



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Guilherme Ribeiro Capelin

A influência da adição de óxido de ferro em camada de fosfato de
cálcio em dióxido de titânio dopado com magnésio

Bauru
2023

Guilherme Ribeiro Capelin

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Ciências

Departamento de Física e Meteorologia

A influência da adição de óxido de ferro em camada de fosfato de cálcio em dióxido de titânio dopado com magnésio

Trabalho de conclusão de curso apresentado à banca do Departamento de Física e Meteorologia da Faculdade de Ciências com propósito de obter o Título de Bacharel em Física de Materiais pela Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho".

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Coorientador: Me. Jean Valdir Uchôa Teixeira

**Bauru
2023**

C238i

Capelin, Guilherme Ribeiro

A influência da adição de óxido de ferro em camada de fosfato de cálcio em dióxido de titânio dopado com magnésio / Guilherme Ribeiro Capelin. -- Bauru, 2023

37 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Coorientador: Jean Valdir Uchôa Teixeira

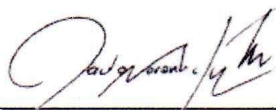
1. Eletrodeposição. 2. Titânio. 3. Difração de raios X. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DE DEFESA PÚBLICA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 13 dias do mês de fevereiro de 2023, às 08h00, em sessão pública em formato presencial/virtual via Google Meet, na presença da Banca Examinadora presidida pelo Prof. Titular Paulo Noronha Lisboa Filho e composta pelos examinadores Prof. Dr. Jose Humberto Dias da Silva e Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa, o aluno Guilherme Ribeiro Capelin apresentou o trabalho de conclusão de curso intitulado: "A influência da adição de óxido de ferro em camada de fosfato de cálcio em substratos de titânio dopado com magnésio", como requisito curricular indispensável para a integralização do curso de Física – Bacharelado em Física de Materiais. Após reunião em sessão reservada, a Banca Examinadora deliberou e decidiu pela APROVAÇÃO do referido trabalho, divulgando o resultado formalmente ao aluno e demais presentes e eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.



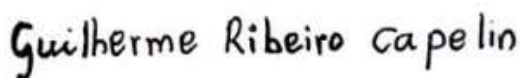
Orientador



Membro 1



Membro 2



Aluno (a)

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, por confiar em mim, pela dedicada atenção e por me dar uma grande oportunidade de iniciar minha vida acadêmica. Obrigado pela paciência e pela compreensão em todos os momentos. Ao meu coorientador, Jean, por me auxiliar em todos os momentos, por todos os conselhos e ensinamentos no laboratório.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de uma bolsa de iniciação científica (2022/05428-8), um apoio financeiro que foi tão necessário para que eu conseguisse concluir minha pesquisa no laboratório, bem como me formar.

Aos meus amigos de turma que me acompanharam nessa longa jornada da graduação, em especial: Edmar, José, Milena, Marcela, Guilherme Pexe, Lucas, Jéssica e Renato, obrigado por todos os momentos que trabalhamos juntos para seguir em frente durante o curso e sempre motivando um ao outro. Também gostaria de agradecer aos meus amigos de laboratório que sempre me auxiliaram em todas as dúvidas, análises das amostras e também com diversas sínteses, em especial ao Jean, Adriana e Gabrieli, muito obrigado por toda ajuda.

À minha família, que sempre me ajudaram e fizeram de tudo para que eu continuasse no curso e terminasse essa longa jornada da graduação, muito obrigado por me apoiarem em todos os momentos e por me ajudarem a superar todos os obstáculos encontrados nessa trajetória.

Resumo

A presente proposta faz parte de um contexto inserido na área de nanotecnologia, a qual pretende favorecer o aumento da resistência à corrosão, aumentar o crescimento ósseo e a capacidade bactericida dos implantes metálicos. O dióxido de titânio (TiO_2) tem sido empregado para o aumento na resistência à corrosão dos implantes. O óxido de magnésio (MgO) vem sendo empregado como coadjuvante devido à sua resistência à corrosão e excelente resistência mecânica. O fosfato de cálcio (CaP) tem sido empregado para favorecer o crescimento ósseo por ter uma composição química semelhante ao osso natural e boa biocompatibilidade. Por fim, o óxido de ferro (Fe_xO_y) tem sido empregado pois favorece a resistência à adesão de bactérias. Este projeto propõe sintetizar estes filmes sobre substratos de titânio comercialmente puro grau 4 (TiCp4), utilizando a técnica de eletrodeposição e estudar os diferentes resultados e como cada revestimento interfere nas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas das amostras. Por fim, o projeto pretende realizar testes biológicos para avaliar a interação das amostras com Fe_xO_y . Por meio das análises realizadas, o DRX indicou que não foi possível identificar as fases nas medidas de DRX do TiO_2 e $\text{TiO}_2(\text{MgO})$ e nas amostras sem Fe_xO_y , o CaP foi identificado apenas nas amostras sem o MgO . Na presença de Fe_xO_y , houve a identificação da Brushita quando na presença do MgO . As imagens do MEV indicaram que houve uma maior presença de nucleações nas amostras sem MgO , ou seja, na amostra de TiO_2/CaP e a microscopia óptica confocal indicou um aumento da rugosidade em todas as amostras em relação ao TiCp4 até a amostra de $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$, indicando um aumento das propriedades de superfície e ao adicionar Fe_xO_y , as rugosidades começaram a diminuir. Por fim, de acordo com a polarização potenciodinâmica, o MgO é prejudicial à amostra em sua eficiência de proteção, no entanto, apresentou uma eficiência positiva na presença do Fe_xO_y . O CaP em conjunto com Fe_xO_y foi prejudicial na resistência à corrosão, levando uma perda da mesma e todas as amostras tiveram um maior potencial de corrosão em relação ao TiCp4 .

Palavras-chave: Titânio, Eletrodeposição, Difração de raios X.

Abstract

The present proposal is part of a context inserted in the area of nanotechnology, which intends to favor the increase of resistance to corrosion, increase bone growth and the bactericidal capacity of metallic implants. Titanium dioxide (TiO_2) has been used to increase the corrosion resistance of implants. Magnesium oxide (MgO) has been used as a coadjuvant due to its resistance to corrosion and excellent mechanical resistance. Calcium phosphate (CaP) has been used to promote bone growth due to its chemical composition similar to natural bone and good biocompatibility. Finally, iron oxide (Fe_xO_y) has been used because it favors resistance to bacterial adhesion. This project proposes to synthesize these films on substrates of commercially pure grade 4 titanium (TiCp4), using the electrodeposition technique and to study the different results and how each coating interferes in the physical, chemical and electrochemical properties of the samples. Finally, the project intends to carry out biological tests to evaluate the interaction of the samples with Fe_xO_y . Through the analyzes carried out, the XRD indicated that it was not possible to identify the phases in the XRD measurements of TiO_2 and $\text{TiO}_2(\text{MgO})$ and in the samples without Fe_xO_y , CaP was identified only in samples without MgO . In the presence of Fe_xO_y , Brushite was identified when in the presence of MgO . The SEM images indicated that there was a greater presence of nucleations in the samples without MgO , that is, in the TiO_2/CaP sample and the confocal optical microscopy indicated an increase in roughness in all samples in relation to TiCp4 up to the sample of $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$, indicating an increase in the surface properties and when adding Fe_xO_y , the roughness started to decrease. Finally, according to the potentiodynamic polarization, MgO is harmful to the sample in its protection efficiency, however, it presented a positive efficiency in the presence of Fe_xO_y . CaP together with Fe_xO_y was detrimental to corrosion resistance, leading to a loss of corrosion resistance and all samples had a greater corrosion potential compared to TiCp4 .

Keywords: Titanium, Electrodeposition, X-ray diffraction.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Os mecanismos da atividade antibacteriana das nanopartículas de óxido de ferro.	15
Figura 2 – Célula eletroquímica com três eletrodos conectados a um potenciostato.	16
Figura 3 – Exemplo de uma imagem 3D de uma amostra de TiO_2	19
Figura 4 – Difração de Raios X do TiCp4	22
Figura 5 – Difração de Raios X do TiO_2	23
Figura 6 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})$	23
Figura 7 – Difração de Raios X do TiO_2/CaP	24
Figura 8 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$	25
Figura 9 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	25
Figura 10 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	26
Figura 11 – MEV TiCp4	27
Figura 12 – MEV TiO_2	27
Figura 13 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})$	27
Figura 14 – MEV TiO_2/CaP	28
Figura 15 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$	28
Figura 16 – MEV $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	28
Figura 17 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	28
Figura 18 – M.C. TiCp4	29
Figura 19 – M.C. TiO_2	29
Figura 20 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})$	29
Figura 21 – M.C. TiO_2/CaP	30
Figura 22 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$	30
Figura 23 – M.C. $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	30
Figura 24 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	30
Figura 25 – Curvas da polarização potenciodinâmica sem a adição de Fe_xO_y	32
Figura 26 – Curvas da polarização potenciodinâmica com a adição de Fe_xO_y	32

Lista de tabelas

Tabela 1 – Rugosidades das amostras obtidas pela microscopia óptica confocal. . .	30
Tabela 2 – Dados da polarização potenciodinâmica.	33

Lista de abreviaturas e siglas

TiCp4	Titânio comercialmente puro de grau IV
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M.C.	Microscopia Confocal
CaP	Fosfato de Cálcio
Ra	Média Aritmética da Rugosidade 3D

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVOS GERAIS	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO TEÓRICA	14
3.1	Dióxido de Titânio (TiO ₂)	14
3.2	Óxido de Magnésio (MgO)	14
3.3	Fosfato de Cálcio (CaP)	14
3.4	Óxido de Ferro	15
3.5	Eletrodeposição	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1	Técnicas de Caracterização	17
4.1.1	Difração de Raios X (DRX)	17
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
4.1.3	Microscopia Óptica Confocal	18
4.1.4	Polarização Potenciodinâmica	19
4.2	Preparação do substrato	20
4.3	Eletrodeposição do dióxido de titânio	20
4.4	Eletrodeposição do dióxido de titânio dopado com magnésio	20
4.5	Eletrodeposição de fosfato de cálcio após a incorporação do dióxido de titânio ou dióxido de titânio dopado com magnésio	20
4.6	Eletrodeposição de fosfato de cálcio com nanopartículas de óxido de ferro após a incorporação do dióxido de titânio dopado com magnésio	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1	Difração de Raios X (DRX)	22
5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
5.3	Microscopia Óptica Confocal	28
5.4	Polarização Potenciodinâmica	30
6	CONCLUSÃO	34
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Um biomaterial, em sua definição mais aceita, é qualquer substância (que não seja uma droga/fármaco) ou combinação de substâncias, sintética ou de origem natural, que pode ser utilizada durante qualquer período de tempo, como um todo ou parte de um sistema, o qual trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função de um organismo vivo, sem causar efeitos prejudiciais enquanto em contato íntimo com o mesmo (MARIN; BOSCHETTO; PEZZOTTI, 2020).

Em comparação às demais ligas, o titânio tem demonstrado superioridade em aplicações ortopédicas, muito provavelmente devido a sua significativa resistência à corrosão promovida pela imediata formação de uma camada de passivação (filme fino de dióxido de titânio, TiO_2) em sua superfície e boa biocompatibilidade (VIRTANEN et al., 2008).

Para incrementar a biocompatibilidade do titânio e de suas ligas, estratégias de recobrimento de superfícies têm sido utilizadas com diferentes materiais, sendo uma destas estratégias baseadas na deposição de um filme de hidroxiapatita sobre o titânio e suas ligas (JIANG et al., 2019). A hidroxiapatita (HAp) é um fosfato de cálcio que demonstra ser um excelente material que possui uma composição química semelhante ao osso natural e boa biocompatibilidade, características que podem propiciar o aumento da osteogênese e melhorar o processo de crescimento ósseo (PANDA; BISWAS; PAUL, 2021; SINGH; SINGH; BALA, 2020).

Além da biocompatibilidade e do crescimento ósseo, outra função importante em biomateriais diz respeito a sua capacidade de inibir a adesão e/ou proliferação de bactérias, a qual pode ser alcançada pela incorporação de nanopartículas de óxido de ferro (FeO ou Fe_2O_3 NPs), além disso, elas são biocompatíveis, uma vez que a magnetita e maghemita existem naturalmente no corpo humano (EZEALIGO et al., 2021).

Entre as diversas formas de obter fosfatos de cálcio com adição de óxido de ferro, visando um tratamento antibacteriano, podemos citar o sol-gel (CHOUDHURY; AGRAWAL, 2011), síntese hidrotermal (SUCHANEK et al., 2017) e a eletrodeposição (LI et al., 2019). Dentre essas opções, a eletrodeposição possui maior rapidez para a obtenção dos produtos e facilidade de ajustes dos parâmetros para a obtenção dos compostos.

Complementarmente, as nanopartículas óxido de magnésio (MgO) são potentes agentes anti-bacterianos que podem ser incorporados em materiais odontológicos para a capacidade anticorrosiva, as propriedades antibacterianas, apresentam boa biocompatibilidade, alta estabilidade, não toxicidade e anti-inflamatória (MERACHTSAKI et al., 2021; NAGUIB; NASSAR; HAMED, 2022; SUN et al., 2022).

Adicionalmente, em um estudo notou-se que a adição de nanopartículas de óxido

de ferro aumentou a resistência à adesão de bactérias, com atividade bactericida em todas as cepas estudadas, que nesse caso são a *S. aureus*, *K. Pneumoniae* e *S. typhi* (PHILIP; KURIAKOSE, 2018).

Tais evidências demonstraram a necessidade de se estudar estes compostos em conjunto, devido as suas capacidades de influenciar positivamente a resistência a corrosão de biomateriais metálicos, com o uso de técnicas eletroquímicas para deposição em conjunto de fosfato de cálcio e óxido de ferro.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente projeto de pesquisa visa estudar a influência da adição de óxido de ferro em camada de fosfato de cálcio em dióxido de titânio dopado com magnésio no que diz respeito a sua rede cristalina, morfologia, rugosidade e desempenho contra a corrosão, sendo todas essas características obtidas através do DRX, MEV, microscopia confocal e polarização potenciodinâmica, respectivamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar os objetivos gerais, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Obter superfícies multicomponentes em diferentes etapas de eletrodeposição dos compostos propostos;
- Obter amostras com uma distribuição uniforme dos multicomponentes eletrodepositados;
- Estudar o comportamento corrosivo das amostras preparadas no estudo;

3 REVISÃO TEÓRICA

3.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um semicondutor do tipo n que possui três tipos de polimorfos, incluindo anatase tetraédrica, rutilo e brookita ortorrômbica. Entre eles, a anatase têm a maior atividade fotocatalítica devido ao retardamento da recombinação de buracos e elétrons e os *bandgaps* de energia da anatase, rutilo e brookita são 3,2, 3,0 e 3,2 eV, respectivamente (BUI et al., 2020). Devido à sua alta estabilidade, propriedades anticorrosivas e fotocatalíticas, o TiO_2 é amplamente utilizado em diversas áreas, como para tratamentos de superfícies (GRANDE; TUCCI, 2016).

3.2 Óxido de Magnésio (MgO)

O MgO possui propriedades exclusivas que o tornam um candidato adequado para uso em uma ampla gama de aplicações, geralmente, o MgO é um mineral sólido branco e higroscópico (HORNAK, 2021). Entre as suas diversas propriedades, podemos citar a sua estabilidade térmica, resistência à corrosão, resistência mecânica, não-toxicidade e atividade bactericida, sendo assim, o MgO pode ser utilizado nas áreas de medicina e biomedicina (SILVA et al., 2022). Quanto sobre a resistência à corrosão, o efeito de barreira das NPs de MgO pode efetivamente impedir que o eletrólito de corrosão penetre na matriz, resultando em uma menor taxa de corrosão e taxa de liberação de hidrogênio, sendo que essa resistência à corrosão pode variar de acordo com o substrato utilizado (TANG et al., 2023).

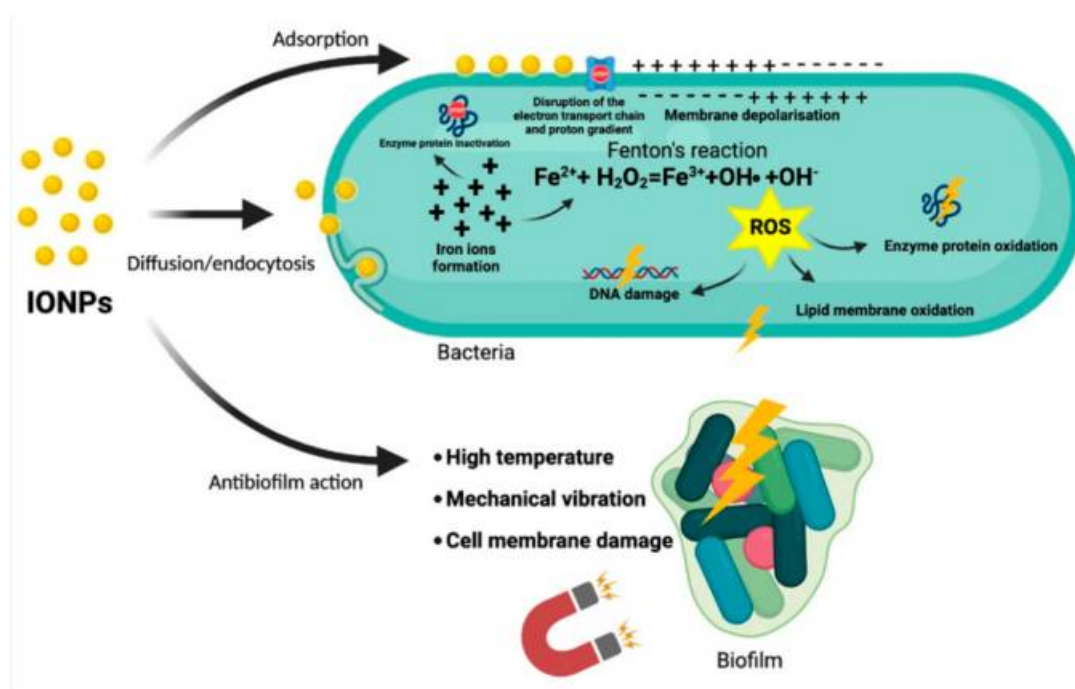
3.3 Fosfato de Cálcio (CaP)

Os compostos à base de CaP são alguns dos biomateriais sintéticos mais conhecidos e amplamente utilizados em ortopedia, devido à semelhança química com o constituinte inorgânico dos ossos corticais, superior osteocondutividade, resistência mecânica desejável e seu processo de biodegradação é uma combinação de dissolução e reabsorção mediada por células como osteoblastos e macrófagos (SIKDER; REN; BHADURI, 2020; LIU; LU; ZHAI, 2022). Além desse fosfato de cálcio, existe a hidroxiapatita de cálcio que é geralmente conhecida como HAp. A HAp hexagonal é o principal componente dos ossos humanos e animais, assim, forma a composição principal dos ossos e dentes, por isso é amplamente utilizada na ortopedia na reparação óssea e implantes. Além disso, a HAp é muito biocompatível e osteocondutora, pois favorece a formação de osso novo através do crescimento das células osteoblásticas (PICCIRILLO; L. Castro, 2017; AKHTAR et al., 2021).

3.4 Óxido de Ferro

As nanopartículas de óxido de ferro, que pertencem à classe ferrimagnética de materiais magnéticos, são usadas para uma ampla variedade de aplicações biomédicas e de bioengenharia (DADFAR et al., 2019). As propriedades antibacterianas são encontradas tanto em nanopartículas baseadas em óxido de ferro quanto em íons livres de ferro e supõe-se que as propriedades antibacterianas estejam associadas não apenas à forma do óxido, mas também ao tamanho, morfologia e outras propriedades físico-químicas das nanopartículas (GUDKOV et al., 2021). A Figura 1 ilustra os mecanismos de atividade antibacteriana.

Figura 1 – Os mecanismos da atividade antibacteriana das nanopartículas de óxido de ferro.



Fonte: Gudkov et al. (GUDKOV et al., 2021)

3.5 Eletrodeposição

As eletrodeposições são formadas pela ação de uma corrente elétrica que passa em uma célula eletroquímica, um dispositivo que consiste em dois eletrodos condutores ou semicondutores imersos em um eletrólito. Os eletrodos são chamados de eletrodo de trabalho (cátodo), constituído pelo objeto onde se planeja a eletrodeposição, e o contra-eletrodo (ânodo), necessário para completar o circuito elétrico. Os eletrólitos para eletrodeposição são geralmente soluções aquosas contendo íons positivos e negativos, preparados pela dissolução de sais metálicos. A corrente elétrica que flui entre os dois eletrodos condutores na presença de uma tensão externa é devido ao movimento de espécies carregadas, via migração e difusão, em direção às superfícies dos eletrodos polarizados. Na superfície dos

eletrodos, o mecanismo de condução deve mudar de iônico para eletrônico, processo de interface mediado pela ocorrência de reações eletroquímicas que promovem a redução ou a oxidação (reações redox) das espécies iônicas. O potenciostato é um aparelho eletrônico que mantém a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência, controlando a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodos (PASA; MUNFORD, 2006).

A Figura 2 mostra uma célula eletroquímica com três eletrodos (eletrodo de trabalho, de referência e contra-eletrodo) e um potenciostato.

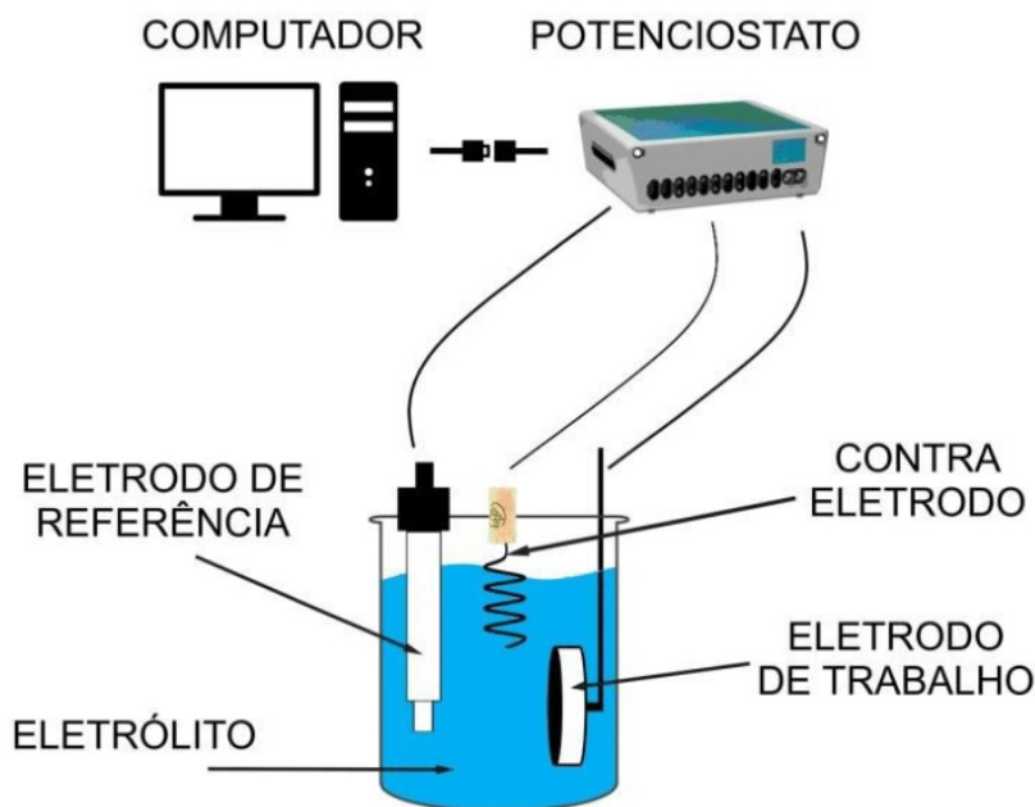


Figura 2 – Célula eletroquímica com três eletrodos conectados a um potenciostato.

Fonte: Resende et al. (RESENDE et al., 2017)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Técnicas de Caracterização

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Para a determinação das fases cristalinas e verificação de possíveis fases secundárias, provenientes da síntese do material em estudo, foi utilizada a técnica de difração de raios X.

A difração de raios X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Nas características das estruturas cristalinas, onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, o fenômeno ocorre nas direções de espalhamentos que satisfazem a Lei de Bragg. Em certas direções específicas determinadas pelos padrões repetidos de átomos que formam a rede cristalina, os raios X espalhados estarão “em fase” e se somarão para formar uma nova onda. Este processo de interferência construtiva é conhecido como difração e pode ser descrito pela Lei de Bragg (BERGSLIEN, 2022; GOBBO; SANT’AGOSTINO, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

n: Número inteiro

λ : Comprimento de onda

d: Distância interplanar

θ : Ângulo de difração

O feixe difratado é transformado pelo detector em forma de contagem de pontos e é normalmente expresso através de picos, registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ . Cada composto cristalino apresenta um padrão característico, permitindo a sua identificação através das intensidades e ângulos 2θ (GOBBO; SANT’AGOSTINO, 2009).

Os difratogramas das amostras em estudo foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100PC, da UNESP de Bauru, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) e filtro de Ni para eliminação da radiação $\text{K}\beta$. Foi utilizada fenda com abertura de 10 mm, com corrente de 20 mA e um potencial de 40 kV. A varredura do detector foi feita de 10 a 80° com velocidade de 2° min^{-1} e passo de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

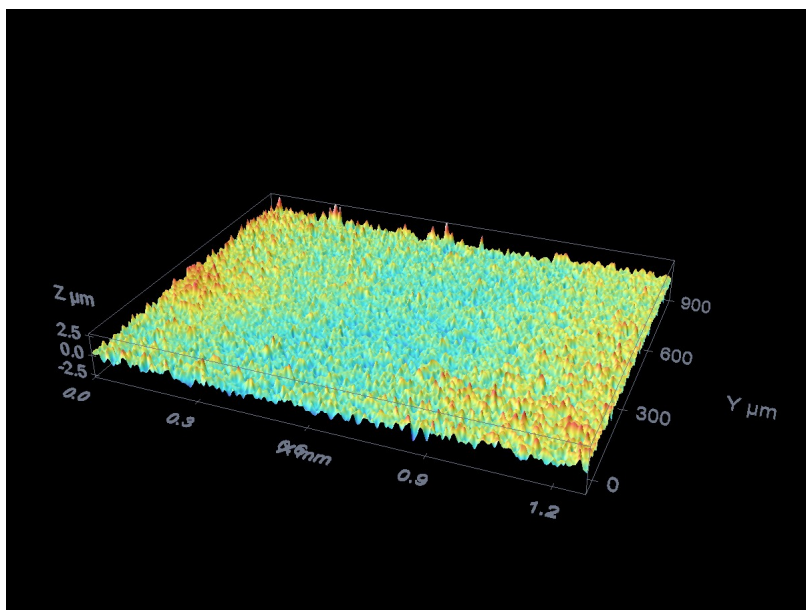
O uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido tradicionalmente usado para caracterização da topografia das superfícies (HYAMS; MAM; KILLINGSWORTH, 2020).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As micrografias das amostras em estudo foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, da marca Zeiss, modelo EVO LS15. A voltagem utilizada variou entre 2 e 15 kV no modo de elétrons secundários com *spot size* de 10 μm

4.1.3 Microscopia Óptica Confocal

A microscopia óptica é um método clássico para obtenção de informações detalhadas sobre a natureza física de superfícies, como rugosidade, forma e volume da amostra sem necessidade de preparação da mesma. Com a microscopia óptica confocal é possível construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, *pinhole*, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal. Através de um conjunto de lentes, o microscópio é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade determinada da amostra a ser estudada. Mudando-se o ponto focal (mantida a profundidade) é possível iluminar todo o plano em estudo, ponto a ponto. Ao retornar pelo mesmo caminho óptico, a luz é separada e passa pelo *pinhole*, o qual é capaz de separar apenas a luz proveniente do ponto focado, eliminando a luz emitida por pontos fora de foco. Com isso só a luz dos pontos em foco é registrada, com a ajuda de tubos fotomultiplicadores. A obtenção de imagens sucessivas de diferentes planos da mesma amostra possibilita construir imagens tridimensionais (TRINO, 2014). A Figura 3 representa uma imagem obtida por uma microscopia óptica confocal.

Figura 3 – Exemplo de uma imagem 3D de uma amostra de TiO_2 

As imagens de microscopia óptica confocal apresentadas neste trabalho foram obtidas no microscópio DCM3D (Leica).

4.1.4 Polarização Potenciodinâmica

Para a verificação da resistência a corrosão vem sendo comumente utilizados ensaios eletroquímicos, que possuem um curto tempo de experimentação, estas técnicas são utilizadas para apoiar o meio produtivo na obtenção rápida de taxas de corrosão de metais em meios específicos e para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão. Para que a corrosão ocorra o potencial de equilíbrio da reação catódica precisa ser maior que o potencial de equilíbrio da reação anódica. O potencial de corrosão é um potencial característico que um metal assume ao sofrer corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão trata-se de um potencial assumido pelo metal que pode ser determinado experimentalmente realizando a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência. Assim, a polarização potenciodinâmica é a técnica usada para obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua do potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (NUNES, 2009).

Foi utilizada uma solução de 3,50 g/L de NaCl em água MiliQ para simular um meio corrosivo e o processo foi controlado por um potenciostato com um potencial inicial

de $-0,35 V_{OCP}$ e potencial final de $2 V_{REF}$ com taxa de escaneamento de $0,002 V/s$ com passo de $0,002 V/s$.

4.2 Preparação do substrato

Para a preparação do substrato de titânio, primeiramente foi realizado um lixamento mecânico com lixas d'água de granulometria variando entre 100 e 1200 *mesh*.

Ao final do lixamento, os substratos foram submetidos a um “banho piranha” contendo 3:7 de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) durante 1 hora. Após este processo, as amostras foram inseridas no ultrassom por 20 minutos em água MiliQ. Estas etapas visam limpar a superfície do substrato e eliminar possíveis contaminações antes da eletrodeposição para não prejudicar os resultados.

4.3 Eletrodeposição do dióxido de titânio

A eletrodeposição do dióxido de titânio foi realizada em um sistema de três eletrodos, com a amostra de titânio como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl como eletrodo de referência e um contra eletrodo de platina. A eletrodeposição foi controlada pelo potenciostato AUTOLAB. A solução foi preparada com 5 g/L de NaCl e 100 mL/L de H_2O_2 em água MiliQ. O processo eletroquímico foi realizado por meio de um potenciostato com uma corrente constante de $1,0 mA/cm^2$ durante 1800 segundos.

4.4 Eletrodeposição do dióxido de titânio dopado com magnésio

A eletrodeposição do dióxido de titânio dopado com magnésio em substrato de titânio foi executada em um sistema de três eletrodos, semelhante à etapa anterior. A solução para a eletrodeposição foi preparada com 0,05 M de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%) em 50 mL de água MiliQ e 2,5 g/L de NaCl em 50 mL de água MiliQ, por fim as soluções foram misturadas e colocadas em banho ultrassônico para a dissolução, o NaCl foi utilizado para aumentar a condutividade da solução. O processo eletroquímico foi realizado por meio de um potenciostato com uma corrente constante de $1,0 mA/cm^2$ durante 1800 segundos.

4.5 Eletrodeposição de fosfato de cálcio após a incorporação do dióxido de titânio ou dióxido de titânio dopado com magnésio

A eletrodeposição de fosfato de cálcio foi realizada em amostras com dióxido de titânio e amostras de dióxido de titânio dopado com magnésio por meio da aplicação de um potencial constante de $-1,5 V$ durante 1800 segundos em pulsos de 30 segundos, utilizando o mesmo sistema de três eletrodos e controlado pelo mesmo potenciostato, como nas etapas anteriores. A solução de eletrodeposição continha 0,1 M de $H_9N_2O_4P$ e 0,167M

de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com uma proporção 1,67 de Ca/P em água MiliQ. Foi adicionado 0,1 M de NaCl para aumentar a condutividade da solução e o pH foi ajustado para 3,0 com a adição de HCl.

4.6 Eletrodeposição de fosfato de cálcio com nanopartículas de óxido de ferro após a incorporação do dióxido de titânio dopado com magnésio

A eletrodeposição de fosfato de cálcio foi realizada em amostras com dióxido de titânio e amostras de dióxido de titânio dopado com magnésio por meio da aplicação de um potencial constante em pulsos, utilizando o mesmo sistema de três eletrodos e controlado pelo mesmo potenciostato, como nas etapas anteriores. A solução de eletrodeposição continha 0,1 M de $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ e 0,167 M de $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com uma proporção 1,67 de Ca/P em água MiliQ. Foi adicionado 0,1 M de NaCl para aumentar a condutividade do eletrólito e o pH foi ajustado para 3,0 com a adição de HCl. A solução de óxido de ferro foi preparada com 0,1M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água MiliQ e foi acrescentada a glicose para ordenar a formação das nanopartículas de ferro na solução, mantendo uma proporção do dobro de glicose em relação à quantidade de ferro.

Sendo realizada estas etapas, ambos eletrólitos foram misturados e utilizados para a eletrodeposição com potencial constante de -1,5 V durante 1800 segundos em pulsos de 30 segundos.

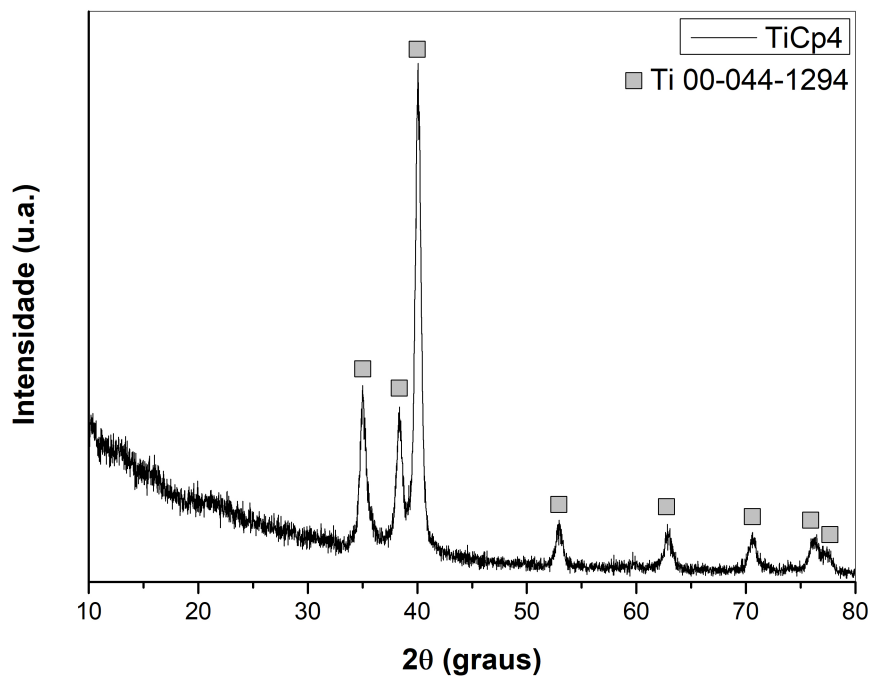
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios X (DRX)

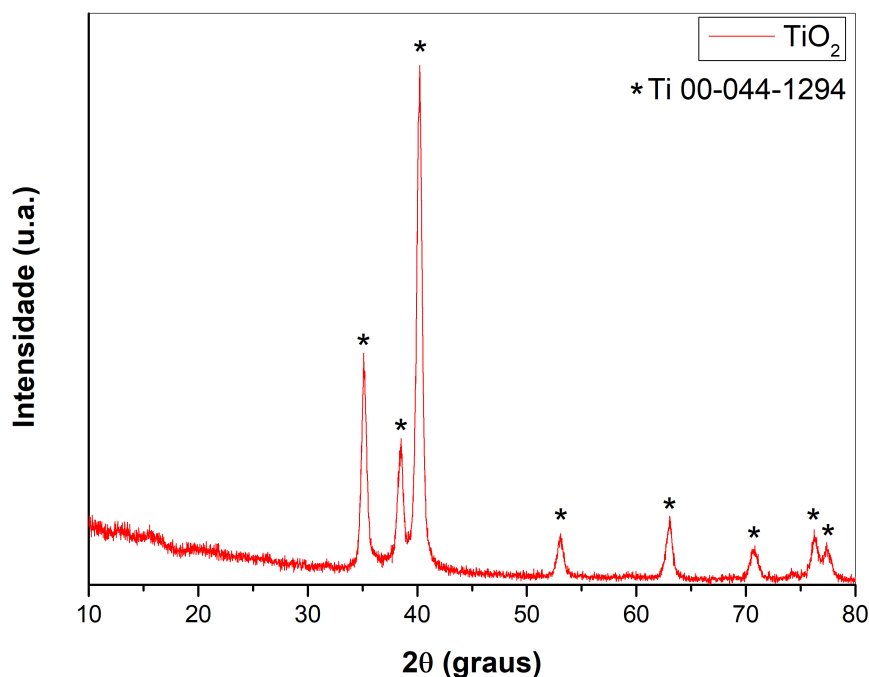
Esta etapa da difração de raios X (Rigaku DMAX) será dividida entre os diferentes revestimentos realizados.

Através da Figura 4, foi identificado apenas a fase alfa do titânio (ICSD 00-044-1294), como esperado, pois, se tratava da amostra sem nenhum processo de revestimento, apenas com o lixamento e banho piranha.

Figura 4 – Difração de Raios X do TiCp4.

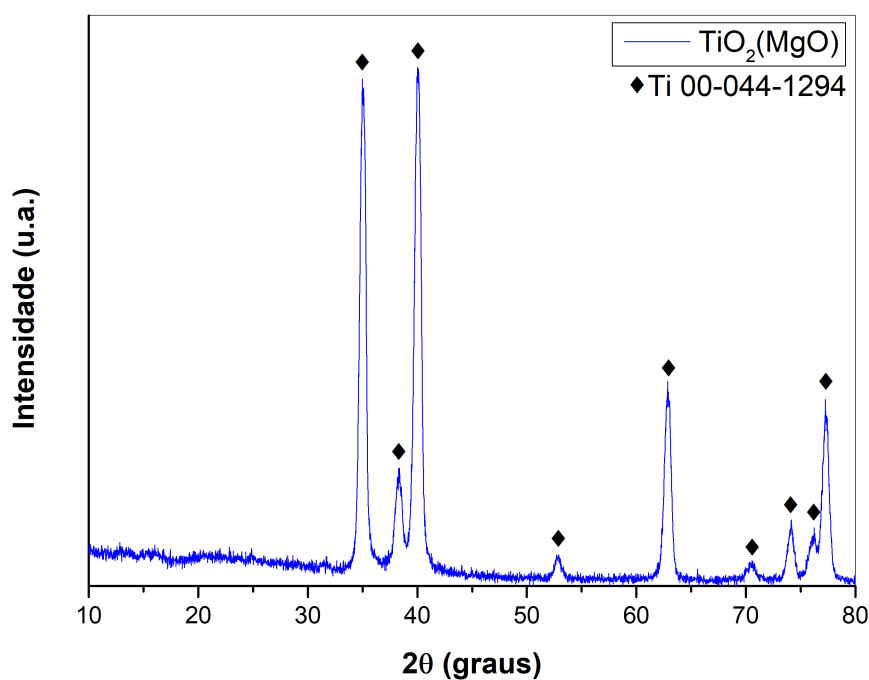


De acordo com a Figura 5, podemos notar que também foi identificado apenas a fase alfa do titânio (ICSD 00-044-1294), porém como podemos observar há uma diferença entre as alturas dos picos em relação ao TiCp4, isto indica que pode haver o dióxido de titânio na fase amorfa, visto que durante o crescimento do TiO_2 e cristalização, a fase rutilo e anatase podem ser formadas de estruturas cristalinas em uma matriz amorfa (TEPE; DANIŞMAN; CANSEVER, 2022). Porém, mesmo que não foi identificado o TiO_2 , não é possível afirmar que está na fase amorfa, visto que pode ser por causa de uma fina camada na superfície e o equipamento não consegue fazer a identificação do TiO_2 .

Figura 5 – Difração de Raios X do TiO_2 .

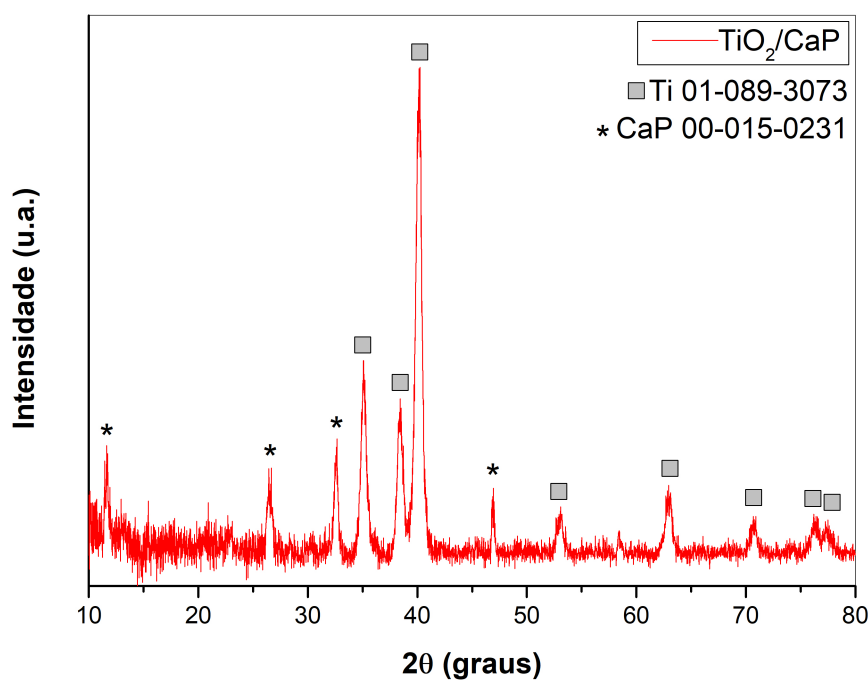
De acordo com a Figura 6, podemos notar que novamente houve apenas a identificação da fase alfa do titânio (ICSD 00-044-1294), porém, houve um novo pico que se destacou (74,26°) e como as amostras estão em bulk, a diferença nos picos podem ser por causa de uma orientação preferencial.

Esta diferença de alturas fez com que este novo pico aparecesse com maior destaque do que pode ser observado no gráfico apenas com TiO_2 . Além disso, podemos notar que houve uma grande diferença nas alturas de todos os picos.

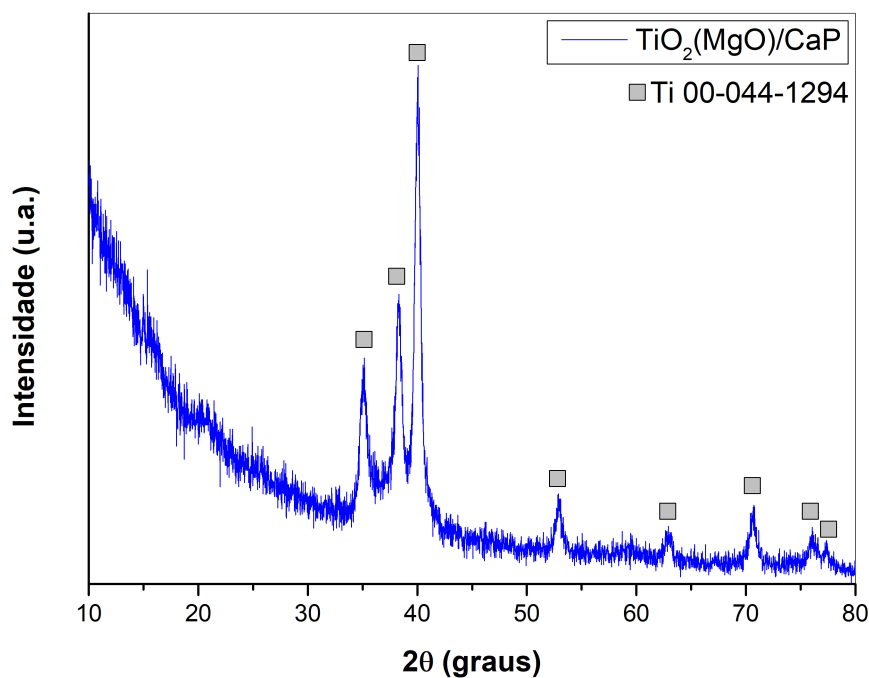
Figura 6 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

Na Figura 7, podemos observar que foi identificado o titânio metálico (ICSD 01-089-3073), como esperado, pois, o óxido de titânio se encontra na fase amorfa como identificado anteriormente, além disso, foram identificados alguns picos de fosfato de cálcio (ICSD 00-015-0231), o que indica que o dióxido de titânio amorfo pode favorecer o crescimento deste CaP.

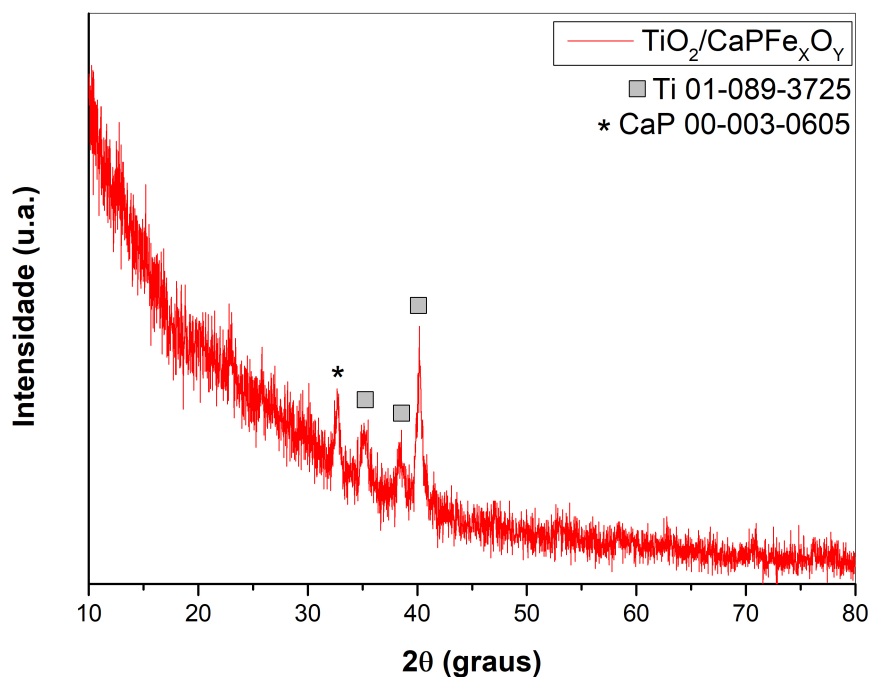
Figura 7 – Difração de Raios X do TiO_2/CaP .



Na Figura 8, ao dopar a amostra de TiO_2/CaP anterior com magnésio, apenas a fase alfa do titânio (ICSD 00-044-1294) foi detectado, indicando que o magnésio prejudica a formação do fosfato de cálcio, visto que o mesmo não foi identificado nessa análise.

Figura 8 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$.

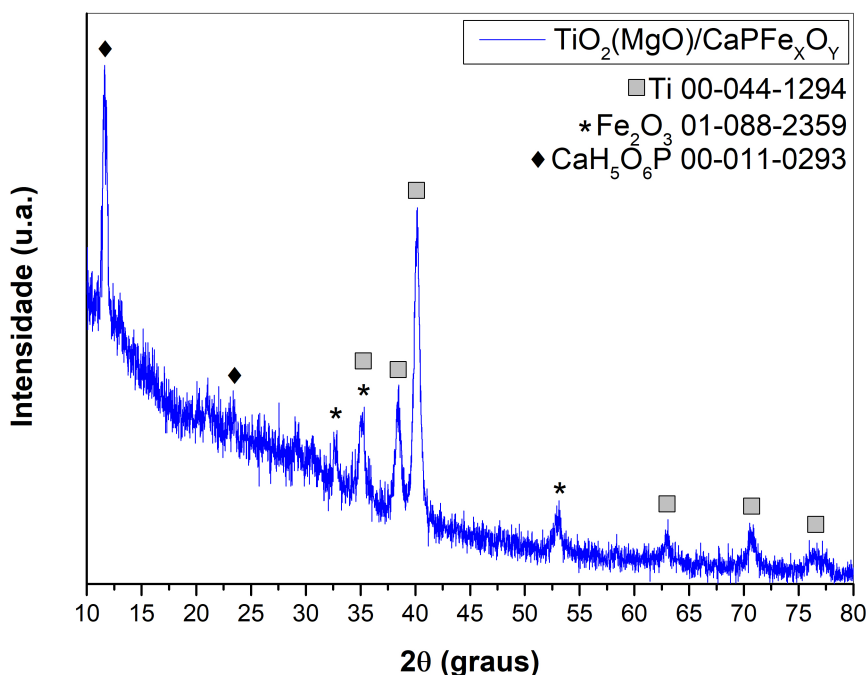
Na Figura 9, podemos notar que foram identificados os picos do titânio metálico (ICSD 01-089-3725), pois o dióxido de titânio se encontra na fase amorfa e também identificado alguns picos de fosfato de cálcio (ICSD 00-003-0605), além disso, o Fe_xO_y não foi identificado e isso indica que o mesmo se encontra na fase amorfa.

Figura 9 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.

Por fim na Figura 10, ao dopar a amostra anterior com magnésio, podemos notar

uma grande diferença dos compostos identificados, temos também o titânio metálico com uma grande diferença das alturas dos picos, indicando a presença do Mg intersticial. Houve a identificação da Brushita ($\text{CaH}_5\text{O}_6\text{P}$ ICSD 00-011-0293) que podem reabsorver in vivo mais rapidamente do que a maioria dos fosfatos de cálcio, permitindo a substituição da biocerâmica por tecidos recém-regenerados (TAMIMI et al., 2012), o que indica que o Mg juntamente com o Fe_2O_3 favorece a formação do CaP. Além disso, houve a identificação da hematita Fe_2O_3 (ICSD 00-011-0293), o que indica que o magnésio auxilia na formação do óxido de ferro, visto que sem a dopagem com magnésio não foi identificado este composto.

Figura 10 – Difração de Raios X do $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.



5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o auxílio desta técnica foi possível analisar a morfologia da superfície das amostras eletrodepositadas. Uma pequena quantidade de ouro (Au) foi colocada na superfície da amostra para melhorar a condução de elétrons e não carregar a imagem. A Figura 11 nos mostra a superfície do titânio puro (TiCp4) que não apresenta nucleações, o que é esperado visto que nenhum revestimento foi realizado nessa amostra, sendo realizado apenas o lixamento e o banho piranha.

Analizando a Figura 12 é possível notar que a superfície da amostra de dióxido de titânio apresenta uma superfície aparentemente uniforme e sem nucleações, porém ao adicionar magnésio, a Figura 13 mostra uma superfície com pequenas nucleações distribuídas ao longo da região, indicando que houve mudança na superfície ao adicionar o magnésio.

Ao eletrodepositar fosfato de cálcio (CaP) nas amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2(\text{MgO})$,

na Figura 14 pode-se observar inúmeras nucleações, indicando uma grande mudança na superfície do TiO_2 , porém na Figura 15 ao dopar com magnésio, apresentou uma superfície com pouca quantidade de nucleações e bem isoladas.

Por fim, analisando as Figuras 16 e 17 que são os revestimentos com o óxido de ferro, é possível observar que ao depositar sobre a superfície sem a dopagem com magnésio, apresentou grandes nucleações, maiores do que quando não havia o óxido de ferro. Enquanto que na amostra dopada com magnésio, apresentou poucas nucleações na região e distanciadas.

Em resumo, é possível observar que as amostras sem dopagem com magnésio apresentaram maiores nucleações e em grande quantidade, enquanto que dopada com magnésio não apresentaram grandes nucleações e ocorreu com pouca quantidade. Sendo assim, podemos concluir que as amostras sem dopagem com magnésio e com óxido de ferro favoreceram o crescimento do fosfato de cálcio.

Figura 11 – MEV TiCp4 .

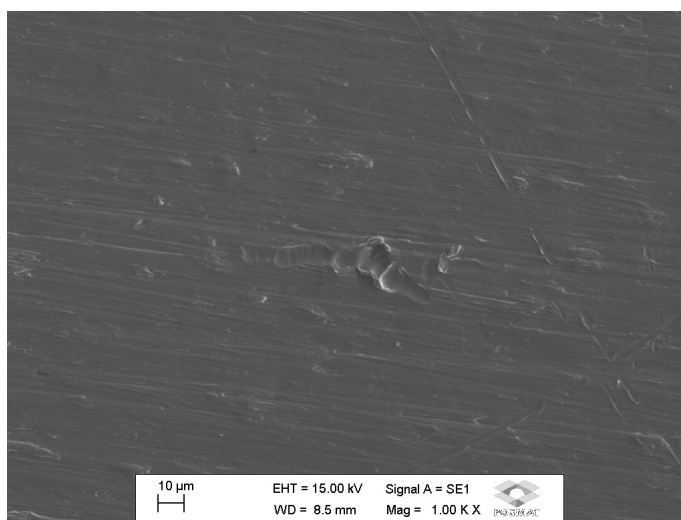


Figura 12 – MEV TiO_2 .

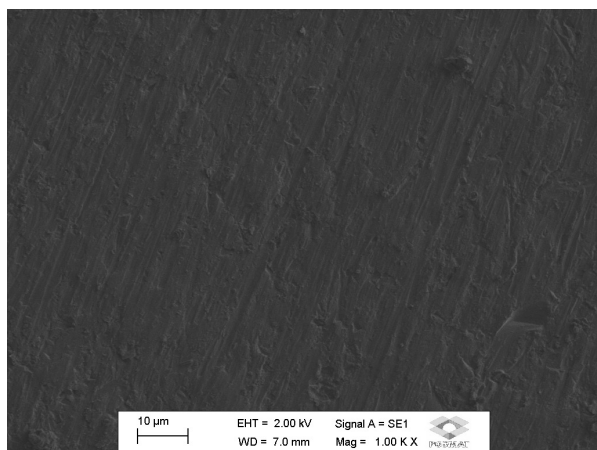


Figura 13 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

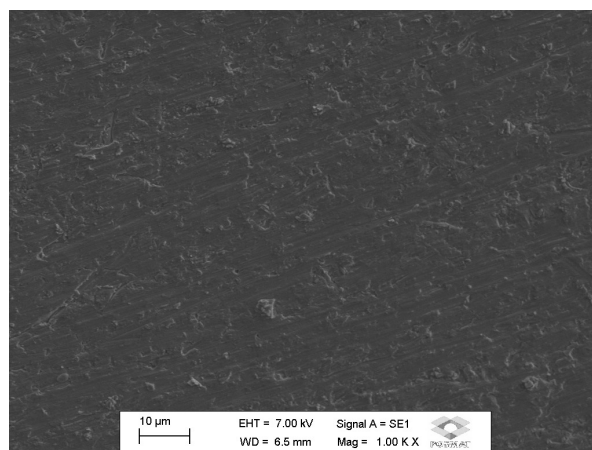
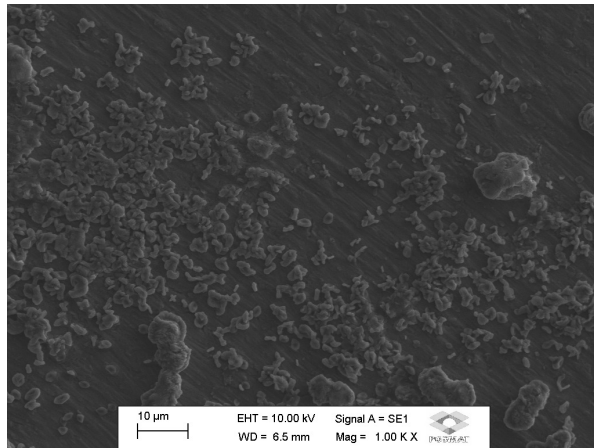
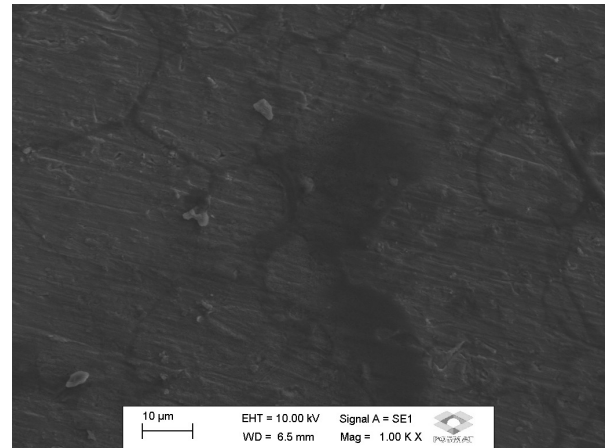
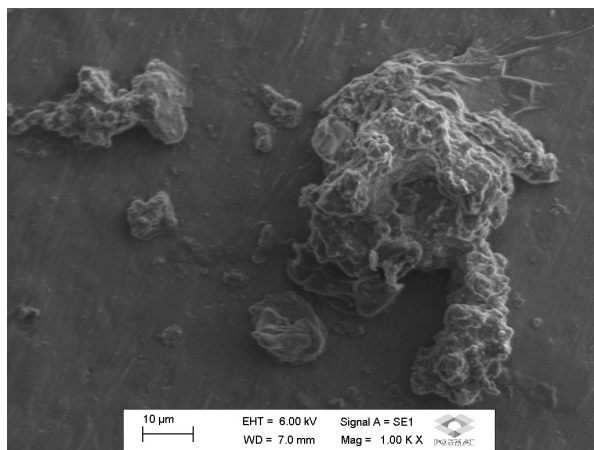
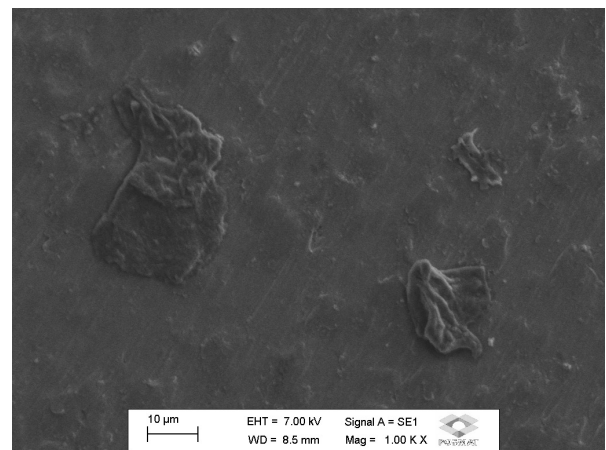


Figura 14 – MEV TiO_2/CaP .Figura 15 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$.Figura 16 – MEV $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.Figura 17 – MEV $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.

5.3 Microscopia Óptica Confocal

Os valores das médias e desvios padrões foram obtidos através de 3 medidas em diferentes regiões da mesma amostra.

O TiCp4 , Figura 18, apresentou uma característica de picos baixos no centro bem distribuídos e alguns picos elevados nas extremidades, apresentando R_a de 397 ± 2 nm.

Analisando a primeira etapa de revestimento (TiO_2 e $\text{TiO}_2(\text{MgO})$), pela Figura 19 temos uma distribuição de picos altos e baixos, indicando uma superfície uniforme com R_a (média aritmética da rugosidade 3D) de 454 ± 43 nm. Enquanto que na Figura 20 temos picos altos concentrados nas extremidades da amostra e picos baixos no centro com R_a de 470 ± 28 nm.

Na segunda camada de revestimento, TiO_2/CaP e $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$, pela Figura 21 podemos também observar a presença de picos altos nas extremidades da amostra e picos baixos no centro com R_a de 660 ± 8 nm. Na Figura 22 temos o mesmo padrão de

picos altos nas extremidades e baixos no centro Ra de 579 ± 29 nm. Comparando com as Figura 19 e 20, podemos notar que houve um aumento de Ra, sendo importante para aumentar as propriedades de superfície da amostra, visto que este é um fator chave que afeta a ligação de interfaces de biomateriais com o corpo humano (XIE et al., 2022).

Na última camada de revestimento, $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$ e $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$, pela Figura 23 podemos observar uma superfície uniforme com Ra de 394 ± 17 nm. Na Figura 24 temos a presença de picos altos nas extremidades e picos baixos no centro com Ra de 376 ± 21 nm. Em comparação com a camada anterior, podemos notar que houve uma diminuição nas rugosidades das amostras.

Por fim, ao analisar todos os dados citados anteriormente na Tabela 1, podemos observar que a partir do TiCp4, a rugosidade aumenta até o revestimento com TiO_2/CaP e a partir da adição de MgO a rugosidade começa a diminuir até alcançar um Ra de 376 ± 21 nm com a adição de Fe_xO_y . Essa análise permite concluir que o magnésio em conjunto com o fosfato de cálcio causou a diminuição da rugosidade da amostra e o Fe_xO_y também causou a atenuação da rugosidade.

Figura 18 – M.C. TiCp4.

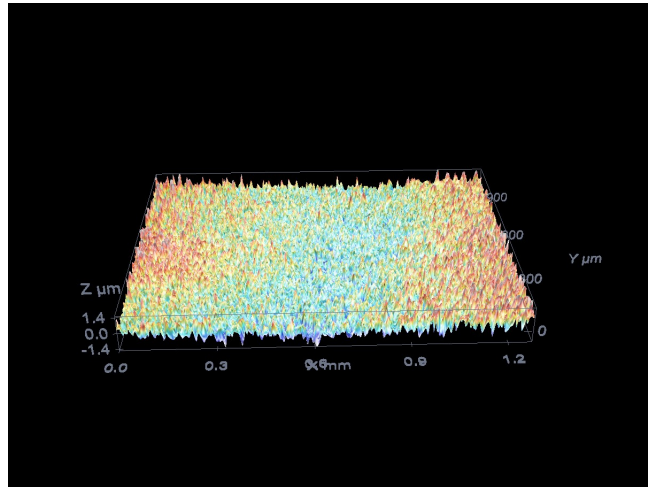


Figura 19 – M.C. TiO_2 .

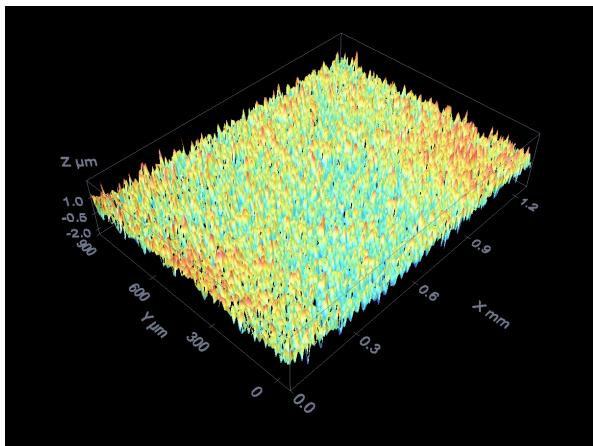


Figura 20 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})$.

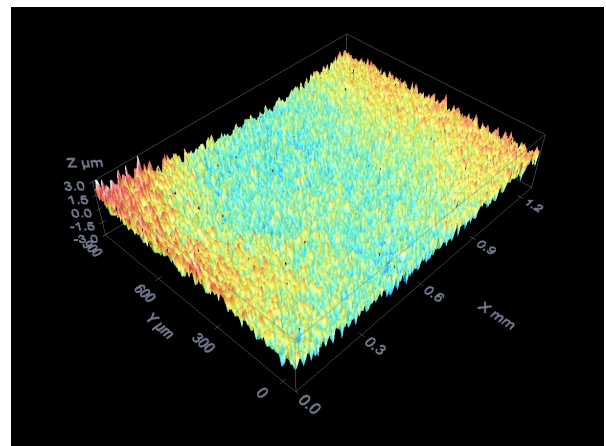


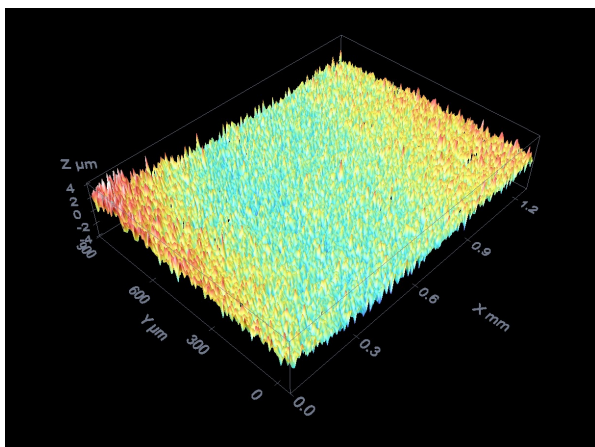
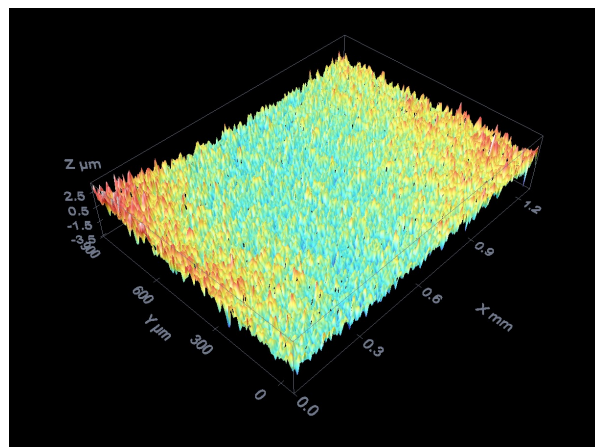
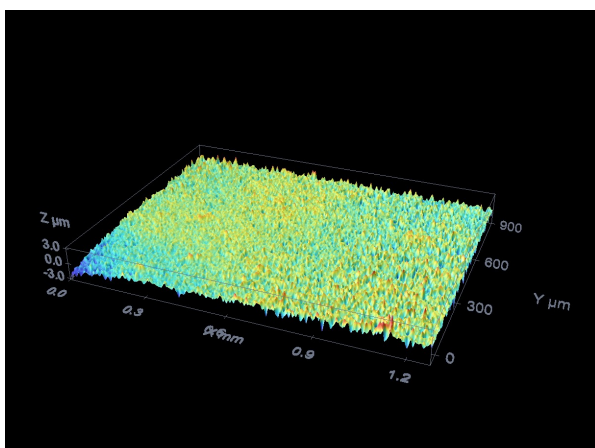
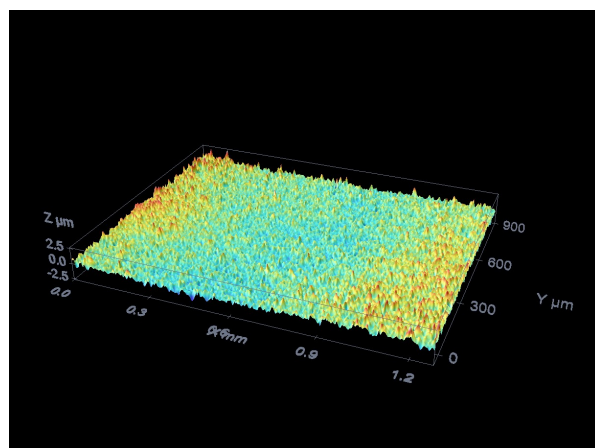
Figura 21 – M.C. TiO_2/CaP .Figura 22 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$.Figura 23 – M.C. $\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.Figura 24 – M.C. $\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$.

Tabela 1 – Rugosidades das amostras obtidas pela microscopia óptica confocal.

Amostra	Ra (nm)
TiCp4	397 ± 2
TiO_2	454 ± 43
$\text{TiO}_2(\text{MgO})$	470 ± 28
TiO_2/CaP	660 ± 8
$\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaP}$	579 ± 29
$\text{TiO}_2/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	394 ± 17
$\text{TiO}_2(\text{MgO})/\text{CaPFe}_x\text{O}_y$	376 ± 21

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 Polarização Potenciodinâmica

Para a realização do processo de corrosão foi utilizada uma solução de 3,50 g/L de NaCl em água MiliQ, foi utilizada essa solução para simular um ambiente corrosivo e pela facilidade de preparação. Este processo foi controlado por um potenciostato com um

potencial inicial de $-0,35 V_{OCP}$ e potencial final de $2 V_{REF}$ com taxa de escaneamento de $0,002 V/s$ com passo de $0,002 V/s$.

Na Figura 25 e 26 podemos observar que todos os revestimentos favorecem o aumento do potencial de corrosão em relação ao TiCp4, sendo benéfico para a amostra. Através dos dados obtidos pelo software do potenciostato, foi possível analisar importantes características das propriedades anticorrosivas para confirmar se o revestimento foi benéfico ou não para a amostra, levando em consideração principalmente a corrente de corrosão. Diante dos dados da Tabela 2, é possível afirmar que quanto maior a resistência a polarização, potencial de corrosão e OCP, melhor será a eficiência de proteção da amostra. No entanto, quanto maior a taxa de corrosão e maior corrente de corrosão, a eficiência de proteção será prejudicada.

Na primeira etapa dos revestimentos (TiO_2 e $TiO_2(MgO)$) podemos notar que o dióxido de titânio dopado com magnésio foi maléfico para a amostra, visto que houve uma perda na eficiência de proteção. Na segunda etapa (TiO_2/CaP e $TiO_2(MgO)/CaP$) a amostra também dopada com magnésio houve perda de eficiência de proteção, indicando novamente que o magnésio prejudica a resistência contra a corrosão da amostra. Porém, na última etapa de revestimentos das amostras de $TiO_2/CaPFe_XO_Y$ e $TiO_2(MgO)/CaPFe_XO_Y$ a amostra com magnésio apresentou um ganho na eficiência de proteção, o que indica que o Fe_XO_Y favoreceu a eficiência de proteção na amostra com magnésio nesta última etapa de revestimento.

Em geral, as amostras dopadas com magnésio e sem a adição de Fe_XO_Y ($TiO_2(MgO)$ e $TiO_2(MgO)/CaP$), apresentaram perda de eficiência de proteção, enquanto que as sem dopagem e sem adição de Fe_XO_Y apresentaram ganhos na eficiência de proteção, indicando que o magnésio não é indicado para aumentar as propriedades anticorrosivas. No entanto, ao adicionar Fe_XO_Y , a amostra apenas com TiO_2/CaP apresentou perda na eficiência, enquanto que ao dopar com magnésio apresentou um ganho nas propriedades anticorrosivas, indicando que o Fe_XO_Y juntamente com magnésio protege contra a corrosão. As eficiências de proteção foram calculadas pela equação (2) (SRIVASTAVA et al., 2019):

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Onde i_{corr}^0 corresponde ao TiCp4 e i_{corr}^i corresponde ao titânio com revestimento.

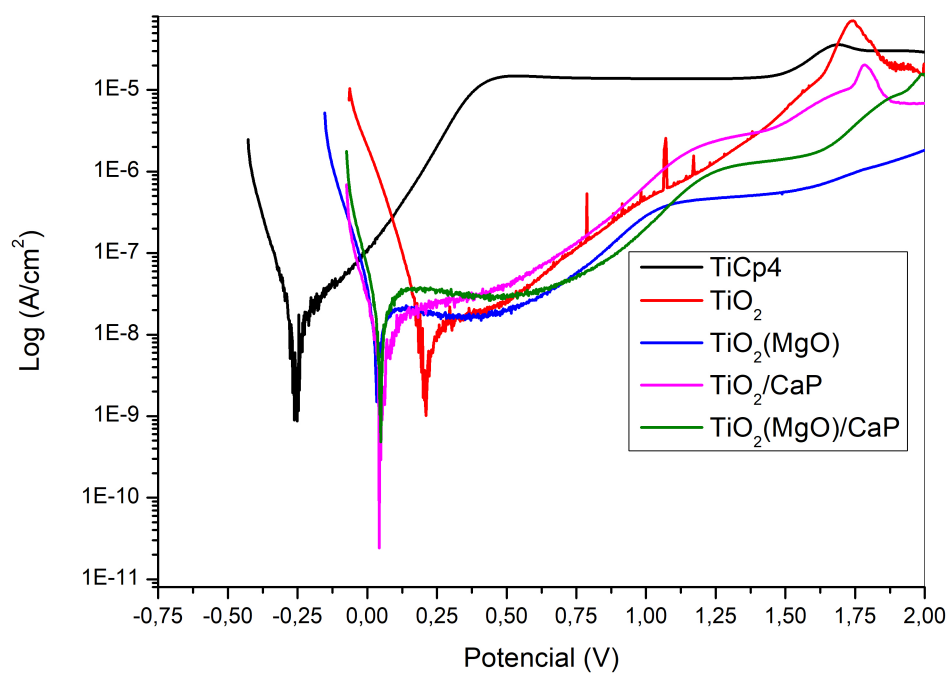
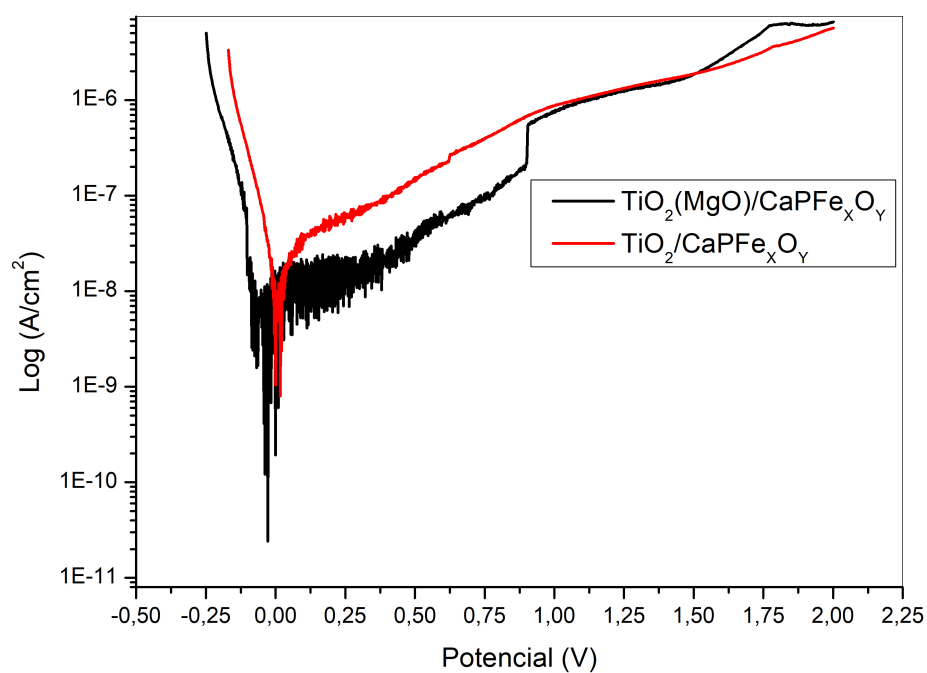
Figura 25 – Curvas da polarização potenciodinâmica sem a adição de Fe_xO_y .Figura 26 – Curvas da polarização potenciodinâmica com a adição de Fe_xO_y .

Tabela 2 – Dados da polarização potenciodinâmica.

Amostra	OCP (V)	Corrente de corrosão (nA)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Resistência à polarização ($M\Omega$)	Potencial de corrosão (V)	Eficiência de proteção (%)
TiCp4	-0,08	23,74	$0,667 \cdot 10^{-3}$	1,43	-0,255	0
TiO ₂	0,28	11,53	$0,324 \cdot 10^{-3}$	1,76	0,203	51,45
TiO ₂ (MgO)	0,19	26,93	$0,757 \cdot 10^{-3}$	1,25	0,037	-13,43
TiO ₂ /CaP	0,27	11,09	$0,312 \cdot 10^{-3}$	2,32	0,048	53,28
TiO ₂ (MgO)/CaP	0,08	59,87	$1,683 \cdot 10^{-3}$	0,93	-0,143	-152,19
TiO ₂ /CaP Fe _X O _Y	0,17	34,44	$0,665 \cdot 10^{-3}$	1,11	0,004	-45,07
TiO ₂ (MgO)/CaP Fe _X O _Y	0,10	1,96	$0,055 \cdot 10^{-3}$	5,11	-0,064	91,74

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho as eletrodeposições dos filmes sobre a superfície do TiCp4 foram bem-sucedidas. Os resultados de DRX indicaram fases amorfas tanto para o TiO_2 quanto para o MgO, em relação ao CaP, foi identificado nas amostras apenas nas amostras sem o MgO e sem o Fe_xO_y , no entanto foi identificada a Brushita na presença do MgO e do Fe_xO_y , indicando que a combinação de ambos favorece a formação da Brushita, além de ter identificado o Fe_2O_3 apenas na presença do MgO. As imagens de MEV mostraram praticamente uma superfície uniforme e sem grandes nucleações até a amostra de $\text{TiO}_2(\text{MgO})$, no entanto, ao eletrodepositar CaP no TiO_2 houve a presença de inúmeras nucleações na amostra, enquanto que na amostra com (MgO) não é possível notar a presença de muitas nucleações, o que indica novamente que o MgO não favorece o crescimento do CaP. Analisando os resultados das rugosidades das amostras sempre em relação ao TiCp4, foi obtido que a rugosidade aumenta até a amostra de TiO_2/CaP e nos próximos revestimentos houve uma diminuição da rugosidade. Por fim, os dados da polarização potenciodinâmica indicaram que todos revestimentos favoreceram o aumento do potencial de corrosão em relação ao TiCp4 e que as amostras com MgO prejudicaram a eficiência de proteção da amostra, exceto quando na presença de Fe_xO_y e as amostras em MgO houveram aumentos na eficiência de proteção, exceto na presença de CaP que causou uma perda de 152,19 %.

É importante dizer que a grande parte do tempo desse trabalho foi dedicado a otimizar os parâmetros das eletrodeposições e aprender a caracterizar as amostras sintetizadas. Complementarmente a leitura de artigos, foram testados diversos parâmetros a fim de obter os melhores parâmetros possíveis para este trabalho e padronizar os processos de revestimento. Assim, com todos os parâmetros ajustados, todos os revestimentos foram realizados de forma padronizada.

Referências

- AKHTAR, K. et al. Calcium hydroxyapatite nanoparticles as a reinforcement filler in dental resin nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 32, p. 1–17, 2021.
- BERGSLIEN, E. T. X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains. *Forensic Science International*, v. 332, p. 111171, jan. 2022.
- BUI, V. K. H. et al. Titanium Dioxide Microscale and Macroscale Structures: A Mini-Review. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, v. 10, p. 1190, jun. 2020.
- CHOUDHURY, P.; AGRAWAL, D. C. Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 206, p. 360–365, out. 2011.
- DADFAR, S. M. et al. Iron oxide nanoparticles: Diagnostic, therapeutic and theranostic applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 138, p. 302–325, jan. 2019.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007, 2007.
- EZEALIGO, U. S. et al. Iron oxide nanoparticles in biological systems: Antibacterial and toxicology perspective. *JCIS Open*, v. 4, p. 100027, dez. 2021.
- GOBBO, L. d. A.; SANT'AGOSTINO, L. M. Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland. 2009.
- GRANDE, F.; TUCCI, P. Titanium Dioxide Nanoparticles: a Risk for Human Health? *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, v. 16, p. 762–769, 2016.
- GUDKOV, S. V. et al. Do Iron Oxide Nanoparticles Have Significant Antibacterial Properties? *Antibiotics*, v. 10, p. 884, jul. 2021.
- HORNAK, J. Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, p. 12752, nov. 2021.
- HYAMS, T. C.; MAM, K.; KILLINGSWORTH, M. C. Scanning electron microscopy as a new tool for diagnostic pathology and cell biology. *Micron (Oxford, England: 1993)*, v. 130, p. 102797, mar. 2020.
- JIANG, J. et al. Characterization and biocompatibility study of hydroxyapatite coating on the surface of titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 375, p. 645–651, out. 2019.
- LI, T.-T. et al. Effects of ultrasonic treatment and current density on the properties of hydroxyapatite coating via electrodeposition and its in vitro biomineralization behavior. *Materials Science and Engineering: C*, v. 105, p. 110062, dez. 2019.

- LIU, Q.; LU, W. F.; ZHAI, W. Toward stronger robocast calcium phosphate scaffolds for bone tissue engineering: A mini-review and meta-analysis. *Biomaterials Advances*, v. 134, p. 112578, mar. 2022.
- MARIN, E.; BOSCHETTO, F.; PEZZOTTI, G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 108, 2020.
- MERACHTSAKI, D. et al. Anti-corrosion properties of magnesium oxide/magnesium hydroxide coatings for application on concrete surfaces (sewerage network pipes). *Construction and Building Materials*, v. 312, p. 125441, 2021. ISSN 0950-0618.
- NAGUIB, G. H.; NASSAR, H. M.; HAMED, M. T. Antimicrobial properties of dental cements modified with zein-coated magnesium oxide nanoparticles. *Bioactive Materials*, v. 8, p. 49–56, fev. 2022.
- NUNES, E. B. Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural na soldagem do aço inoxidável duplex uns s31803 (saf 2205). *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 2009.
- PANDA, S.; BISWAS, C. K.; PAUL, S. A comprehensive review on the preparation and application of calcium hydroxyapatite: A special focus on atomic doping methods for bone tissue engineering. v. 47, p. 28122–28144, 2021. ISSN 02728842.
- PASA, A. A.; MUNFORD, M. Electrodeposition. *Encyclopedia of Chemical Processing*, Taylor & Francis: Boca Raton, Florida, United States, v. 10, p. 821–832, 2006.
- PHILIP, S.; KURIAKOSE, S. Studies on the antibacterial activity of water-soluble iron oxide nanoparticle- β -cyclodextrin aggregates against selected human pathogenic bacteria. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 16, p. 347–353, out. 2018.
- PICCIRILLO, C.; L. Castro, P. Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives. *Journal of Environmental Management*, v. 193, p. 79–91, 2017. ISSN 0301-4797.
- RESENDE, C. et al. Corrosion inhibitor efficiency rating to concrete in environments contaminated with co2 and chloride ions. *Revista Virtual de Química*, v. 9, p. 699–716, 03 2017.
- SIKDER, P.; REN, Y.; BHADURI, S. B. Microwave processing of calcium phosphate and magnesium phosphate based orthopedic bioceramics: A state-of-the-art review. *Acta Biomaterialia*, v. 111, p. 29–53, jul. 2020.
- SILVA, A. A. et al. Green magnesium oxide prepared by plant extracts: synthesis, properties and applications. *Materials Today Sustainability*, v. 20, p. 100203, dez. 2022.
- SINGH, S.; SINGH, G.; BALA, N. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-iron oxide-chitosan composite coatings on Ti-13Nb-13Zr alloy for biomedical applications. *Thin Solid Films*, v. 697, p. 137801, mar. 2020.
- SRIVASTAVA, M. et al. Chitosan based new nanocomposites for corrosion protection of mild steel in aggressive chloride media. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 140, p. 177–187, 2019.

- SUCHANEK, K. et al. The influence of nanoporous anodic titanium oxide substrates on the growth of the crystalline hydroxyapatite coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, p. 167–178, jan. 2017.
- SUN, N. et al. Improved anti-inflammatory and anticancer properties of celecoxib loaded zinc oxide and magnesium oxide nanoclusters: A molecular docking and density functional theory simulation. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, p. 103568, fev. 2022.
- TAMIMI, F. et al. The effect of autoclaving on the physical and biological properties of dicalcium phosphate dihydrate bioceramics: Brushite vs. monetite. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 8, n. 8, p. 3161–3169, 2012.
- TANG, C. et al. Effects of mgo nano particles on the mechanical properties and corrosion behavior of mg–zn–ca alloy. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, p. 127380, 2023.
- TEPE, S. A.; DANIŞMAN, M.; CANSEVER, N. Crystallization of tio2 on sputter deposited amorphous titanium thin films. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 282, p. 125965, 2022.
- TRINO, L. D. Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2014.
- VIRTANEN, S. et al. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, v. 4, p. 468–476, maio 2008.
- XIE, B. et al. Effects of surface roughness on interfacial dynamic recrystallization and mechanical properties of ti-6al-3nb-2zr-1mo alloy joints produced by hot-compression bonding. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 96, p. 199–211, 2022.