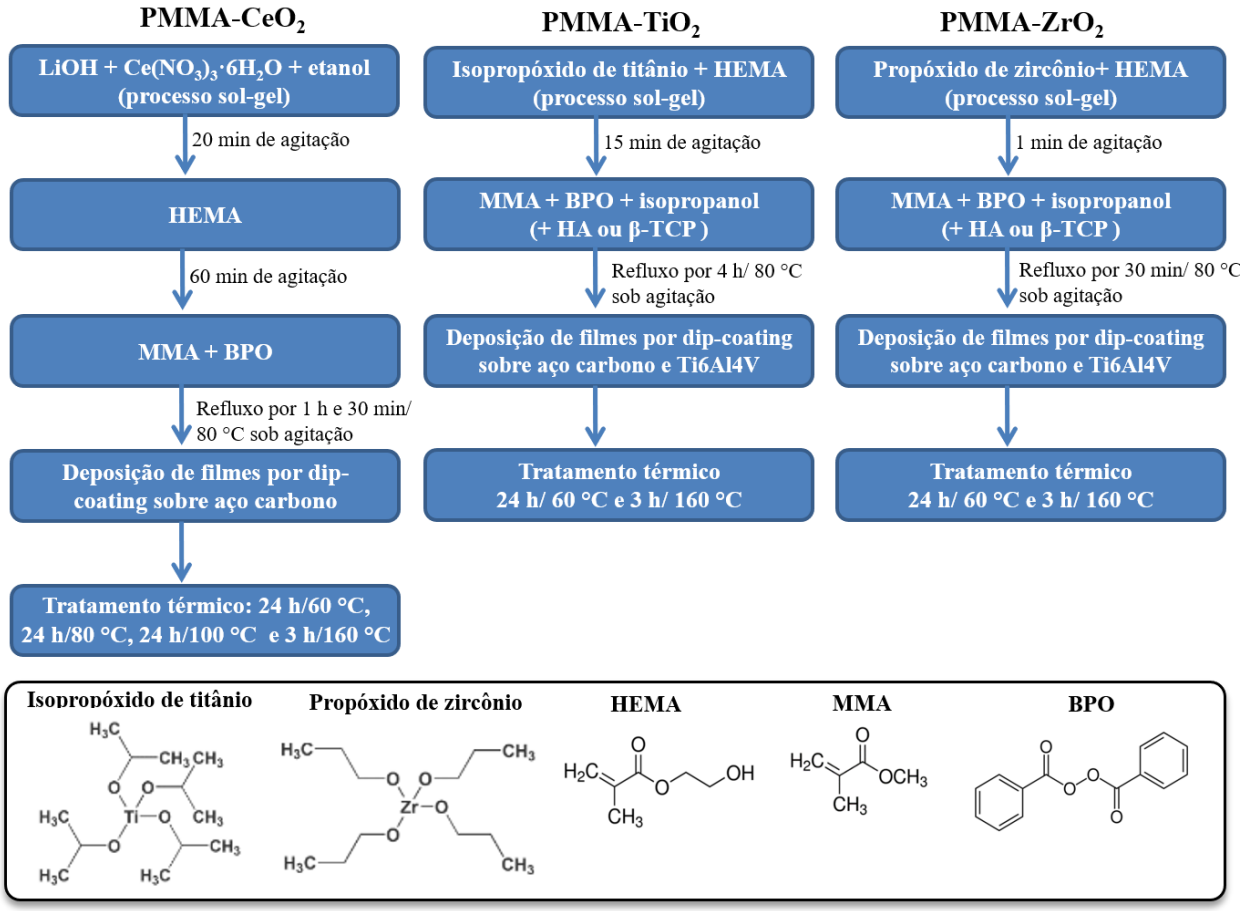
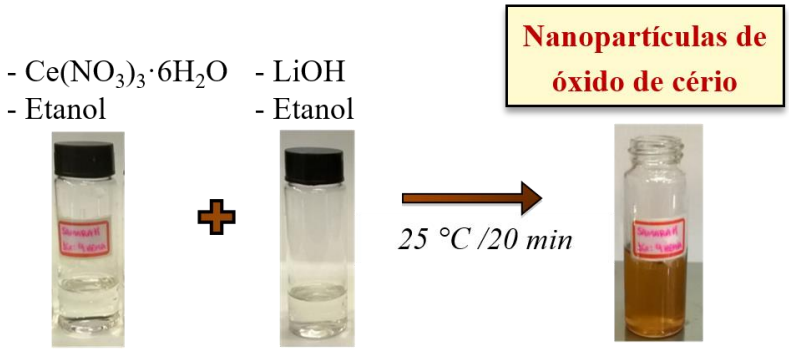


Figura 7. Procedimento de síntese dos revestimentos híbridos e estruturas moleculares dos reagentes utilizados na síntese.

Para síntese do híbrido PMMA-CeO_2, inicialmente 1,086g de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 0,03 g de LiOH foram dissolvidos em 5 ml de etanol cada por auxílio do banho de ultrassom (~10 min). Posteriormente, a solução etanólica contendo Ce foi colocada para agitar a 25 ºC, a solução de Li foi adicionada gota a gota, e então deixado reagir por 20 min (Figua 8). A adição de LiOH levou a uma cor laranja da solução, indicando a oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} [35]. Após este tempo, o reagente HEMA foi adicionado ao recipiente contedo as nanopartículas de CeO_2 e a solução foi deixada agitar por 60 min a 25 °C. Em um balão de fundo redondo, foi misturado MMA, BPO e a solução inorgânica, e por fim deixado agitar por 1 h e 30 min a 80 ºC em refluxo.



$$Ce(NO_3)_3 + LiOH \rightarrow Ce(OH)_3 + LiNO_3$$
$$Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O$$
$$Ce(OH)_3 + OH^- \rightarrow CeO_2 + H_2O$$

Figura 8. Síntese de nanopartículas de óxido de cério.

Vários parâmetros foram variados a fim de se obter revestimentos híbridos de alta eficiência anticorrosiva (Figura 9), como proporção entre Ce:HEMA:MMA (1Ce:4HEMA:30MMA, 1Ce:2HEMA:30MMA, 1Ce:2HEMA:25MMA e 1Ce:2HEMA:20MMA), tempo de acoplamento entre fase orgânica e inorgânica (1 h e 24 h), tratamento térmico (24 h/60 °C e 3 h/160 °C; 90°C/24h e 160°C/3h; 24 h/25 °C, 1 semana/60 °C e 3 h/160 °C; 24 h/25 °C, 24 h/60 °C e 3 h/160 °C; 1 semana/60 °C e 3 h/160 °C; 24 h/60 °C, 24 h/80 °C, 24 h/100 °C e 3 h/160 °C; e 8 h/60 °C, 8 h/80 °C, 8 h/100 °C, 3 h/130 °C e 3 h/160 °C), método de deposição do filme (spin-coating e dip-coating), e parâmetros de deposição (3 imersões de 1 min com velocidade de 14 cm min^{-1} e tempo de secagem de 10 min; e 3 imersões de 30 s com velocidade de 30 cm min^{-1} e tempo de secagem de 5 min). Os revestimentos que forneceram os melhores resultados em termos de resistência à corrosão foram escolhidos para serem apresentados. Estes filmes foram preparados com proporção molar 1Ce:2HEMA:20MMA, 1Ce:2HEMA:25MMA e 1Ce:2HEMA:30MMA, tempo de acoplamento de 1 h, depositados por dip-coating (com tempo de imersão de 30 s, tempo de secagem de 5 min, velocidade de imersão de 30 cm min^{-1} e 3 imersões), e tratamento térmico prolongado (60 ºC/24 h, 80 ºC/24 h, 100 ºC/24 h e 160 ºC/3 h) que favoreceu a eliminação lenta dos solventes e monômeros não polimerizados e assim levou à formação de uma estrutura mais densa e ausente de poros.

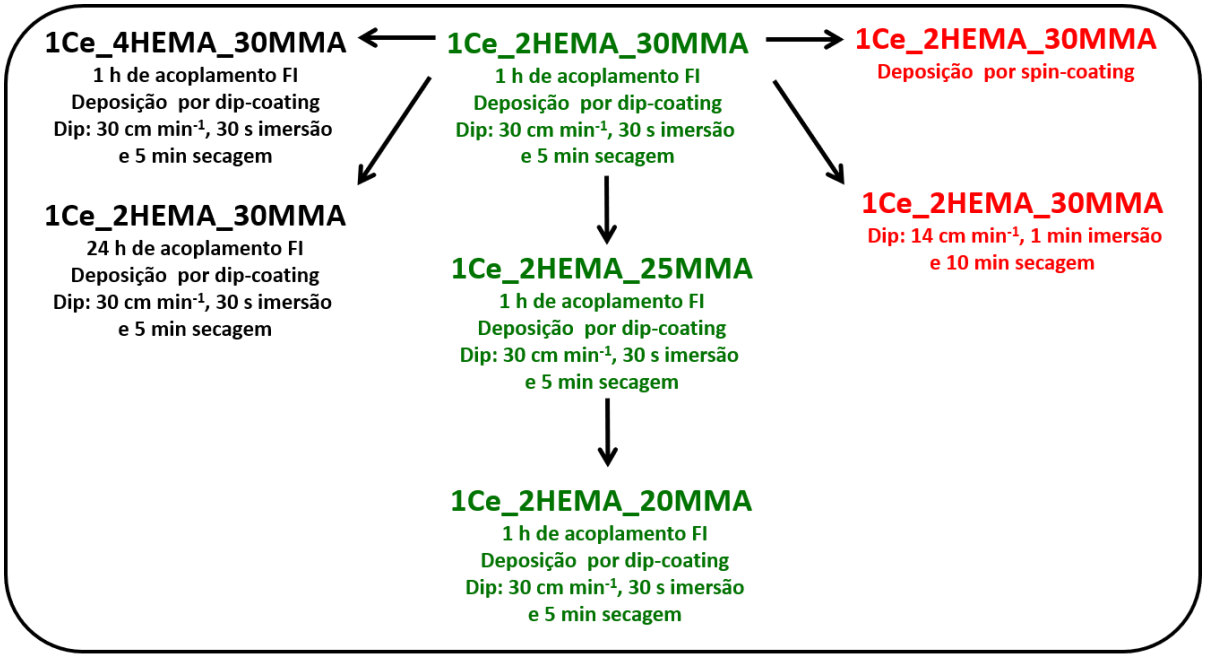


Figura 9. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-CeO_2. As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.

A síntese do híbrido PMMA-TiO_2 partiu da mistura do isopropóxido de titânio com o reagente HEMA, por 15 min a 25 °C em frasco aberto, permitindo que a água do ambiente hidrolisasse o alcóxido. Posteriormente, esta solução foi misturada com o MMA e isopropanol e reagida por 4 h a 80 ºC sob refluxo. Para o híbrido PMMA-TiO_2 os parâmetros variados incluíram a proporção entre Ti:HEMA:MMA (2Ti:1HEMA:8MMA, 2Ti:1HEMA:10MMA, 2Ti:1HEMA:12MMA, 2Ti:1HEMA:14MMA e 2Ti:1HEMA:16MMA), razão BPO/MMA (0,01, 0,04, 0,05 e 0,1), tratamento térmico (60°C/24h e 160°C/3h; e 90°C/24h e 160°C/3h), e tempo de acoplamento entre fase orgânica e inorgânica (15 min e 3 h) (Figura 10). As amostras que serão apresentadas possuem a proporção molar entre os reagentes igual a 2Ti:1HEMA:8MMA com razão molar BPO/MMA = 0.01 (2Ti_8MMA(B0.01)); 2Ti:1HEMA:8MMA, BPO/MMA = 0.05 (2Ti_8MMA(B0.05)); 2Ti:1HEMA:12MMA BPO/MMA = 0.05 (2Ti_12MMA(B0.05)); e 2Ti:1HEMA:12MMA, BPO/MMA = 0.1 (2Ti_12MMA(B0.1)). Essas amostras foram

sintetizadas com 15 min de tempo de acoplamento, tempo de reação de 4 h e submetidas a um tratamento térmico de 60 °C/24 h e 160 °C/3 h.

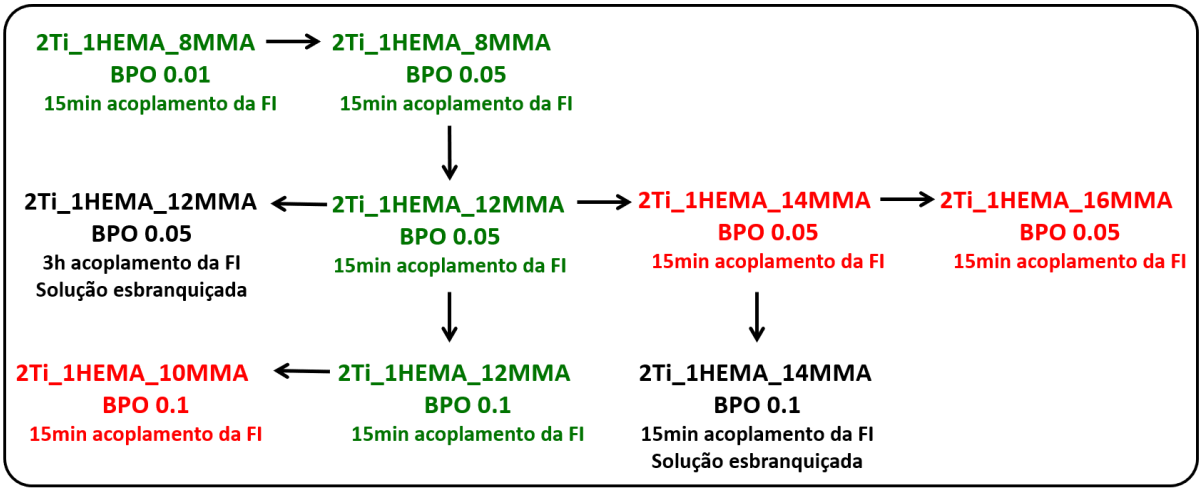


Figura 10. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-TiO_2. As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.

A síntese do híbrido PMMA-ZrO_2 foi muito semelhante a do híbrido PMMA-TiO_2, iniciando com a mistura do propóxido de zircônio e HEMA, por 15 min a 25 °C em frasco aberto. Porém como o propóxido de zircônio apresenta alta reatividade química e, portanto, é extremamente sensível à presença de água [8], o tempo de reação entre o alcóxido e o acoplador (HEMA) foi diminuído para 1 min. Posteriormente, a fase inorgânica foi misturada com o MMA e isopropanol e reagida por 30 min a 80 ºC sob refluxo. Para o híbrido PMMA-ZrO_2 os parâmetros variados foram proporção Zr:HEMA:MMA (2Zr:1HEMA:12MMA, 2Zr:1HEMA:14MMA, 2Zr:1HEMA:16MMA, 1Zr:1HEMA:14MMA, 1Zr:4HEMA:16MMA e 1Zr:2HEMA:12MMA), razão BPO/MMA (0,03, 0,04, 0,05 e 0,1), tempo e temperatura de reação (60 °C/2 h, 80 °C/30 min e 80 °C/1 hora) e tempo de acoplamento (1 min e 15 min) (Figura 11). As amostras que serão apresentadas possuem razão molar BPO/MMA constante e igual a 0.1, e proporção entre os reagentes igual a 2Zr:1HEMA:12MMA (2Zr_12MMA(BPO0.1)), 2Zr:1HEMA:14MMA

(2Zr_14MMA(BPO0.1)), e 2Zr:1HEMA:16MMA (2Zr_16MMA(BPO0.1)). Todas as amostras foram sintetizadas a 80 °C por 30 min, 1 min de tempo de acoplamento e submetidas a um tratamento térmico de 60 °C por 24 h, e posteriormente, 160 °C por 3 h.

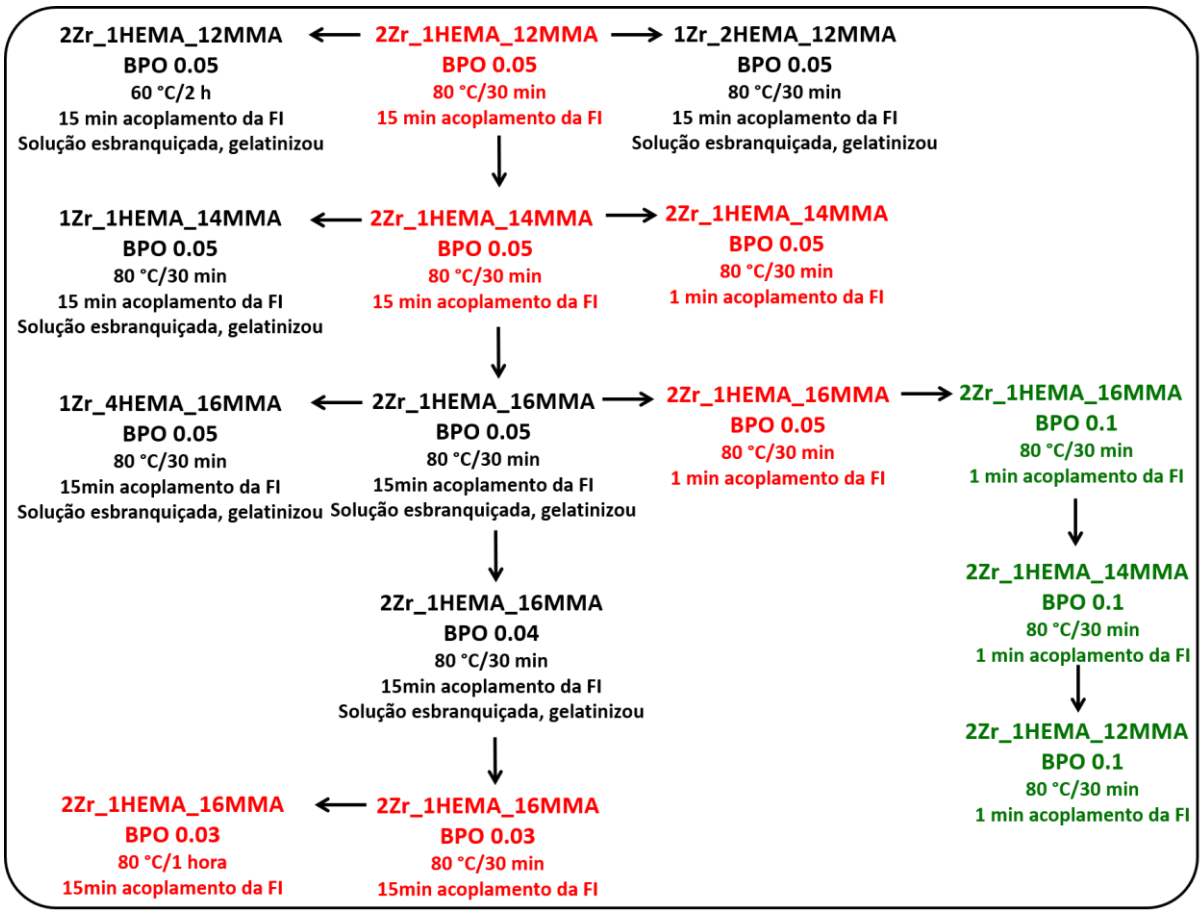


Figura 11. Parâmetros de síntese variados para o híbrido PMMA-ZrO_2. As amostras em verde são referentes aos resultados detalhados neste trabalho, as amostras em vermelho representam as amostras que produziram revestimentos homogêneos sobre aço carbono, mas devido a baixa resistência contra corrosão não foram apresentadas, e as amostras em preto são referentes as proporções entre precursores que não forneceram materiais homogêneos para deposição de filmes.

Para a modificação dos híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 com fosfato de cálcio, foram utilizadas as amostras com melhores resultados em termos de eficiência anticorrosiva: 2Ti_12MMA(B0.1) e 2Zr_16MMA(BPO0.1). Tanto a hidroxiapatita quanto o β-TCP foram adicionados na segunda etapa da síntese, junto com o MMA, BPO e isopropanol, na razão

molar HA ou βTCP/Ti = 0.1. Para os testes biológicos, as amostras foram cortadas em pedaços de 0,5 x 0,5 cm^2, limpas com etanol e esterilizadas em autoclave a 121 °C por 30 min.

Os materiais obtidos foram utilizados para deposição de filmes sobre aço carbono A1020 e liga de titânio Ti6Al4V pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de emersão de 30 cm min^{-1}, tempo de imersão de 30 s e tempo de secagem entre as 3 imersões de 5 min. As soluções restantes dos híbridos foram colocadas em suportes de Teflon e então levado junto com os substratos revestidos para tratamento térmico. A cura térmica aplicada para todas as amostras garante um alto grau de policondensação e polimerização da estrutura formada. Fotos dos substratos revestidos com os diferentes híbridos estudados podem ser observadas na Figura 12.

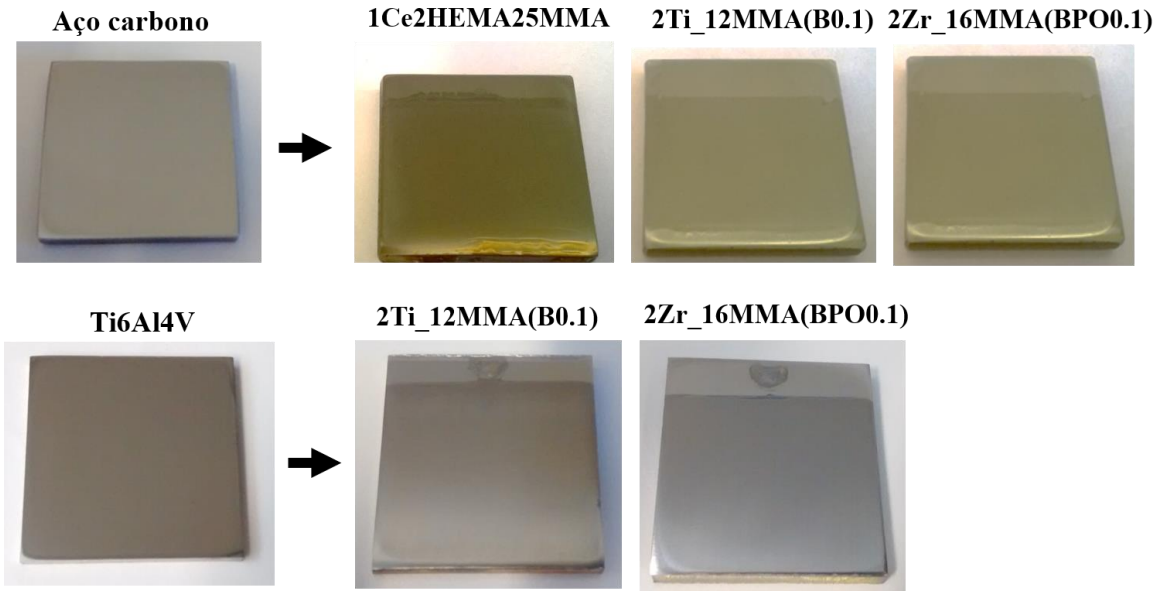


Figura 12. Fotos dos substratos metálicos revestidos com os híbridos estudados.

Barras quadradas (1000 mm x 25 mm x 25mm) de aço carbono A1020 e liga de titânio Ti6Al4V foram adquiridas comercialmente da empresa GGD Metals e Acnis, respectivamente, cortadas em pastilhas (3 mm x 25 mm x 25mm), retificadas, colocadas em sacos plásticos contendo óleo, e armazenadas em dessecador até o dia da síntese. No dia de síntese dos materiais híbridos, os substratos de aço carbono e liga de titânio Ti6Al4V foram lavados com detergente e água em abundância para remoção do óleo, lavados com acetona, lixados com lixas d'água 100, 320, 600 e 1500, lavados com isopropanol em banho de ultrassom por 10 min e secos sob fluxo de nitrogênio, minutos antes da deposição dos filmes.

O aço carbono A1020, com composição nominal (em wt%) igual a C = 0,210%, Mn = 0,480%, Si = 0,140%, P = 0,013% e S = 0,015%, com o balanço de Fe, foi escolhido como substrato por ser uma liga que combina propriedades como alta dureza, tenacidade, resistência e flexibilidade, além de sua fabricação ser de baixo custo e possuir inúmeras aplicações funcionais, como chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil, etc. Embora possua uma vasta gama de aplicabilidade, o aço carbono é rapidamente corroído quando em contato com ambientes úmidos e salinos, sendo portanto de extrema importância a sua proteção contra corrosão. A liga de titânio Ti6Al4V (ASTM F 136) contém 6% de alumínio e 4% de vanádio, e é vastamente utilizada para implantes ortopédicos e dentais, porém a liberação de íons tóxicos devido à corrosão em fluido corporal leva a necessidade de aplicação de revestimentos que aumentem o tempo de vida desses implantes.

3.2 Técnicas de caracterização

A caracterização estrutural e morfológica dos híbridos PMMA-(TiO_2, ZrO_2 e CeO_2) foi realizada por XPS, AFM, SAXS, TEM, FTIR, microscopia óptica, medidas de espessura e medidas de adesão; para análise da estabilidade térmica foi utilizada a técnica de termogravimetria; e para avaliar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos depositados em aço carbono e liga de titânio foi aplicada a técnica de EIS. Para análise da propriedade de *self-healing*, revestimentos PMMA-CeO_2 foram riscados artificialmente e caracterizados por XPS, EIS e MEV. A análise dos revestimentos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 contendo HA e β-TCP depositados sobre Ti6Al4V foi realizada em um estágio de pesquisa no exterior, por várias técnicas estruturais, biológicas e eletroquímicas.

3.2.1 Análise estrutural, morfológica e térmica

As espessuras dos revestimentos depositados sobre substrato de aço carbono e liga Ti6Al4V foram medidas por um sistema de interferência óptica (Filmetrics F3-CS), instalado no GFQM do IQ/UNESP. Neste método a luz refletida e/ou transmitida das interfaces do filme, em um determinado intervalo de comprimento de onda (380 – 1050 nm), possui diferentes fases, resultando em sinal de interferência (oscilação da intensidade) que depende das propriedades ópticas (índice de refração, n, e extinção, k) e da espessura do filme.

Medidas de adesão foram realizadas pelo teste de pull-off, utilizando-se um testador de aderência (Elcometer F510-20T), instalado no GFQM do IQ/UNESP, a uma taxa de tração de 0,8 MPa s^{-1}. Para a medida de adesão entre os revestimentos e os substrates metálicos, um pino de alumínio com 10 mm de diâmetro é colado sobre a superfície do filme, utilizando cola Araldite, e então o equipamento faz uma força constante até o descolamento do filme. Para cada amostra foi considerado o valor médio de 2 medições.

Para avaliar a uniformidade dos revestimentos depositados sobre os substratos metálicos foi realizada microscopia óptica, utilizando um microscópio óptico Kozo, modelo XJM900, instalado no GFQM (IQ/UNESP). Microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície dos revestimentos depositados sobre aço carbono e Ti6Al4V. Foi utilizado um microscópio de força atômica, Keysight, modelo 5500 (instalado no GFQM do IQ/UNESP), no modo contato intermitente (*tapping mode*). A partir da imagem de topografia de 1 μm^2 foi obtida a rugosidade RMS (*root means square*) e rugosidade média (R_a) da superfície, medida com o software Gwyddion.

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) foi utilizada para determinar a composição elementar e para monitorar as mudanças do ambiente das ligações químicas do carbono (C 1s), oxigênio (O 1s), titânio (Ti 2p), zircônio (Zr 3d) e cério (Ce 3d), presentes nos híbridos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2, depositados sobre aço carbono. As análises foram realizadas usando o equipamento UNI-SPECS UHV *Surface Analysis System*, instalado no GFQM do IQ/UNESP. A excitação dos fotoelétrons foi realizada com a radiação Al Kα (hν = 1486,6 eV), focalizada na amostra com uma área de medida de 1 mm^2, e para obtenção dos espectros de alta resolução foi utilizada uma energia de passagem de 10 eV. A composição atômica da região superficial (< 5 nm) foi determinada a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade de orbitais dos elementos correspondentes. Na análise da estrutura local foi utilizado o software CasaXPS para deconvolução dos espectros utilizando funções de combinações Gaussianas e Lorentzianas (Voigt) e linha base tipo Shirley.

A espectroscopia na região do infravermelho fornece informações estruturais que são essenciais para caracterização de materiais, como presença de grupos funcionais, ligações simples, duplas e triplas. Esta técnica foi utilizada para monitorar a polimerização do PMMA, formação das fases inorgânicas e também para análise da ligação covalente entre as fases orgânica e inorgânica. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), VERTEX 70 da BRUKER,

instalado no IQ/UNESP, no intervalo de 4000-400 cm^{-1}, utilizando o acessório de reflexão total atenuada (ATR- *attenuated total reflectance*) que permite análise de amostras sólidas e líquidas sem necessidade de preparação. As medidas de FTIR foram obtidas dos revestimentos depositados sobre substrato de aço carbono, e as amostras líquidas de MMA e HEMA foram obtidas diretamente do reagente líquido.

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) permite o estudo da nanoestrutura de materiais, podendo ser obtido o tamanho, distribução e forma de nanopartículas espalhadoras. Em experimentos de SAXS, um feixe de raios-X é incidido perpendicularmente na amostra e o espalhamento elástico de baixo ângulo produzido pela amostra, que possui variações locais em sua densidade eletrônica, é gravado pelo detector. O perfil da intensidade de radiação espalhada pela amostra, I(q), é então obtido em função do vetor de espalhamento, q, relacionado com o ângulo de espalhamento, θ, pela expressão $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2)$. As medidas de SAXS dos monolitos sólidos não suportados de PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas), utilizando radiação síncrotron monocromatizada com comprimento de onda (λ) de 1,548 Å, e detector 2D, Dectris Pilatus 300k. Os espectros de SAXS foram obtidos com tempo de exposição de 60 s, e cada perfil da intesidade foi normalizado para levar em consideração a variação da intensidade da radiação síncrotron com o tempo. Os híbridos PMMA-CeO_2 não formaram monolitos homogêneos e, portanto, este híbrido foi estudado depositado na forma de filme sobre substrato de mica, que é transparente a raios-X. As medidas de SAXS dos híbridos PMMA-CeO_2 foram realizadas em um equipamento Xenocs XEUSSTM, localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A radiação foi gerada por uma fonte GENIXTM (borda Cu Kα, I = 1,54 Å), focalizada perpendicularmente à amostra, e a luz espalhada foi medida por um detector 2D, Dectris PilatusTM 300k.

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para confirmar as nanoestruturas dos híbridos propostas pelos dados de SAXS. Os monolitos não suportados de PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 foram cortados em pequenos pedaços, colocados em um molde, neste molde foi adicionado resina Spurrs/Quetol, e após a cura da resina (65 °C/24 h), as amostras embutidas foram cortadas com um ultramicrótomo Reichert/Leica UltraCut E, usando faca de diamante. As amostras foram transferidas para grades de cobre (200 mesh hexagonal, Electron Microscopy Sciences) e analisadas por um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1010 a 80 kV (instalado na Northeastern University, Estados Unidos). Para os monolitos não suportados híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-CeO_2 foi

realizada microscopia eletrônica de transmissão de varredura acoplada a espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (STEM-EDS) em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL, JEM 2100F) operando a 200 kV e usando um suporte refrigerado com nitrogênio líquido (modelo 636-Gata) no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME/LNNano) do CNPEM (Campinas, Brasil). Para este propósito as amostras foram embebidas e curadas em resina Eponate (Tedpella 18012) a 60 °C durante 12 h, posteriormente cortadas em fatias ultrafinas com ultramicrótomo (RMC PT-XL) e então colocadas em uma grade de cobre (PELCO Center-Marked Grids, 200 mesh). O tamanho das nanopartículas de óxido de cério, exibidos na forma de histograma, foi adquirido da imagem STEM usando o software ImageJ.

Para a análise da seção transversal dos revestimentos PMMA-CeO_2 depositados em aço carbono por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (MEV-EDS), as amostras foram cortadas, embebidas em resina condutora, polidas e revestidas com carbono (~ 10 nm) para evitar carregamento. Um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-IT300) foi empregado para obter as imagens de perfil da seção transversal dos revestimentos a 10 kV de tensão de aceleração. Os perfis elementares da composição química foram obtidos por varreduras de linhas integradas gravadas ao longo do eixo z, usando um detector EDS Oxford Instruments SDD X-MaxN para análise de raios-X.

Medidas de ângulo de contato dos revestimentos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 modificados com hidroxiapatita e β-TCP, e depositados em Ti6Al4V, foram realizadas para estimar a energia livre de superfície e a energia livre interfacial de adesão. Água deionizada e diiodometano foram colocados em seringas e gotejados sobre os revestimentos usando um equipamento Phoenix 150 (localizado na Northeastern University, Estados Unidos), e o valor do ângulo de contato (θ) de cada gota foi medido através do software SCA20.2.0. Para cada amostra e líquido foram realizadas 5 medidas e então calculado um valor médio de ângulo de contato. A partir dos valores de θ com água e diiodometano foi possível calcular a energia livre de superfície (γ) dos materiais, assim como sua componente dispersiva (γd) e polar (γp) usando a equação de Owens-Wendt [56]:

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^p}\left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l}\right) \qquad \text{Eq. (1)}$$

onde θ é o ângulo de contato medido entre o sólido e o líquido (diiodometano ou água), γ_s^d é a componente dispersiva e γ_s^p é a componente polar da energia livre de superfície dos

materiais analisados, γ_l é a energia livre de superfície do líquido (diiodometano igual a 50.8 mJ/m^2 ou água igual a 72.8 mJ/m^2), γ_l^d é a componente dispersiva do líquido (diiodometano igual a 50.8 mJ/m^2 ou água igual a 21.8 mJ/m^2) e γ_l^p é a componente polar do líquido (diiodometano igual a 0 mJ/m^2 ou água igual a 51 mJ/m^2).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para obtenção da estabilidade térmica dos híbridos desenvolvidos, e análise da proporção entre fase orgânica e inorgânica. As análises de TGA dos monolitos híbridos não suportados foram realizadas em um equipamento TA Instruments SDT Q600, localizado no GFQM (IQ/UNESP), com as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 100 mL min^{-1}, massa da amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, variação da temperatura entre 25 e 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}.

3.2.2 Eficiência anticorrosiva dos revestimentos

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em função do tempo foram utilizadas para verificar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2, depositados sobre substrato metálico. A célula eletroquímica utilizada para medidas de EIS foi constituída por três eletrodos: (1) substrato metálico revestido com filme híbrido como eletrodo de trabalho, (2) rede de platina como contra-eletrodo, e (3) um eletrodo *Ag|AgCl| KCl_{sat}* como referência, conectado a um fio de platina por um capacitor de 0,1 μF (Figura 13). A frequência de varredura foi de 1 MHz a 5 mHz, utilizando-se o potenciostato Gamry Reference 600, instalado no GFQM (IQ/UNESP). Para a realização das medidas de EIS, foi aplicado uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV_{rms} após verificar o valor do potencial de circuito aberto por 5 minutos.



Eletrodo de trabalho: substrato metálico revestido com área exposta igual a 1 cm^2
Eletrodo de referência: Ag|AgCl| KCl_{sat}
Contra-eletrodo: rede de platina
Capacitor de 0,1 μF entre fio de platina e referência
Solução: NaCl 3,5%

Figura 13. Célula eletroquímica utilizada para as medidas de EIS.

Para os revestimentos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2 depositados sobre aço carbono, utilizou-se 80 mL de uma solução aquosa de NaCl 3,5% a 25 °C. Para os revestimentos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 modificados com hidroxiapatita e β-TCP, depositados sobre Ti6Al4V, utilizou-se 80 mL de uma solução de fluido de corpo simulado (*simulated body fluid* – SBF) a 37 ºC. O fluido de corpo simulado, ou plasma humano sintético, é uma solução com concentração iônica semelhante à do plasma sanguíneo humano, mantida sob as mesmas condições fisiológocas de pH e temperatura. A Tabela 2 apresenta os reagentes adicionados para produção da solução de SBF, seguindo a norma ISO 23317:2007. Kokubo e seus colaboradores desenvolveram esse fluido a fim de reproduzir a formação de apatita em materiais bioativos *in vitro* [60]. Este fluido pode ser utilizado não apenas para a avaliação da bioatividade de materiais artificiais *in vitro*, mas também para análise da eficiência contra corrosão dos revestimentos.

Tabela 2. Reagentes utilizados para produção de 1 L de solução de SBF, com pH 7,4.

Ordem	Reagente	Massa/Volume
1	NaCl	8,035 g
2	$NaHCO_3$	0,355 g
3	KCl	0,225 g
4	$K_2HPO_4.3H_2O$	0,231 g
5	$MgCl_2.6H_2O$	0,311 g
6	HCl (1 mol/L)	39 ml
7	$CaCl_2$	0,292 g
8	Na_2SO_4	0,072 g
9	$(CH_2OH)_3CNH_2$	6,057 g
10	HCl (1 mol/L)	0 – 5 ml

Para obter maiores informações sobre as propriedades eletroquímicas dos revestimentos de PMMA-CeO_2, as curvas EIS registradas para diferentes períodos de imersão foram modeladas com um circuito elétrico equivalente. A capacitância foi substituída por elementos de fase constante (CPE) para levar em conta sua não idealidade. A capacitância efetiva do revestimento foi calculada usando a seguinte equação [61]:

$$C = Q^{1/n} R^{(1-n)/n} \qquad \text{Eq. (2)}$$

onde Q e n são parâmetros do CPE, e R é a resistência do filme, obtidos como parâmetros do ajuste usando o software Zview. Todos os ajustes de EIS foram considerados confiaveis para χ^2 menor que 10^{-3}.

3.2.3 Propriedade de *self-healing* do híbrido PMMA-CeO_2 sobre aço carbono

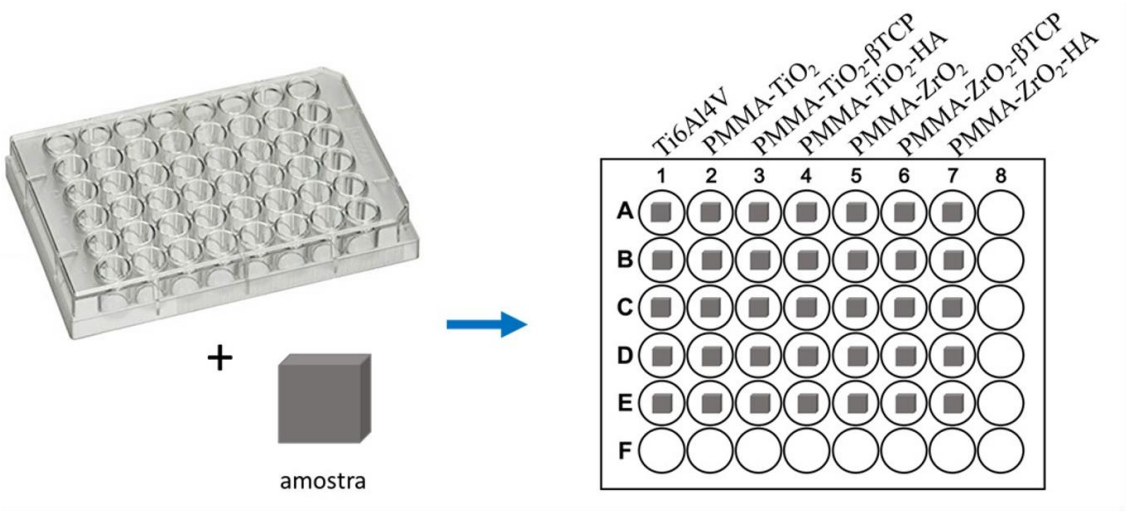
Revestimentos PMMA-CeO_2 foram riscados artificialmente através de um indentador com ponta de diamante para estudo da propriedade de *self-healing.* Os filmes riscados foram analisados antes e após imersão em meio salino por microscopia óptica, EIS, XPS e microsopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas no IQ/UNESP com um microscópio da marca JEOL 71500F.

Os riscos foram aplicados com um indentador mecânico Nanovea PB1000, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (USP-São Carlos), em forma de cruz com 4 mm de comprimento, utilizando ponta de diamante com geometria cônica (raio de 200 μm) e carga constante de 15 N.

3.2.4 Caracterização biológica dos híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 sobre Ti6Al4V

Anteriormente aos ensaios biológicos, células osteoblásticas fetais humanas (hFOB 1.19, ATCC® CRL-11372TM) foram cultivadas em um meio contendo 89% de DMEM/F-12 (1:1) (1x) (Gibco), 10% de soro bovino fetal (FBS, ATCC) e 1% de penicilina/estreptomicina (Sigma), em uma incubadora (Thermo Scientific) a 34 °C, umidificada e com 5% de CO_2. As células foram usadas em números de passagem entre 5-10. O DMEM é um fluido acelular que contem glicose, aminoácidos e vitaminas, enquanto o FBS fornece ácidos graxos, fatores de crescimento, aminoácidos e vitaminas, essenciais para o crescimento das células.

Os revestimentos de PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 com melhores resultados em relação a eficiência contra corrosão foram modificados com fosfatos de cálcio e depositados em substratos de Ti6Al4V (3 mm x 25mm x 25 mm). Após o tratamento térmico, essas amostras foram cortadas com serra em pedaços de 3 mm x 5 mm x 5 mm, limpas com etanol e esterilizadas em autoclave a 121 °C por 30 min. Para a realização das medidas biológicas, os substratos com e sem revestimento foram colocados em placas de 48 poços para cultura de células (Figura 14).



Testes biológicos:

- ❑ Ensaio MTS: 24 h e 7 dias
- ❑ Microscopia de fluorescência: 24 h
- ❑ Atividade de fosfatase alcalina: 7, 14 e 21 dias
- ❑ Concentração de Ca^{2+}: 7, 14 e 21 dias
- ❑ Adesão de vitronectina: 24 h
- ❑ Adesão de BSA: 24 h

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.

Ensaios de MTS (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazólio) foram realizados para determinar a citotoxicidade dos revestimentos híbridos depositados sobre Ti6Al4V. As amostras foram colocadas em duas placas para cultura de células (cultura por 24 h e 7 dias), e enxaguadas duas vezes com 0,5 ml de tampão fosfato-salino (*phosphate buffered saline* - PBS) para remover quaisquer detritos possíveis. 400 µl de uma solução de células osteoblásticas com concentração de 50000 células/ml foi adicionado a cada poço, o que levou a uma densidade de 2×10^4 células por poço. Como controle foram utilizados poços contendo apenas a solução de células, sem a presença de amostra. As placas foram incubadas por 1 e 7 dias a 34 °C, e o meio foi trocado a cada 48 horas. Após o tempo de incubação, o meio foi aspirado e 400 µl de uma solução contendo uma mistura de 2 ml de MTS e 10 ml de meio, a 37 ^{o}C, foi adicionado a cada poço e incubado por 3 h/34 °C. Em seguida, 200 µL destas soluções foram transferidos para uma placa de 96 poços e a absorbância foi lida no comprimento de onda de 490 nm no espectrofotômetro SpectraMax® M3, Molecular Devices, localizado na Northeastern University, Estados Unidos.

Semelhante ao ensaio de MTS, as células osteoblásticas foram cultivadas por 24 h a 34 °C em uma placa de 48 poços contendo as amostras e uma densidade de 2×10^4 células por poço. Após 24 h, o meio foi removido e 0,5 ml de PBS (2x) foram usados para lavar as amostras de modo a remover as células não aderentes. Em seguida, as amostras foram fixadas quimicamente em 0,5 ml de paraformaldeído (solução 4% em PBS, Alfa Aesar) à temperatura ambiente por 10 min e lavadas duas vezes com 0,5 ml de PBS. Posteriormente, 0,5 ml de Triton X-100 (Sigma) a 0,1% em PBS foram adicionados a cada poço e deixados durante 10 min à temperatura ambiente. As amostras foram lavadas duas vezes com PBS e, em seguida, 0,5 ml de solução tampão de bloqueio contendo 0,1% de albumina de soro bovino (Sigma) em PBS foi deixado a 4 °C. No dia seguinte, a solução tampão de bloqueio foi removida e 0,5 ml de solução de FluorTM 488 Phalloidim (Thermo Fisher Scientific) (10 µl de Alexa Fluor para cada 10 ml de solução tampão de bloqueio) foram adicionados e a placa foi incubada no escuro por 20 min à temperatura ambiente. As amostras foram lavadas duas vezes com PBS, 5 min por lavagem, e depois foi adicionado 0,5 ml de penta-hidrato Hoechst 33258 (bis-benzimida) (Thermo Fisher Scientific) (a 1 µg por 1 ml de água desionizada) durante 10 min no escuro. Finalmente, as amostras foram lavadas duas vezes com PBS e visualizadas com um microscópio de fluorescência (Zeiss), localizado na Northeastern University, Estados Unidos.

Ensaio de deposição de Ca^{2+} foi realizado com um kit QuantiChromTM (DICA-500, Bioassay Systems) para medir a concentração de cálcio presente nas amostras após 7, 14 e 21 dias de cultura de osteoblastos. Primeiramente, as amostras esterilizadas foram colocadas em uma placa de 48 poços e enxaguadas duas vezes com 0,5 ml de PBS. Após a remoção do PBS, foram adicionados 500 µl de uma solução de células osteoblásticas com concentração de 50000 células/ml em cada poço, o que levou a uma densidade de 2,5 x 10^4 células por poço. As placas foram incubadas a 34 °C durante 7, 14 e 21 dias, renovando o meio a cada 48 h. Após o tempo de incubação, o meio foi aspirado e as amostras foram lavadas duas vezes com 0,5 ml de água deionizada esterilizada para remover os íons Ca^{2+} no meio. Depois da lavagem, adicionou-se 0,5 ml de HC1 0,6 M a cada poço e a placa foi colocada em agitação durante 4 h à temperatura ambiente. Em seguida, a solução de 500 µl foi transferida para um tubo de centrífuga e centrifugada a 11000 rpm por 3 min. Enquanto isso, a solução de trabalho do kit QuantiChromTM foi preparada, misturando os reagentes A e B pré-aquecido a 37 °C a relação 1: 1. Utilizando uma placa de 96 poços, adicionou-se 5 µl de cada amostra aos poços e misturou-se com 200 µl de solução de trabalho. A placa

foi incubada durante 3 min à temperatura ambiente e a densidade óptica foi medida a 612 nm, utilizando um espectrofotômetro (SpectraMax® M3, Molecular Devices), localizado na Northeastern University, Estados Unidos. A intensidade da cor medida a 612 nm foi correlacionada com a concentração de cálcio através de uma curva de calibração.

A atividade da fosfatase alcalina (ALP) foi medida por um kit comercial (QuantiChromTM Alkaline Phosphatase Assay Kit, DALP-250, Bioassay Sistems) após 7, 14 e 21 dias de cultura de osteoblastos nas amostras. Este kit usa p-nitrofenil fosfato (pNPP) na solução de trabalho, que se torna amarelo (ODmax = 405 nm) quando desfosforilado pela enzima fosfatase alcalina presente na amostra. As amostras esterilizadas foram adicionadas a uma placa de 48 poços e enxaguadas duas vezes com 0,5 ml de PBS. Após a remoção do PBS, foram adicionados 500 µl de uma solução de células osteoblásticas com concentração de 50000 células/ml em cada poço, o que levou a uma densidade de $2{,}5x10^4$ células por poço. As placas foram incubadas a 34 °C durante 7, 14 e 21 dias, mudando o meio a cada 48 h. Após o tempo de incubação, o meio foi aspirado e as amostras foram lavadas duas vezes com 0,5 ml de PBS. Após lavagem, adicionou-se 0,5 ml de Triton X-100 a 0,2% em água deionizada em cada poço e a placa foi colocada em agitação durante 20 min à temperatura ambiente. Enquanto isso, foi preparada a solução de trabalho do kit de ensaio, misturando para cada ensaio de 96 poços os seguintes reagentes a temperatura ambiente: 200 µl de tampão, 5 µl de acetato de Mg e 2 µl de pNPP. Para prosseguir com o ensaio, adicionou-se 50 µl de cada amostra aos poços de uma placa de 96 poços e misturou-se com 150 µl de solução de trabalho. A densidade óptica foi medida a 405 nm, a 0 min e novamente após 4 min, usando um espectrofotômetro (SpectraMax® M3, Molecular Devices), localizado na Northeastern University, Estados Unidos. Para o cálculo da atividade da ALP (UI/L - µmol/(L.min)) foi utilizada a seguinte equação:

$$Atividade\ da\ ALP = \frac{(ODamostra\ t - ODamostra\ 0)\ .1000\ .Volume\ reação}{t\ .\varepsilon\ .l\ .\ Volume\ de\ amostra} \qquad \text{Eq. (3)}$$

$$Atividade\ da\ ALP = \frac{(ODamostra\ t - ODamostra\ 0)}{(ODcalibrante - OD água)}\ x\ 35.3 \qquad \text{Eq. (4)}$$

Onde, ODamostra t e ODamostra 0 são as densidades ópticas medidas a 405 nm no tempo 4 e 0 min, respectivamente. O fator 1000 converte mmol/L em µmol/L. t é o tempo de incubação em min (t = 4 min). Para p-nitrofenol, ε = 18.75 $mM^{-1}\ cm^{-1}$. O caminho óptico, l (cm), é calculado para um prato de 96 poços a partir do calibrante, l = (ODcalibrante –

ODágua)/(ε c). O volume de reação foi igual a 200 µl e o volume de amostra foi igual a 50 µl.

A adsorção de proteínas (vitronectina e albumina de soro bovino-BSA) nos revestimentos híbridos foi quantificada pelo ensaio de proteína do ácido bicinconínico (BCA). Para o teste de adesão de proteínas utilizando vitronectina, as amostras foram colocadas em uma placa de 48 poços, foi adicionado 0,4 ml de solução de vitronectina (5 µg/ml) e a placa foi mantida dentro de uma incubadora a 34 °C durante 1 dia. Após este tempo, as amostras foram transferidas para uma nova placa, lavadas duas vezes com PBS e 0,4 ml de tampão RIPA (Thermo Fisher Scientific) foi adicionado a cada poço para a solubilização das proteínas. Após 10 min em contato com o tampão, a solução dentro dos poços foi misturada com a pipeta para garantir a homogeneidade. Utilizando uma placa de 96 poços, foi misturado 25 µl das amostras com 200 µl de reagente de trabalho do kit PierceTM BCA Protein Assay (Thermo Fisher Scientific). A placa foi colocada em um agitador por 30 s e incubada a 37 ºC por 2 h. Após a incubação, a placa foi deixada esfriar até à temperatura ambiente e a absorbância foi medida a 562 nm utilizando um espectrofotômetro (SpectraMax® M3, Molecular Devices), localizado na Northeastern University, Estados Unidos. Para o teste de adesão de proteínas utilizando BSA, o mesmo protocolo foi realizado, mas a concentração inicial de proteína foi de 2 mg/ml e o tempo de incubação a 37 °C foi de 30 min. Para ambas as proteínas, foi utilizada uma curva de calibração para obter a concentração de proteína a partir dos valores medidos de absorbância.

Todos os dados biológicos estão expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi realizada com o software GraphPad Prism usando one-way ANOVA, seguido pelo teste de Tukey. As diferenças entre os grupos foram consideradas estatisticamente significantes quando $p < 0,05$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como os híbridos estudados neste trabalho são materiais nunca reportados, vários parâmetros de síntese foram variados para obtenção de materiais homogêneos e estáveis para deposição de filmes. Após cada síntese os híbridos foram caracterizados, e levando em consideração os resultados obtidos, os parâmetros foram variados visando a otimização do material. Os resultados obtidos para os híbridos PMMA-CeO_2, PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 (Figura 15) estão divididos em três seções, e na quarta seção os resultados para os híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 modificados com hidroxiapatita e β-TCP são apresentados.

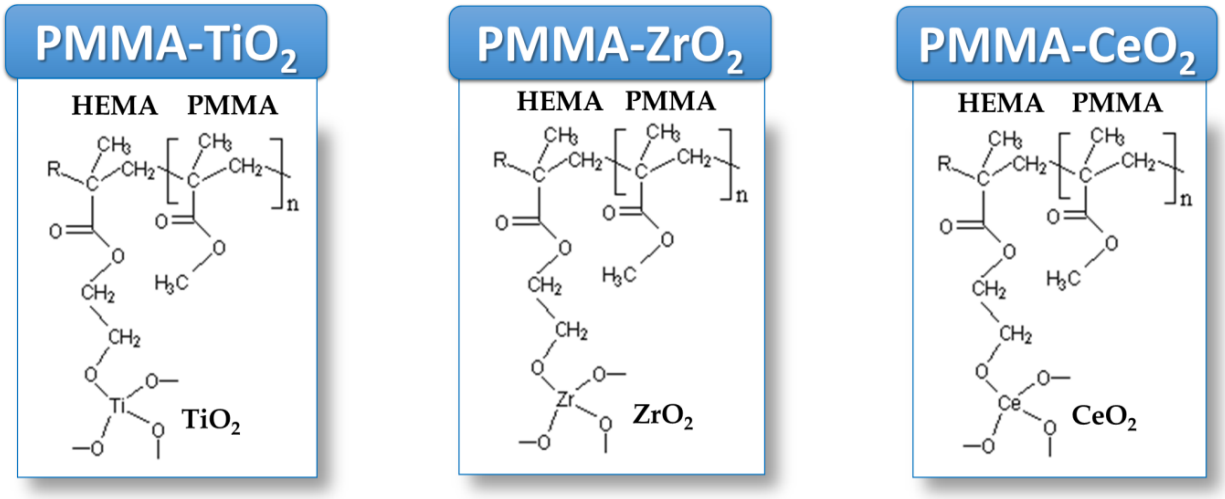


Figura 15. Estrutura molecular dos híbridos PMMA-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2.

4.1 PMMA-CeO_2

Inicialmente foram realizadas sínteses de PMMA-CeO_2 com baixa proporção molar de monômero (1Ce:8MMA), baseado em híbridos PMMA-SiO_2 reportados na literatura com alto desempenho anticorrosivo [62,63], mas os híbridos resultantes não formaram um filme homogêneo sobre o aço carbono e, portanto, foi aumentada significativamente a quantidade de MMA. Além da proporção molar entre os reagentes (Ce:HEMA:MMA), a quantidade de iniciador térmico, o tempo de síntese, o método e parâmetros de deposição, e o tratamento térmico foram variados. As amostras que apresentaram melhores resultados em termos de eficiência anticorrosiva são 1Ce2HEMA20MMA, 1Ce2HEMA25MMA e 1Ce2HEMA30MMA, depositadas por dip-coating sobre aço carbono e com tratamento térmico prolongado (60 ºC/24 h, 80 ºC/24 h, 100 ºC/24 h e 160 ºC/3 h). Estes revestimentos apresentaram espessuras em torno de 10 µm, medidas por interferência óptica.

Para caracterização inicial dos revestimentos híbridos foi utilizada a técnica de EIS, que fornece a resistência à corrosão de materiais; quanto maior o módulo da impedância para frequência $f \rightarrow 0$, maior a eficiência, e quanto maior o tempo de vida do revestimento com valores de impedância altos, melhor a durabilidade. A impedância medida, $Z(\omega)$, é composta de uma parte real e uma imaginária, e pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$, onde $|Z| = (Z^2_{real} + Z^2_{imag})^{1/2}$.

Medidas de EIS dos revestimentos PMMA-CeO_2 depositados sobre aço carbono foram realizadas em solução de NaCl 3,5 wt.% para diferentes tempos de imersão (Figura 16). As medidas de EIS do substrato de aço carbono não revestido e do PMMA puro

depositado sobre aço carbono foram realizadas para fins de comparação (Figura 16a). Após 1 dia imerso em solução salina, o aço carbono não revestido é completamente corroído e apresenta um módulo de impedância de 5 kΩ cm^2 (Figura 16a). O revestimento de PMMA puro depositado sobre aço carbono apresentou módulo de impedância de 6 kΩ cm^2 após 1 dia imerso em solução salina, praticamente igual ao substrato não revestido, consequência da falta de aderência e baixa conectividade da estrutura quando apenas a fase orgânica está presente (Figura 16a).

A amostra 1Ce2HEMA20MMA (Figura 16a), contendo a menor quantidade de fase orgânica, apresentou baixa resistência à corrosão, com módulo de impedância de 13 kΩ cm^2 após 1 dia de imersão em solução salina, apenas uma ordem de gradeza maior que o aço carbono não revestido. No entanto, para a amostra 1Ce2HEMA25MMA o aumento da quantidade de MMA levou a um aumento acentuado do módulo de impedância para 290 GΩ cm^2 a 5 mHz, que permaneceu essencialmente inalterado por até 189 dias. O ângulo de fase mostrou um comportamento capacitivo quase-ideal com valores próximos a -90º através de 6 décadas na faixa de frequências média e alta (Figura 16b). Esse excelente desempenho é comparável aos melhores revestimentos anticorrosivos reportados atualmente (Tabela 3), com as vantagens de ser sintetizado com um solvente ambientalmente compatível e apresentar baixa espessura. Um aumento adicional da fase polimérica resultou em um desempenho ligeiramente inferior do revestimento 1Ce2HEMA30MMA (Figura 16c), com uma resistência à corrosão de 95 GΩ cm^2 e tempo de vida de 154 dias. Após esses períodos de tempo, a ação corrosiva na interface revestimento/aço levou a uma deterioração lenta da camada protetora, atingindo uma resistência à corrosão de 0,1 MΩ cm^2 para a amostra 1Ce2HEMA25MMA após 345 dias e para a amostra 1Ce2HEMA30MMA após 196 dias. Os resultados obtidos sugerem a existência de uma proporção ótima entre as duas fases que resulta em uma estrutura híbrida densa com propriedades de barreira elevadas, exploradas posteriormente pela caracterização estrutural.

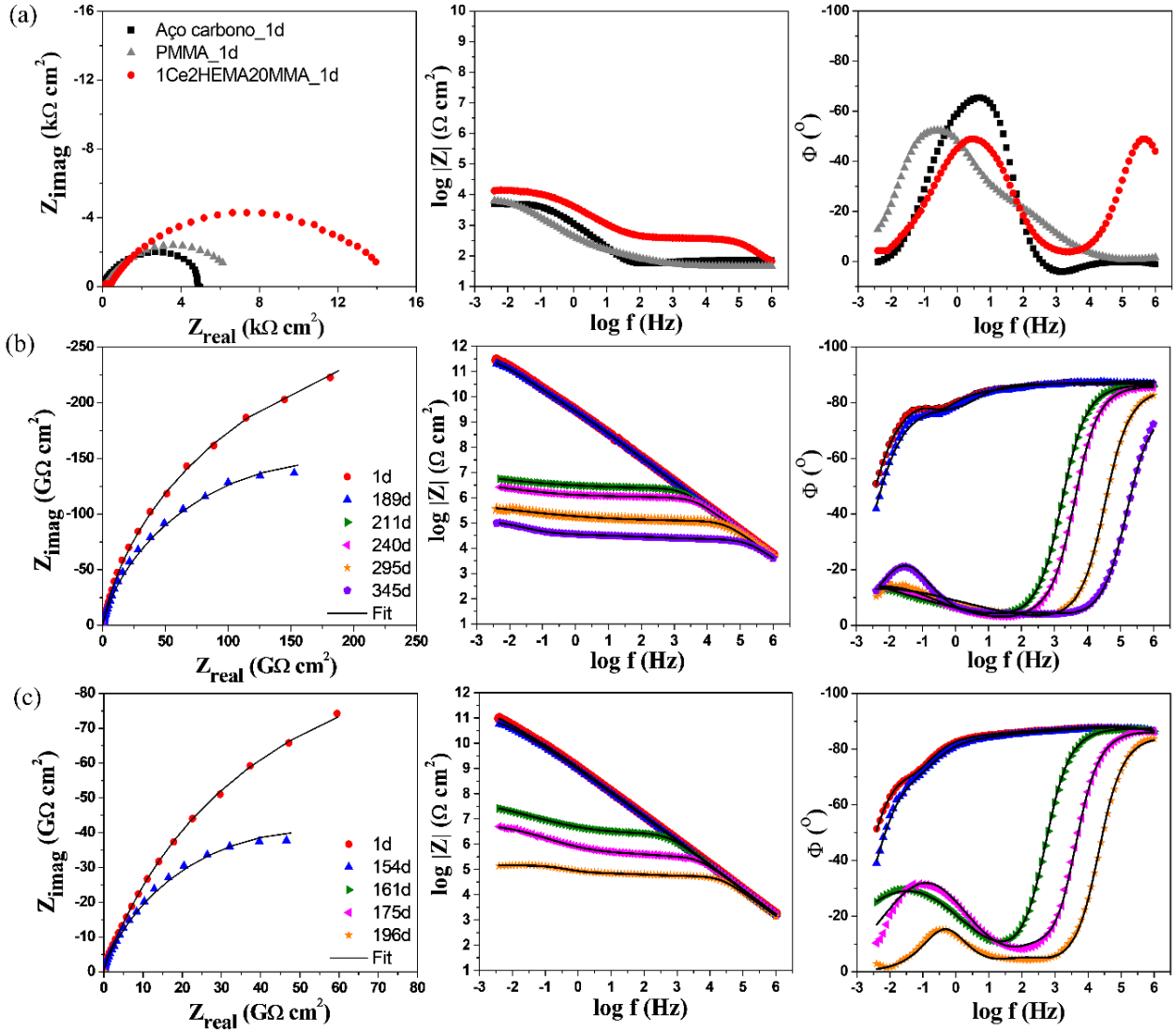


Figura 16. Gráficos de EIS (a) do aço carbono não revestido, PMMA e 1Ce2HEMA20MMA, (b) 1Ce2HEMA25MMA e (c) 1Ce2HEMA30MMA, imerso em solução 3,5% NaCl. O circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados de EIS e os parâmetros extraídos do ajuste estão apresentados na Figura 17.

Tabela 3. Propriedades de revestimentos anticorrosivos híbridos orgânicos-inorgânicos.

Composição do filme	Solvente	Substrato	Espessura (μm)	|Z| (GΩ cm²)	Tempo de vida (dias)	Eletrólito	Referência
PMMA-CeO_2	Etanol	Aço carbono	10	290	189	3,5% NaCl	Este trabalho
Epóxi-PDMS-APTES-ZnO	Xileno	Aço	80	70	30	3% NaCl	64
Epóxi-APTES	Etanol e acetona	Liga de Mg AZ31	14	20	31	3,5% NaCl	65
Epóxi-TEOS-GPTMS-MTES	Etanol	Liga de Al 2024	40	200	56	0,1M NaCl	66
Epóxi-APTES-CeO_2	Etanol e acetona	Liga de Mg AZ31	10	30	29	0,05M NaCl	67
Epóxi-zeólita-óxido de grafeno	Água	Aço Q235	30	0.4	29	3,5% NaCl	68
PMMA-MPTS-TEOS	THF	Liga de Al 2024	3	50	560	3,5% NaCl	40
PMMA-MPTS-TEOS-Ce	THF	Aço inoxidável	2	10	304	3,5% NaCl	37
PMMA-MPTS-TEOS-Ce	THF	Aço	26	10	354	3,5% NaCl	69
Acrílico-SiO_2	Acetato de butila	Aço	75	50	90	3,5% NaCl	70
Acrílico-silicone-ZnO	Xileno	Aço	75	10	60	3,5% NaCl	71
Poliuretano-APTES-TEOS	Acetona	Liga de Al 3003	75	70	263	3,5% NaCl + 0,1 M HCl	72
Poliuretano-ZrO_2-SiO_2	Acetato de etila	Aço carbono	55	200	226	3,5% NaCl	73

|Z|: módulo de impedânica em baixa frequência, obtido por medidas de EIS; PDMS: polidimetilsiloxano; APTES: (3-aminopropil) trietoxisilano; GPTMS: (3- glicidiloxipropil) trimetoxissilano; TEOS: tetraetoxissilano; MPTS: 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato; THF: tetrahidrofurano.

Para obter mais detalhes sobre os processos eletroquímicos ocorridos durante a imersão do revestimento, um circuito elétrico equivalente (Figura 17a) foi utilizado para ajustar os dados de EIS, mostrado na Figura 16. O circuito elétrico equivalente é composto por uma resistência de solução (R_s) em série com duas constantes de tempo R_1/CPE_1 e

R_2/CPE_2. R_1 e CPE_1, em alta frequência, estão relacionadas com a resistência e a capacitância do filme na região mais próxima da superfície, sofrendo absorção de água, enquanto R_2 e CPE_2, em baixa frequência, estão associadas à resistência do revestimento e resposta capacitiva da região próxima a interface revestimento/aço, que após a ação corrosiva na interface se transforma em resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica [62]. As capacitâncias C_1 (camada externa) e C_2 (camada interna) foram calculadas a partir dos valores de CPE (*constant phase element*) usando a Eq. 2, e sua evolução temporal é apresentada na Figura 17 juntamente com a das resistências R_1 e R_2.

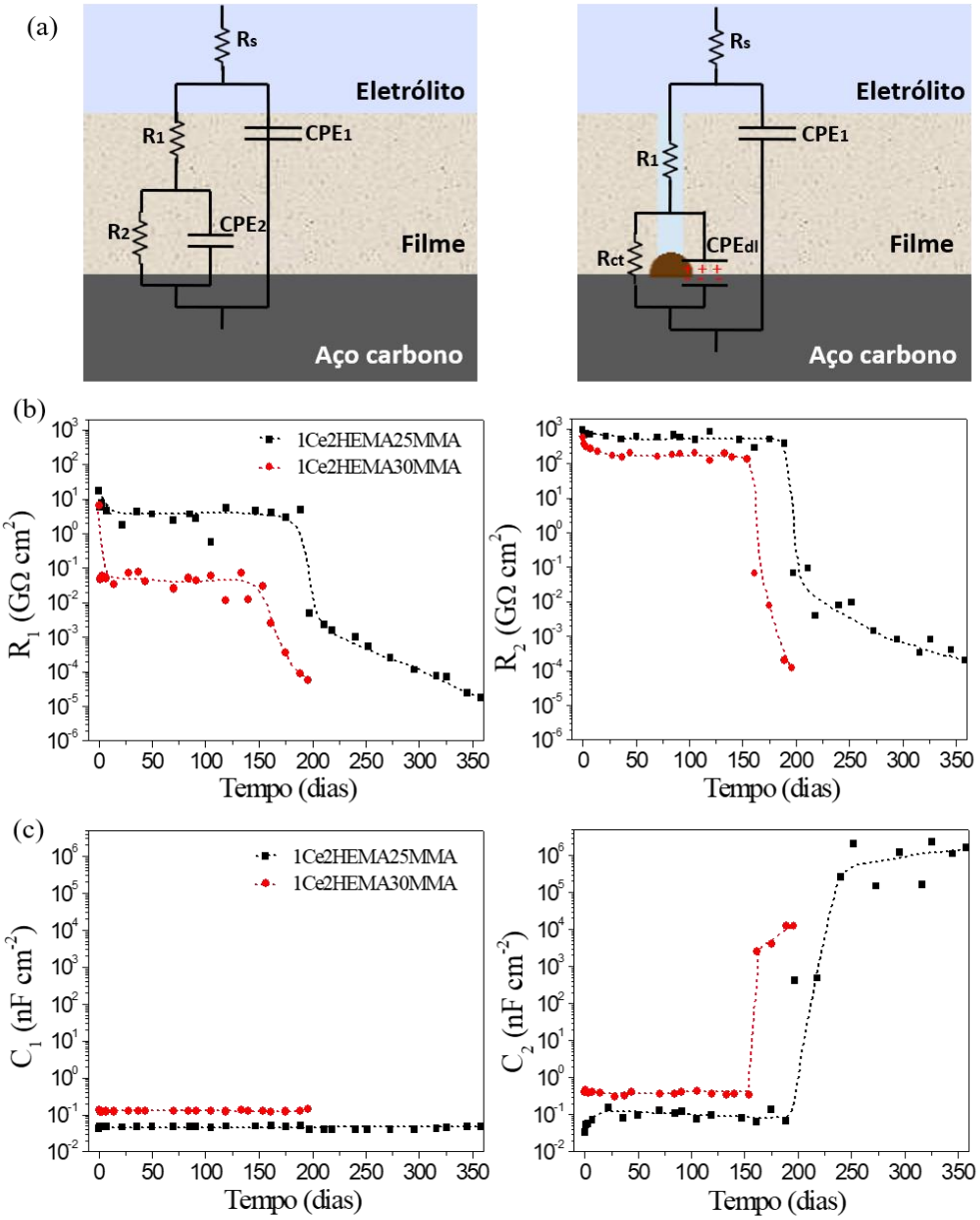


Figura 17. (a) Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados de EIS. Dependência da (b) resistência e (c) capacitância em função do tempo de imersão para as amostras 1Ce2HEMA25MMA e 1Ce2HEMA30MMA.

Após a imersão, a resistência do filme na camada externa, R_1, apresentou para ambas as amostras valores de cerca de 10 GΩ cm^2, enquanto que a da região interna, R_2, atingiu valores de 1000 GΩ cm^2. Estes valores extremamente altos de resistência, principalmente da camada interna, estão relacionados à fase híbrida densa e altamente isolante que inibe eficientemente uma rápida propagação de espécies corrosivas em direção ao substrato de aço. A evolução temporal mostra que R_1 sofre inicialmente (~ 1 dia) uma queda devido ao preenchimento de inomogeneidades da camada externa com água, o que é mais evidente para o revestimento 1Ce2HEMA30MMA e afeta ligeiramente também R_2. Posteriormente a essa queda inicial, ambas as resistências mantiveram um valor constante e elevado durante vários meses até que ocorresse um decréscimo seguinte de 5 (R_1) a 6 (R_2) ordens de magnitude, o que marca a permeação gradual da camada interna devido à formação de caminhos de percolação eletrolítica, permitindo que as espécies corrosivas atingissem o substrato.

A capacitância inicial de um revestimento com propriedades de barreira elevadas está tipicamente na faixa de 1 nF cm^{-2} [74]. Consequentemente, a capacitância obtida de ~ 0,04 nF cm^{-2} (1Ce2HEMA25MMA) e ~ 0,1 nF cm^{-2} (1Ce2HEMA30MMA) sugere a presença de uma barreira de corrosão extremamente eficiente (Figura 17c), responsável pela proteção a longo prazo do substrato metálico. A dependência das capacitâncias em função do tempo, mostra que C_1 permaneceu quase constante, enquanto C_2 aumentou cerca de 6 ordens de magnitude, um valor semelhante ao observado para a diminuição da resistência R_2. Esta variação de C_2, geralmente associada à falha por pite do revestimento híbrido [37], pode ser interpretada como a transformação do CPE_2 na capacitância da dupla camada elétrica, enquanto C_1 reflete a capacitância essencialmente inalterada do revestimento permeado. Simultaneamente, a resistência da camada interna (R_2) se transforma na resistência de transferência de carga da interface revestimento/aço, com valores típicos de ~ 0,1 MΩ cm^2.

Para entender o efeito da proporção de monômero nas características de barreira dos híbridos PMMA-CeO_2, as propriedades estruturais e térmicas foram estudadas usando medidas de adesão, AFM, SEM-EDS, XPS, SAXS, TEM e TGA. A influência do teor de MMA nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos pode ser explicada em termos da competição entre a adesão ao substrato metálico, da atividade redox proporcionada pela fase inorgânica e da melhoria da homogeneidade e densidade proporcionada pela fase polimérica. A amostra 1Ce2HEMA20MMA apresentou uma adesão de 6,2 MPa (Tabela 4) e superfície com rugosidade igual a 1,3 nm (Tabela 4, Figura 18), sugerindo assim que uma baixa

quantidade de fase orgânica leva a uma forte adesão do revestimento porém a uma superfície levemente rugosa e com heterogeneidades que podem ser responsáveis pelo acesso rápido de espécies corrosivas à interface revestimento/aço quando o revestimentos é imerso em solução agressiva. Em contraste, um alto teor de monômero (1Ce2HEMA30MMA) resulta em um revestimento homogêneo e com superfície lisa (R_{RMS} = 0,5 nm), porém a baixa quantidade de fase inorgânica leva a uma adesão reduzida (0,9 MPa), facilitando a delaminação do material e, consequentemente, sua falha. Portanto, a proporção ótima entre as duas fases em termos de características de barreira anticorrosiva (resistência à corrosão e durabilidade) foi alcançada para uma fração intermediária de MMA (1Ce2HEMA25MMA), que combina uma superfície lisa (R_{RMS} = 0,7 nm) com boa aderência (5,7 MPa) ao substrato de aço (Tabela 4).

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 ºC, obtido por TGA sob atmosfera de N_2.

	R_{RMS} (nm)	Adesão (MPa)	α	R_{g1} (nm)	R_{g2} (nm)	T_0 (°C)	Resíduo (w%)
1Ce2HEMA20MMA	1,3	6,2	4,0	0,4	1,3	224	22
1Ce2HEMA25MMA	0,7	5,7	4,0	0,4	1,0	221	14
1Ce2HEMA30MMA	0,5	0,9	4,0	0,6	1,9	222	10

A homogeneidade e a distribuição elementar nos revestimentos foram verificadas por medidas da superfíce (Figura 18a e 18b) e da seção transversal (Figura 18c) por MEV-EDS. As composições elementares, exibidas na Figura 18c para as amostras 1Ce2HEMA25MMA e 1Ce2HEMA30MMA, mostram uma distribuição quase constante dos elementos ao longo da espessura, indicando a homogeneidade do revestimento. Os valores de concentração obtidos de cerca de 65% em peso de carbono, ~ 25% em peso de oxigênio e ~ 10% em peso de cério (erro ± 10%) estão de acordo com a composição nominal, também confirmada pelas análises de XPS e TGA, discutidas posteriormente. É interessante notar o aumento gradual da concentração de Fe na região de interface revestimento/substrato, sugerindo a presença de uma camada de difusão interfacial, que pode contribuir para a adesão dos revestimentos. Outra característica peculiar é a presença aumentada de cério na região da camada

superfícial, o que sugere uma maior mobilidade dos íons de cério em direção à superfície do revestimento, possivelmente induzida pelo tratamento térmico.

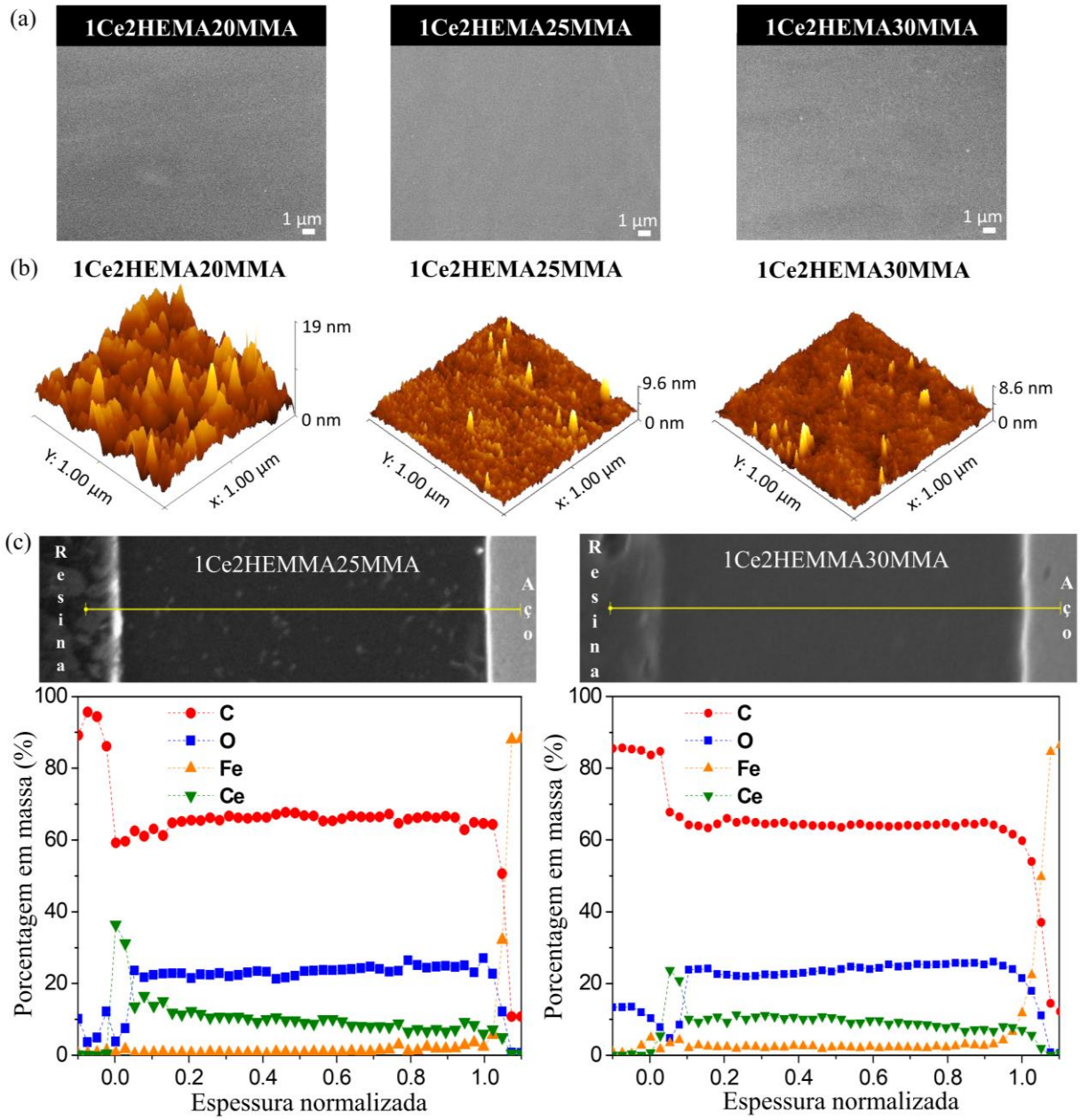


Figura 18. (a) MEV e (b) imagens de AFM dos revestimentos híbridos de PMMA-CeO_2 depositados em aço carbono. (c) MEV-EDS da seção transversal dos revestimentos 1Ce2HEMA25MMA (lado esquerdo) e 1Ce2HEMA30MMA (lado direito).

Considerando o erro de 5% da técnica de XPS, a análise quantitativa confirmou a composição nominal das três formulações híbridas de PMMA-CeO_2 com concentrações semelhantes a ~ 72 at.% de carbono, ~ 27 at.% de oxigênio e um teor decrescente de Ce (2 -

1 at.%) com o aumento da adição de MMA. Os espectros XPS deconvoluídos de C 1s, O 1s e Ce 3d estão apresentados na Figura 19. Os espectros de C 1s apresentam quatro componentes relacionados às ligações de C-H, C-C=O, C-O e O-C=O das moléculas de PMMA e HEMA, enquanto os espectros de O 1s foram ajustados usando cinco componentes correspondentes as ligações O-C=O e O=C de igual abundância presente no PMMA e HEMA, CeOH e C-O-Ce com energia de ligação semelhante (531,7 eV) e dois pequenos picos na cauda de baixa energia de ligação associada às fases Ce_2O_3 e CeO_2 dos estados de oxidação Ce (III) e Ce (IV) [75]. A ausência de uma componente relacionada a ligação C-OH terminal do HEMA em 532,6 eV e a presença de grupos C-O-Ce em 531,7 eV evidenciam a conjugação covalente da fase inorgânica de óxido de cério com a matriz polimérica. A proporção de espécies Ce (III) e Ce (IV) foi obtida pela deconvolução do espectro de Ce 3d em 5 dupletos spin-órbita, como mostrado na Figura 19. As componentes ajustadas marcados com v e u correspondem aos estados spin-órbita $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente, relacionados à ocupação do estado final do nível Ce 4f [38]. Os dupletos v3/u3 e v1/u1, separados por 18,6 eV, são devidos à fotoemissão primária de cátions Ce (IV) e Ce (III), respectivamente, enquanto os dupletos v/u e v2/u2 são satélites (*shake down*) relacionados à fotoemissão do Ce (IV) e v0/u0 relacionados à fotoemissão do Ce (III). A análise das intensidades dos sub-picos de ambos os estados de oxidação revelou uma fração ligeiramente maior de espécies Ce (IV) (54%) na região superficial dos revestimentos.

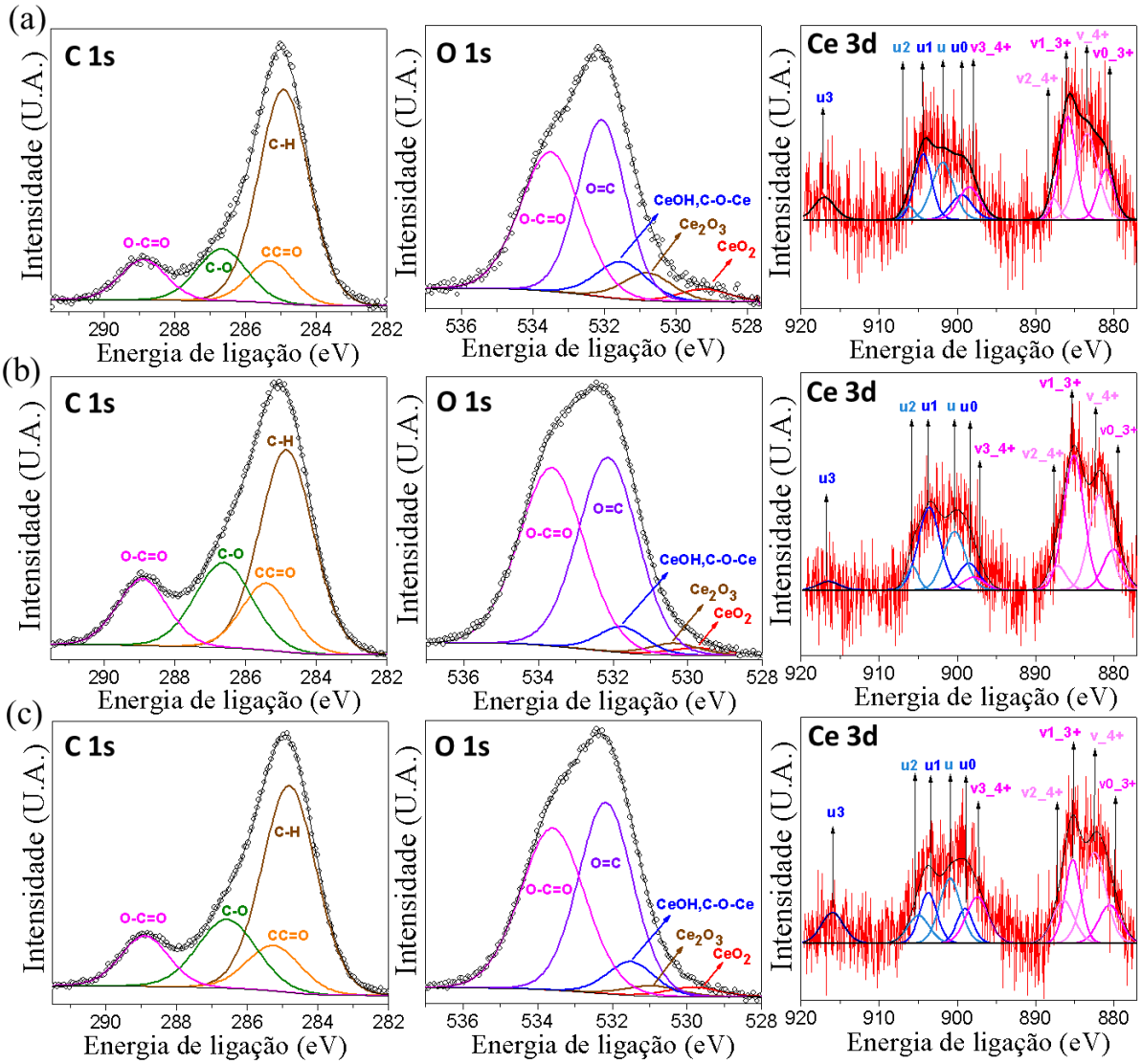


Figura 19. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e Ce 3d dos híbridos (a) 1Ce2HEMA20MMA, (b) 1Ce2HEMA25MMA e (c) 1Ce2HEMA30MMA.

SAXS e STEM-EDS foram utilizados para estudar a nanoestrutura do híbrido PMMA-CeO_2. Os perfis SAXS apresentados dos híbridos PMMA-CeO_2 foram ajustados usando o software SASView com a função unified_power_Rg de dois níveis:

$$I(q) = BG + \sum_{i=1}^{N}[\, G_i\, exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + \, B_i exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right)\left(\frac{1}{q_i}\right)^{\alpha i} \qquad \text{Eq. (4)}$$

Onde BG é o background, G é o fator de escala Guinier, B é o fator de escala Porod, R_g é raio de giro e α é o coeficiente de Porod. O raio de giro, R_g, é o tamanho de um objeto com qualquer geometria, e é calculado como a raiz média quadrática da distância das partes

do objeto e seu centro de gravidade. Para cada geometria o raio de giro de um objeto é relacionado ao tamanho do objeto por diferentes fórmulas, por exemplo, partículas esféricas de raio R têm raio de giro $R_g = (3/5)^{1/2} R$ e partículas cilíndricas de raio R e altura H têm $R_g = [(R^2/2) + (H^2/12)]^{1/2}$. O coeficiente de Porod, α, está relacionado com a geometria das partículas espalhadoras, como por exemplo quando $\alpha = 4$ as partículas são esféricas e a superfície é lisa, para valores entre 1 e 4 mostram um caráter fractal, e para valores igual a 1 apresentam geometria tipo fibra (unidimensional) (Figura 20) [76].

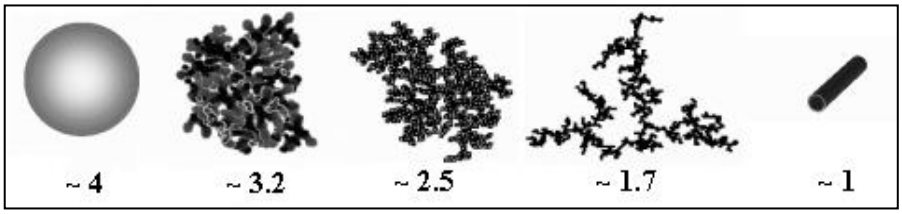


Figura 20. Relação entre coeficientes de Porod e geometria. Adaptado de [77].

Os dados de SAXS (Figura 21) mostram que os híbridos PMMA-CeO_2 são constituídos de partículas de óxido de cério de dois níveis imersas em uma matriz polimérica de PMMA. O valor de coeficiente de Porod igual a 4, obtido para as três amostras, está associado com o espalhamento de partículas esféricas com superfície lisa e bem definida. O raio de giro obtido a partir deste modelo de dois níveis foram iguais a 0,4 nm e 1,3 nm para a amostra 1Ce2HEMA20MMA, 0,4 nm e 1,0 nm para 1Ce2HEMA25MMA e 0,6 nm e 1,9 nm para 1Ce2HEMA30MMA (Tabela 4). Os valores de raio de giro para a amostra 1Ce2HEMA25MMA estão de acordo com os resultados obtidos por STEM-EDS (Figura 22), que mostram a presença de partículas com diâmetro variando entre 4 nm até partículas com tamanho sub-nanométrico, as quais não são possíveis de serem analisadas devido a baixa magnificação da imagem de TEM. O espectro EDS da amostra 1Ce2HEMA25MMA mostram picos relacionados à presença de C, O e Ce do híbrido, Cu da grade (suporte da amostra) e Co e Fe do detector (Figura 22). A excelente homogeneidade em escala nanométrica obtida para os híbridos PMMA-CeO_2, através da utilização de uma molécula acopladora (HEMA), contribui para o alto desempenho anticorrosivo dessas amostras.

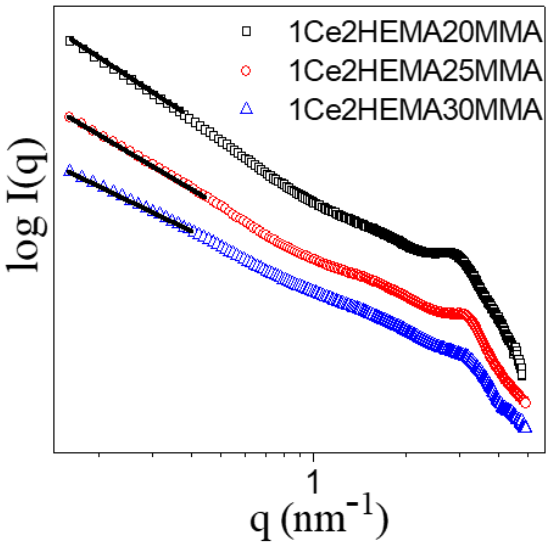


Figura 21. SAXS das amostras de PMMA-CeO_2.

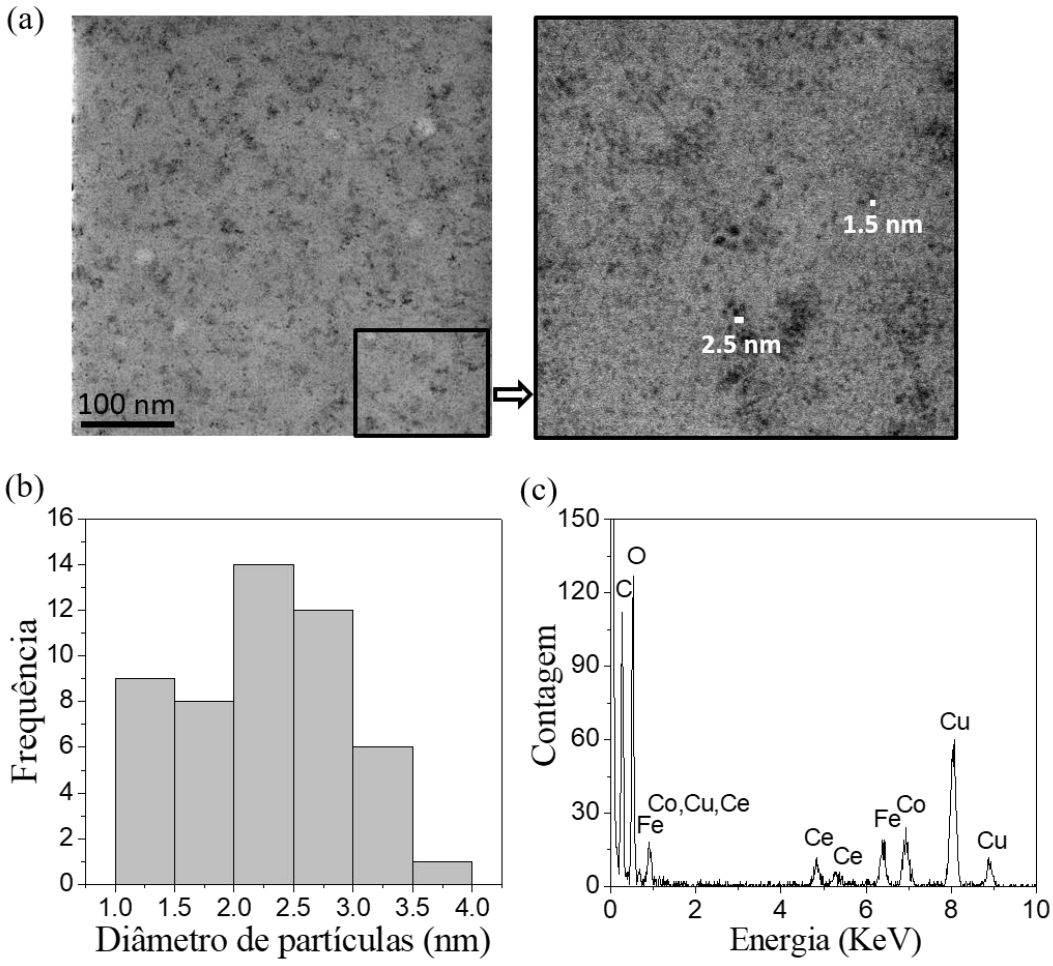


Figura 22. (a) STEM, (b) histograma e (c) EDS do híbrido 1Ce2HEMA25MMA.

A análise térmica foi realizada por TGA sob atmosfera de nitrogênio (Figura 23) para determinar a estabilidade térmica do material (5% de perda de massa) e a porcentagem de

massa residual a 800 ºC (Tabela 4). A fase orgânica composta de PMMA e HEMA é completamente degradada a altas temperaturas (~450 ºC) e, portanto, a massa residual a 800 ºC é referente à fase inorgânica do híbrido (CeO_2). Os resultados de TGA mostraram que a porcentagem de massa residual diminuiu de 22% (amostra 1Ce2HEMA20MMA) para 10% (amostra 1Ce2HEMA30MMA), confirmando o aumento da proporção de fase orgânica com adição de MMA. Os valores obtidos estão em concordância com os resultados de EDS e XPS. A variação da quantidade de MMA não influenciou significativamente a estabilidade térmica do híbrido PMMA-CeO_2, que apresentou valores entre 221-224 ºC. A alta resistência térmica deste revestimento possibilita a aplicação em componentes metálicos utilizados em diferentes indústrias, como construção civil, petróleo e gás, automotiva, naval, aeroespacial, etc [32].

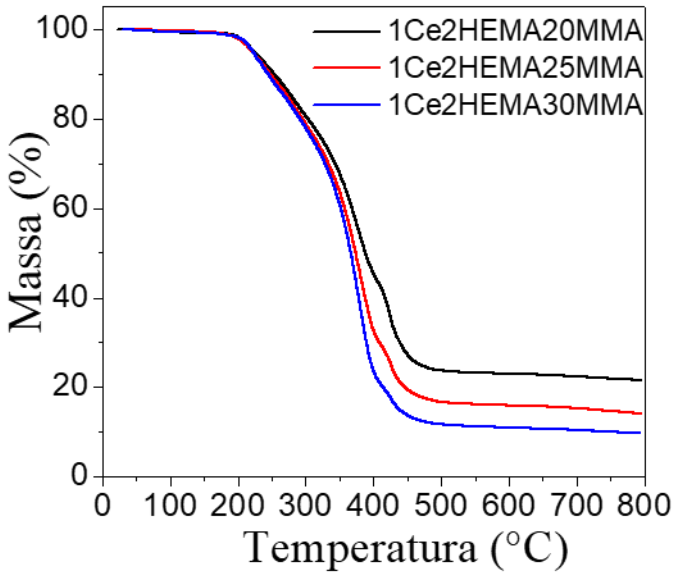


Figura 23. TGA dos híbridos de PMMA-CeO_2 obtidos em atmosfera de nitrogênio.

As amostras 1Ce2HEMA25MMA e 1Ce2HEMA30MMA, com melhores desempenhos anticorrosivos, foram riscadas artificialmente para análise da propriedade de *self-healing*. Foram realizados 2 riscos de 4 mm na forma de cruz, aplicando uma força constante de 15 N em uma ponta de diamante com geometria cônica e raio de 200 µm. Após riscadas as amostras foram colocadas em células eletroquímicas contendo solução salina, e em seguida foram realizadas medidas de EIS por 24 h (Figuras 24 e 25). Após este tempo, as amostras foram retiradas das células e submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétron induzidos por raios-X (XPS).

Os resultados de EIS mostram, para ambas as amostras, que logo após imersão em meio salino (0 h) o módulo de impedância é instável em baixa frequência, devido à formação imediata de produtos de corrosão. Após 3 h de imersão o módulo de impedância para $f \rightarrow 0$ permaneceu estável em 10 $k\Omega cm^2$, uma ordem de grandeza maior que o aço carbono não revestido, o que é um indício da propriedade de *self-healing* pela formação de uma camada passiva. Nas Figura 24 e 25 pode ser observado primeiramente que a delaminação devido ao risco não aumentou após imersão em solução salina, o que evidencia a excelente aderência dos filmes ao substrato metálico, e adicionalmente é possível oberservar que após risco e EIS por 24 h os revestimentos apresentam produtos de corrosão na região do risco, os quais foram analisados por XPS. Comparando os espectros ajustados de XPS O 1s dos filmes intactos, após risco e após risco e EIS por 24 h (Figura 26), pode-se observar para ambas as amostras riscadas um aumento da intensidade referente às componentes Ce-OH, CeO_2 e Ce_2O_3 (Tabela 5), quando os filmes riscados são deixados a condições ambientes, e um aumento ainda maior após a imersão em solução salina.

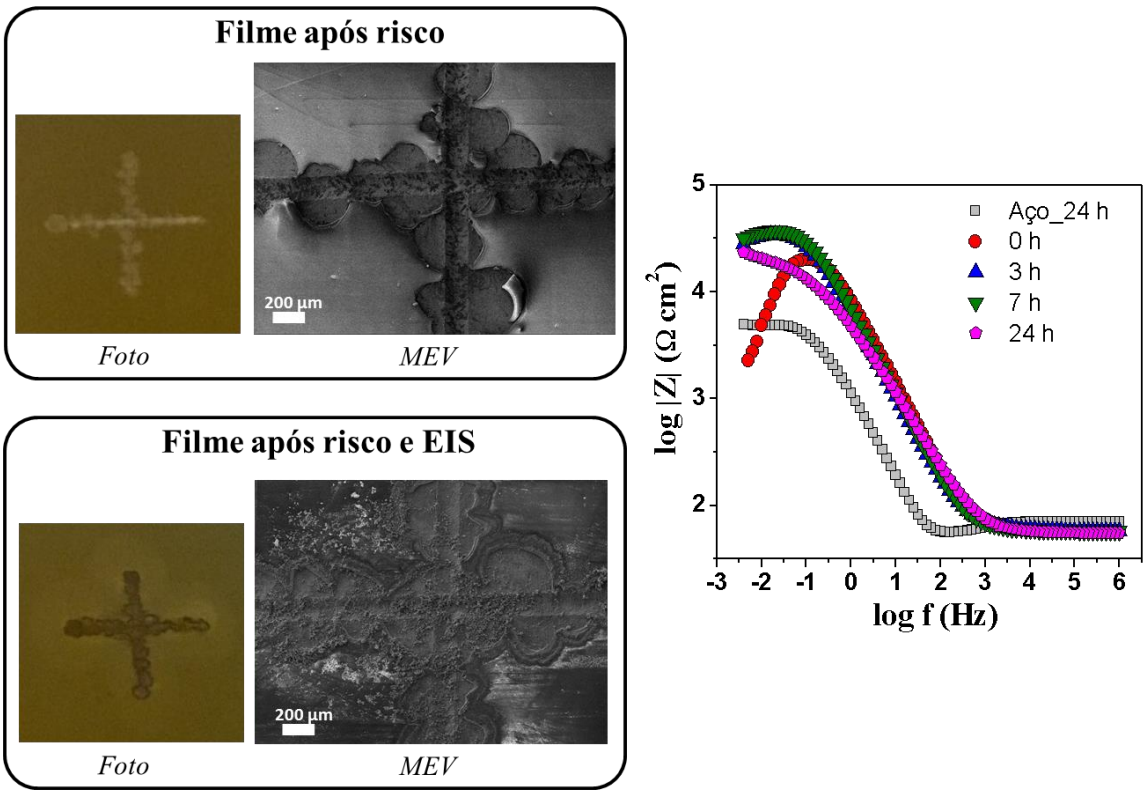


Figura 24. Análise da propriedade de *self-healing* da amostra 1Ce2HEMA25MMA, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

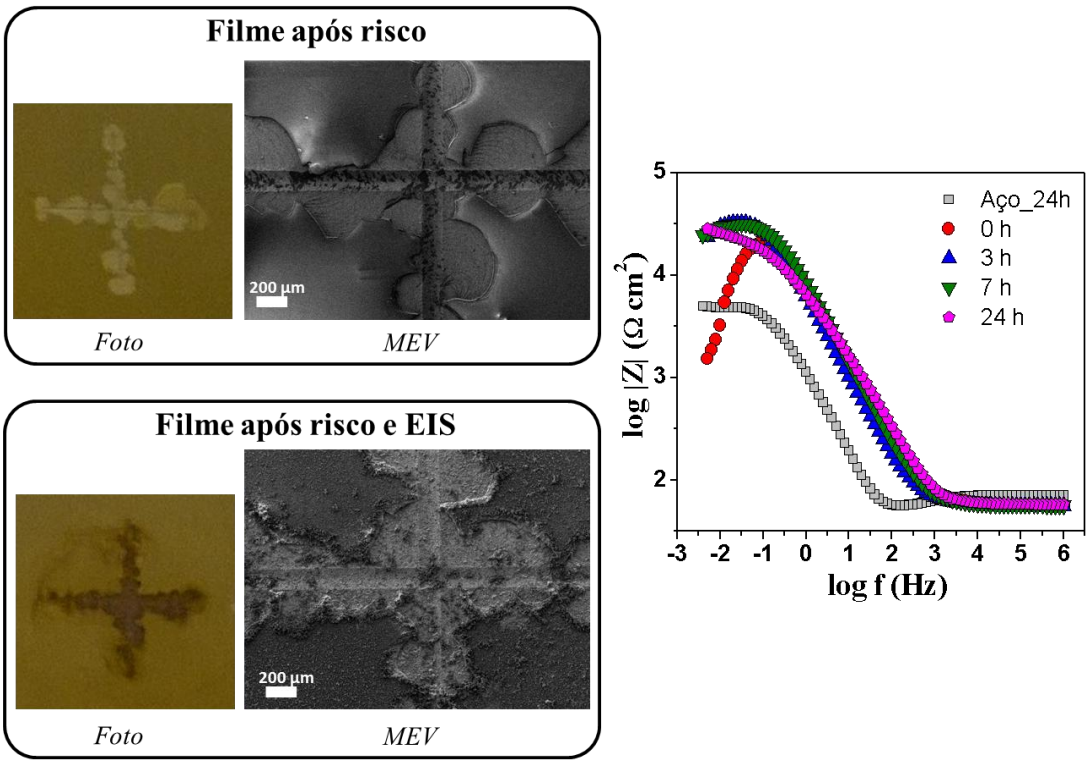


Figura 25. Análise da propriedade de *self-healing* da amostra 1Ce2HEMA30MMA, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

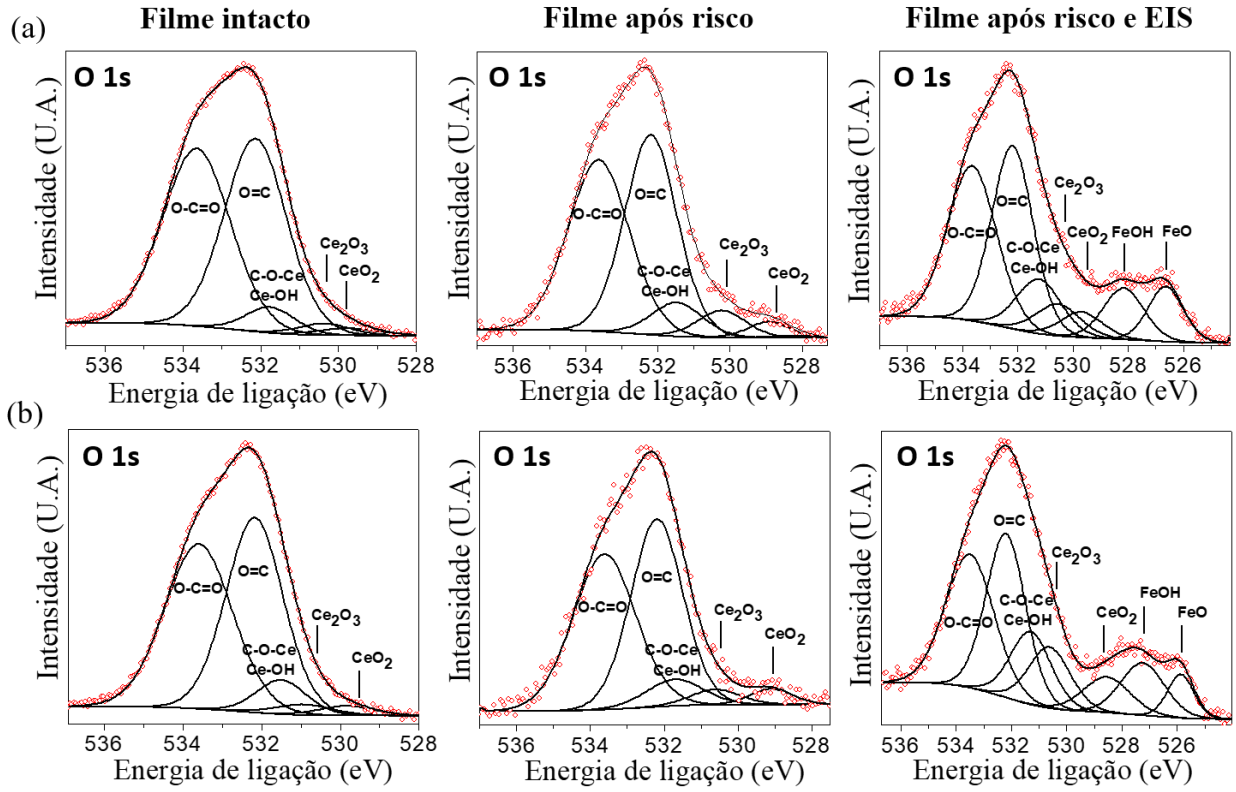


Figura 26. Espectros deconvoluídos de XPS O 1s dos revestimentos (a) 1Ce2HEMA25MMA e (b) 1Ce2HEMA30MMA intactos, após risco e após risco e EIS.

Desvio padrão residual menor que 1,1; largura a meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) entre 1 e 2; linha base tipo Shirley.

Tabela 5. Porcentagem de área das componentes CeOH, Ce_2O_3 e CeO_2 nos espectros XPS O 1s dos revestimentos PMMA-CeO_2 intactos, após risco e após risco e EIS.

		CeOH (% Área)	Ce_2O_3 (% Área)	CeO_2 (% Área)
1Ce_2HEMA_25MMA	Filme intacto	4,9	2,3	1,6
	Filme após risco	7,1	5,3	2,8
	Filme após risco e EIS	10,1	5,9	4,5
1Ce_2HEMA_30MMA	Filme intacto	6,9	2,4	2,1
	Filme após risco	6,8	3,4	3,0
	Filme após risco e EIS	12,6	10,7	7,1

O eletrólito ao atingir o substrato metálico de aço carbono leva à formação de corrosão (Figura 27), e como pode ser observado na reação catódica ocorre formação de íons OH^-, que na presença de íons Ce contidos nos revestimentos leva à formação de óxidos e hidróxidos de Ce insolúveis, preferencialmente na área de corte, levando a propriedade de *self-healing*. Resultados semelhantes foram obtidos para revestimentos à base de sílica, como revestimentos híbridos de PMMA-SiO_2 modificados por diferentes quantidades de íons Ce (IV) depositados em aço carbono [37], revestimento híbrido de PMMA-SiO_2 contendo íons Ce (III) depositados em aço carbono [69], revestimentos de silano contendo nanopartículas de CeO_2 e íons Ce (III) depositados em aço galvanizado [78] e revestimentos de sílica-alumina contendo íons Ce (III) depositados em liga de alumínio AA2024 [79].

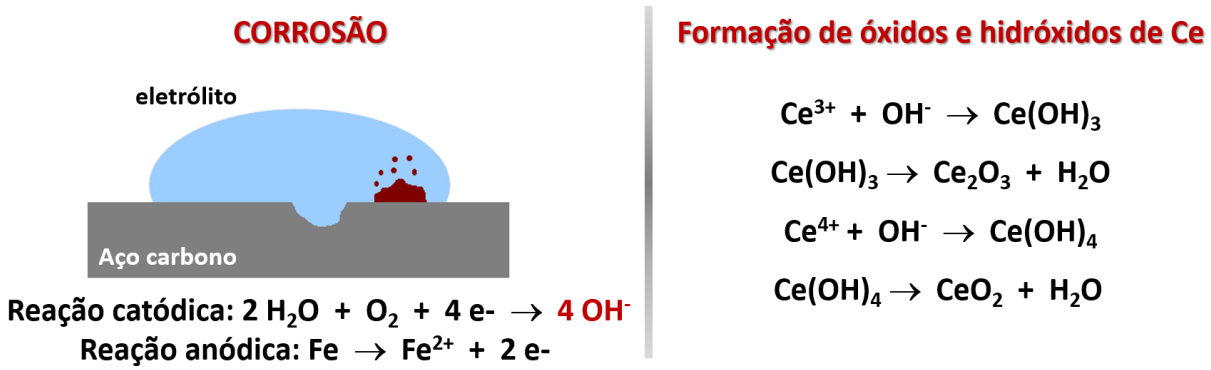


Figura 27. Reações da corrosão e da formação de óxido e hidróxido de Ce.

A partir desses resultados, é evidente que a inibição ativa da corrosão proporcionada pelos íons cério contribuiu significativamente para prolongar a durabilidade dos revestimentos de PMMA-CeO_2 em solução salina. A combinação da excelente propriedade de barreira proporcionada pela estrutura híbrida com a capacidade de auto-cura das espécies de cério torna o PMMA-CeO_2 um material promissor que pode proporcionar maior segurança e benefícios econômicos ao estender significativamente a vida útil dos componentes metálicos. Comparado à proteção anticorrosiva fornecida pela conversão de cromo hexavalente, processo que é amplamente aplicado e tóxico [80,81], o revestimento de PMMA-CeO_2 é altamente superior e portanto, sua aplicação como revestimento protetor para substratos metálicos é uma alternativa eficiente à metodologia atual.

4.1.1 Conclusões parciais

A variação da formulação e das condições de síntese permitiu o desenvolvimento de revestimentos híbridos PMMA-CeO_2 com alta resistência anticorrosiva combinada com a capacidade de auto-cura, proporcionando um longo tempo de vida em ambiente agressivo. Os nanocompósitos híbridos depositados em aço carbono A1020, com espessura de 10 μm, formaram revestimentos homogêneos, livres de rachaduras, lisos (R_{RMS} <1,6 nm) e aderentes (até 6,2 MPa).

A análise estrutural revelou que o híbrido PMMA-CeO_2 é composto por uma matriz de PMMA, conjugada covalentemente através da molécula HEMA com nanopartículas de CeO_2 uniformemente distribuídas com diâmetro entre 1 e 4 nm. A estabilidade térmica do material não foi significativamente afetada pela variação de fase orgânica e apresentou valores próximos a 200 °C.

Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o revestimento de PMMA-CeO_2 com proporção molar intermediária de MMA (1Ce2HEMA25MMA) atua como uma eficiente barreira contra corrosão, apresentando módulo de impedância de até 290 GΩ cm^2 e estabilidade a longo prazo de mais de 6 meses imerso em meio salino.

Os revestimentos de PMMA-CeO_2 foram riscados para investigar a propriedade de *self-healing* dos revestimentos. EIS e XPS revelaram que na área danificada ocorre a formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de Ce, inibindo a progressão do processo de corrosão do substrato de aço, e consequentemente levando a um aumento do módulo de impedância.

4.2 PMMA-TiO_2

A síntese do híbrido PMMA-TiO_2 partiu da razão molar 2Ti:1HEMA:8MMA, com razão molar BPO/MMA igual a 0,01, e tempo e temperatura de reação de 4 h/80 °C, similar aos parâmetros utilizados para híbridos PMMA-SiO_2 com alto desempenho anticorrosivo [62, 63]. Embora essas condições tenham gerado revestimentos anticorrosivos de alto desempenho para o sistema de PMMA-SiO_2, a mudança do precursor inorgânico afetou fortemente as propriedades do material. Como mostrado na Tabela 6 e Figura 28, o revestimento híbrido 2Ti_8MMA(BPO0.01) apresentou baixo módulo de impedância, com comportamento semelhante ao do substrato de aço carbono não revestido (6 kΩ cm^2) após 1 h de imersão em solução salina. Isso ocorreu devido à formação de trincas, que permite ao eletrólito um acesso rápido e fácil à superfície do aço (Figura 29).

Para superar esse problema, relacionado ao excesso de fase inorgânica, duas estratégias foram seguidas: (i) aumento da quantidade de iniciador térmico (BPO) e (ii) aumento da proporção de monômero (MMA). Como mostrado na Tabela 6 e Figura 28, o aumento da razão molar BPO/MMA de 0,01 para 0,05 não resultou em um aumento do módulo de impedância ($|Z|_{50mHz}$ = 7 kΩ cm^2), porém a mudança da razão molar de MMA de 8 para 12 (2Ti_12MMA (BPO0.05)) proporcionou um aumento para 10 kΩ cm^2 após 1 h de exposição à solução salina, o que pode estar associado à formação de um filme homogêneo e sem rachaduras na superfície de revestimento (Figura 29). Um aumento adicional da proporção molar de BPO/MMA de 0,05 para 0,1 (2Ti_12MMA (BPO0,1)), com o objetivo de aumentar a eficiência de polimerização, resultou em um aumento expressivo do módulo de impedância para 50 GΩ cm^2. Como pode ser observado na Figura 28, o valor inicial do módulo de impedância foi 7 ordens de grandeza maior do que o aço carbono não revestido. Além disso, a evolução temporal das curvas EIS mostrou um módulo de impedância essencialmente inalterado durante 14 dias, seguido por uma queda repentina, causada por pontos localizados de corrosão (pites) no revestimento (Figura 30). O desempenho anticorrosivo do revestimento 2Ti_12MMA (BPO0.1) é comparável com os sistemas de revestimentos anticorrosivos mais eficientes reportados até o momento. Na maioria dos estudos, o módulo de impedância inicial relatado para diferentes tipos de revestimentos (orgânico, inorgânico e híbrido) é menor que 100 MΩ cm^2 [20,22]. No entanto, algumas classes de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos de alto desempenho, como epóxi-SiO_2 [82], PMMA-SiO_2 [62,63] e poliuretano-SiO_2 [72], apresentam valores de módulo de

impedância significativamente maiores na faixa de 1 a 100 GΩ cm^2, semelhantes aos relatados neste trabalho.

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 impedânica ($|Z|_{50mHz}$) 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.

Amostra	Espessura (µm)	Adesão (MPa)	R_{RMS} (nm)	$\|Z\|_{50mHz}$ (Ωcm)	α	s	T_0 (°C)	Resíduo (%)
2Ti_8MMA(BPO0.01)	0,6	11,8	1,2	10^3	3,8	0	70	67
2Ti_8MMA(BPO0.05)	0,5	15,1	0,4	10^3	3,9	0	103	68
2Ti_12MMA(BPO0.05)	0,6	16,0	0,7	10^4	1,0	-	106	38
2Ti_12MMA(BPO0.1)	1,2	11,7	1,0	10^{10}	1,5	0,7	221	23

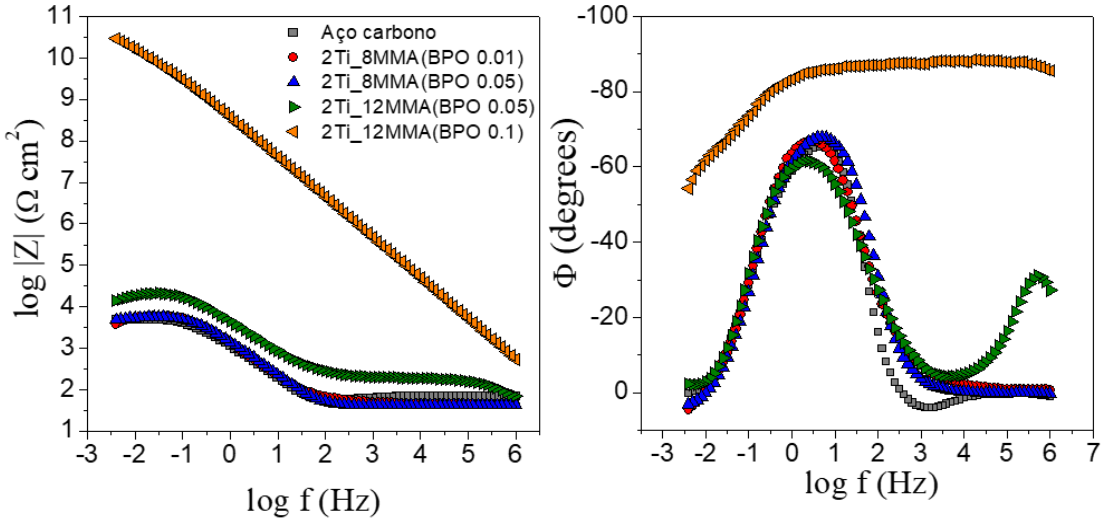


Figura 28. Gráficos EIS dos revestimentos híbridos PMMA-TiO_2 depositados em aço carbono e medidos após 1 h imersos em solução de NaCl 3,5%.

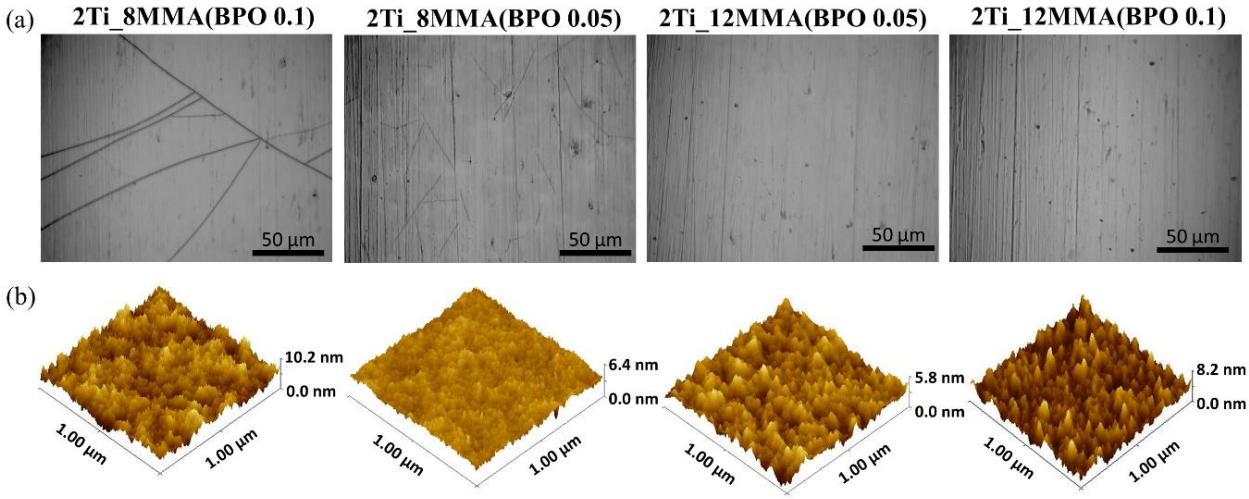


Figura 29. (a) Micrografias ópticas e (b) imagens de AFM dos revestimentos PMMA-TiO_2 depositados em aço carbono.

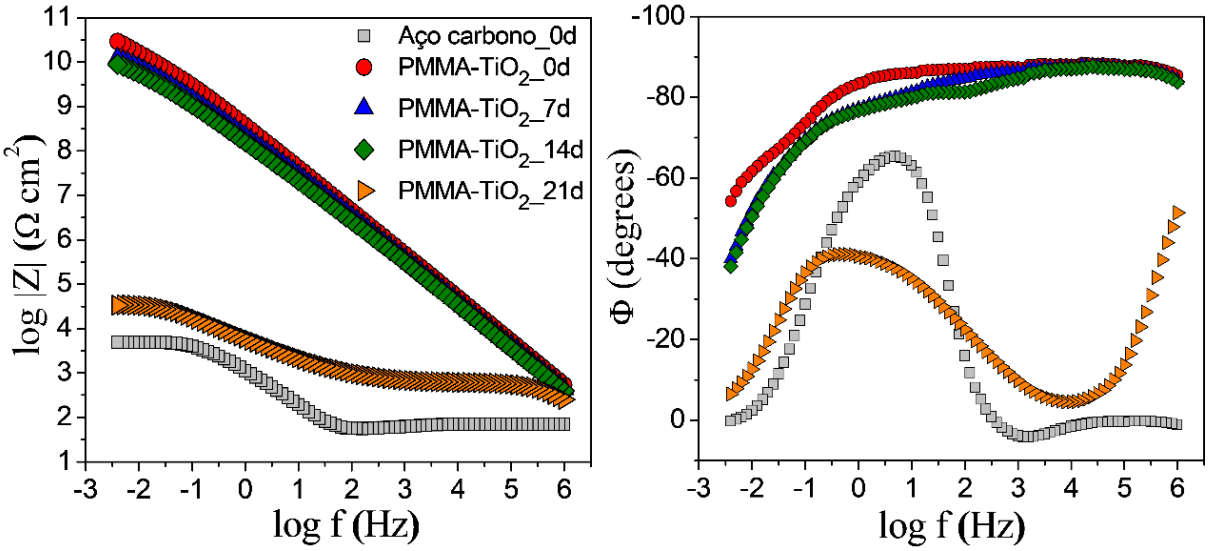


Figura 30. Gráficos EIS em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% do revestimento híbrido 2Ti_12MMA (BPO0.1) depositado em aço carbono.

A Tabela 6 mostra que os revestimentos de PMMA-TiO_2 depositados em aço carbono apresentam valores de espessura entre 0,5 e 1,2 µm. O aumento na quantidade de BPO e MMA levaram a uma maior viscosidade da solução híbrida utilizada para obtenção dos filme e, consequentemente, a um aumento da espessura do revestimento. Os testes de aderência mostraram que todos os revestimentos híbridos de PMMA-TiO_2 apresentaram força crítica semelhante (11,7 a 16,0 MPa) (Tabela 6). Revestimentos poliméricos tipicamente apresentam adesão em substratos metálicos entre 2-8 MPa [83-86], e portanto os valores

medidos para o híbrido PMMA-TiO_2 indicam uma excelente aderência do revestimento ao substrato de aço carbono, a qual pode ser explicada pela presença da fase inorgânica de TiO_2 que fornece ligação covalente ao substrato metálico através de ligações Fe-O-Ti [87].

Imagens de AFM, obtidas em uma área de 1 μm^2, foram usadas para examinar a homogeneidade dos revestimentos e extrair os valores de rugosidade RMS (Tabela 6), enquanto microscopia óptica foi aplicada para avaliar a transparência e presença de maiores rachaduras ou defeitos superfícies no filme (Figura 29). O revestimento PMMA-TiO_2 com melhor desempenho anticorrosivo (amostra 2Ti_12MMA(BPO0.1)) é homogêneo, apresenta baixa rugosidade e ausência de defeitos, propriedades consideradas como requisitos essenciais para revestimentos protetores eficientes. Outra característica importante a ser observada nas imagens de AFM é a ausência de grandes aglomerados de partículas inorgânicas nos híbridos, que será discutida posteriormente nos resultados SAXS e TEM.

Para estudar a composição e ligações presentes no híbrido PMMA-TiO_2, espectros de XPS foram adquiridos para o revestimento com melhor desempenho anticorrosivo (Figura 31). O espectro de C 1s foi ajustado com quatro componentes correspondentes às ligações C-H, C-C=O, C-O e O-C=O presentes nas moléculas de PMMA e HEMA, com intensidades correspondentes à abundância desses grupos [75]. O espectro O 1s apresentou quatro componentes, duas delas associadas aos grupos O-C=O e O=C de igual abundância presentes nas moléculas de PMMA e HEMA, uma referente às ligações Ti-OH e C-O-Ti com energia de ligação semelhante (531,7 eV), e a quarta correspondente à ligação O-Ti relacionada a presença de TiO_2 [75]. O espectro de Ti 2p apresentou apenas uma componente relacionada à presença de dióxido de titânio. A ausência de uma componente O 1s referente a ligação C-O-H terminal da mólecula de HEMA em 532,6 eV e a presença de uma componente intensa em 531,7 eV relacionada à ligação C-O-Ti é uma indicação clara da formação de ligações covalentes entre a fase orgânica e a fase inorgânica do híbrido [75].

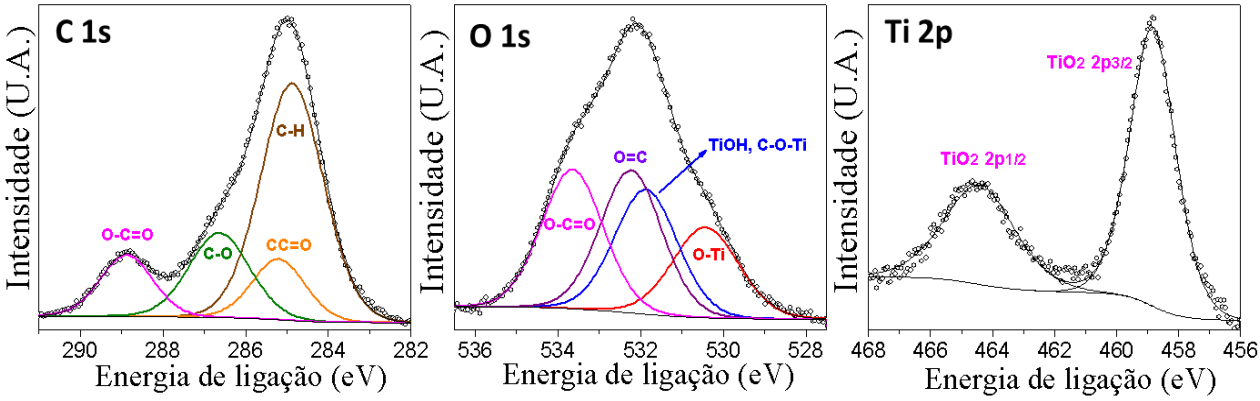


Figura 31. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e titânio Ti 2p do híbrido 2Ti_12MMA(BPO0.1).

A análise quantitativa de XPS forneceu as concentrações atômicas da amostra 2Ti_12MMA(BPO 0.1) de 2,5 at.% Ti, 31,0 at.% O e 66,5 at.% C, com erro experimental de ± 5%. Em comparação com a concentração nominal de 2% Ti, 31,3% O e 66,7% C, é possível observer que o valor experimental de Ti é ligeiramente superior ao valor nominal, o que pode estar relacionado à perda de monômero de MMA não polimerizado durante a síntese e o tratamento térmico.

A técnica de FTIR foi utilizada para confirmar a formação da ligação covalente entre as fases através do acoplador HEMA. Os espectros de FTIR do MMA, do HEMA e do híbrido 2Ti_12MMA (BPO0.1) estão apresentados na Figura 32. As seguintes informações podem ser extraídas dos espectros: (i) confirmação da polimerização de MMA e HEMA presentes no híbrido devido à ausência da banda em 1635 cm^{-1}, referente à ligação C=C de monômeros não polimerizados [88]; (ii) formação da fase de TiO_2 devido à presença de uma larga banda entre 1000-400 cm^{-1} relacionada às vibrações de estiramento do grupo O-Ti-O [89]; (iii) presença de grupos Ti-OH, devido à banda entre 3100-3600 cm^{-1} [89]; e (iv) a informação mais importante, referente à presença de ligações de C-O-Ti em 1115 cm^{-1} [89], confirmando assim a formação da ligação covalente entre o HEMA e a fase inorgânica. Outro indício do acoplamento covalente vem do desaparecimento da banda em 1020 cm^{-1}, relacionada a ligação C-O-H do HEMA [88]. A conjugação covalente entre as duas fases na escala molecular, através do HEMA, é essencial para a formação de uma estrutura híbrida homogênea e, consequentemente, de uma barreira de difusão eficiente contra espécies agressivas.

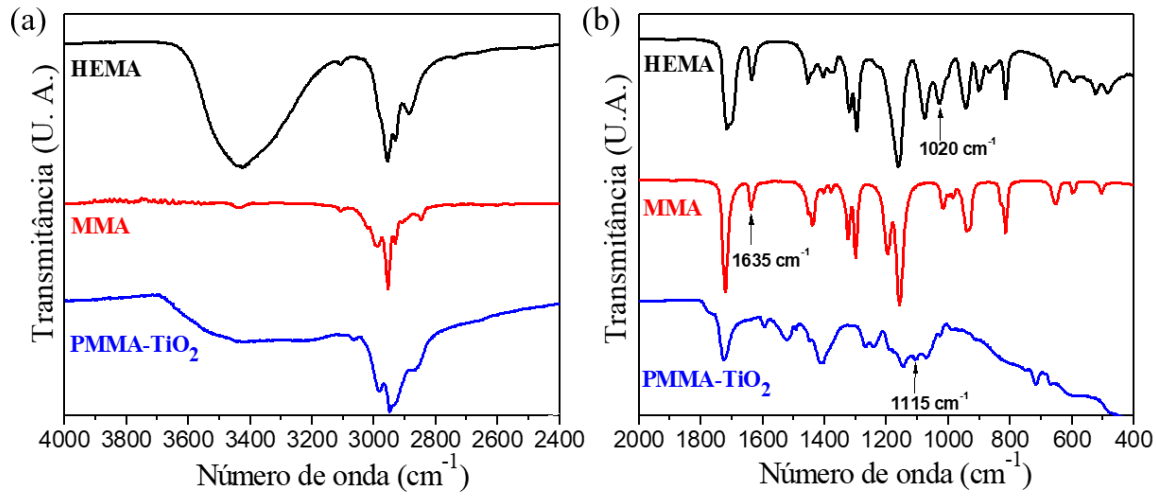


Figura 32. Espectros de FTIR do HEMA, MMA e PMMA-TiO_2 (2Ti_12MMA (BPO0.1)) na faixa de (a) 4000-2400 cm^{-1} e (b) 2000-400 cm^{-1}.

A análise de TGA foi realizada para obtenção da fração de massa inorgânica no híbrido e para avaliação da estabilidade térmica, que é uma medida indireta da conectividade da rede híbrida orgânico-inorgânica. Os resultados, apresentados na Figura 33 e resumidos na Tabela 6, sugerem que o aumento da adição de BPO melhora a conectividade da fase polimérica, resultando em uma elevação significativa da resistência térmica do material para até 221 ºC. Este resultado está de acordo com as informações obtidas por EIS, em que as propriedades de barreira melhoradas dos revestimentos foram alcançadas para as amostras contendo maiores proporções poliméricas. A 800 °C, a estrutura do polímero de PMMA e HEMA é completamente degradada, e o resíduo é composto de TiO_2. As quantidades crescentes de MMA e BPO levaram a uma maior quantidade de fase polimérica no híbrido e consequentemente a uma diminuição do resíduo inorgânico.

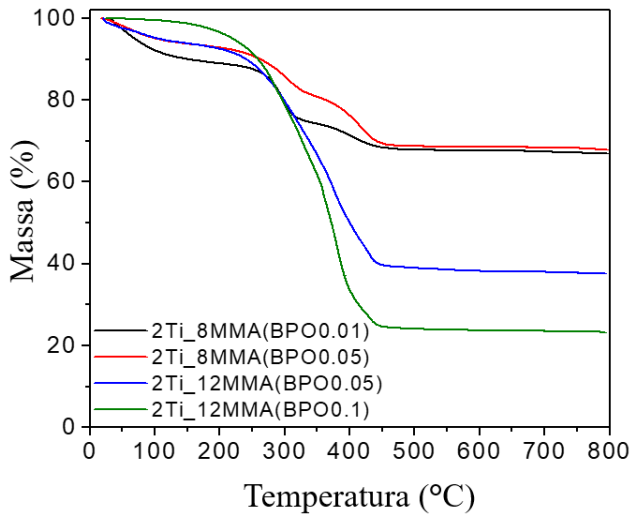


Figura 33. Curvas TG dos híbridos PMMA-TiO_2, sob atmosfera de nitrogênio.

Para uma melhor compreensão da propriedade de barreira do revestimento híbrido PMMA-TiO_2, a nanoestrutura foi investigada por SAXS e TEM. Os perfis SAXS dos híbridos PMMA-TiO_2 (Figura 34) foram ajustados com o modelo Guinier-Porod desenvolvido recentemente por Hammouda [90], que permite extrair o coeficiente de Porod, α, relacionado à estrutura interfacial e geometria das partículas inorgânicas espalhadoras; o raio de giro, R_g, que fornece o tamanho médio das partículas espalhadoras; e a variável de dimensão (s) relacionada com a forma das partículas de espalhamento (Tabela 6). A variável de dimensão (s) apresenta valores de s = 0 para objetos globulares 3D, como esferas em um sistema diluído; s = 1 para geometria 1D, como hastes; e s = 2 para geometria 2D, como lamelas ou plaquetas [90].

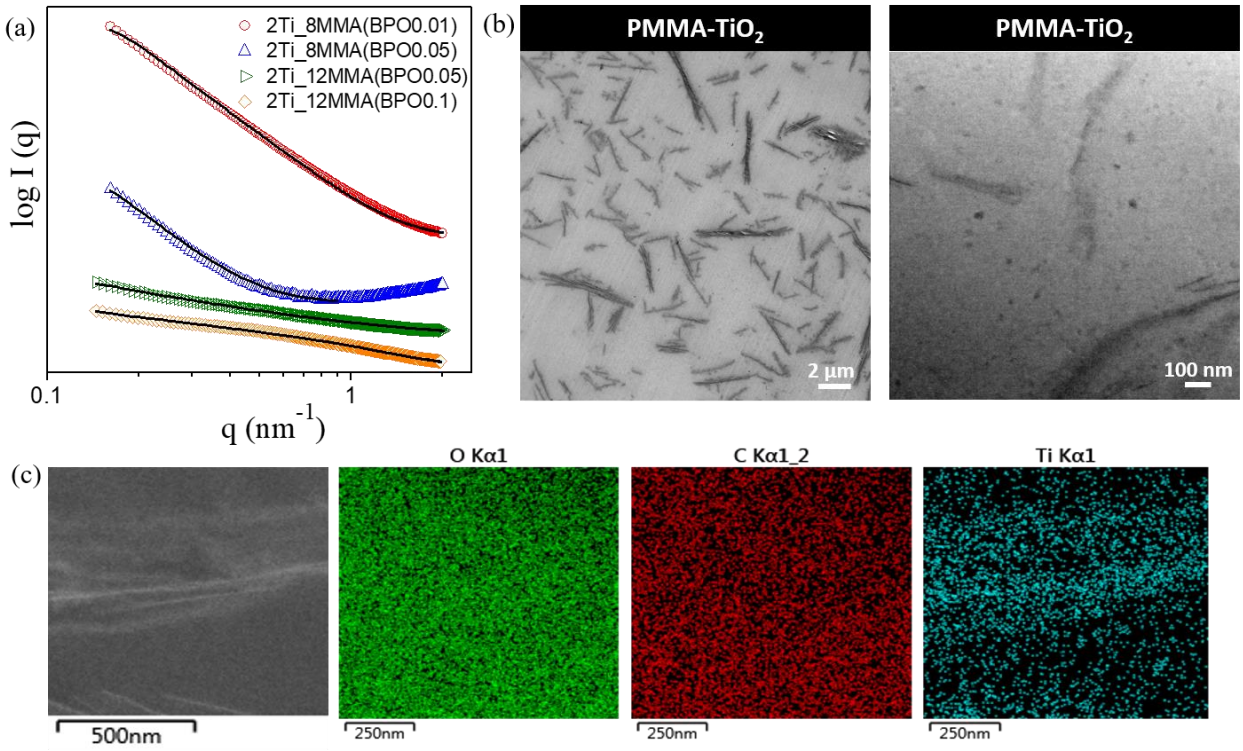


Figura 34. (a) Curvas de SAXS dos híbridos PMMA-TiO_2. (b) Micrografias TEM e (c) micrografia e correspondentes mapas STEM-EDS do híbrido 2Ti_12MMA(BPO0.1). As linhas contínuas nas curvas de SAXS são ajustes obtidos pelo modelo de Guinier-Porod [90].

Como pode ser inferido a partir da análise dos perfis de SAXS (Figura 34a), o decaimento linear da intensidade na faixa de baixo e médio q, observado para amostras de PMMA-TiO_2 com baixo teor de MMA, é um indicativo da presença de TiO_2 na forma de partículas esféricas com superfície rugosa (α = 3,8 e 3,9, s = 0) incorporadas na matriz polimérica (Tabela 6). Um resultado mais interessante foi obtido para os híbridos PMMA-

TiO_2 contendo maior proporção de fase polimérica, apresentando um regime linear único, com coeficiente de Porod e variável de dimensão próxima de 1, correspondente a partículas de espalhamento com geometria na forma de fibra. Esta forma de partículas de TiO_2 foi previamente relatada por Sui et al. [91] complexando o isopropóxido de titânio (IV) com ácido acético através do processo sol-gel. Os autores explicaram o mecanismo de formação de fibras pelas etapas de condensação e automontagem, nas quais o ácido acético e o átomo de titânio formam um complexo que leva ao crescimento unidimensional [91]. Neste trabalho, o grupo carbonila das moléculas de HEMA e MMA atuou como locais de coordenação para formar complexos com os átomos de Ti, levando a uma geometria das partículas de TiO_2 semelhante a fibras. O perfil SAXS para a amostra 2Ti_12MMA(B0.1) apresentou um coeficiente de Porod $\alpha = 1,5$ e dimensão $s = 0,7$, sugerindo que este híbrido é composto por uma mistura de partículas de TiO_2 polidispersas com geometria esférica e na forma de fibra, incorporadas na matriz polimérica.

Micrografias TEM confirmaram a nanoestrutura híbrida derivada da análise de dados SAXS, contendo partículas de TiO_2 semelhantes a fibras com largura nanométrica (~ 2 nm) e comprimento micrométrico (1 - 4 µm), uniformemente distribuídas por toda a matriz polimérica do híbrido PMMA-TiO_2 (Figura 34b). Olhando para a micrografia TEM de alta ampliação do híbrido PMMA-TiO_2 é possível observar a presença de fibras de TiO_2, mas também nanopartículas esféricas com distribuição homogênea. Embora a cor escura das partículas (tipo fibra e esférica) sugira a presença de TiO_2, devido à aquisição no modo de campo claro, medidas de STEM-EDS foram realizadas para confirmar a distribuição de titânio. Na Figura 34c é possível verificar que o TiO_2 está presente na matriz de PMMA não apenas como partículas esféricas e fibras, mas também como partículas subnanométricas. Estes resultados confirmaram que o agente de acoplamento HEMA foi eficiente na dispersão em nanoescala da fase inorgânica, produzindo uma estrutura híbrida altamente homogênea e reticulada, essencial para aplicação como revestimentos anticorrosivos.

4.2.1 Conclusões parciais

Os híbridos PMMA-TiO_2 depositados em aço carbono, com espessura entre 0,5 e 1,2 µm, foram homogêneos, com forte adesão ao substrato (até 16 MPa), baixa rugosidade (< 1,2 nm), e ausência de trincas. O revestimento que apresentou maior eficiência contra corrosão possui proporção molar igual a 2Ti:1HEMA:12MMA e razão molar BPO/MMA igual a 0,1. Este material depositado sobre substrato de aço carbono apresentou módulo de

impedância de até 50 GΩcm^2, característico de revestimentos com alto desempenho, e tempo de vida de 14 dias em solução de NaCl 3,5%.

A nanoestrutua dos híbridos PMMA-TiO_2 é composta de estruturas de TiO_2 na forma de fibras, esferas e partículas subnanométricas, dispersas na matriz de PMMA. A ligação covalente das fases orgânica e inorgânica através da molécula acopladora de HEMA auxilia na formação de um nanocompósito homogêneo, que apresenta estabilidade térmica de até 221 ºC, obtida por análise termogravimétrica.

4.3 PMMA-ZrO_2

Com base nos resultados obtidos para os híbridos PMMA-TiO_2, o ponto de partida para a síntese do híbrido PMMA-ZrO_2 foi a formulação 2Zr:1HEMA:12MMA e razão molar BPO/MMA igual a 0,1. No entanto, a mudança de precursor inorgânico teve uma forte influência nas propriedades do material resultante. Além da variação das razões molares de MMA e BPO, o tempo de reação se mostrou um parâmetro extremamente importante. Como os alcóxidos de zircônio apresentam alta reatividade química e, portanto, são extremamente sensíveis à presença de água [8], o tempo da primeira etapa de síntese, envolvendo a homogeneização de propóxido de zircônio e o reagente HEMA, foi realizado durante 1 min, em vez de 15 min. Além disso, o tempo de reação da síntese foi reduzido de 4 h para 30 min, permitindo a formação de uma solução homogênea, adequada para deposição de filmes. As propriedades dos híbridos PMMA-ZrO_2 estão resumidas na Tabela 7.

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 impedânica ($|Z|_{50mHz}$) 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.

Amostra	Espessura (μm)	Adesão (MPa)	R_{RMS} (nm)	$\|Z\|_{50mHz}$ (Ωcm)	α	R_g (nm)	s	T_0 (°C)	Resíduo (%)
2Zr_12MMA(BPO0.1)	0,3	7,1	1,8	10^5	2,6	2,5	0,8	176	35
2Zr_14MMA(BPO0.1)	2,6	8,7	1,7	10^{10}	2,2	3,0	0,9	178	32
2Zr_16MMA(BPO0.1)	3,0	7,5	1,3	10^{10}	2,8	1,9	1,2	222	27

O híbrido 2Zr_12MMA(BPO0.1) apresentou baixa resistência inicial à corrosão de 10 kΩ cm^2 (Figura 35), e rápida formação de produtos de corrosão, embora nenhuma fissura seja observada por microscopia óptica (Figura 36). Os resultados de EIS para amostras 2Zr_14MMA(BPO0.1) e 2Zr_16MMA(BPO0.1) (Figura 35) mostraram um notável aumento da eficiência anticorrosiva, com módulo de impedância de cerca de 10 GΩ cm^2 após 1 h de imersão em solução de NaCl a 3,5%. Para essas amostras, o gráfico Bode do ângulo de fase mostra um platô largo próximo a -90º, indicativo de uma resposta de impedância capacitiva quase ideal. Isso está relacionado à capacidade do revestimento de bloquear a entrada de espécies corrosivas, que é uma característica essencial de revestimentos anticorrosivos de alta eficiência. Essas características de EIS estão próximas daquelas obtidas para os híbridos PMMA-CeO_2 e PMMA-TiO_2 com melhores desempenhos desenvolvidos neste trabalho, e relatadas na literatura dos revestimentos de melhor desempenho até o momento. Comparado a resistência a corrosão do híbrido PMMA-ZrO_2 desenvolvido neste trabalho com o híbrido PMMA-ZrO_2 sem acoplamento covalente relatado anteriormente com módulo de impedancia para $f \rightarrow 0$ igual a 100 kΩ cm^2 [22], o desempenho anticorrosivo expressivamente superior representa um passo à frente para a aplicação deste tipo de material como revestimento protetor. Embora o híbrido 2Zr_16MMA (BPO0.1) tenha apresentado módulo de impedância de 10 GΩ cm^2 no primeiro dia de imersão em solução salina, medidas de EIS em função do tempo (Figura 37) mostraram que o módulo de impedância caiu rapidamente, e após 2 dias o revestimento já foi parcialmente degradado. Portanto, do ponto de vista da aplicação prática, a composição/microestrutura do híbrido PMMA-ZrO_2 necessita de melhorias adicionais, para aumentar o tempo de duração do revestimento. A adesão inferior do filme em comparação com o revestimento de PMMA-TiO_2 sobre aço carbono também pode ter contribuído para o menor tempo de vida (Tabela 7).

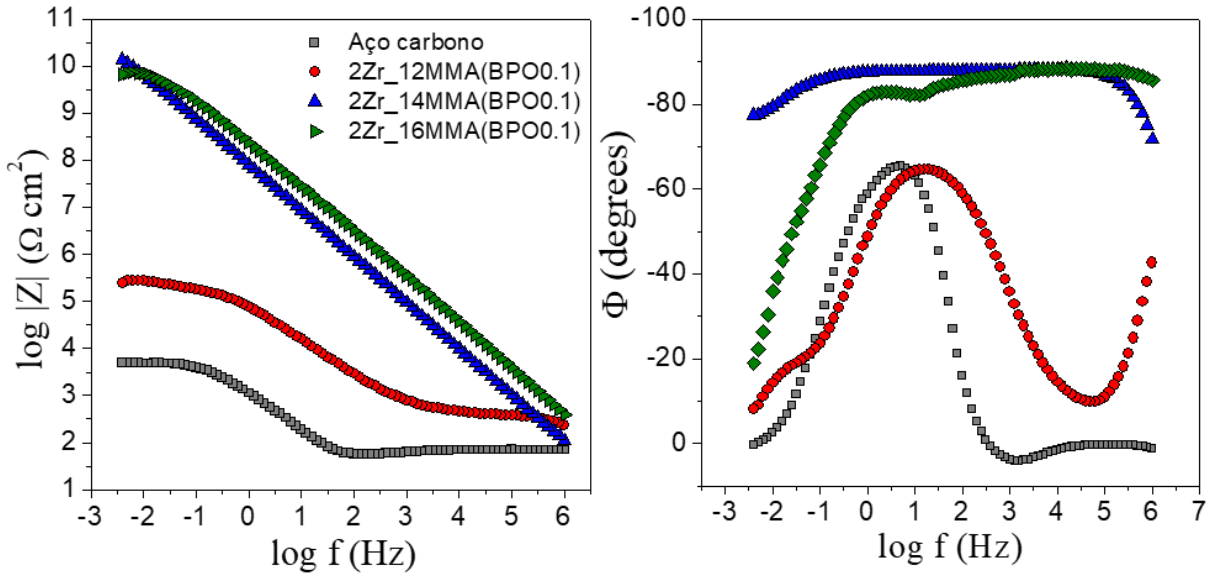


Figura 35. Gráficos EIS dos revestimentos híbridos PMMA-ZrO_2 depositados em aço carbono e medidos após 1 h imersos em solução de NaCl 3,5%.

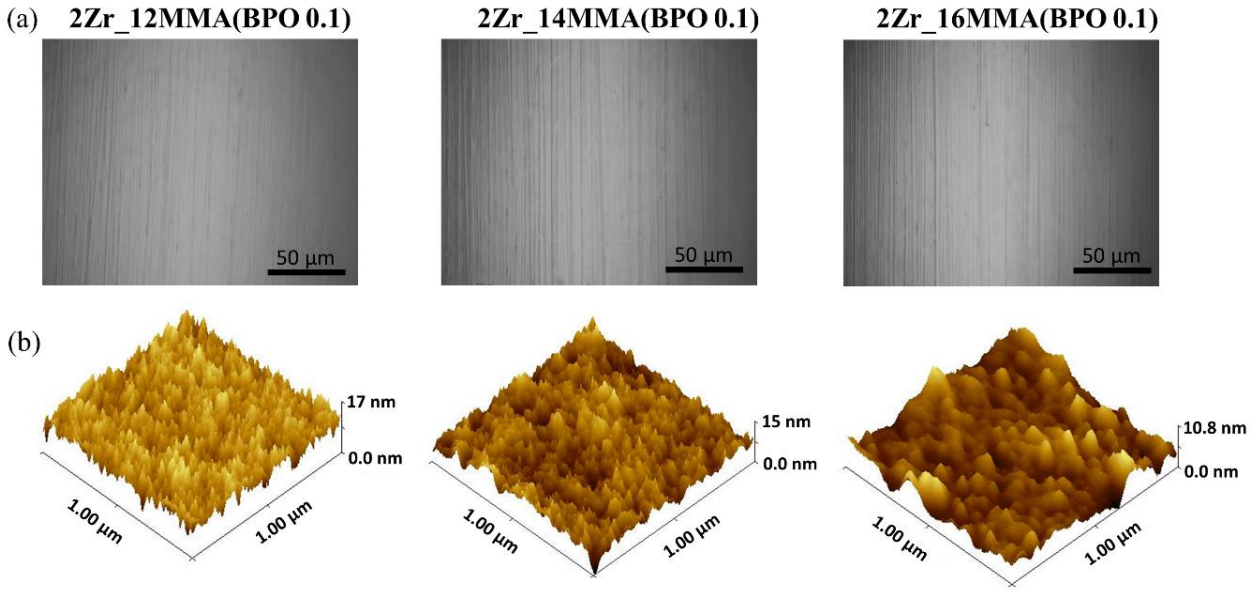


Figura 36. (a) Micrografias ópticas e (b) imagens de AFM dos revestimentos PMMA-ZrO_2 depositados em aço carbono.

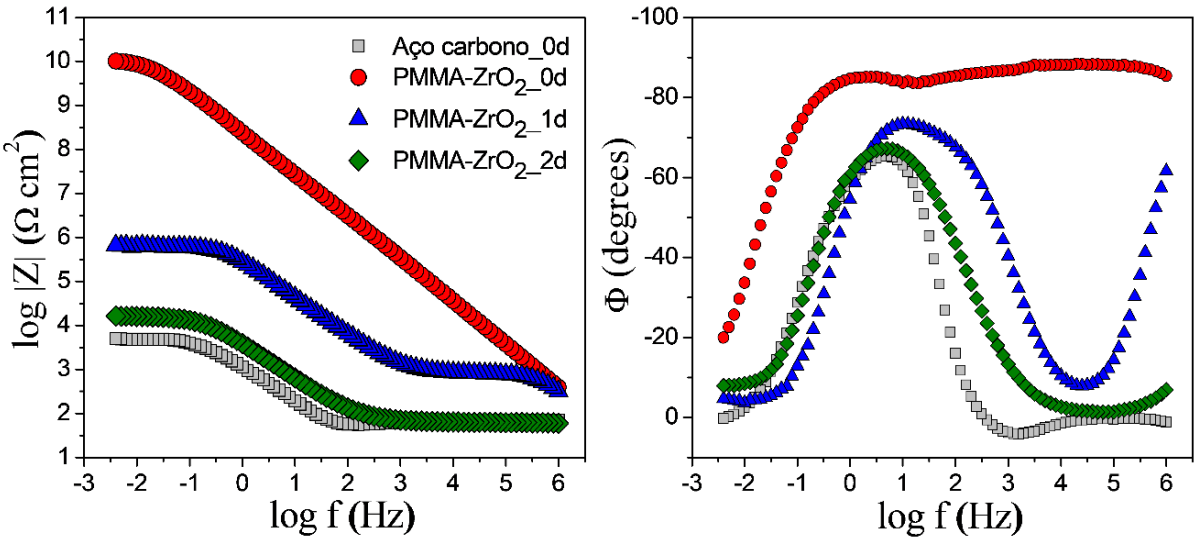


Figura 37. Gráficos EIS em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% do revestimento híbrido 2Zr_16MMA (BPO0,1) depositado em aço carbono.

A Tabela 7 mostra que os revestimentos de PMMA-ZrO_2 depositados em aço carbono apresentam valores de espessura entre 0,3 e 3,0 μm, adesão entre 7,1 a 8,7 MPa, e rugosidade de 1,3 a 1,8 nm. Novamente, o aumento da quantidade de polímero no híbrido, seja por adição de MMA ou BPO, conduziu a uma maior viscosidade da solução híbrida e portanto, levou a um aumento da espessura do revestimento. Os revestimentos de PMMA-ZrO_2 apresentaram boa adesão ao subatrato de aço carbono devido à presença de ZrO_2 que fornece ligação covalente ao substrato metálico através de ligações Fe-O-Zr [22]. Os revestimentos PMMA-ZrO_2 com os melhores desempenhos anticorrosivos foram homogêneos, apresentaram baixa rugosidade e ausência de poros e trincas, propriedades consideradas como requisitos essenciais para revestimentos protetores eficientes. Outra característica importante a ser observada é a ausência de grandes aglomerados de partículas inorgânicas nos híbridos, que serão discutidos posteriormente nos dados SAXS e TEM.

A técnica de XPS foi utilizada para análise da composição e ligações químicas presentes no híbrido PMMA-ZrO_2. Os espectros XPS de C 1s e O 1s da amostra 2Zr_16MMA (BPO0.1) (Figura 38) são semelhantes aos espectros do híbrido PMMA-TiO_2, exceto onde Zr substitui Ti. O espectro de Zr 3d cofirmou a formação de ZrO_2, e o espectro de O 1s apresentou uma componente C-O-Zr intensa e a ausência de ligações C-OH do HEMA, indicativos da formação de ligações covalentes entre as fases orgânica e inorgânica.

A ligação covalente entre as fases foi confirmada por medidas de FTIR discutidas posteriormente.

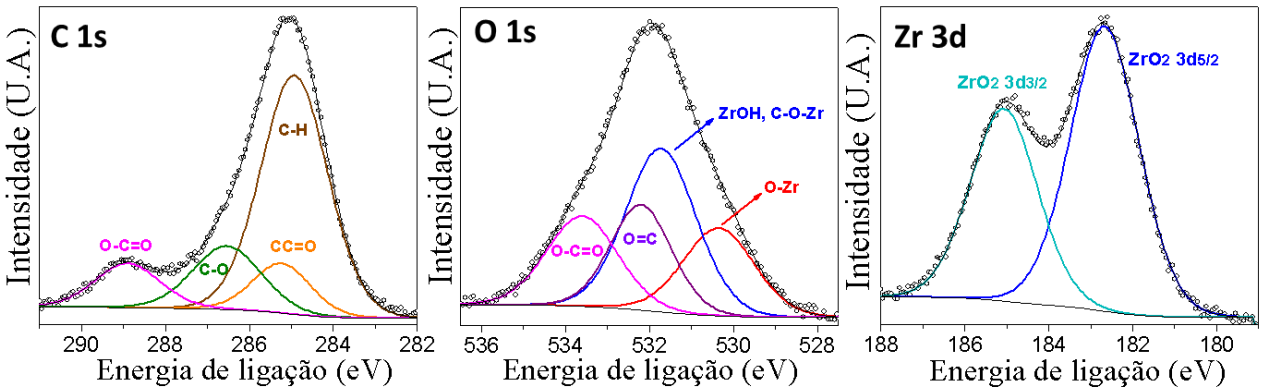


Figura 38. Espectros XPS do carbono C1s, oxigênio O1s e zircônio Zr 3d do híbrido 2Zr_16MMA (BPO0.1).

A análise quantitativa de XPS mostrou que a amostra 2Zr_16MMA (BPO0.1) é composta por 5,3 at.% de Zr, 30,0 at.% de O e 64,7 at.% de C, com erro experimental de ± 5%. Em comparação com a concentração nominal de 1,6 at.% de Zr, 30,7 at.% de O e 67,7 at.% de C, é evidente que o valor experimental de Zr é superior ao valor nominal, o que pode estar relacionado à perda de monômero de MMA não polimerizado durante a síntese e o tratamento térmico. Este efeito foi mais pronunciado para o revestimento de PMMA-ZrO_2, em comparação com o híbrido PMMA-TiO_2, provavelemnte devido ao tempo reduzido de síntese de 4 h para 30 min.

Os espectros de FTIR do MMA, do HEMA e do híbrido 2Zr_14MMA (BPO0.1) estão apresentados na Figura 39. As seguintes informações podem ser extraídas dos espectros: (i) confirmação da polimerização do MMA e HEMA presentes no híbrido devido à ausência da banda em 1635 cm^{-1} referente a ligação C=C de monômeros não polimerizados [88] ; (ii) formação da fase ZrO_2 devido à presença de uma banda em 613 cm^{-1}, associada à vibração da ligação Zr-O [89]; (iii) evidência de grupos Zr-OH, devido à presença de uma banda larga entre 3100-3600 cm^{-1} [28,92]; e (iv) confirmação da ligação covalente entre o HEMA e a fase inorgânica através da ligação C-O-Zr em 1085 cm^{-1} [92], e ausência da banda em 1020 cm^{-1} relacionada às ligações C-O-H do HEMA [88].

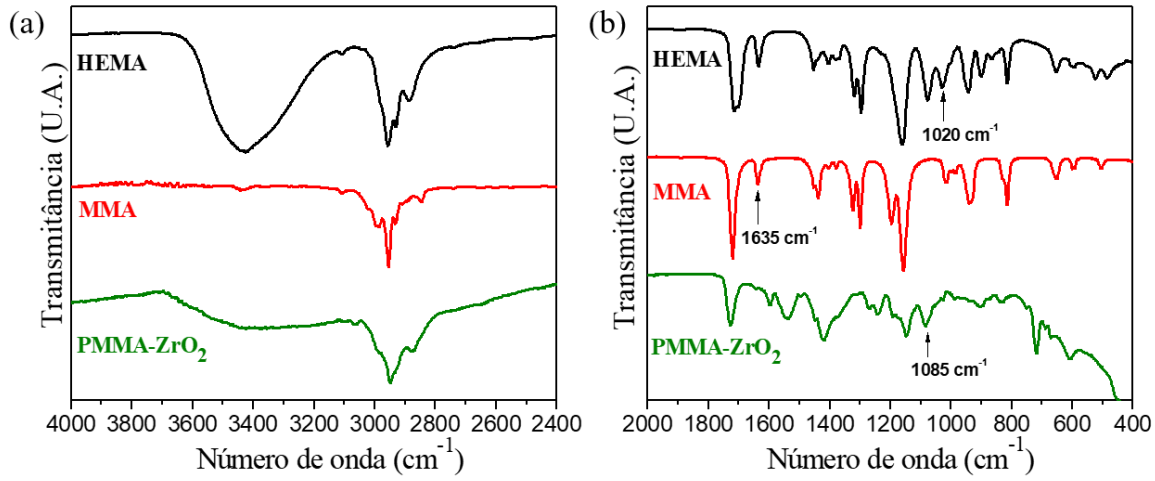


Figura 39. Espectros de FTIR do HEMA, MMA e PMMA-ZrO_2 na faixa de (a) 4000-2400 cm^{-1} e (b) 2000-400 cm^{-1}.

A estabilidade térmica e porcentagem de resíduo dos híbridos PMMA-ZrO_2 foram extraídos por análises termogravimétricas (TGA) e os resultados estão apresentados na Tabela 7 e Figura 40. Os resultados sugerem que o aumento da quantidade de MMA melhora a conectividade da fase polimérica, resultando em uma elevação significativa da estabilidade térmica de 176 ºC (amostra 2Zr_12MMA(BPO0.1)) para 220 ºC (amostra 2Zr_16MMA(BPO0.1)). Este resultado está de acordo com as informações obtidas por EIS, onde a eficiência anticorrosiva é melhorada com o aumento da proporção polimérica. O resíduo, obtido a 800 ° C e referente à porcentagem de ZrO_2 no material, apresentou valor decrescente de 35% (amostra 2Zr_12MMA(BPO0.1)) a 27% (amostra 2Zr_16MMA(BPO0.1)), com o aumento da quantidade de MMA, confirmando a maior quantidade de fase polimérica no híbrido.

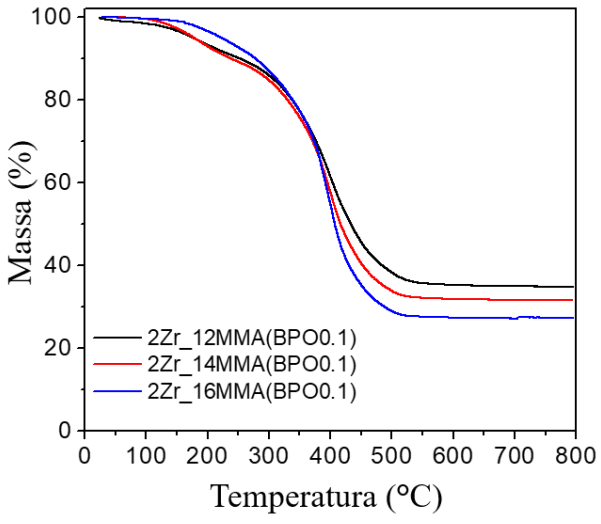


Figura 40. Curvas TG dos híbridos PMMA-ZrO_2, sob atmosfera de nitrogênio.

As técnicas de SAXS e TEM foram utilizadas para análise da nanoestrutura do híbrido PMMA-ZrO_2 (Figura 41). Os perfis de SAXS (Figura 41a) foram ajustados com o modelo Guinier-Porod [90], e os resultados apresentados na Tabela 7 mostraram que os três híbridos estudados são muito semelhantes, com coeficiente de Porod entre 2,2 e 2,8, correspondente a partículas de espalhamento de ZrO_2 com morfologia fractal, valores de R_g entre 1,9 e 3,0 nm e variável de dimensão (s) próxima de 1, característica de geometria na forma de fibra. Micrografias TEM da amostra 2Zr_16MMA(BPO0.1) (Figura 41b) confirmaram a nanoestrutura híbrida derivada da análise de dados SAXS, contendo partículas subanométricas de ZrO_2 embutidas na matriz de PMMA para o híbrido PMMA-ZrO_2.

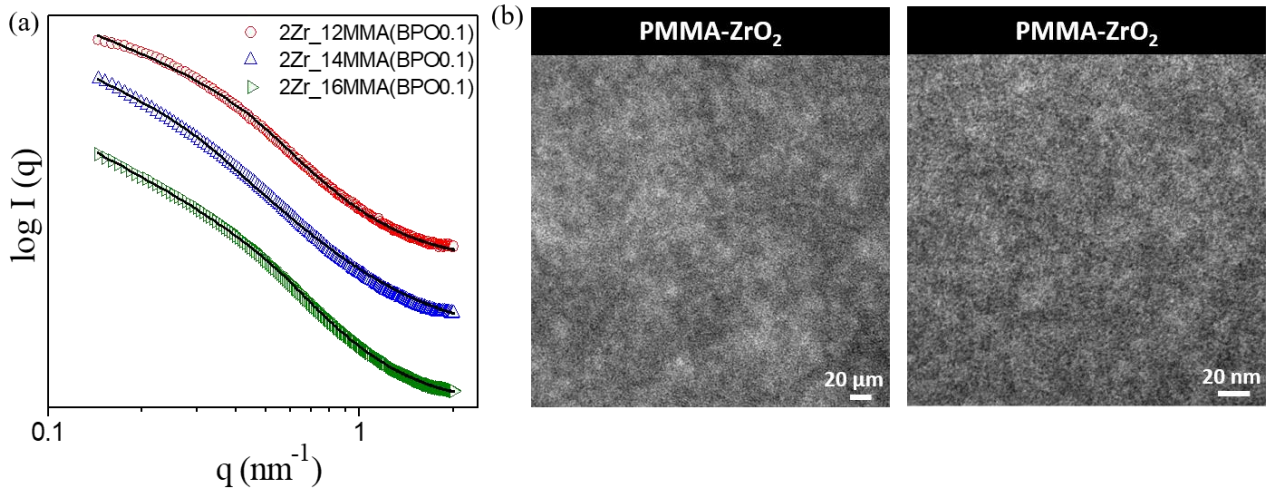


Figura 41. (a) Curvas de SAXS dos híbridos PMMA-ZrO_2 e (b) micrografias TEM da amostra 2Zr_16MMA(BPO0.1). As linhas contínuas nas curvas de SAXS são ajustes obtidos pelo modelo de Guinier-Porod [90].

4.3.1 Conclusões parciais

A partir da variação de parâmetros de síntese, como tempo de síntese, quatidade de iniciador térmico e proporção entre Zr:HEMA:MMA, foi possível obter revestimentos híbridos PMMA-ZrO_2 com espessura entre 0,3 e 3,0 µm, homogêneos, sem presença de rachaduras, com baixa rugosidade (1,3 – 1,8 nm), forte adesão ao subatrato de aço (7,1 – 8,7 MPa) e com elevada resistência à corrosão. A proporção 2Zr:1HEMA:16MMA e razão molar BPO/MMA igual a 0,1 resultou no filme com melhor resistência à corrosão, com módulo de impedância de 10 $G\Omega cm^2$, 7 ordens de grandeza maior que o substrato de aço

carbono não revestido, em solução de NaCl 3,5%. Embora inicialmente tenha sido obtido um alto módulo de impedância, o curto tempo de vida do revestimento é ainda uma característica que deve ser melhorada.

Os resultados da análise estrutural revelaram que essas propriedades notáveis estão relacionadas a uma densa rede composta de domínios subnanométricos de ZrO_2 distribuídos homogeneamente na matriz de PMMA, resultado do acoplamento covalente das fases orgânica e inorgânica através da molécula acopladora de HEMA. A análise térmica dos híbridos PMMA-ZrO_2 mostrou que com a estabilidade térmica atinge um valor de até 222 ºC.

4.4 PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 modificados com hidroxiapatita e β-TCP

Os revestimentos PMMA-TiO_2 depositados sobre liga de titânio (Ti6Al4V) apresentaram espessura entre 7,2 e 10,9 μm, e os filmes PMMA-ZrO_2 entre 4,6 e 5,8 μm. A adição de fostatos de cálcio (HA e β-TCP) não influenciou significativamente na espessura dos revestimentos.

O ensaio de MTS foi realizado para avaliar a citocompatibilidade dos materiais estudados com osteoblastos (Figura 42). As células foram cultivadas sobre as amostras, e sem a presença de amostra para utilização como controle, e após 1 e 7 dias não foram observados efeitos tóxicos, ou seja, a viabilidade celular (quantidade de células presentes apresentada em função do controle, controle = 100 %) apresentou valor mais que 70%. Os resultados mostraram que os revestimentos híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 depositados sobre Ti6Al4V apresentaram viabilidade celular semelhante ou superior ao controle (somente células) e ao substrato não revestido. Além disso, os revestimentos modificados com β-TCP e hidroxiapatita (HA) levaram a um aumento significativo da proliferação de osteoblastos para ambos os híbidos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2, comparado à liga de Ti6Al4V sem revestimento, o qual pode também ser claramente visualizado nas micrografias de fluorescência (Figura 43) após 1 dia de cultura de células. Além do efeito positivo no número de células, os osteoblastos presentes nos revestimentos híbridos modificados com fosfatos de cálcio mostraram um maior crescimento dos filopódios, que são as projeções citoplasmáticas delgadas dos osteoblastos.

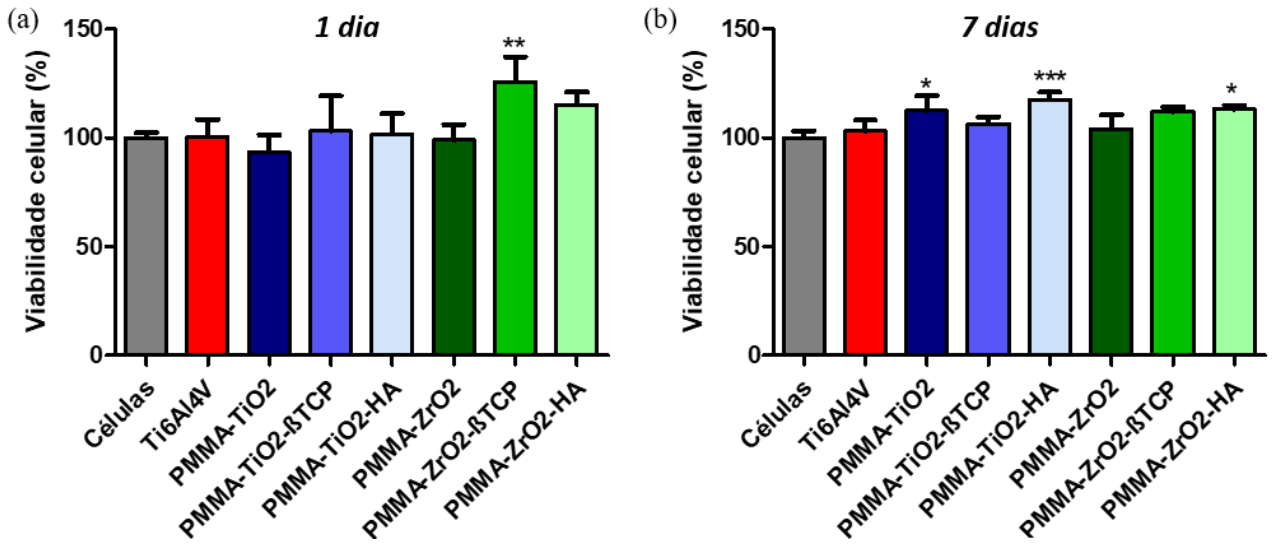


Figura 42. Viabilidade celular (ensaio MTS) após (a) 1 dia e (b) 7 dias de cultura de osteoblastos sobre os híbridos PMMA-TiO_2 e PMM-ZrO_2 depositados em liga Ti6Al4V. Os dados foram expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida no mesmo período (N = 5; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).

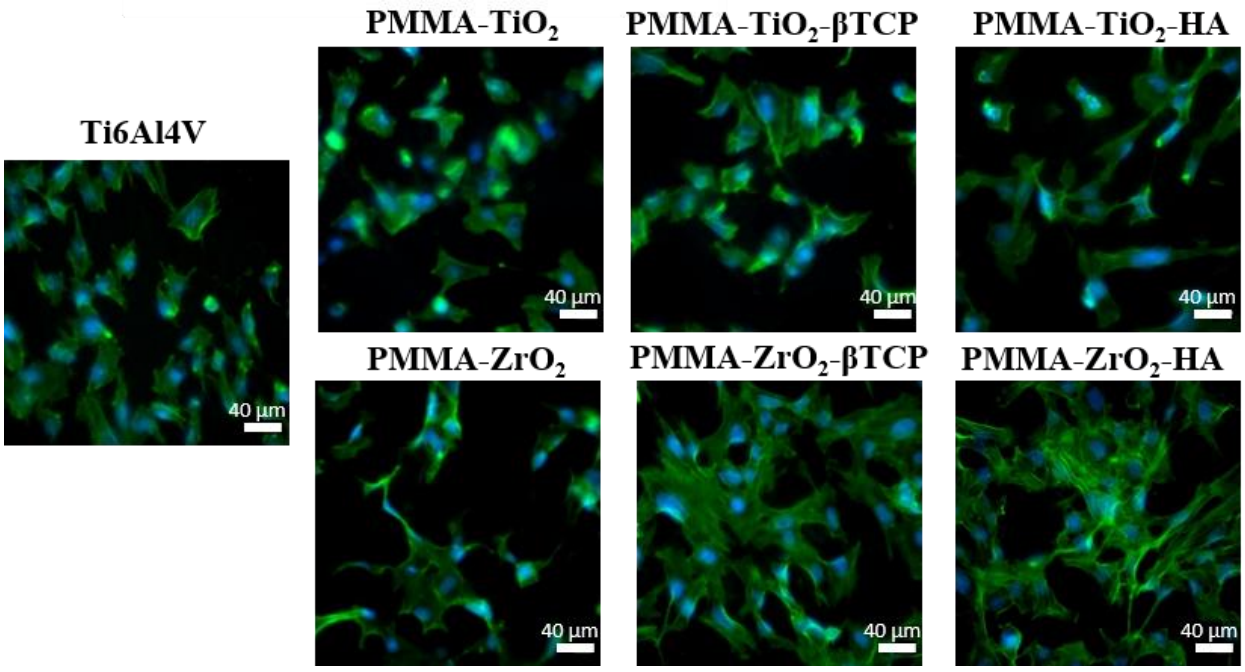


Figura 43. Micrografias de fluorescência após 1 dia de cultura de osteoblastos. Alexa Fluor™ 488 Phalloidim foi utilizado para marcar o citoesqueleto de actina (verde) e o reagente Hoechst 33258 para marcar o núcleo das células (azul).

Dois outros métodos principais de caracterização da osseointegração de biomateriais *in vitro* aplicados foram a deposição de Ca^{2+} e atividade de fosfatase alcalina (ALP) na superfície das amostras em função do tempo de cultura de osteoblastos. Para ambos os ensaios (Figura 44), um comportamento similar pode ser observado: (I) aumento da atividade de ALP/concentração de Ca^{2+} para os revestimentos híbridos em comparação com o Ti6Al4V não revestido; (II) aumento da atividade de ALP/concentração de Ca^{2+} para os híbridos modificados com fosfatos de cálcio em comparação com os híbridos puros; (III) aumento gradual da atividade de ALP/concentração de Ca^{2+} em função do tempo de cultura de osteoblastos (7, 14 e 21 dias). Esses resultados sugerem claramente que os materiais híbridos, especialmente os que contêm hidroxiapatita e β-TCP, favorecem o processo de osseointegração.

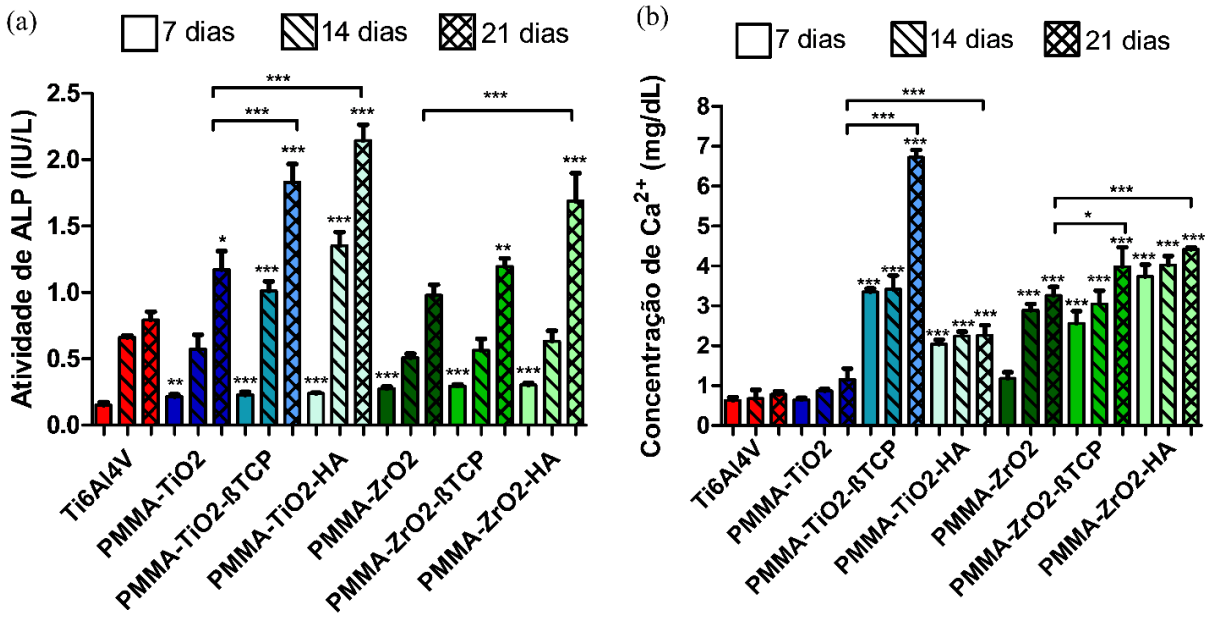


Figura 44. (a) Ensaio de ALP e (b) ensaio de deposição de Ca^{2+} após 7, 14 e 21 dias de cultura de osteoblastos. Os dados foram expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida no mesmo período (N = 5; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).

As propriedades de superfície de um material para implante, principalmente a topografia e a reatividade química, desempenham um papel importante na adesão e na proliferação de células e, consequentemente, no crescimento do tecido ósseo [93,94]. Portanto, a modificação dos revestimentos híbridos de PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 com hidroxiapatita e β-TCP visou aumentar tanto a interação química entre as células e o implante

quanto a rugosidade do revestimento para alcançar maior área de contato entre o osso e o implante.

A topografia das superfícies dos revestimentos foi analisada por AFM (Figura 45a). As imagens de AFM mostram para os revestimentos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 puros superfícies lisas, comumente observada para revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos, enquanto que os híbridos modificados com hidroxiapatita e β-TCP apresentaram um grande aumento das rugosidades RMS (Figura 45b) e R_a (Figura 45c). A textura criada pela incorporação de hidroxiapatita e β-TCP pode favorecer a adsorção de proteínas, responsável por modular a resposta celular após a incorporação de um material implantado. Além de fornecer a rugosidade da superfície, as imagens de AFM confirmaram a ausência de poros, rachaduras e aglomerados de fase inorgânica ou fosfato de cálcio, requisitos fundamentais para o alto desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

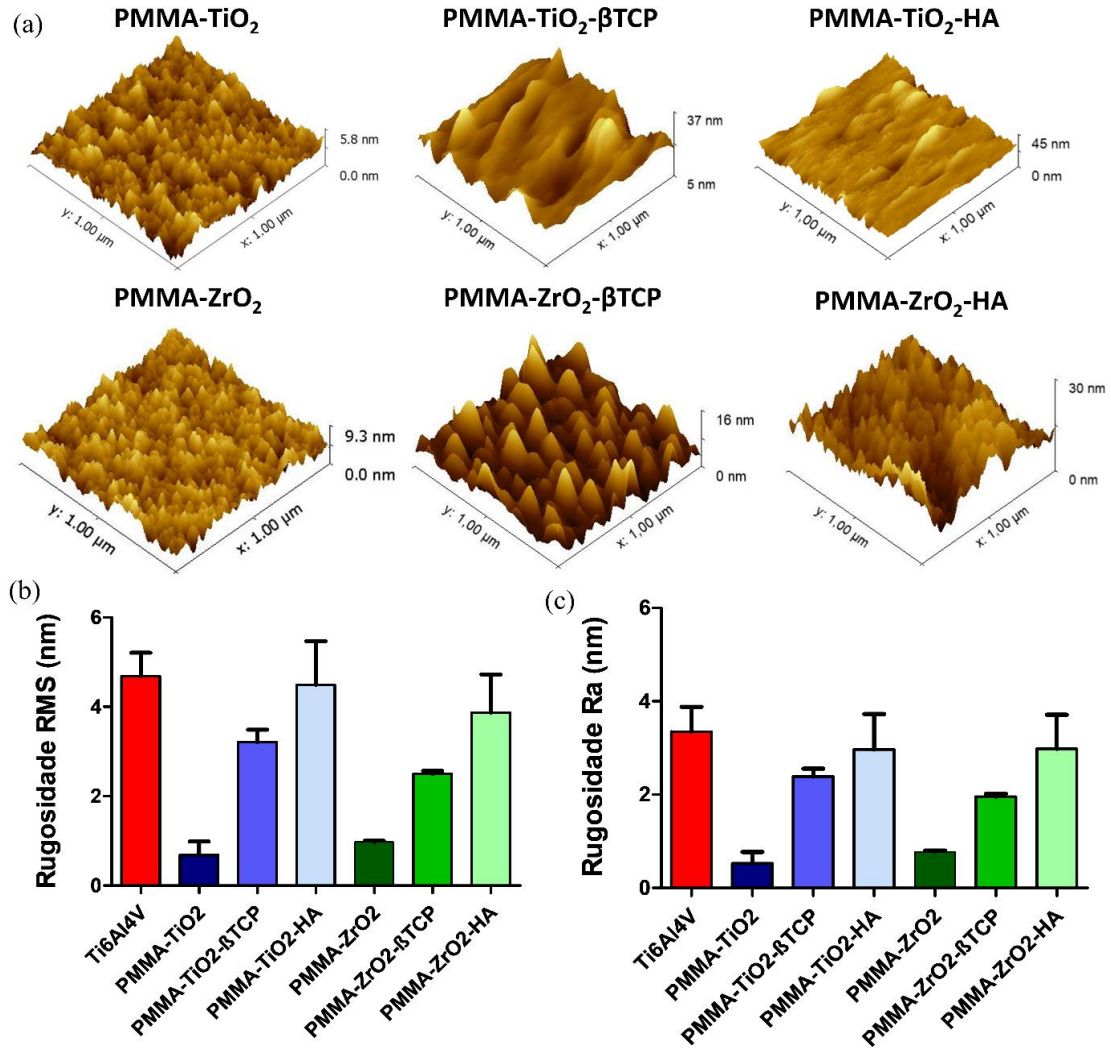


Figura 45. (a) Imagens AFM, (b) rugosidade RMS e (c) rugosidade R_a, obtida por medidas de AFM dos revestimentos PMMA-TiO_2 e PMM-ZrO_2 depositados em liga Ti6Al4V.

Outra propriedade importante que pode ser correlacionada com a interação biológica do implante é a energia livre da superfície, que está intimamente relacionada à molhabilidade. Medidas de ângulo de contato usando água como líquido (Figura 46a) mostraram que os revestimentos de PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 puros apresentam molhabilidade semelhante à liga de Ti6Al4V não revestida (~ 80°), enquanto que os revestimentos contendo HA e β-TCP são mais hidrofílicos, com valores próximos a 60°. Utilizando os valores de ângulo de contato medidos com água e diiodometano, a energia livre da superfície foi calculada usando a equação de Owens-Wendt [59] (Figura 46b). Em comparação com a liga Ti6Al4V sem revestimento e com os híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 puros, as amostras contendo HA e β-TCP apresentam maior energia livre da superfície.

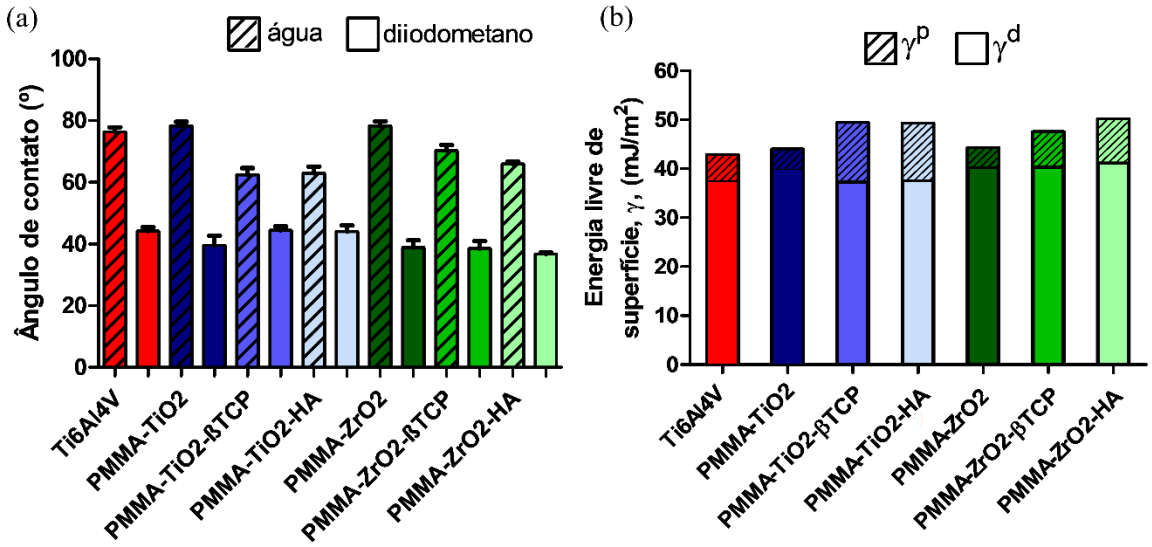


Figura 46. Revestimentos híbridos PMMA-TiO_2 e PMM-ZrO_2 depositados em liga Ti6Al4V: (a) ângulo de contato entre as amostras e os líquidos (água e diiodometano), e (b) energia livre de superfície calculada a partir dos valores de ângulo de contato.

A maior rugosidade superficial e maior energia livre de superfície dos híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 contendo HA e β-TCP favorecem a adsorção de proteínas, o que leva à melhora das funções celulares, como viabilidade celular, concentração de Ca^{2+} e atividade de ALP. Para quantificar a adsorção de proteínas, as amostras foram imersas em soluções de vitronectina e albumina do soro bovino (BSA) por 24 h e então a quantidade de proteína adsorvida nas amostras foi medida por ensaio de proteína BCA (Figura 47a e 47b). Os resultados para as duas proteínas testadas foram semelhantes, e confirmam o aumento da adsorção de proteínas para os híbridos modificados com hidroxiapatita e β-TCP, em comparação com o susbtrato não revestido.

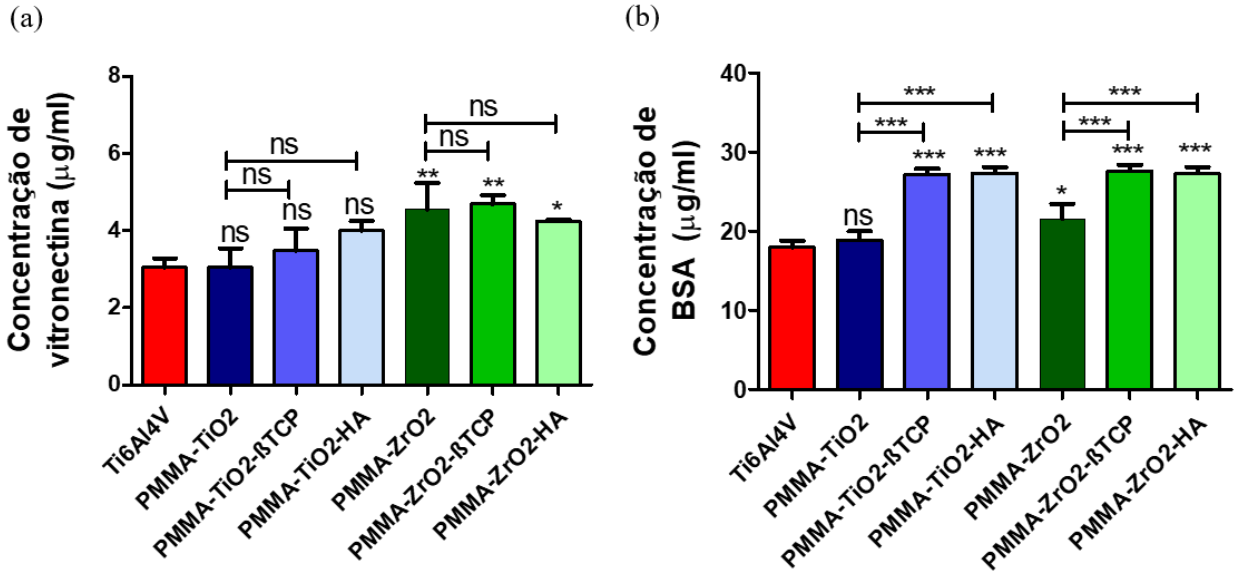


Figura 47. Adsorção de (a) vitronectina e (b) albumina do soro bovino (BSA) após 24 h em contato com as amostras. Os dados são expressos como média ± desvio padrão. A análise estatística foi expressa em comparação com a liga Ti6Al4V não revestida (N = 3; *: p <0,05; **: p <0,01; ***: p <0,005).

A eficiência anticorrosiva dos revestimentos foi analisada em função do tempo de imersão em solução de fluido de corpo simulado (SBF) a 37 ºC. Os resultados de EIS (Figura 48) mostraram que todos os revestimentos estudados apresentaram uma excelente resistência contra corrosão no primeiro dia de imersão (dia 0), com módulo de impedância até 5 ordens de grandeza maior que o Ti6Al4V não revestido. Estes resultados são muito superiores aos reportados até o momento para revestimentos biocompatíveis depositados em Ti6Al4V (Tabela 8). Os revestimentos PMMA-TiO_2, puro e contendo hidroxiapatita e β-TCP, permanecem com módulo de impedância elevado por 21 dias de imersão, tempo necessário para ocorrer a osseintegração entre o implante e o osso. Porém, os revestimentos PMMA-ZrO_2 após 7 dias imerso em solução de SBF apresentaram módulo de impedância semelhante ao da liga de titânio sem revestimento e, portanto, não fornecem uma proteção anticorrosiva adequada.

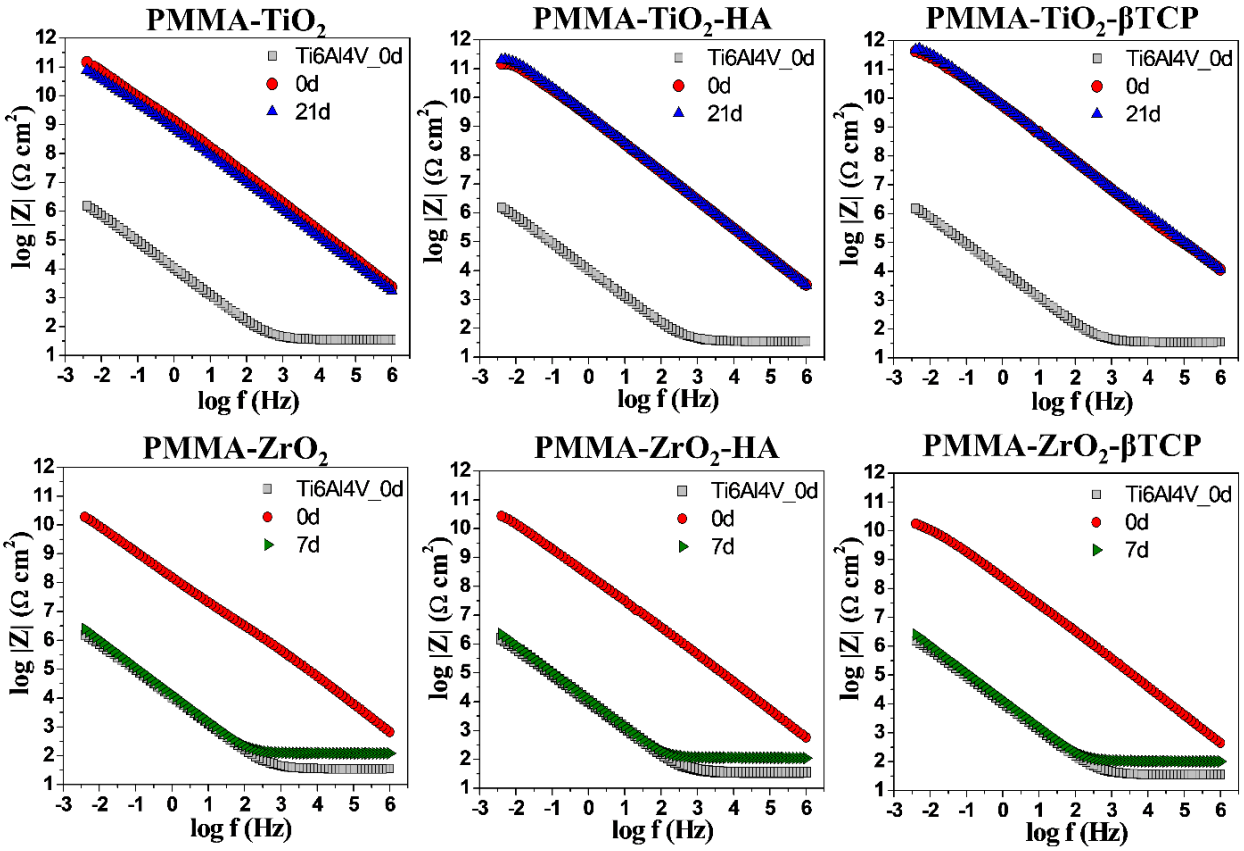


Figura 48. Gráficos EIS dos híbridos PMMA-TiO_2 e PMM-ZrO_2 depositados em Ti6Al4V e imersos em solução SBF a 37 ºC.

Tabela 8. Revestimentos anticorrosivos reportados na literatura para liga de Ti6Al4V.

Composição do filme	Substrato	Eletrólito	|Z| (Ωcm^2)	Referência
PMMA-TiO_2	Ti6Al4V	SBF	10^{11}	Este trabalho
PMMA-TiO_2-HA	Ti6Al4V	SBF	10^{11}	Este trabalho
PMMA-TiO_2-βTCP	Ti6Al4V	SBF	10^{11}	Este trabalho
PMMA-ZrO_2	Ti6Al4V	SBF	10^{10}	Este trabalho
PMMA-ZrO_2-HA	Ti6Al4V	SBF	10^{10}	Este trabalho
PMMA-ZrO_2-βTCP	Ti6Al4V	SBF	10^{10}	Este trabalho
SiO_2-vidro bioativo	Ti6Al4V	HBSS	10^{7}	[95]
PCL-HA	Ti6Al4V	SBF	10^{7}	[96]
MPTS-SiO_2	Ti6Al4V	SBF	10^{6}	[97]
MPTS-SiO_2	Ti6Al4V	SBF	10^{7}	[98]
MPTS-TMOS-TEP	Ti6Al4V	SBF	10^{7}	[99]

|Z|: módulo de impedânica em baixa frequência, obtido por medidas de EIS; SBF (*simulated body fluid*): solução de fluido de corpo simulado; HBSS (*Hank's balanced salt solution*):

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

Embora os resultados biológicos para o híbrido PMMA-ZrO_2, 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-TiO_2 modificado com HA e β-TCP fornece tanto uma excelente bioatividade quanto durabilidade, e portanto é uma alternativa eficiente para aumentar a osseintegração e resistência à corrosão de implantes metálicos.

4.4.1 Conclusões parciais

Os revestimentos PMMA-ZrO_2 e PMMA-TiO_2 modificados com hidroxiapatita e β-TCP mostraram excelentes resultados em termos de biocompatibilidade, levando a uma maior proliferação de osteoblastos, deposição de Ca^{2+} e atividade de fosfatase alcalina. Os revestimentos PMMA-TiO_2 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-TiO_2, PMMA-ZrO_2 e PMMA-CeO_2 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 resitência 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-CeO_2 depositados em aço carbono por dip-coating apresentaram adesão ao substrato de até 6,2 MPa, estabilidade térmica próxima a 220 ºC, 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-CeO_2 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 $G\Omega cm^2$, com eficiência anticorrosiva praticamente inalterada por aproximadamente 6 meses.

Híbridos PMMA-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 depositados por dip-coating em substrato de aço carbono apresentaram baixa rugosidade (< 1,2 nm para PMMA-TiO_2 e < 1,8 nm para PMMA-ZrO_2), forte adesão ao substrato (até 16 MPa para PMMA-TiO_2 e próxima a 8 MPa para PMMA-ZrO_2), estabilidade térmica de até 220 ºC para ambos os híbridos, e excelente proteção anticorrosiva. O revestimento PMMA-TiO_2 com melhor desempenho anticorrosivo foi o híbrido com proporção entre os precurssores igual a 2Ti:1HEMA:12MMA e razão molar BPO/MMA igual a 0,1, que apresentou módulo de impedância de até 50 $G\Omega cm^2$, 7 ordens de gradeza maior que o aço carbono não revestido. Para os revestimentos híbridos PMMA-ZrO_2 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 resitência à corrosão de até 10 $G\Omega cm^2$.

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 resistência à corrosão de até 500 $G\Omega cm^2$ 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.

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-CeO_2, será realizada a variação da proporção molar entre Ce e Li na formação das nanopartículas de CeO_2, 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-TiO_2 e PMMA-ZrO_2 modificados com HA e β-TCP, depositados em liga de titânio Ti6Al4V, serão imersos em SBF por 21 dias a 37 ºC 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 multidisciplinarity. **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 ZrO_2 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)-TiO_2 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 TiO_2/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/TiO_2 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/TiO_2 nanoparticles composites. **Natural Science**, v. 6, p. 859-870, 2014.
18 CHEN, Y.; LI, Z.; MIAO, N. Polymethylmethacrylate (PMMA)/CeO_2 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 (ZrO_2–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 (ZrO_2-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)-TiO_2 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 CeO_2 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 TiO_2/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 TiO_2 film on plasma nitrided 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 TiO_2. **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 TiO_2 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 TiO_2–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 ScienceResearch**, 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 CeO_2 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 CeO_2 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. CeO_2-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.; TERRYN, 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. **Electrochima 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 SiO_2 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 TiO_2 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 Photoelctron Spectroscopy Database. Naumkin, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST Standard Reference Database 20**, v. 4,1: htttp://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 CeO_2 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 andinterfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substratethrough surface treatment by covalently modified amino functionalizedgraphene 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 TiO_2 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 CO_2. **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 alkoxysilanes 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.