

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Guilherme Ribeiro Capelin

**Potencial de regeneração em revestimentos multi-estruturados
eletrodepositados em substrato de titânio**

Bauru

2024

Guilherme Ribeiro Capelin

**Potencial de regeneração em revestimentos multi-estruturados
eletrodepositados em substrato de titânio**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

**Bauru
2024**

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GUILHERME RIBEIRO CAPELIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de novembro do ano de 2024, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GUILHERME RIBEIRO CAPELIN, intitulada **Potencial de regeneração em revestimentos multiestruturados eletro-depositados em substrato de titânio**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. MAYSA TERADA (Participação Virtual) do(a) Divisão de Engenharia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



Documento assinado digitalmente
PAULO NORONHA LISBOA FILHO
Data: 26/11/2024 20:23:55-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

C238p Capelin, Guilherme Ribeiro
Potencial de regeneração em revestimentos
multi-estruturados eletrodepositados em substrato de
titânio / Guilherme Ribeiro Capelin. -- Bauru, 2024
102 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

1. Titânio. 2. Eletrodeposição. 3. Autorreparação. I.
Título.

Agradecimentos

Primeiramente, expresso minha gratidão à minha família pelo seu constante apoio, crença em mim, e pelo amor, carinho, paciência e dedicação que sempre demonstraram.

Também desejo expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, Professor Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, por sua generosidade em me proporcionar inúmeras oportunidades desde a iniciação científica, pela confiança constante depositada em mim e pelos valiosos ensinamentos que compartilhou ao longo do meu mestrado.

Aos amigos de laboratório, em especial ao Jean, por me acompanhar desde a IC e pelas discussões extremamente produtivas, pelas inúmeras ajudas e ensinamentos que contribuíram de maneira incomparável para a minha formação profissional.

Agradeço ao Edmar pelas inúmeras ajudas nas análises de DRX, assim como por seu apoio em diversos momentos durante a minha graduação e também durante o mestrado.

Resumo

Este trabalho investigou a influência da composição de revestimentos multicomponentes de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$, $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ e $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$, obtidos por eletrodeposição, na morfologia, composição química e nas propriedades eletroquímicas de substratos de titânio comercialmente puro de grau IV (TiCp4), com o objetivo de desenvolver materiais para implantes biomédicos, visando melhorar a resistência à corrosão e a capacidade de autorreparação. Diferentes composições de revestimentos foram obtidas pela variação das espécies presentes no banho eletrolítico. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS) mostraram variações significativas na morfologia e na composição dos revestimentos em função do banho eletrolítico, enquanto a difração de raios X (DRX) confirmou a presença de titânio α devido à espessura das camadas, além da brushita e da estrutura amorfa do biovidro. Medições de rugosidade indicaram que o TiCp4 apresentou a melhor combinação de baixa rugosidade e boa uniformidade, e os testes eletroquímicos indicaram que os revestimentos de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ e $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ apresentaram as maiores resistências à corrosão, sugerindo potencial para aplicações biomédicas devido à formação de uma camada passiva mais densa e aderente. No entanto, a adição de FeOG e CaP diminuiu a resistência à corrosão, possivelmente devido à formação de defeitos na interface metal-revestimento, facilitando a penetração de íons corrosivos; contudo, os valores de densidade de corrente ainda são considerados baixos para aplicações biomédicas. A microscopia óptica confocal corroborou a eficácia da autorreparação, mostrando que a incorporação de componentes bioativos reduziu significativamente a largura dos riscos na superfície, indicando o processo de autorreparação. A espectroscopia Raman identificou a anatase e SiO_2 nos grupos de estudo. A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou variações na resistência à corrosão ao longo do tempo, em que o revestimento $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ apresentou inicialmente alta resistência superficial, que deteriorou com o tempo, enquanto a resistência interfacial aumentou. O grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ demonstrou a melhor capacidade de autorreparação, com potencial para aplicações em ambientes corrosivos que exigem durabilidade e integridade superficial. Esses achados abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de biomateriais mais eficazes e autorreparáveis, que podem melhorar implantes e dispositivos médicos.

Palavras-chave: Titânio, Eletrodeposição, Autorreparação.

Abstract

This work investigated the influence of the composition of multicomponent coatings of $\text{TiO}_2(\text{Mg})$, $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, and $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$, obtained by electrodeposition, on the morphology, chemical composition, and electrochemical properties of commercially pure grade IV titanium (TiCp4) substrates, aiming to develop materials for biomedical implants, with a focus on improving corrosion resistance and self-healing capacity. Different coating compositions were achieved by varying the species present in the electrolyte bath. scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analyses showed significant variations in the morphology and composition of the coatings depending on the electrolyte bath, while X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of α -titanium due to the thickness of the layers, in addition to brushite and the amorphous structure of the bioglass. Roughness measurements indicated that TiCp4 presented the best combination of low roughness and good uniformity, and electrochemical tests indicated that the $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ and $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ coatings exhibited the highest corrosion resistance, suggesting potential for biomedical applications due to the formation of a denser and more adherent passive layer. However, the addition of FeOG and CaP decreased corrosion resistance, possibly due to the formation of defects at the metal-coating interface, facilitating the penetration of corrosive ions; nonetheless, current density values are still considered low for biomedical applications. Confocal optical microscopy corroborated the effectiveness of self-healing, showing that the incorporation of bioactive components significantly reduced the width of the scratches on the surface, indicating the self-healing process. Raman spectroscopy identified anatase and SiO_2 in the studied groups. Electrochemical impedance spectroscopy revealed variations in corrosion resistance over time, where the $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ coating initially presented high surface resistance, which deteriorated over time, while interfacial resistance increased. The $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ group demonstrated the best self-healing capacity, showing potential for applications in corrosive environments that require durability and surface integrity. These findings open new perspectives for the development of more effective and self-healing biomaterials, which can improve medical implants and devices.

Keywords: Titanium, Electrodeposition, Self-healing.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Grupos estudados no trabalho.	17
Figura 2 – A estrutura cristalina da fase anatase, rutilo e brookita do TiO_2 ao longo das direções a, b e c.	21
Figura 3 – Vista esquemática de uma máquina de PVD usando feixe de elétrons como fonte de calor.	24
Figura 4 – Processo de oxidação por microarco.	25
Figura 5 – Célula eletrolítica com três eletrodos conectados a uma fonte de corrente.	26
Figura 6 – Respostas típicas de um processo de cronoamperometria.	27
Figura 7 – Configuração básica de um sistema de eletrofição	28
Figura 8 – Alótropos de carbono e suas estruturas cristalinas.	30
Figura 9 – Esquema da configuração de um sistema eletroquímico.	32
Figura 10 – Representação de b_a e b_c	34
Figura 11 – Exemplo de circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist.	35
Figura 12 – Exemplo de diagrama de Nyquist.	36
Figura 13 – Gráfico de Bode da magnitude da impedância do modelo equivalente de Randles de uma interface eletroquímica, que compreende fases não faradaicas e faradaicas.	37
Figura 14 – STA 449 F3.	39
Figura 15 – Esquema representativo da difração de raios X em um cristal.	41
Figura 16 – Difratorômetro Rigaku, D/MAX-2100PC.	42
Figura 17 – Esquema mostrando o sistema óptico do Microscópio Eletrônico de Varredura.	43
Figura 18 – Equipamento FEI HELIOS Nano-Lab 600i utilizado no trabalho.	44
Figura 19 – Representação do caminho óptico em um microscópio óptico confocal.	45
Figura 20 – Equipamento de microscopia óptica confocal.	46
Figura 21 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman: (a) espalhamento Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stokes e (c) espalhamento Raman anti-Stokes.	47
Figura 22 – RamanPro (BWTEK)	47
Figura 23 – TiCp_4 sem e com embutimento	49
Figura 24 – Célula eletroquímica.	50
Figura 25 – Electrospinning triple.	52
Figura 26 – Análises de TGA e DTA.	54
Figura 27 – Micrografias dos grupos de estudo e do pó de biovidro.	56
Figura 28 – Imagens de microscopia óptica confocal (M.O.C).	59
Figura 29 – Difrátogramas dos grupos de estudo e do pó de biovidro.	61
Figura 30 – Curvas obtidas pela polarização potenciodinâmica dos grupos de estudo.	64

Figura 31 – Circuito equivalente realizado no software ZView 2.	66
Figura 32 – Diagramas obtidos pela EIE.	68
Figura 33 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.	70
Figura 34 – Espectroscopia Raman do grupo TiCp4.	71
Figura 35 – Resistência do TiCp4 no período de 7 dias.	72
Figura 36 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.	73
Figura 37 – Espectroscopia Raman do grupo TiO ₂ (Mg).	74
Figura 38 – Resistência do TiO ₂ (Mg) no período de 7 dias.	76
Figura 39 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.	77
Figura 40 – Espectroscopia Raman do grupo TiO ₂ (Mg)FeOG.	78
Figura 41 – Resistência do TiO ₂ (Mg)FeOG no período de 7 dias.	80
Figura 42 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.	81
Figura 43 – Espectroscopia Raman do grupo TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP.	82
Figura 44 – Resistência do TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP no período de 7 dias.	83
Figura 45 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.	84
Figura 46 – Espectroscopia Raman do grupo TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP/BG.	85
Figura 47 – Resistência do TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP/BG no período de 7 dias.	87
Figura 48 – Análise Comparativa de Difractogramas de TiO ₂ (Mg) e Fases de TiO ₂	101
Figura 49 – Análise Comparativa de Difractogramas de TiO ₂ (Mg) e Fases de TiO ₂	102
Figura 50 – Circuitos equivalentes utilizados para os grupos de estudo.	103

Lista de tabelas

Tabela 1 – Ambientes e seus constituintes corrosivos.	23
Tabela 2 – Porcentagem atômica dos elementos químicos obtida por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).	57
Tabela 3 – Rugosidades das amostras obtidas pela microscopia óptica confocal.	60
Tabela 4 – Dados da polarização potenciostática.	65
Tabela 5 – Dados da espectroscopia de impedância eletroquímica.	69
Tabela 6 – Valores da largura do risco da amostra de TiCp4 ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias	70
Tabela 7 – Valores da largura do risco da amostra de TiO ₂ (Mg) ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias	73
Tabela 8 – Valores da largura do risco da amostra de TiO ₂ (Mg)FeOG ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias	77
Tabela 9 – Valores da largura do risco da amostra de TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias	81
Tabela 10 – Valores da largura do risco da amostra de TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP/BG ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias	84
Tabela 11 – Comparativo do TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP com e sem ultrassom.	102

Lista de abreviaturas e siglas

TiCp4	Titânio comercialmente puro de grau IV
Ti	Titânio
MAO	Oxidação por microarco
PVD	Deposição física de vapor
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOC	Microscopia Óptica Confocal
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
CaP	Fosfato de Cálcio
HAp	Hidroxiapatita
Fe	Ferro
NaCl	Cloreto de sódio
TEOS	Tetraetoxissilano
TEP	Trietilfosfato
HNO ₃	Ácido nítrico
MgO	Óxido de Magnésio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
OG	Óxido de Grafeno
BG	Biovidro
Ra	Média Aritmética da Rugosidade 3D

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVOS GERAIS	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Titânio	20
3.1.1	Dióxido de Titânio	20
3.2	Revestimentos	22
3.2.1	Tipos gerais de revestimentos	23
3.2.2	Técnicas de deposição de revestimentos	24
3.2.2.1	Deposição Física de Vapor (PVD)	24
3.2.2.2	Oxidação por microarco (MAO)	24
3.2.2.3	Eletrodeposição	25
3.2.2.4	Eletrofição	27
3.2.3	Materiais de revestimento	29
3.2.3.1	Fosfato de cálcio	29
3.2.3.2	Óxido de ferro em matriz de óxido de grafeno	29
3.2.3.3	Biovidro	31
3.3	Eletroquímica	31
3.3.1	Princípios básicos da eletroquímica	31
3.4	Polarização Potenciodinâmica	33
3.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Técnicas de caracterização	39
4.1.1	Análise termogravimétrica com análise térmica diferencial	39
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	39
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	42
4.1.4	Microscopia Óptica Confocal	45
4.1.5	Espectroscopia Raman	46
4.1.6	Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
4.2	Preparação do substrato	48
4.3	Eletrodeposição do dióxido de titânio com magnésio adicionado	49
4.4	Síntese do óxido de grafeno com óxido de ferro	50

4.5	Eletr deposição do dióxido de titânio com magnésio adicionado com óxido de ferro ancorado em matriz de óxido de grafeno	51
4.6	Eletr deposição de fosfato de cálcio na amostra de óxido de titânio com magnésio adicionado e revestida com óxido de ferro e óxido de grafeno . . .	51
4.7	Síntese do biovidro	51
4.7.1	Eletrificação do biovidro	52
4.7.2	Análise da capacidade de autorreparação	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	Análises térmicas do biovidro sintetizado	54
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	54
5.3	Microscopia Óptica Confocal	57
5.4	Difração de Raios X	60
5.5	Polarização potenciodinâmica	62
5.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	65
5.7	Análises da capacidade de autorreparação	69
5.7.1	TiCp4	69
5.7.1.1	Microscopia Óptica Confocal	69
5.7.1.2	Espectroscopia Raman	70
5.7.1.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	71
5.7.2	TiO ₂ (Mg)	72
5.7.2.1	Microscopia Óptica Confocal	72
5.7.2.2	Espectroscopia Raman	73
5.7.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	74
5.7.3	TiO ₂ (Mg)FeOG	76
5.7.3.1	Microscopia Óptica Confocal	76
5.7.3.2	Espectroscopia Raman	77
5.7.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	78
5.7.4	TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP	80
5.7.4.1	Microscopia Óptica Confocal	80
5.7.4.2	Espectroscopia Raman	81
5.7.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	82
5.7.5	TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP/BG	84
5.7.5.1	Microscopia Óptica Confocal	84
5.7.5.2	Espectroscopia Raman	84
5.7.5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	86
5.7.6	Considerações finais	87
6	CONCLUSÃO	89

REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A – ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFRATOGRAMAS DE TIO₂MG E FASES DE TIO₂.	101
APÊNDICE B – ANÁLISE COMPARATIVA DO TRATAMENTO DE ULTRASSOM PARA REMOÇÃO DO NaCl DO GRUPO TIO₂MG/FeOG/CAP.	102
APÊNDICE C – CIRCUITOS EQUIVALENTES UTILIZADOS PARA A ANÁLISE DE AUTORREPARAÇÃO.	103

1 INTRODUÇÃO

Um biomaterial, em sua definição mais aceita, é qualquer substância (exceto drogas/fármacos) ou combinação de substâncias, sintética ou de origem natural, que pode ser utilizada em qualquer período, total ou parcialmente, em um sistema que trata, melhora ou substitui tecidos, órgãos ou funções de um organismo vivo, sem causar efeitos prejudiciais quando em contato íntimo com o mesmo (MARIN; BOSCHETTO; PEZZOTTI, 2020). Considerando que nenhum material é completamente inerte em um sistema vivo, devemos ter em mente que a seleção dos elementos constituintes dos biomateriais deve considerar elementos que ocorrem naturalmente no corpo humano ou que apresentem baixa toxicidade quando liberados in vivo.

A utilização de materiais metálicos como biomateriais, especialmente como implantes, remonta ao século XIX, quando a indústria metalúrgica começou a se expandir durante a Revolução Industrial. Neste contexto, o desenvolvimento de implantes metálicos foi impulsionado principalmente pela necessidade de reparação óssea, especialmente na área ortopédica e odontológica (KAUR; SINGH, 2019). Para que um material seja aplicado como biomaterial em casos de substituição e reparação óssea, alguns requisitos são fundamentais. Por exemplo, é desejável que o biomaterial seja: (i) biofuncional, ou seja, que apresente propriedades mecânicas adequadas, como resistência à fadiga e módulo de elasticidade (Young) o mais próximo possível do osso; (ii) resistente à corrosão e à tribocorrosão; (iii) biocompatível, ou seja, que não cause nenhum tipo de efeito nocivo ao corpo; e (iv) osseointegrável, capaz de se ligar e promover o crescimento e a integração óssea.

Assim, os biomateriais metálicos, em particular o titânio, são amplamente utilizados até os dias de hoje como implantes ortopédicos e dentários, devido à uma combinação multifuncional de propriedades (VIRTANEN et al., 2008). Além disso, em comparação com outros tipos de biomateriais, como cerâmicas e polímeros, os biomateriais metálicos possuem uma propriedade notável: a capacidade de suportar tensões de tração, que, no caso das ligas, podem ser extremamente altas e também de natureza dinâmica. Essa é a razão pela qual as ligas metálicas, como aquelas com resistência à fadiga de flexão adequada, são amplamente utilizadas como materiais estruturais para reconstruções ósseas.

O titânio tem demonstrado superioridade em aplicações ortopédicas em comparação com as ligas metálicas, muito provavelmente devido à sua significativa resistência à corrosão, que é promovida pela formação imediata de uma camada de passivação (um filme fino de dióxido de titânio, TiO_2) em sua superfície, além de sua boa biocompatibilidade (TRINO et al., 2018).

O titânio (Ti) é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre. Apresenta baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), alto ponto de fusão (1670° C), módulo de elasticidade (Young) de 115 GPa, resistência à tração de 740 MPa e módulo de cisalhamento igual a 45 GPa. À temperatura

ambiente, o titânio apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α . No entanto, em temperaturas acima de 885° C, este metal passa por uma transformação alotrópica, mudando sua estrutura cristalina para cúbica de corpo centrado (CCC), chamada de fase β (CORDEIRO; BARÃO, 2017).

Apesar de suas excelentes propriedades, como biocompatibilidade e resistência à corrosão, o titânio apresenta limitações em sua capacidade de promover a osseointegração ideal e resistir à corrosão em longo prazo. Por isso, é necessário desenvolver revestimentos que otimizem sua resposta biológica e comportamento eletroquímico (STEPANOVSKA et al., 2020; XUE et al., 2020).

Complementarmente, o magnésio (Mg) tem sido empregado como coadjuvante devido à sua excelente resistência à corrosão, baixa condutividade elétrica e excelente resistência mecânica (ABINAYA et al., 2021). Para a proteção contra a corrosão em biomateriais, podem ser adotadas estratégias como a incorporação de magnésio (CHEN et al., 2019), que pode ser depositado nas superfícies por meio da eletrodeposição. Essa técnica pode ser combinada com outros processos, como a eletrodeposição de fosfatos de cálcio e de biovidro, conhecido como 45S5 BG, um sistema quaternário composto por 45% de sílica (SiO₂), 24,5% de óxido de sódio (Na₂O), 24,4% de óxido de cálcio (CaO) e 6% de óxido de fósforo (P₂O₅), além de óxido de ferro.

Para aumentar a biocompatibilidade do titânio e de suas ligas, têm sido utilizadas estratégias de recobrimento de superfícies com diferentes materiais, sendo uma delas baseada 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 (CaP) que demonstra ser um excelente material devido à sua composição química semelhante ao osso natural e boa biocompatibilidade. Essas características podem promover o aumento da osteogênese e melhorar o processo de crescimento ósseo (PANDA; BISWAS; PAUL, 2021; SINGH; SINGH; BALA, 2020).

Nos últimos anos, nanopartículas de óxido de ferro têm atraído cada vez mais interesse por suas aplicações biomédicas e bioengenharia. Entre as diversas formas do óxido de ferro, há a magnetita que possui forte atividade antimicrobiana em relação a muitos diferentes fungos, bactérias e vírus, além de apresentar toxicidade relativamente baixa para humanos (CHAABANE et al., 2020). Além da magnetita, ele pode também assumir a forma de hematita, que tem sido utilizada em ciências médicas como agente de contraste em imagens de ressonância magnética, entrega direcionada de drogas, separação e marcação de células (JAIN; WADHAWAN; MEHTA, 2022). Outra forma do óxido de ferro é a goethita, que também pode ser utilizada como agente de contraste em ressonância magnética, apresentando propriedades únicas que não sofrem de limitação de tamanho (LUNIN et al., 2019). Além do óxido de ferro, há também o óxido de grafeno, que tem sido amplamente estudado nas últimas décadas para aplicações de proteção contra a corrosão, devido à sua estabilidade térmica, estabilidade química e excelente propriedade de barreira. Além disso, revestimentos auto-regenerativos à base de grafeno também vêm sendo estudados cada vez mais devido à sua resistência aprimorada à corrosão (JENA; PHILIP, 2022).

O revestimento de fosfato de cálcio com óxido de ferro oferece várias vantagens, como excelente biocompatibilidade e alta estabilidade em uma ampla faixa de pH e temperatura. Além disso, esse revestimento protege nanopartículas, como polímeros, contra aglomeração (MONDAL *et al.*, 2017). Dentre as várias formas de obter o fosfato de cálcio com adição de óxido de ferro, podemos citar o sol-gel (CHOUDHURY; AGRAWAL, 2011), a síntese hidrotermal (SUCHANEK *et al.*, 2017) e a eletrodeposição (LI *et al.*, 2019). Entre diversas opções, a eletrodeposição é a mais rápida na obtenção dos produtos e permite ajustar facilmente os parâmetros de obtenção dos compostos. O electrosponning é capaz de fornecer nanofibras com alta relação superfície-volume e alta porosidade, enquanto o spin coating possui baixo custo e simplicidade, possibilitando a obtenção de filmes uniformes (PANAHA *et al.*, 2016; BENREZGUA *et al.*, 2022).

Estudos publicados na literatura já utilizaram a técnica de eletrodeposição para depositar fosfato de cálcio em substrato de titânio, e os padrões de DRX confirmaram a formação de cristais de fosfato de cálcio (ISA; MOHD; YURY, 2012). Além disso, ao inseri-lo em uma solução de tampão salino tamponado com fosfato (SBF), a morfologia da superfície mudou significativamente após vários dias. Esse fato indica que o fosfato de cálcio demonstrou bioatividade, ou seja, favoreceu a formação de uma fase inorgânica semelhante à encontrada em ossos. Em outro estudo, ao depositar o fosfato de cálcio utilizando a eletrodeposição, observou-se por meio do DRX a formação do fosfato de cálcio, e quanto maior a cristalinidade, maior será a estabilidade em solução SBF. Além disso, a caracterização por MEV demonstrou que, através do método da eletrodeposição pulsada, formou-se um revestimento uniforme, entrelaçado, compacto e nanoestruturado (MOHAJERNIA *et al.*, 2015).

Foi confirmado que o biovidro pode formar uma forte ligação com os tecidos ósseos, tornando assim a força de coesão dentro do revestimento e a força de adesão do revestimento ao substrato fatores de controle. Biovidros amorfos podem exibir excelente fluidez e alta bioatividade em comparação com os cristalinos (SHEN *et al.*, 2015). Além disso, a capacidade de autorreparação do biovidro é atribuída à constante formação e ruptura de ligações químicas, um processo que induz a mineralização óssea, estimula a formação de novos vasos sanguíneos (angiogênese), promove a cicatrização de feridas, inibe o crescimento bacteriano e favorece a reparação tecidual (ZENG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2021).

Estudos anteriores mostraram que a adição de biovidro ao CaP leva a uma decomposição mais rápida do CaP em tri-cálcio fosfato (TCP). Além disso, a mudança na superfície em SBF indica a cristalização de uma camada semelhante à apatita, e isso ocorre de forma mais rápida em compósitos de CaP/Biovidro (CHOLEWA-KOWALSKA *et al.*, 2009). A formação de osso novo e alta resistência óssea foi alcançada no grupo scaffold CaP/Biovidro, e esse scaffold é eficaz na mineralização óssea (TANG *et al.*, 2014; EBRAHIMI *et al.*, 2021). Portanto, a adição de biovidro ao CaP pode ser um método significativo para melhorar a bioatividade do CaP em solução de SBF (EBRAHIMI; SIPAUT, 2022).

Mediante as considerações acima, propusemos desenvolver revestimentos com as caracte-

rísticas descritas. A Figura 1 ilustra os quatro grupos de amostras estudadas e suas justificativas:

- TiCp4 : Foi utilizado como substrato, pois oferece uma superfície que pode melhorar a adesão dos revestimentos eletrodepositados,
- $\text{TiO}_2(\text{Mg})$: Esse grupo foi escolhido para explorar as propriedades combinadas do dióxido de titânio (TiO_2) e do magnésio (MgO), materiais que oferecem excelente resistência à corrosão,
- $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$: A adição de FeOG a este grupo teve como objetivo aprimorar ainda mais as propriedades do revestimento, com ênfase na estabilidade eletroquímica,
- $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$: Este grupo incorporou fosfato de cálcio (CaP) para aproveitar suas propriedades de bioatividade e estímulo ao crescimento ósseo. Além disso, o objetivo foi desenvolver um revestimento que não fosse apenas resistente e estável, mas que também promovesse ativamente o crescimento ósseo, sendo o grupo mais avançado em termos de propriedades bioativas.
- $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$: A incorporação do biovidro neste grupo teve como objetivo avaliar o potencial de autorreparação, explorando a interação entre os componentes do revestimento para favorecer a reparação de defeitos e a restauração da integridade estrutural.

Esta representação visual permite comparar os diferentes tipos de revestimentos e suas respectivas características, facilitando a análise dos efeitos dos diversos compostos sobre as propriedades dos materiais.

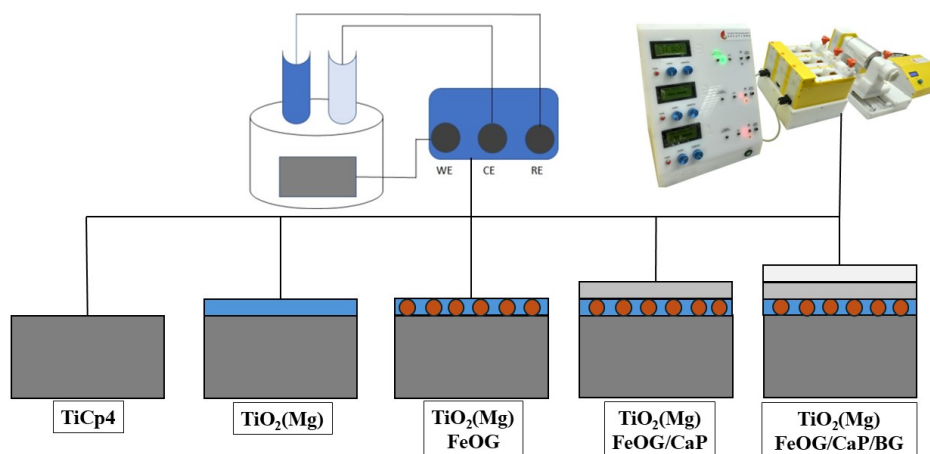


Figura 1 – Grupos estudados no trabalho.

Fonte: Autoria própria.

As considerações acima apresentadas indicam a possibilidade de estudar tais materiais na forma de compostos que agreguem a capacidade de autorreparação e a resistência à corrosão, visando melhorar o desempenho de biomateriais metálicos. Isso pode ser alcançado por meio do uso de técnicas eletroquímicas, como a eletrodeposição dos grupos citados anteriormente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente projeto de pesquisa visa estudar a capacidade de autorreparação do biovidro 45S5 em uma amostra de óxido de titânio com magnésio adicionado revestido com fosfato de cálcio, óxido de ferro e óxido de grafeno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja alcançado, será necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- obter superfícies multicomponentes em diferentes etapas de eletrodeposição;
- obter amostras com uma distribuição uniforme dos multicomponentes eletrodepositados;
- estudar o comportamento eletroquímico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio

Nas últimas décadas, a interseção entre a ciência dos materiais e a engenharia biomédica tem gerado avanços significativos no campo da engenharia biomédica. Na vanguarda dessa convergência encontra-se o titânio, um metal elementar que, quando devidamente combinado, revela-se um biomaterial revolucionário (MARIN; LANZUTTI, 2023).

O titânio representa um dos metais estruturais mais prevalentes, seguindo o magnésio, ferro e alumínio, por mais de 220 anos. Foi inicialmente identificado pelo mineralogista britânico William Gregor em 1791. Quando exposto ao ambiente, o titânio forma uma fina camada quimicamente ativa, conferindo-lhe resistência à corrosão. Este metal é conhecido por sua elevada atividade química, com destaque para a liga Ti-6Al-4V, desenvolvida com sucesso na década de 1940. Apresentando uma densidade 60,0% menor que o aço e superligas, o titânio pode ter sua resistência substancialmente aprimorada por meio do processamento e deformação de suas ligas (PUSHP; DASHARATH; ARATI, 2022).

Com uma pureza de 99%, é categorizado nos graus 1, 2, 3 ou 4, dependendo das proporções de elementos intersticiais, como carbono, ferro, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, sendo assim, cada nível de titânio comercialmente puro exibe propriedades únicas em termos de resistência à corrosão e ductilidade (RONOH et al., 2022).

Entretanto, o titânio é um elemento quimicamente muito reativo, e sua capacidade de resistir à corrosão em diversos ambientes depende exclusivamente de uma delicada camada de óxido natural, suscetível a danos quando exposta a cargas externas (ALIOFKHAZRAEI et al., 2021). Consequentemente, a exposição do substrato sem proteção aos ambientes corrosivos/erosivos o torna suscetível a falhas prematuras. Diversas técnicas de revestimento foram elaboradas para aprimorar as características superficiais do titânio e suas ligas, destacando-se a eletrodeposição e a anodização como métodos empregados nesse contexto (LI et al., 2019; WANG et al., 2016). Além disso, superfícies mais rugosas de implantes de titânio aumentam as interações entre células ósseas e tecidos, resultando em uma interface osso-implante mais forte (LEVIN et al., 2022).

3.1.1 Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um dióxido de titânio que ocorre naturalmente e aproximadamente 95% do titânio é usado como TiO_2 . As aplicações são muito diversas, é utilizado como fotocatalisador em células solares, em revestimentos protetores contra corrosão e é altamente relevante na biocompatibilidade em implantes ósseos (KÖRKEL et al., 2023; OSHIDA, 2010; DIEBOLD, 2003). Geralmente, o TiO_2 tem três estruturas cristalinas diferentes, nomeadamente anatase,

rutilo e brookite. Cada uma dessas estruturas cristalinas possui um arranjo único de átomos e parâmetros de rede. Os átomos de Ti nas fases anatase, rutilo e brookita estão conectados ao oxigênio através da coordenação octaédrica (DIEBOLD, 2003). Em cada fase, seis átomos de oxigênio estão dispostos em torno de cada átomo de Ti para formar um octaedro. No entanto, o arranjo dos octaedros de TiO_6 é diferente em cada fase (HAIDRY et al., 2023). Ver Figura 2.

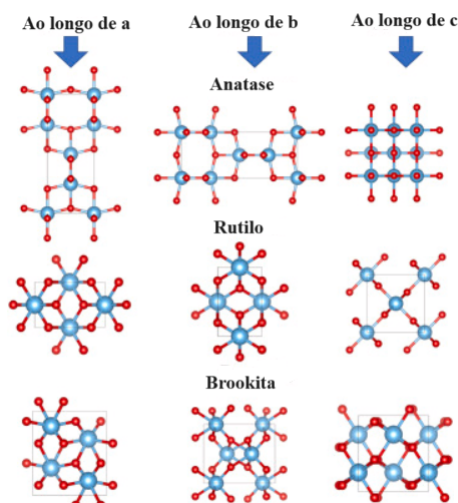


Figura 2 – A estrutura cristalina da fase anatase, rutilo e brookita do TiO_2 ao longo das direções a, b e c.

Fonte: Adaptado de (HAIDRY et al., 2023).

As propriedades únicas do TiO_2 são determinadas por suas características físicas, como tamanho, formato, área superficial específica, porosidade e estrutura superficial (AYORINDE; SAYES, 2023). Estudos revelam que os nano-revestimentos de TiO_2 fornecem uma maneira eficaz de fabricar um bom revestimento anticorrosivo em condições agressivas, formando uma camada passiva na interface metal-revestimento e devido à alta área superficial específica, além disso, o crescimento de TiO_2 na superfície de biomateriais à base de Ti pode melhorar o crescimento ósseo e a osseointegração (GHOUSE; PUGAZHENTHI, 2023; KHAMME; SAKULKALAVEK; SAKDANUPHAB, 2022; ZAREBIDAKI; MOFIDI; NODEZH, 2021).

Para complementar, as nanopartículas de magnésio são potentes agentes anti-bacterianos que podem ser incorporados em materiais odontológicos para a capacidade anticorrosiva, apresentam boa biocompatibilidade, alta estabilidade, não toxicidade e propriedades anti-inflamatórias (MERACHTSAKI et al., 2021; NAGUIB; NASSAR; HAMED, 2022; SUN et al., 2022). Além disso, o elemento Mg é facilmente dopado no sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2$, e a introdução de MgO poderia aumentar a estabilidade do sistema $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ em uma faixa estendida de temperatura (WANG et al., 2019).

3.2 Revestimentos

Revestimento significa uma substância aplicada a outros materiais para alterar as propriedades da superfície, tais como cor, brilho, resistência ao desgaste ou ataque químico, ou permeabilidade, sem alterar as propriedades do substrato. Este termo muitas vezes refere-se a filmes aplicados a outros materiais, como vernizes, selantes, adesivos, tintas, máscaras e revestimentos protetores temporários. A razão da sua utilização é alterar (ou preservar) a aparência ou proteger a superfície. O desenvolvimento de revestimentos ao longo dos anos visa principalmente melhorar a resistência à corrosão e reduzir a espessura do revestimento (TAKALAPALLY et al., 2016; AZEVEDO et al., 2014).

Revestimentos em materiais isolantes como poliuretanos, acrílicos, epóxis e silicones têm sido utilizados há mais de quatro décadas para proteger conjuntos de circuitos impressos contra umidade, manuseio, contaminantes iônicos e partículas. Com os avanços recentes em dispositivos de alta densidade e circuitos de alta velocidade, esses revestimentos foram aprimorados e passaram a ser aplicados como camadas intermediárias. Dependendo da finalidade, os revestimentos devem cumprir várias funções, incluindo adesão, proteção a intempéries, além de oferecer propriedades elétricas e térmicas adequadas. Eles podem ser aplicados em superfícies metálicas ou entre metais diferentes para prevenir corrosão química direta ou galvânica (LICARI, 2003).

Em geral, um revestimento mais espesso oferece melhores propriedades anticorrosivas, pois reduz a chance de imperfeições, melhora a proteção contra abrasão e danos mecânicos durante o uso, e aumenta a resistência à umidade (LICARI, 2003). Segue abaixo na Tabela 1 uma relação dos ambientes e os seus respectivos constituintes corrosivos.

Ambiente	Constituinte Corrosivo
Ar ambiente normal	Umidade, oxigênio, dióxido de enxofre, dióxido de carbono
Água	Sais de cálcio e outros sais metálicos, íons
Água salgada ou spray de sal	Íons de sódio e cloreto, organismos marinhos
Produtos químicos e solventes	Numerosos ácidos, bases, agentes oxidantes ou redutores, solventes, decapantes, etc., que podem entrar em contato com a peça durante o processamento ou operação
Solo	Umidade, fungos, outros microorganismos
Corpo humano	Proteínas, soro, carboneto de cromo

Tabela 1 – Ambientes e seus constituintes corrosivos.

Fonte: (LICARI, 2003; HANSEN, 2008).

3.2.1 Tipos gerais de revestimentos

Há uma grande variedade de revestimentos e aplicações disponíveis para prevenir a corrosão em diferentes metais, ligas e compósitos. Esses revestimentos incluem opções orgânicas, metálicas e inorgânicas não metálicas. Eles podem ser aplicados de forma individual ou combinada para oferecer proteção, melhorar a aparência estética da superfície, proporcionar isolamento elétrico e/ou desempenhar outras funções conforme exigido pelo ambiente operacional. Os revestimentos protegem contra a corrosão por meio de três mecanismos principais: barreira, inibição química e proteção galvânica (sacrificial). A proteção por barreira é efetiva quando o revestimento isola completamente o substrato metálico do ambiente corrosivo. A inibição química ocorre quando o revestimento libera inibidores que retardam a corrosão, como acontece na proteção anódica. Já a proteção galvânica ou sacrificial envolve o uso de um metal ativo sobre o substrato, que corrói mais rapidamente devido ao seu menor potencial de oxidação em relação ao substrato (MAKHOUF, 2014; CAVALEIRO; HOSSON, 2007).

Um aspecto importante no desenvolvimento de sistemas de revestimento de alto desempenho para fins anticorrosivos no setor de proteção é o profundo conhecimento e a compreensão das interações entre os componentes dos revestimentos (SØRENSEN et al., 2009).

3.2.2 Técnicas de deposição de revestimentos

3.2.2.1 Deposição Física de Vapor (PVD)

O processo de Revestimento de Deposição Física de Vapor (PVD) é famoso por oferecer resistência à corrosão e ao desgaste e finas películas protetoras na superfície dos materiais que são expostos a meios corrosivos. Ele oferece a vantagem de flexibilidade no uso de qualquer material orgânico e inorgânico como camada de deposição, enquanto a camada de revestimento oferece alta dureza e resistência à corrosão (FOTOVVATI; NAMDARI; DEGHANGHADIKOLAEI, 2019; PRENGEL; PFOUTS; SANTHANAM, 1998; MATTOX, 2010). A Figura 3 ilustra o método PVD.

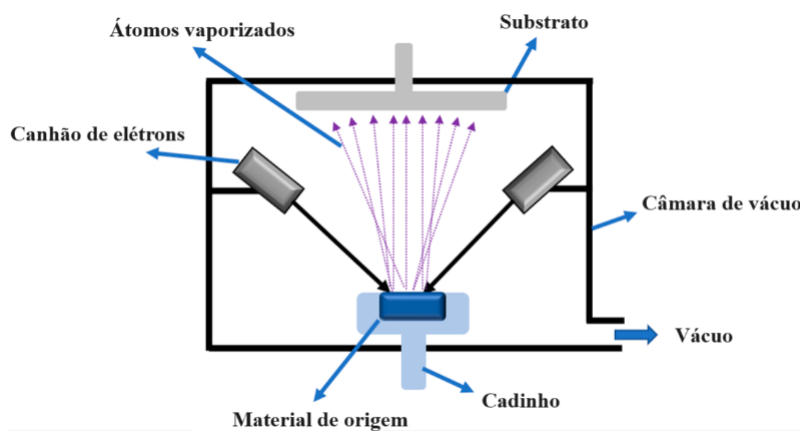


Figura 3 – Vista esquemática de uma máquina de PVD usando feixe de elétrons como fonte de calor.

Fonte: Adaptado de (FOTOVVATI; NAMDARI; DEGHANGHADIKOLAEI, 2019).

3.2.2.2 Oxidação por microarco (MAO)

Revestimentos por meio do processo de oxidação por microarco (MAO) são conhecidos por sua flexibilidade em relação à composição das camadas de revestimento. Em geral, o MAO utiliza uma alta diferença de tensão entre o ânodo e o cátodo para gerar microarcos que atuam como canais de plasma. Quando esses arcos atingem o substrato, eles fundem parte da superfície, dependendo da intensidade dos microarcos. Simultaneamente, os canais de plasma liberam sua pressão, o que auxilia na deposição de materiais de revestimento presentes no eletrólito de trabalho sobre a superfície do substrato. O oxigênio presente no eletrólito provoca uma reação química de oxidação, resultando na formação de óxidos que se depositam na superfície dos materiais do substrato. Os materiais mais frequentemente revestidos com MAO são alumínio (Al), magnésio (Mg), titânio (Ti) e suas ligas, destacando-se pela alta resistência à corrosão, que é a característica mais importante desse processo (FOTOVVATI; NAMDARI; DEGHANGHADIKOLAEI, 2019; NIE; LEYLAND; MATTHEWS, 2000). A Figura 4 ilustra o processo de MAO.

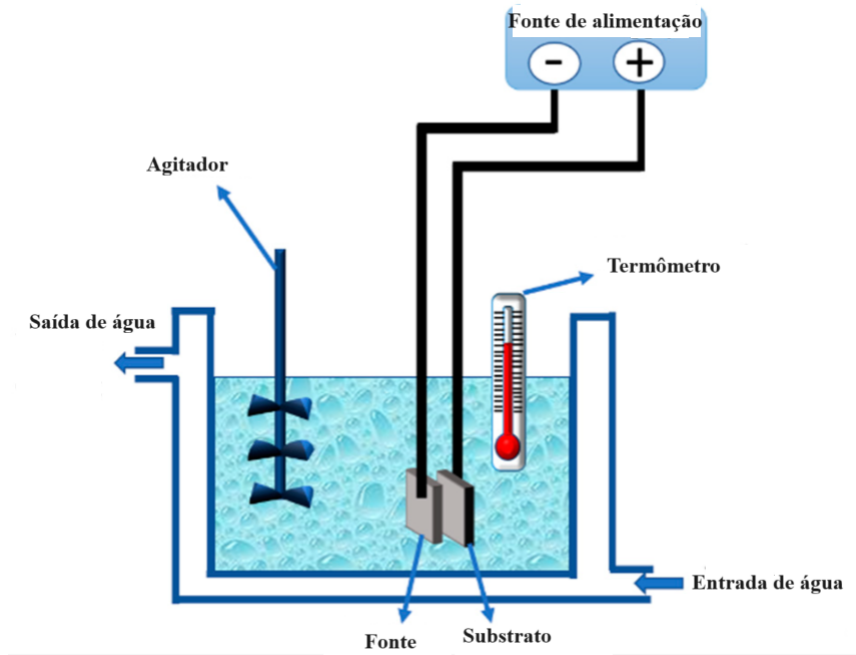


Figura 4 – Processo de oxidação por microarco.

Fonte: Adaptado de (FOTOVVATI; NAMDARI; DEGHANGHADIKOLAEI, 2019).

3.2.2.3 Eletrodeposição

Neste processo, uma diferença de potencial entre dois eletrodos (o cátodo - pólo negativo e o ânodo - pólo positivo) provoca uma transferência de íons na célula eletrolítica. Depois de um certo tempo na célula eletrolítica, uma camada de revestimento se forma na superfície do eletrodo, recebendo íons do eletrólito (FOTOVVATI; NAMDARI; DEGHANGHADIKOLAEI, 2019; RADWAN et al., 2018).

O eletrólito contém íons positivos e negativos. Sendo assim, é considerado como um condutor iônico. Para iniciar a eletrodeposição, o cátodo (eletrodo de trabalho, WE) é imerso no eletrólito contido em um recipiente (célula) junto com o ânodo (contra-eletrodo, CE). Para permitir que tenha um fluxo de corrente elétrica no circuito, os dois eletrodos são conectados a uma bateria ou qualquer outra fonte de energia. O cátodo é conectado ao terminal negativo do circuito, enquanto o ânodo é conectado ao terminal positivo para que os íons metálicos sejam reduzidos a átomos metálicos, que eventualmente formam o depósito na superfície (AL-BAT'HI, 2015).

Segue abaixo na Figura 5 uma visão ilustrativa de um processo de eletrodeposição:

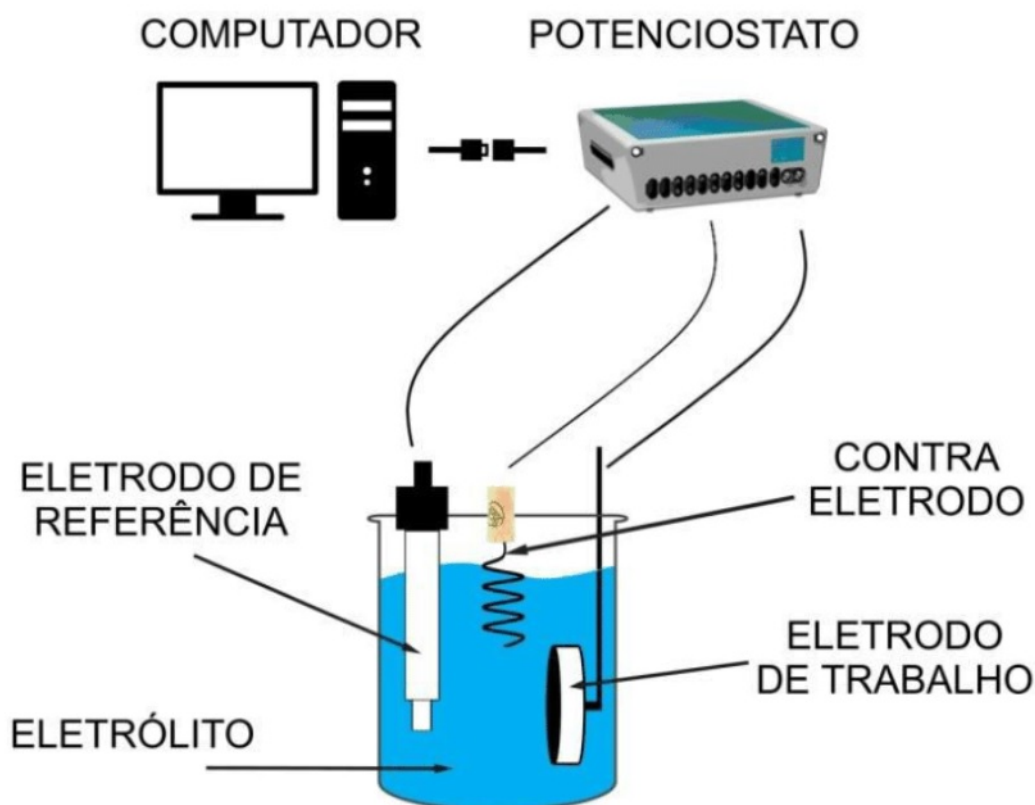


Figura 5 – Célula eletrolítica com três eletrodos conectados a uma fonte de corrente.

Fonte: (RESENDE et al., 2017).

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de cronoamperometria e cronopotenciometria.

O OCP (Potencial de Circuito Aberto), também chamado de potencial de repouso ou potencial misto, é o potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência quando não há conexão com um contra-eletrodo, ou seja, quando não há corrente fluindo entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. O OCP atinge o equilíbrio, mas isso não significa que o sistema já está estável, pois a estabilidade pode ocorrer somente após um tempo considerável. Por exemplo, um eletrodo de platina imerso em uma solução de NaCl medirá um OCP que, com o tempo, atingirá o equilíbrio (BARD; FAULKNER; WHITE, 2022).

A cronoamperometria é uma técnica que envolve a aplicação de um potencial constante (diferente do OCP) no eletrodo de trabalho, resultando em um gráfico de corrente versus tempo. A corrente anódica ou catódica obtida revela a ocorrência de uma reação anódica ou catódica no eletrodo sob polarização (WANG; ZENG, 2021). Neste sistema, o transporte de massa ocorre exclusivamente por difusão, um processo lento e gradual que depende da concentração e da mobilidade das espécies envolvidas. A curva corrente-tempo reflete as mudanças no gradiente de concentração das espécies reagentes nas proximidades da superfície do eletrodo. A corrente observada se estabiliza e reflete principalmente as mudanças na concentração de reagentes próximo à superfície do eletrodo. Essa etapa é caracterizada por um transporte de massa lento

por difusão, que leva à expansão gradual da camada de difusão. À medida que o reagente é consumido na superfície do eletrodo, a concentração nas proximidades da superfície diminui, levando à diminuição da inclinação do perfil de concentração. Essa diminuição da inclinação se reflete na curva corrente-tempo como um decréscimo gradual da corrente (AMBLARD et al., 2005; HOYOS-ARBELÁEZ; VÁZQUEZ; CONTRERAS-CALDERÓN, 2017). A Figura 6 ilustra as respostas típicas de um processo de cronoamperometria.

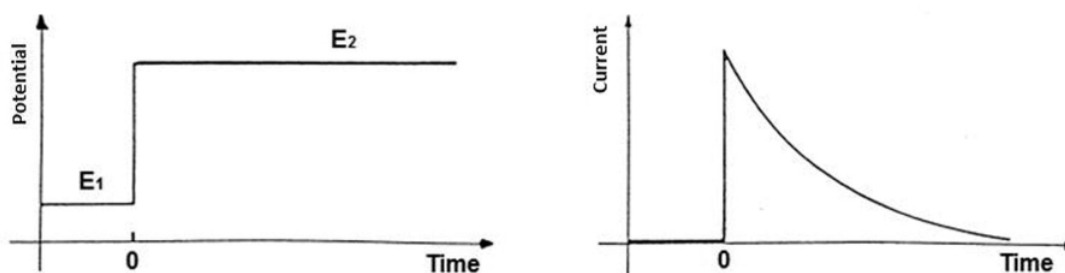


Figura 6 – Respostas típicas de um processo de cronoamperometria.

Fonte: (HOYOS-ARBELÁEZ; VÁZQUEZ; CONTRERAS-CALDERÓN, 2017).

Diversos autores abordam a complexa relação entre os parâmetros de pulso na cronopotenciometria pulsada e os diversos fenômenos que ocorrem durante a eletrodeposição, como cinética e hidrodinâmica (BASKARAN; NARAYANAN; STEPHEN, 2006; SRINIVAS et al., 2013; MARRO et al., 2017). A equação de eletrólise de Sand (*Sand's equation*) destaca a importância de um curto tempo de pulso de corrente seguido de um período de relaxamento para manter uma alta concentração de íons metálicos na superfície do cátodo. Essa estratégia garante que o tempo de aplicação da corrente seja menor que o tempo de transição do íon metálico, que por sua vez é definido como o tempo necessário para que a concentração de cátions na superfície do cátodo se torne nula, dadas as condições específicas de corrente e propriedades do banho (NEPEL, 2019).

3.2.2.4 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação permite a produção de fibras com comprimento contínuo, diâmetro ajustável, ampla variedade de composições, e fácil funcionalização, possibilitando, assim, a personalização de suas propriedades. Esse processo envolve um fenômeno eletrohidrodinâmico, em que uma gota de líquido é submetida a um campo elétrico, gerando um jato que passa por estiramento e alongamento, resultando na formação de fibras (MERCANTE et al., 2024; PENG et al., 2023).

A configuração básica de um sistema de eletrofiação é composta por quatro componentes principais: uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa, um capilar (geralmente uma agulha hipodérmica com ponta reta) e um coletor metálico (MERCANTE et al., 2021), conforme ilustrado na Figura 7.

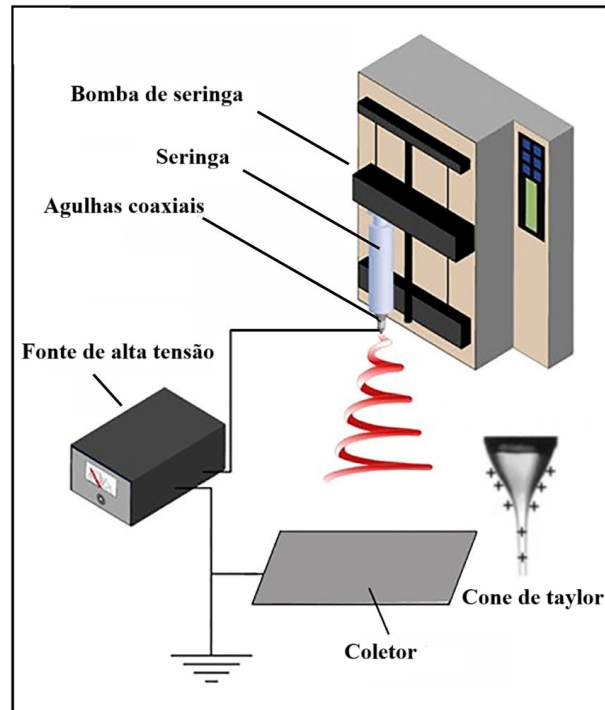


Figura 7 – Configuração básica de um sistema de eletrofição
Fonte: Adaptado de (XUE et al., 2019)

No processo de eletrofição, a solução polimérica é forçada a passar pelo capilar, formando uma gota mantida na extremidade pela tensão superficial (RUTLEDGE; FRIDRIKH, 2007). A aplicação de um campo elétrico na ponta do capilar gera cargas na superfície do líquido. À medida que a tensão elétrica aumenta, mais cargas se acumulam, aumentando a densidade de carga superficial na gota. Enquanto a tensão superficial tende a manter a forma esférica da gota, visando minimizar a energia livre de superfície, a repulsão eletrostática deforma a gota, aumentando sua superfície para reduzir essa repulsão (RENEKER; FONG, 2006).

Quando o campo elétrico atinge um valor crítico (V_c), a superfície hemisférica da gota se alonga, assumindo uma forma cônica conhecida como cone de Taylor. Nesse ponto, as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da solução, e um jato de fluido carregado é ejetado da ponta do cone de Taylor. Esse jato se estende na direção do campo elétrico enquanto se desloca em direção ao coletor. Inicialmente, o jato segue uma trajetória aproximadamente reta, em uma região conhecida como campo próximo (MERCANTE et al., 2024).

Durante o alongamento do jato, ocorre a solidificação das fibras, seja pela evaporação do solvente ou pelo resfriamento do polímero fundido. Quando a solidificação é mais lenta, o jato pode continuar a se alongar, formando fibras com diâmetros menores. A fase final do processo envolve a deposição das fibras no coletor aterrado. A morfologia das fibras é determinada principalmente pelo estágio de instabilidade de flexão que ocorre no momento da deposição. Diversos fatores influenciam a morfologia final das fibras eletrofiadas, os quais podem ser divididos em três grandes categorias: parâmetros da solução, condições de processamento e parâmetros ambientais (XUE et al., 2019).

3.2.3 Materiais de revestimento

3.2.3.1 Fosfato de cálcio

Além de revestimentos de TiO_2 e Mg que foram utilizados neste trabalho, também houve o estudo de revestimentos com fosfato de cálcio, óxido de ferro em matrizes de óxido de grafeno e também de biovidro.

As cerâmicas de fosfato de cálcio (CaP) são amplamente reconhecidas por sua bioatividade intrínseca e biocompatibilidade, características que as tornam adequadas para aplicações ortopédicas, dado que constituem os principais componentes do tecido ósseo (ELIAZ; METOKI, 2017). Diversos compostos de CaP têm sido explorados como scaffolds ósseos e transportadores de medicamentos em contextos ortopédicos (OOMS et al., 2003; AMBARD; MUENINGHOFF, 2006; VERRON et al., 2010; BOSE; TARAFDER, 2012), incluindo a hidroxiapatita (HAp), o tri-cálcio fosfato (α -TCP) e suas combinações, como o fosfato de cálcio bifásico (BCP). As partículas cerâmicas de CaP podem funcionar como vetores para diversas proteínas e medicamentos, sendo utilizadas em diferentes locais de patologia óssea (VERRON et al., 2010; GAO; SU; QIN, 2021). Contudo, a baixa ductilidade da cerâmica CaP limita suas aplicações clínicas em implantes destinados ao suporte de carga. Um desafio significativo está na formação de HAp diretamente com compostos de Mg, pois a presença de Mg^{2+} inibe a cristalização da HAp em soluções aquosas (YOU et al., 2021).

3.2.3.2 Óxido de ferro em matriz de óxido de grafeno

Materiais à base de grafeno funcionalizados com óxido metálico, particularmente aqueles com óxido de ferro, são grande interesse atual do ponto de vista fundamental, mas também possuem aplicações que vão desde administração de medicamentos e também materiais antibacterianos (ESPINOSA-FALLER et al., 2024; GONZALEZ-RODRIGUEZ; CAMPBELL; NAUMOV, 2019; NASEER et al., 2020). O óxido de ferro tem como principais fases, a hematita (α - Fe_2O_3), maghemita (γ - Fe_2O_3) e a magnetita (Fe_3O_4).

A hematita é um semicondutor do tipo n com um gap de 2,3 eV e tem mostrado capacidade promissora nas áreas de sensores de gás (LEONARDI et al., 2016) e detecções bioquímicas (YANG; ZHENG; ZHENG, 2017). Esta forma de óxido de ferro é altamente estável e geralmente é o produto final da transformação de outros óxidos de ferro. Apresenta cor vermelha e, quando possui uma estrutura cristalina menos desenvolvida, pode exibir tonalidades cinza ou preta (CAMPOS et al., 2015). Em estruturas de hematita, orbitais d vazios de Fe^{3+} formam a banda de condução, enquanto a banda de valência é formada por orbitais de campo cristalino 3d ocupados de Fe^{3+} com alguma mistura dos orbitais não ligantes O 2p (WEI; ZHAOHUI; TAEKYUNG, 2015).

A maghemita é a segunda forma mais estável de óxidos de ferro, que é considerada magnetita totalmente oxidada, e pode ser encontrada em fontes naturais, por exemplo, solos. Tanto

a magnetita e a maghemita têm uma estrutura cristalina de espinélio, entretanto, na maghemita a maioria ou todos os cátions estão na forma de Fe^{3+} e as vacâncias de cátions compensam a oxidação do Fe^{2+} . Embora a maghemita é considerada um material ferromagnético, o que levou à sua ampla aplicação em diversos campos (GRAU-CRESPO et al., 2010; SUN et al., 2014; MOVLAEI et al., 2017b). Mostra um comportamento semicondutor do tipo n com um *band gap* de 2,0 eV (WEI; ZHAOHUI; TAEKYUNG, 2015).

Por fim, a magnetita, entre todos os minerais da terra, possui o magnetismo mais forte (FU; RAVINDRA, 2012). A magnetita difere da maioria dos outros óxidos de ferro porque contém íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O Fe_3O_4 tem uma estrutura cúbica de espinélio inverso que consiste em um arranjo cúbico compacto de íons óxido, onde o sítio tetraédrico é ocupado por íons Fe^{3+} cercados por quatro átomos de O, enquanto o sítio octaédrico é ocupado por Fe^{2+} e Fe^{3+} íons cercados por seis átomos de oxigênio. Sendo assim, Fe^{3+} existe em locais tetraédricos e octaédricos (SUN et al., 2014). O Fe^{2+} pode ser total ou parcialmente substituído por outros íons bivalentes, como o Zn. Portanto, a magnetita pode ser semicondutor do tipo n e do tipo p. Devido ao seu pequeno gap, 0,1 eV, a magnetita tem a resistividade mais baixa entre os óxidos de ferro (WEI; ZHAOHUI; TAEKYUNG, 2015).

O grafeno é um alótropo de carbono, como o grafite, diamante, fulereno e nanotubo de carbono. Como observado na Figura 8.

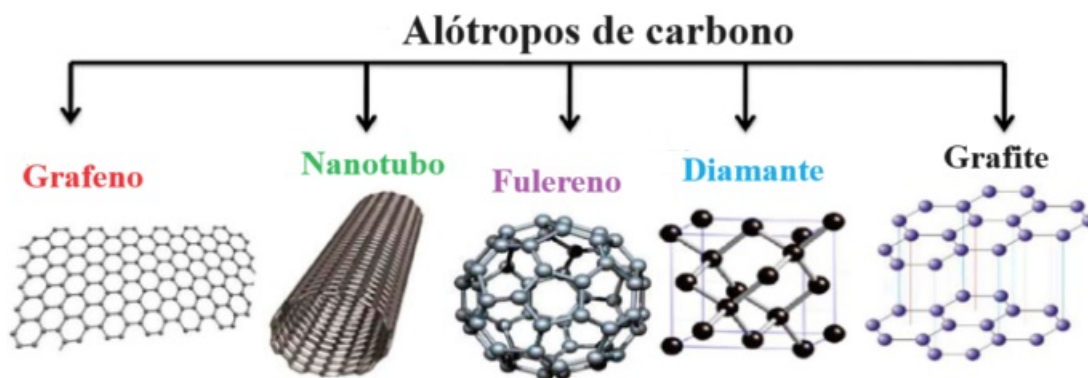


Figura 8 – Alótropos de carbono e suas estruturas cristalinas.

Fonte: Adaptado de (TIWARI et al., 2016).

O grafeno, que se refere a uma camada bidimensional de átomos de carbono hibridizados sp^2 , exibe propriedades ópticas, magnéticas, mecânicas, eletrônicas e térmicas excepcionais, bem como grande área superficial específica (BHUYAN et al., 2016; ZHONG; ZHEN; ZHU, 2017; JUSTINO et al., 2017). Devido a essas propriedades, o grafeno e seus derivados têm sido amplamente utilizados em diferentes áreas, como eletrodo transparente e catálise (MOVLAEI et al., 2017a; AVOURIS; DIMITRAKOPOULOS, 2012). O óxido de grafeno (OG) são folhas de grafeno em camadas e oxigenadas contendo grupos funcionais de oxigênio e são facilmente obtidas como uma suspensão por esfoliação de óxido de grafite (PEI; CHENG, 2012).

Sendo assim, os compostos baseados em partículas de ferro em matriz de óxido de grafeno (FeOG) possuem propriedades elétricas e magnéticas valiosas, capacidade de melhorar a transferência de elétrons entre eletrodo e analitos, fornecendo uma superfície biocompatível para imobilização de biomoléculas como enzimas. Esses compostos são uma escolha promissora na aplicação de sensores eletroquímicos (MOVLAE et al., 2017b).

As partículas de FeOG podem ser formadas através da oxidação da dopamina, utilizando cloridrato de dopamina, cloreto de ferro II e NaCl. Após a eletrooxidação, o óxido de grafeno pode ser adicionado para ser incorporado na matriz resultante. O óxido de grafeno interage com a dopamina e o ferro II, que foram previamente funcionalizados na solução (TEIXEIRA et al., 2023).

Neste estudo serão analisadas as suas influências como revestimentos em uma superfície de TiCp4.

3.2.3.3 Biovidro

Como último revestimento, os biovidros são biocompatíveis, bioabsorvíveis, não tóxico e altamente comparáveis ao tecido genuíno, e podem desenvolver uma camada de apatita quando expostos a fluidos (CATTEAUX et al., 2013; SINGH et al., 2022). Sendo assim, possuem potencial em áreas como cura e reabilitação óssea (RAJU et al., 2024).

A bioatividade do biovidro é baseada em sua estrutura amorfa, mas, dependendo da composição, a bioatividade, bioreabsorção e osteocondutividade podem ser modificadas. Sua conversão em uma camada de gel rica em sílica-CaO/P₂O₅, quando submetida a uma solução aquosa, assemelha-se tanto à matriz de hidroxiapatita que os osteoblastos são diferenciados e um novo osso é depositado (FERNANDES et al., 2018), por essa característica, o biovidro pode também ser utilizado para estimular a cicatrização de feridas e reparação tecidual devido ao seu potencial angiogênico e podem servir como materiais autorreparação (GAO et al., 2019; DIBA et al., 2016).

3.3 Eletroquímica

3.3.1 Princípios básicos da eletroquímica

O objetivo fundamental da eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho útil elétrico a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrolise) (TICIANELLI, 1998).

Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores eletrônicos) imersos em um eletrólito que transporta íons, conforme a Figura 9. Observa-se que os eletrodos e o eletrólito são os componentes básicos onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos. Assim, podem-se situar os estudos eletroquímicos como focalizados em dois objetivos principais

e distintos: o estudo do(s) eletrodo(s) e o estudo do eletrólito (BROWNE, 2018; TICIANELLI, 1998).

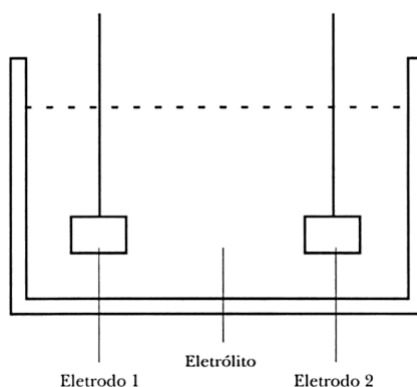


Figura 9 – Esquema da configuração de um sistema eletroquímico.

Fonte: Adaptado de (TICIANELLI, 1998).

É importante observar que, quando uma corrente elétrica circula através do sistema, os componentes dele podem ou não estar sofrendo transformações químicas irreversíveis como, por exemplo, nos processos de corrosão metálica. Nestas circunstâncias, os estudos devem levar em conta se o sistema está ou não em seu estado de equilíbrio. Estes conceitos aplicam-se tanto aos sistemas espontâneos quanto aos não-espontâneos: no primeiro caso, a ligação dos eletrodos a uma fonte de eletricidade induz a ocorrência de um par de reações eletródicas que resultam no aparecimento da corrente elétrica. No segundo caso, a imposição de uma corrente elétrica resulta no aparecimento de um par de reações. Na ausência destes processos, o sistema está em equilíbrio (TICIANELLI, 1998).

O fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletrolítica provoca um desequilíbrio no sistema, que pode ser caracterizado pelos seguintes fenômenos (TICIANELLI, 1998):

- necessariamente ocorre um par de reações nos eletrodos (transferência de carga).
- verifica-se a movimentação de espécies na solução eletrolítica (condução iônica).
- surge o fenômeno de polarização eletródica (deslocamento dos potenciais dos eletrodos), que é consequência dos dois anteriores.

Estes fenômenos são temas de estudos específicos da cinética eletroquímica.

3.4 Polarização Potenciodinâmica

A corrosão pode correr sobre diversos tipos de materiais e pode produzir alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais, como a deterioração do material (GENTIL, 2011).

Diferentes revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição são desenvolvidos e estudados como uma forma de aumentar a resistência à corrosão de um dado material metálico, como o TiCp4 (TSYNTSARU et al., 2012).

A corrosão é um processo heterogêneo de oxidação e redução que envolve reações de transferência de elétrons entre o metal e o meio ambiente (SANDOVAL-JABALERA et al., 2006). Segundo (GENTIL, 2011), a multiplicidade de reações envolvidas faz com que não tenha um único método de ensaio de corrosão e, por razões de reprodutibilidade de resultados, os ensaios devem ser efetuados considerando as reais possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo.

Os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da taxa de corrosão generalizada dos materiais metálicos são os seguintes métodos (WOLYNEC, 2013):

- de extrapolação das retas de Tafel,
- polarização linear.

Outro ensaio bastante difundido no estudo acadêmico é a espectroscopia de impedância eletroquímica que permite determinar com razoável precisão o valor da resistência à polarização do material metálico em estudo.

O método de polarização linear, também chamado de resistência à polarização linear (RPL) é uma técnica para determinar a taxa de corrosão (WOLYNEC, 2013). O comportamento do metal frente à mudança no potencial é avaliado por meio das curvas de polarização experimentais, que mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato. Mantendo o eletrólito com elevada condutância, que é o caso dos meios corrosivos empregados, e utilizando uma célula eletrolítica com design adequado, a polarização por ativação é a grande medida nos testes de corrosão (NEPEL, 2019).

Em ensaios de corrosão, a taxa de transferência de elétrons do eletrodo para o meio eletrolítico fornece informações valiosas sobre a resistência à corrosão generalizada do material. Essa relação direta entre a taxa de transferência de elétrons e a resistência à corrosão permite a utilização desse parâmetro na avaliação do desempenho de materiais em ambientes corrosivos (WOLYNEC, 2013). No entanto, este método não possibilita a determinação da taxa de corrosão, denominado por alguns autores como corrente de corrosão (WOLYNEC, 2013). Para este cálculo é necessário o conhecimento prévio das inclinações de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c), conforme ilustrado na Figura 10.

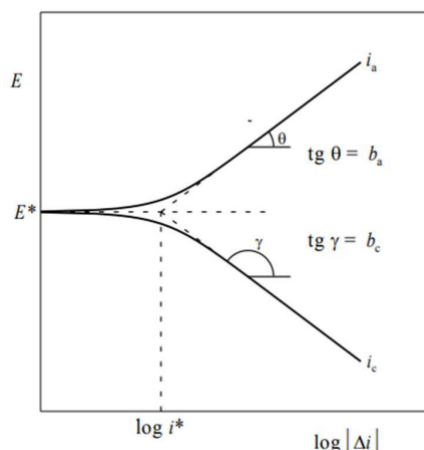


Figura 10 – Representação de b_a e b_c .

Fonte: Adaptado de (WOLYNEC, 2013).

(WOLYNEC, 2013) destacou que a vantagem do método de polarização linear com relação ao de extrapolação de Tafel é fato de aplicar potenciais próximos do potencial de corrosão e, portanto, o sistema avaliado ser submetido a um menor perturbação e menores problemas de queda ôhmica.

As eficácias de proteção foram calculadas pela seguinte equação (SRIVASTAVA et al., 2019):

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^i}{i_{corr}^0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

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

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Em uma célula eletroquímica típica, as interações entre matéria (espécies redox) e eletrodo englobam a concentração de espécies eletroativas, a transferência de carga, a transferência de massa da solução em massa para a superfície do eletrodo e a resistência do eletrólito. Cada uma dessas características pode ser representada por um circuito elétrico que inclui resistores, capacitores ou elementos de fase constante, conectados em paralelo ou série para formar um circuito equivalente. A Figura 11 exemplifica um circuito equivalente (BAHADIR; SEZGINTÜRK, 2016; WOLYNEC, 2013).

Dessa maneira, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser utilizada para investigar processos de transferência de massa, transferência de carga e difusão. Assim, o EIE permite o estudo de propriedades intrínsecas de materiais ou processos específicos que podem afetar a condutância, resistência ou capacitância de um sistema eletroquímico. A impedância

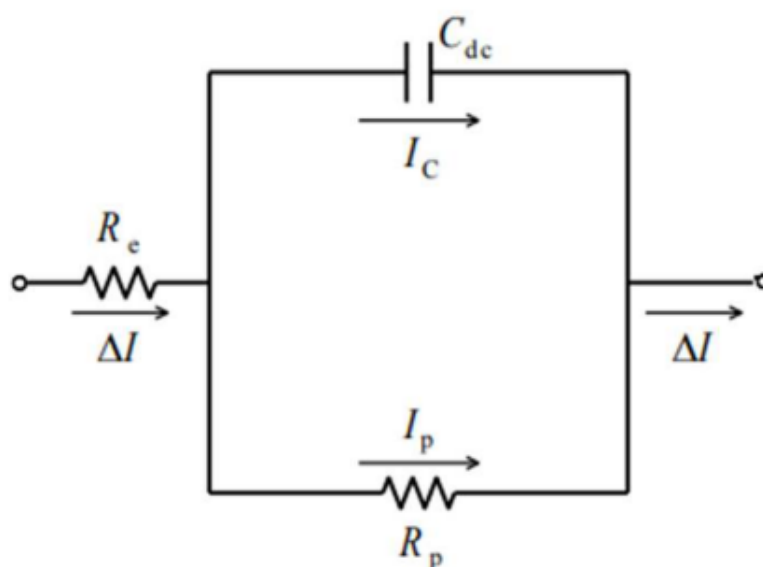


Figura 11 – Exemplo de circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist.

Fonte: Adaptado de (WOLYNEC, 2013).

é distinta da resistência, pois esta última observada em circuitos de corrente contínua segue diretamente a Lei de Ohm. Uma pequena excitação de sinal é aplicada para medir a resposta de impedância. A resposta da célula eletroquímica é pseudolinar, onde uma mudança de fase é observada enquanto a resposta da corrente a um potencial senoidal é uma senóide na frequência aplicada. Portanto, o sinal de excitação é apresentado em função do tempo, conforme mostra a equação abaixo (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021):

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

Onde:

- E_t é o potencial no tempo t ,
- E_0 é a amplitude do sinal,
- ω é a frequência radial.

A correlação entre a frequência radial (ω) e a frequência aplicada (f) é calculada pela seguinte equação:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (3.3)$$

Em um sistema linear, o sinal é deslocado de fase (ϕ) e possui amplitude diferente de I_0 :

$$I_t = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (3.4)$$

Assim, a impedância de todo o sistema pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \cdot \exp(i\phi) = Z_0 \cdot (\cos\phi + i\sin\phi) \quad (3.5)$$

Onde Z, E, I, ω , e ϕ são a impedância, potencial, corrente, frequência e mudança de fase entre E e I, respectivamente.

O gráfico de Nyquist, como ilustrado na Figura 12, é uma ferramenta poderosa para visualizar a impedância do sistema eletroquímico em diferentes frequências. Nele, a parte real (Z' real) da impedância é plotada no eixo X, enquanto a parte imaginária (Z'' imag) é plotada no eixo Y. Cada ponto no gráfico representa um valor de impedância em uma frequência específica, com Z'' imag sempre negativo (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021).

No eixo X, podemos observar que a impedância em frequências baixas (lado direito do gráfico) é condutiva, enquanto em frequências mais altas (lado esquerdo), as impedâncias geradas assumem um caráter reativo. Além disso, a magnitude da impedância pode ser representada por um vetor (seta) com comprimento $|Z|$. O ângulo entre essa seta e o eixo X é chamado de "ângulo de fase", fornecendo informações valiosas sobre o comportamento do sistema em diferentes frequências (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021).

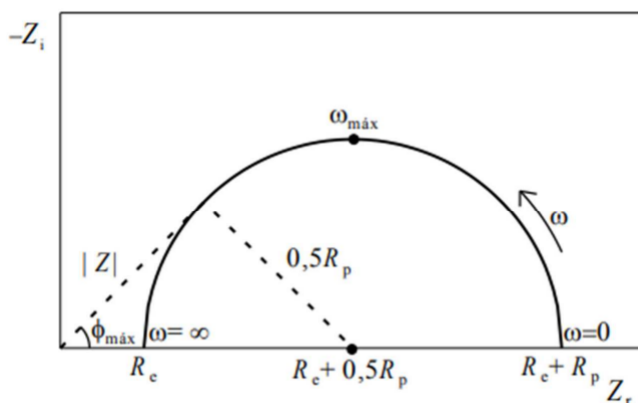


Figura 12 – Exemplo de diagrama de Nyquist.

Fonte: Adaptado de (WOLYNEC, 2013).

O gráfico de Bode na Figura 13, frequentemente utilizado na área de engenharia, oferece outra perspectiva para a análise da impedância. Ele é composto por dois gráficos logarítmicos distintos:

- magnitude vs. frequência: Nesse gráfico, a magnitude da impedância ($|Z|$) é plotada em escala logarítmica em função da frequência. A inclinação da curva fornece informações

sobre os mecanismos que contribuem para a impedância em diferentes faixas de frequência.

- fase vs. frequência: Neste gráfico, o ângulo de fase é plotado em função da frequência. A análise da curva de fase permite identificar os processos dominantes em diferentes faixas de frequência, como transferência de carga na interface eletrodo-eletrólito ou difusão de espécies no eletrólito.

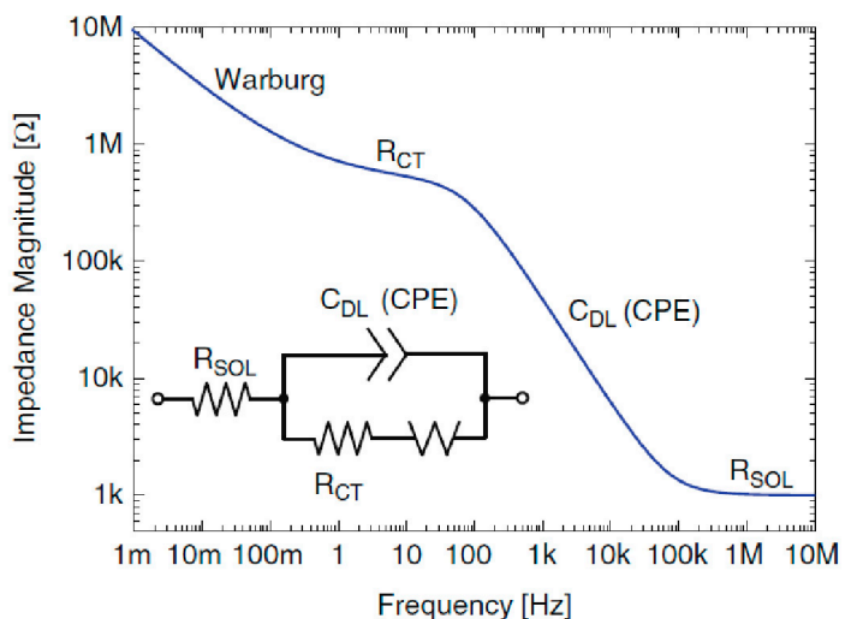


Figura 13 – Gráfico de Bode da magnitude da impedância do modelo equivalente de Randles de uma interface eletroquímica, que compreende fases não faradaicas e faradaicas.

Fonte: Adaptado de (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021).

Embora ambos os gráficos forneçam informações valiosas sobre a impedância do sistema eletroquímico, o gráfico de Nyquist oferece uma visão mais global do comportamento do sistema em diferentes frequências, enquanto o gráfico de Bode é mais útil para analisar os mecanismos específicos que contribuem para a impedância em cada faixa de frequência.

Na prática, a medição da impedância se dá pela aplicação de uma onda de potencial ao eletrodo de trabalho, seguida do registro da onda de corrente resultante. A partir dessas duas ondas, são extraídos e plotados os valores de impedância (Z), fase (ϕ), parte real (Z' real) e parte imaginária (Z' imag). Para obter o espectro completo, esses parâmetros são medidos para ondas de potencial com diferentes frequências. Em um sistema de três eletrodos, um experimento de EIS é realizado com uma tensão aplicada fixa. Durante o experimento, são coletados e representados nos gráficos de Nyquist os seguintes parâmetros (WANG et al., 2021):

- resistência da solução (R_s): Representa a resistência do eletrólito à passagem da corrente elétrica,

- resistência à transferência de carga (R_{ct}): Relacionada à dificuldade que o eletrodo enfrenta para transferir carga durante a reação eletroquímica, fornecendo informações sobre a taxa de corrosão,
- impedância de Warburg (W): Relacionada à difusão de espécies no eletrólito, um processo que contribui significativamente para a impedância em frequências baixas.
- elemento de fase constante (CPE): Utilizado para simular os dados experimentais a fim de considerar a estrutura não homogênea das camadas sendo um modelo empregado para descrever o comportamento não ideal de elementos capacitivos, como aqueles encontrados em interfaces complexas.

Processos eletroquímicos complexos, como os que ocorrem na interface entre um eletrólito e um eletrodo, podem ser simulados e compreendidos através da modelagem com circuitos elétricos equivalentes. Essa técnica poderosa permite representar os diferentes mecanismos que contribuem para o comportamento do sistema eletroquímico como componentes elétricos, como resistores, capacitores e indutores (WANG et al., 2021).

Na prática, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) nem sempre se comporta como um capacitor ideal. Para capturar esse comportamento não ideal, o elemento de fase constante (CPE) é introduzido no circuito equivalente. As razões para essa necessidade incluem: (RIBEIRO, 2020; SUN; LIU, 2019):

- rugosidade da Superfície: A superfície do eletrodo não é perfeitamente lisa, o que pode levar a uma distribuição heterogênea da capacitância da dupla camada.
- não Homogeneidade: A composição e estrutura da superfície do eletrodo podem apresentar variações, afetando a capacitância de forma não uniforme.
- porosidade: A presença de poros na superfície do eletrodo pode criar áreas com diferentes propriedades eletroquímicas, influenciando a capacitância.

A forma do gráfico de Nyquist fornece pistas valiosas sobre os elementos que compõem o circuito equivalente do sistema eletroquímico. Através da análise cuidadosa da curva, é possível determinar os valores dos resistores, capacitores e outros elementos que representam os diferentes processos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. A curva de EIE, representada no gráfico de Nyquist, se configura como o ponto de partida fundamental para a análise eletroquímica (WANG et al., 2021).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Técnicas de caracterização

4.1.1 Análise termogravimétrica com análise térmica diferencial

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que monitora a perda e/ou o ganho de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura. Por outro lado, a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos em um forno (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A análise termogravimétrica com análise térmica diferencial foi realizada no STA 449 F3 (NETZSCH), Figura 14, com 5 mg para cada amostra, aquecimento a 10 °C/min e atmosfera de ar (50 mL/min), a 30 a 700 °C.



Figura 14 – STA 449 F3.
Fonte: (TESTING, 2024)

4.1.2 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 é um fenômeno que envolve a interação entre um feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de um material, resultando no espalhamento coerente da radiação. A técnica de difração de raios X (DRX) consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. A radiação mais comumente utilizada na DRX é

a radiação característica do cobre ($\text{Cu K}\alpha$), com comprimento de onda de aproximadamente $1,54 \text{ \AA}$ ($0,154 \text{ nm}$). Em estruturas cristalinas, onde os átomos estão arranjados periodicamente no espaço, a difração ocorre nas direções que satisfazem a Lei de Bragg. Esta lei descreve as condições para a interferência construtiva, que ocorre quando os raios X espalhados por diferentes planos atômicos estão 'em fase' e se somam para formar uma nova onda. Em certas direções específicas, determinadas pelos padrões repetidos de átomos que formam a rede cristalina, os raios X espalhados estarão em fase, resultando em máximos de intensidade. Este processo de interferência construtiva, conforme descrito pela Lei de Bragg, é a base do fenômeno de difração (BERGSLIEN, 2022; CULLITY; STOCK, 2014).

Conforme apresentado na Figura 15, o único feixe difratado que surge é aquele que forma um ângulo de saída com os planos de difração igual ao ângulo de incidência. Inicialmente, esse princípio será ilustrado para um plano de átomos isolado e, posteriormente, aplicado a todos os átomos que formam o cristal. Considerando os raios 1 e 1a no feixe incidente, estes atingem os átomos K e P no primeiro plano de átomos e são dispersos em várias direções. No entanto, somente em certas direções, esses raios dispersos estarão completamente em fase, permitindo que se reforcem mutuamente. Esse reforço ocorre porque a diferença no comprimento de caminho entre as frentes de onda XX' e YY' é dada por (CULLITY; STOCK, 2014):

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (4.1)$$

De forma semelhante, os raios dispersos por todos os átomos no primeiro plano em uma direção paralela estão em fase e contribuem para o feixe difratado. Esse efeito é observado em cada plano individualmente. A condição necessária para o reforço dos raios dispersos por átomos em planos diferentes ainda precisa ser identificada. Por exemplo, os raios 1 e 2, que são dispersos pelos átomos K e L, apresentam uma diferença de caminho entre os raios 1K e 2L (CULLITY; STOCK, 2014).

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (4.2)$$

Essa mesma diferença de caminho é observada para os raios dispersos por S e P na direção especificada, visto que, nessa direção, não existe diferença de caminho entre os raios dispersos por S e L ou por P e K. Para que os raios dispersos estejam completamente em fase, a diferença de caminho deve ser igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ou seja (CULLITY; STOCK, 2014):

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (4.3)$$

Esta abordagem rigorosa à difração de raios X fornece dados precisos e detalhados sobre as estruturas cristalinas das amostras, contribuindo para uma análise mais aprofundada das

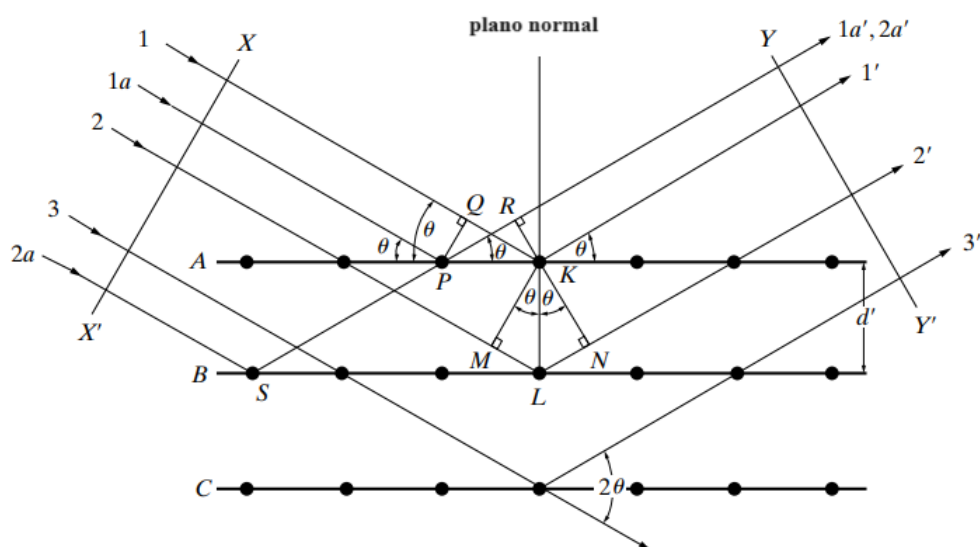


Figura 15 – Esquema representativo da difração de raios X em um cristal.

Fonte: Adaptado de (CULLITY; STOCK, 2014).

propriedades do material. A utilização do difratômetro RIGAKU DMAX, com suas especificações cuidadosamente ajustadas, garante resultados confiáveis e consistentes, o que é essencial para a compreensão das características estruturais dos materiais investigados.

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 $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$.



Figura 16 – Difratorômetro Rigaku, D/MAX-2100PC.

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

No Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 17, um feixe de elétrons altamente energético e focado varre a amostra seguindo um padrão de varredura em raster. Durante essa varredura, a interação entre o feixe e os elétrons da amostra gera vários efeitos, dos quais os elétrons secundários são particularmente importantes. Quando um elétron incidente atinge um átomo na amostra, parte de sua energia é transferida para o átomo, resultando na emissão de um elétron secundário. Esse fenômeno, denominado dispersão inelástica, faz com que o elétron secundário saia da amostra com uma energia muito baixa. Como cada elétron primário pode produzir vários elétrons secundários, esses elétrons se tornam o principal sinal utilizado para a obtenção de imagens topográficas no MEV (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

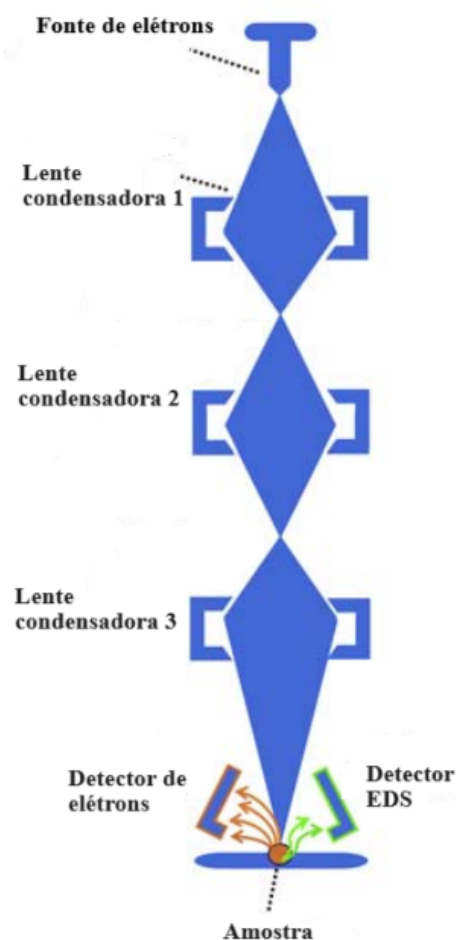


Figura 17 – Esquema mostrando o sistema óptico do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Fonte: Adaptado de (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

Além dos elétrons secundários, o MEV também detecta outros sinais, como os elétrons retroespalhados e os raios X característicos. Os elétrons retroespalhados são gerados quando os elétrons incidentes colidem com átomos na amostra e são dispersos de volta, perdendo parte de sua energia no processo. A quantidade de elétrons retroespalhados detectada varia com o número atômico dos elementos presentes na amostra, o que permite a obtenção de contrastes baseados na composição atômica (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

A emissão de raios X ocorre quando um elétron secundário deixa um átomo excitado, levando à emissão de raios X característicos. Esses raios X são fótons altamente energéticos resultantes de transições eletrônicas nos átomos da amostra após serem impactados por um feixe de elétrons acelerados. Em geral, o elétron incidente ejetam um elétron da camada K ($n = 1$) do átomo, criando uma vacância. Quando um elétron de uma camada externa preenche essa vacância, raios X são emitidos. Essas transições eletrônicas são específicas para cada elemento químico, o que possibilitou o desenvolvimento dos sistemas de detecção EDS (Espectroscopia de

Dispersão de Energia) na microscopia eletrônica. Esses sistemas ampliaram significativamente o uso do MEV na caracterização microestrutural de materiais (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017; KAZMIRUK, 2012).

Os raios X característicos são fundamentais para a análise química na microscopia eletrônica. O espectro de raios X emitido pela amostra fornece informações qualitativas e quantitativas, permitindo a identificação dos elementos presentes e a determinação da quantidade de cada elemento (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017; KAZMIRUK, 2012).

As morfologias de todas as amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura de raios X com espectroscopia de dispersão de energia (FEI, HELIOS Nano-Lab 600i) no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

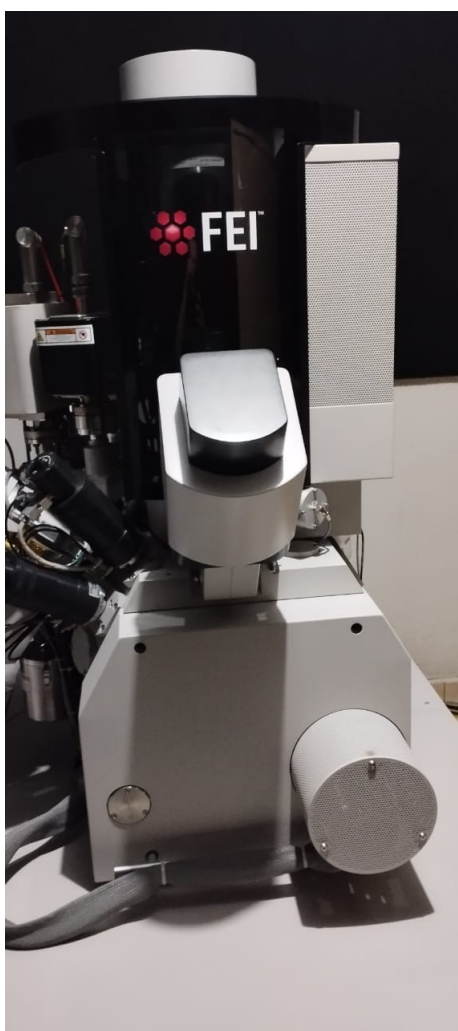


Figura 18 – Equipamento FEI HELIOS Nano-Lab 600i utilizado no trabalho.

Fonte: Autoria própria.

4.1.4 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 predeterminada 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 (PADDOCK, 1999). 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).

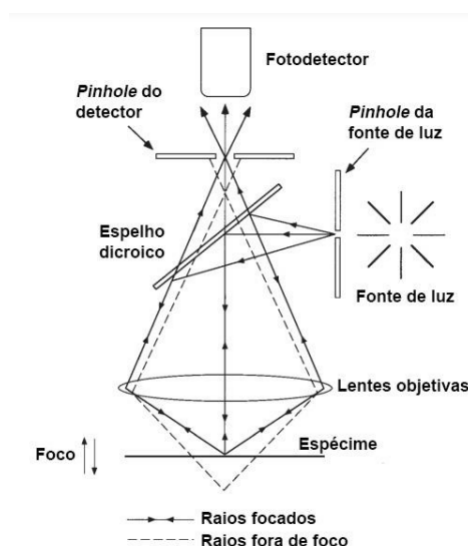


Figura 19 – Representação do caminho óptico em um microscópio óptico confocal.
Adaptado de (PADDOCK, 1999).

As imagens de microscopia óptica confocal apresentadas neste estudo foram capturadas no avançado microscópio DCM3D (Leica) representado na Figura 20, utilizando uma ampliação de 100x e foram selecionadas áreas de 1,27 mm × 0,95 mm. Em cada amostra, foram conduzidas três medições meticulosas para calcular com precisão as médias e os desvios padrão.

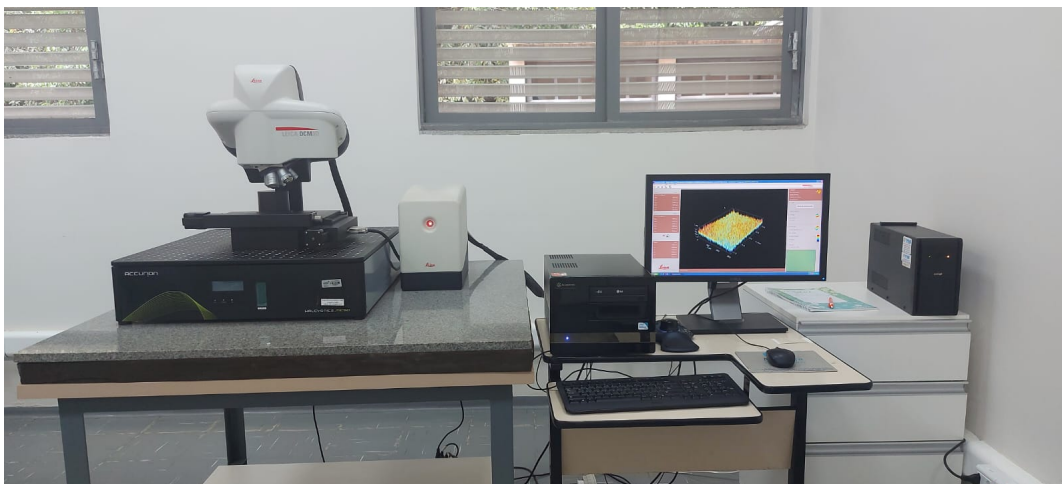


Figura 20 – Equipamento de microscopia óptica confocal.
Fonte: A autoria própria.

4.1.5 Espectroscopia Raman

O fenômeno Raman é resultado do espalhamento inelástico da luz quando um material é irradiado por um feixe de luz. Durante essa interação, a luz incidente excita as moléculas da amostra, causando uma distorção na nuvem eletrônica e gerando um "estado virtual". Esse estado, no entanto, não é estável, levando os fótons a se dispersarem rapidamente para um estado mais estável. Conforme mostrado na Figura 1a, quando os fótons retornam ao seu nível de energia original (conhecido como estado fundamental na Figura 1a), não há troca de energia entre a luz incidente e a luz dispersa. Nesse cenário, não há alteração na frequência ou no comprimento de onda dos fótons, caracterizando o processo como espalhamento de Rayleigh (XU et al., 2018; DAS; AGRAWAL, 2011; MERCIER et al., 2018).

Por outro lado, se os fótons transitam para um nível de energia distinto do inicial, ocorre uma transferência de energia. Nesse caso, o fóton pode perder ou ganhar energia, modificando a frequência da luz dispersa, seja aumentando ou diminuindo. Este fenômeno fornece informações cruciais sobre os modos vibracionais da substância analisada (XU et al., 2018).

Como ilustrado nas Figuras 1b e 1c, o espalhamento Raman pode ser subdividido em duas formas: o efeito Stokes e o anti-Stokes. No efeito Stokes (Figura 1b), os fótons são excitados do estado inicial para um nível de energia mais elevado, resultando em luz dispersa com uma frequência mais baixa que a luz incidente. No efeito anti-Stokes (Figura 1c), os fótons retornam para um nível de energia mais baixo que o inicial, fazendo com que a frequência da luz dispersa seja maior que a da luz incidente. A intensidade da luz Raman dispersa está diretamente relacionada à quantidade de moléculas que participam do espalhamento (XU et al., 2018; WU, 2016).

Durante a caracterização por espectroscopia Raman, o equipamento captura a luz Raman dispersa da amostra em estudo. Os espectros Raman gerados contêm informações fundamentais sobre as vibrações moleculares e a estrutura cristalina do material. Essas vibrações ocorrem

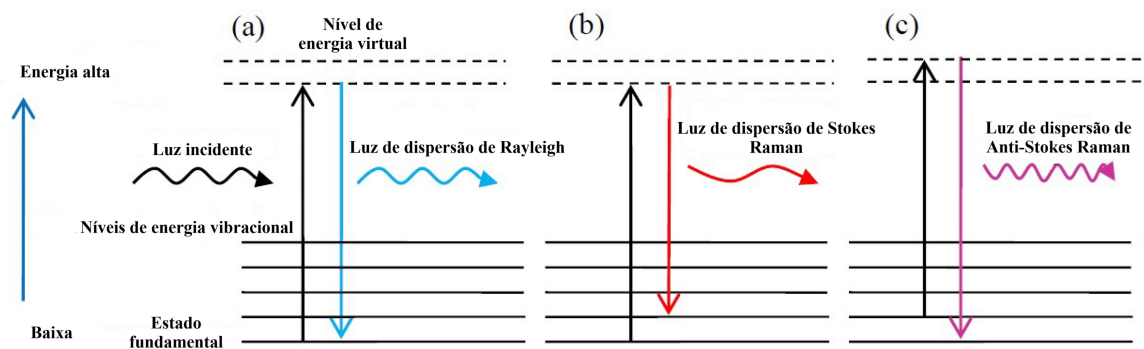


Figura 21 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman: (a) espalhamento Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stokes e (c) espalhamento Raman anti-Stokes. Fonte: Adaptado de (XU et al., 2018).

como resultado das interações inelásticas entre os fótons incidentes e as moléculas da amostra, que alteram a energia dos fótons espalhados. Assim, é possível identificar modos vibracionais característicos, revelando detalhes sobre a composição química, as ligações moleculares e possíveis alterações estruturais no material. Além disso, o uso de lasers com diferentes comprimentos de onda possibilita a análise de diferentes profundidades da amostra, oferecendo uma visão mais completa da sua estrutura, dependendo do comprimento de onda utilizado (XU et al., 2018; GOGOTSI; DOMNICH, 2019).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um RamanPro (BWTEK) acoplado a um microscópio com lente de 50x e comprimento de onda de 785 nm. Foram realizadas medidas nos grupos sem riscamento e após 7 dias de imersão em PBS, bem como nos riscos dos grupos com riscamento e após 7 dias de imersão em PBS.



Figura 22 – RamanPro (BWTEK)

4.1.6 Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os testes eletroquímicos foram realizados em triplicata para análise dos efeitos da corrosão utilizando uma solução de 3,50% de NaCl (Dinâmica, ACS 7647-14-5, 99% de pureza).

Foi adotado um sistema de três eletrodos, no qual foi utilizado o substrato ativo como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo redondo de platina (Metrohm 6.1204.310 com diâmetro de 3,00 mm) e um eletrodo de referência Ag/AgCl (Metrohm 6.0726.100). As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio de um potenciostato AUTOLAB Metrohm utilizando o software NOVA 2.1.5.

O potencial de circuito aberto foi mantido por uma hora para estabilizar as amostras na solução de NaCl (Dinâmica, ACS 7647-14-5, 99% de pureza). Posteriormente, foi realizada polarização potenciodinâmica, variando o potencial de $-0,25$ V vs $-0,25$ Vocp, com taxa de varredura de 10 mV/s.

Utilizando os resultados obtidos pelo software NOVA 2.1.5, foram determinados o potencial de corrosão, a densidade de corrente, a taxa de corrosão e a resistência de polarização. Esta abordagem sistemática fornece uma avaliação abrangente das propriedades eletroquímicas das amostras, permitindo uma análise detalhada do comportamento à corrosão e indicadores relevantes para a resistência do material. Foi realizada espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cobrindo a faixa de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz com amplitude de 10 mV e coletando 10 pontos por década.

4.2 Preparação do substrato

Neste trabalho, foram utilizados discos de titânio comercialmente puro de grau IV (TiCp4, ACNIS, Sorocaba, São Paulo) com 3 mm de espessura e 12,7 mm de diâmetro como substratos.

Para uniformizar a superfície dos substratos, os mesmos foram lixados em uma politriz (Arotec Aropol-2V). As lixas utilizados foram lixas d'água (NORTON) de granulometria 100, 150, 180, 220, 320, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200 *mesh*. Após o lixamento, as amostras foram submetidas a um banho ultrassônico em água Milli-Q por 10 minutos para remover quaisquer impurezas provenientes das lixas.

As amostras foram embutidas em uma resina poliéster no qual o cobre foi utilizado para dar suporte ao contato para o potenciostato.



Figura 23 – TiCp4 sem e com embutimento
Fonte: Autoria própria.

4.3 Eletrodeposição do dióxido de titânio com magnésio adicionado

A eletrodeposição do dióxido de titânio dopado com magnésio em substrato de titânio foi conduzida utilizando um potenciostato (Metrohm Autolab Inc) por meio do software NOVA 2.1.5. Foi empregado um sistema de três eletrodos, no qual o substrato atuou como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina com base circular (Metrohm 6.1204.310 com diâmetro de 3,00 mm) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (Metrohm 6.0726.100). A Figura 24 mostra a célula eletroquímica utilizada.

A solução para a eletrodeposição foi preparada com 0,050 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NEON, CAS 13446-18-9 e pureza $\geq 98\%$) em 50,0 mL de água Mili-Q e 2,50 g/L de NaCl em 50,0 mL de água Mili-Q. As soluções foram misturadas e colocadas em banho ultrassônico para garantir a dissolução completa. O NaCl (Dinâmica, ACS 7647-14-5 e pureza $\geq 99\%$) foi utilizado para aumentar a condutividade da solução. O processo eletroquímico foi realizado utilizando um potenciostato com uma corrente constante de 1 mA/cm^2 durante 600 segundos.



Figura 24 – Célula eletroquímica.
Fonte: Aatoria própria.

4.4 Síntese do óxido de grafeno com óxido de ferro

A oxidação da dopamina foi realizada em uma célula eletroquímica utilizando um potenciostato Autolab (302N, Metrohm) em modo ciclovoltagemétrico. A varredura inicia em 0 V, com potencial máximo de 1,50 V e potencial mínimo de -0,80 V, com repetição por 50 ciclos a uma taxa de varredura de 20 mV/s. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($23,0 \pm 1,0$)°C usando um eletrodo de trabalho e contra-eletrodo de platina (ponta de eletrodo circular de platina modelo 6.09395.024, Metrohm) com diâmetro de 3,00 mm e um eletrodo de referência Ag/AgCl (modelo 6.0726.100, Metrohm).

Para a eletrooxidação, no interior da célula eletroquímica, foi utilizada uma solução contendo 0,200 g de cloridrato de dopamina (Sigma Aldrich) em 100,0 mL de solução de cloreto de ferro II (Sigma Aldrich) a 5,00 mM sob agitação, com adição adicional de 0,050 g de NaCl para auxiliar a condutividade da solução. A solução foi mantida em agitação a 400 rpm para evitar o acúmulo de material no eletrodo de trabalho e a formação de material particulado. Após 50 ciclos, o processo de oxidação foi finalizado.

Na sequência, para a incorporação do óxido de grafeno, foram adicionados 200,0 mg de óxido de grafeno previamente produzido, conforme metodologia estabelecida no laboratório e publicada por Teixeira, 2023 (TEIXEIRA *et al.*, 2023). A solução final foi mantida sob agitação vigorosa em temperatura ambiente por 24 horas, sendo então centrifugada a 600 rpm. O precipitado obtido foi coletado e seco por 24 horas a 60 °C.

4.5 Eletrodeposição do dióxido de titânio com magnésio adicionado com óxido de ferro ancorado em matriz de óxido de grafeno

A eletrodeposição do dióxido de titânio com adição de magnésio e óxido de ferro ancorado em matriz de óxido de grafeno foi conduzida utilizando um potenciostato (Metrohm Autolab Inc) por meio do software NOVA 2.1.5. Foi empregado um sistema de três eletrodos, em que o substrato atuou como eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo de platina com base circular (Metrohm 6.1204.310 com 3,00 mm de diâmetro) e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (Metrohm 6.0726.100). O processo de eletrodeposição transcorreu com uma corrente constante de 1 mA/cm² durante 600 segundos.

A solução para a eletrodeposição do TiO₂(Mg) foi preparada com 0,050 M de Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (NEON, CAS 13446-18-9 e pureza ≥ 98%) e 2,50 g/L de NaCl (Dinâmica, ACS 7647-14-5 e pureza de 99%). Ambas as soluções foram submetidas a um banho ultrassônico para assegurar completa dissolução. Em seguida, as soluções foram misturadas e novamente submetidas a um banho ultrassônico para garantir total dissolução. O NaCl foi adicionado para adequar a condutividade da solução.

Foi utilizado 47,5 μM de FeOG sintetizado anteriormente e despejado na solução do TiO₂(Mg). Para dissolver o pó na solução, foi utilizado um sonificador por 1 minuto a 60% de sua potência.

4.6 Eletrodeposição de fosfato de cálcio na amostra de óxido de titânio com magnésio adicionado e revestida com óxido de ferro e óxido de grafeno

O fosfato de cálcio foi eletrodepositado através da aplicação de potencial em pulsos, utilizando o mesmo sistema de três eletrodos das etapas anteriores e controlado pelo potenciostato (Metrohm Autolab Inc). A solução de eletrodeposição foi preparada com 0,10 M de H₉N₂O₄P (Sigma-Aldrich, CAS 7783-28-0 e pureza de 98%) e 0,167 M de CaCl₂ · H₂O (Sigma-Aldrich, CAS 10035-04-8 e pureza ≥ 99%) com uma proporção de Ca/P de 1,67, em água Milli-Q. Para aumentar a condutividade do eletrólito, adicionou-se 0,10 M de NaCl (Dinâmica, ACS 7647-14-5 e pureza de 99%), e o pH foi ajustado para 2,00 com a adição de 0,93 M de HCl (Synth, CAS 7647-01-0 e pureza entre 36,5% e 38,5%). O processo foi controlado por pulsos de -1,50 V durante 30 s e 0 V durante 90 s, sendo repetido 15 vezes ao longo do procedimento.

4.7 Síntese do biovidro

Foi preparada uma solução de 2,80 M de HNO₃. Para isso, foram diluídos 5,80 mL de ácido nítrico em 24,2 mL de água deionizada, totalizando 30,0 mL. A seguir, foram adicionados 14,3 mL de TEOS à solução de 2,80 M de HNO₃. A solução foi agitada por 30 minutos e, em seguida, foram adicionados lentamente 850 μL de trietilfosfato (TEP). Após cinco minutos, foram adicionados 7,32 g de nitrato de cálcio tetra hidratado, e a solução foi mantida sob agitação

até ocorrer a gelificação. Após a gelificação, o béquer foi colocado em uma chapa a 100 °C por 24 horas. Após esse período, o pó resultante foi macerado e continuou na chapa a 100 °C por mais 24 horas. Após esse último procedimento, o pó resultante foi novamente macerado para iniciar o tratamento térmico, sendo colocado na mufla a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 300 °C, onde permaneceu por uma hora para remover o nitrato remanescente, seguido de uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min até atingir 700 °C, onde permaneceu por 3 horas.

4.7.1 Eletrofição do biovidro

A eletrofição de biovidro ocorreu apenas no grupo de estudo que continha o CaP e foi realizada em um *Electrospinning Triple*TM (3DBS, Campinas, São Paulo). A solução preparada foi carregada em uma seringa plástica conectada a uma agulha externa, e Polivinilpirrolidona (PVP) foi adicionado para ajustar a viscosidade da solução e garantir a sua homogeneidade. A tensão aplicada foi de 10 kV. As amostras foram colocadas a uma distância horizontal de 5 cm da ponta da agulha. A taxa de alimentação foi de 0,2 mL/h e todos experimentos foram realizados em temperatura ambiente. As amostras formadas foram deixadas na estufa a 70 °C por 24 horas para total secagem das fibras.



Figura 25 – Electrospinning triple.

Fonte: <http://www.3dbiotechnologiessolutions.com/electrospinning-triple/>.

4.7.2 Análise da capacidade de autorreparação

Para analisar a capacidade de autorreparação dos grupos de estudo, foram realizados riscos nas superfícies de cada grupo até expor o titânio do substrato. As amostras foram imersas em solução de PBS por 0, 3, 5 e 7 dias, e durante esses períodos, foram realizadas medidas de

espectroscopia de impedância eletroquímica e análises por microscopia óptica confocal. Após os 7 dias, foram realizadas as medidas de espectroscopia raman.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises térmicas do biovidro sintetizado

Foram realizadas análises de TGA e DTA (Figura 26) para estudar a estabilidade térmica do biovidro 45S5 sintetizado.

Na Figura 26, podemos observar dois eventos principais: P1, referente à umidade adsorvida entre 30 e 200 °C, e P2, entre 400 e 560 °C, relacionados aos compostos que não reagiram totalmente, como nitratos e alcóxidos (TABIA et al., 2019).

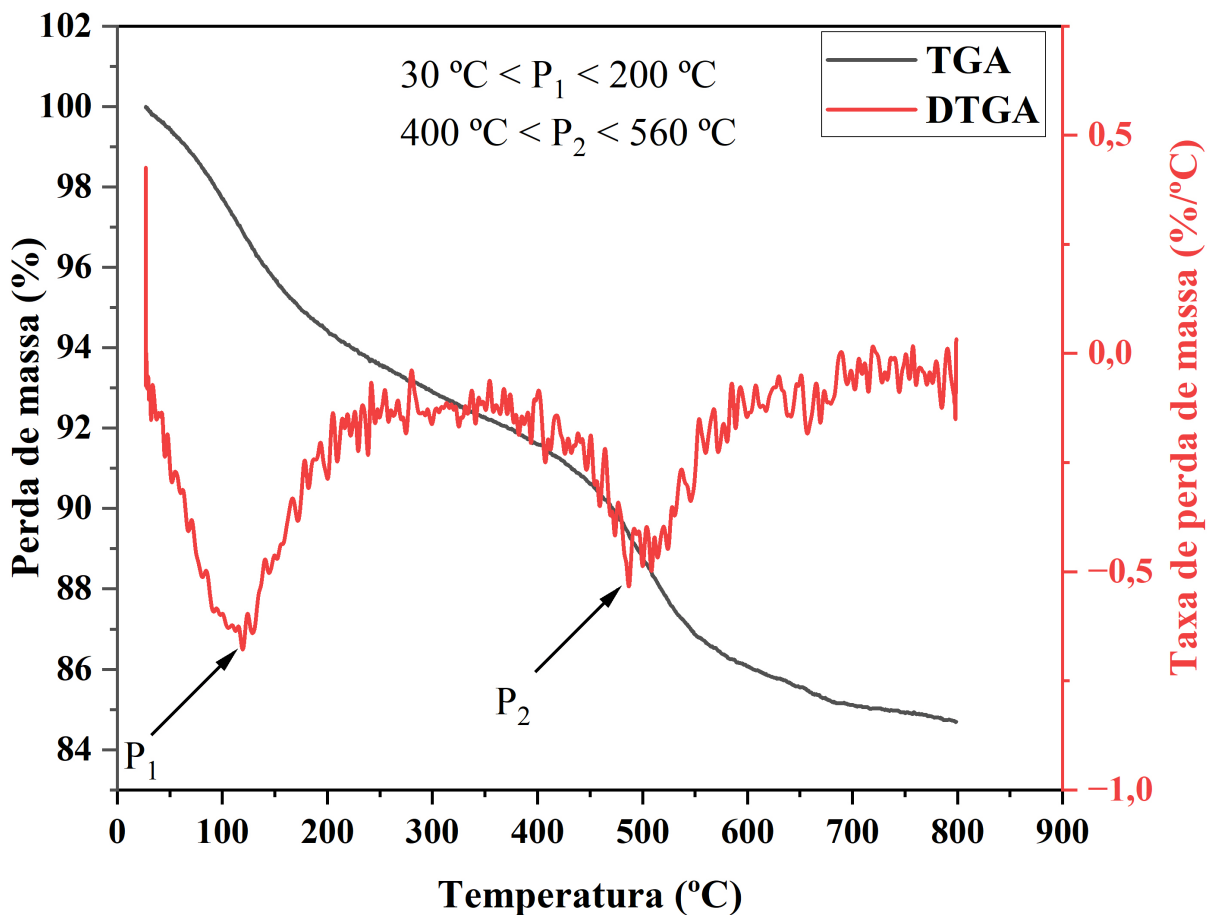


Figura 26 – Análises de TGA e DTA.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura estão disponíveis na Figura 27, onde a espectroscopia de dispersão de energia foi realizada em uma área da região analisada.

A Figura 27a apresenta o substrato de TiCp4, onde é possível observar as características típicas de um material que passou por um processo de lixamento mecânico, onde as linhas

paralelas observadas são marcas deixadas pelas partículas abrasivas. A Tabela 2, referente aos elementos identificados no EDS, revela uma alta concentração de titânio, devido ao substrato, e pequenas concentrações de O, C e Si. O oxigênio e o carbono são decorrentes do contato com o ambiente, enquanto o silício provém do material das lixas de carbetto de silício.

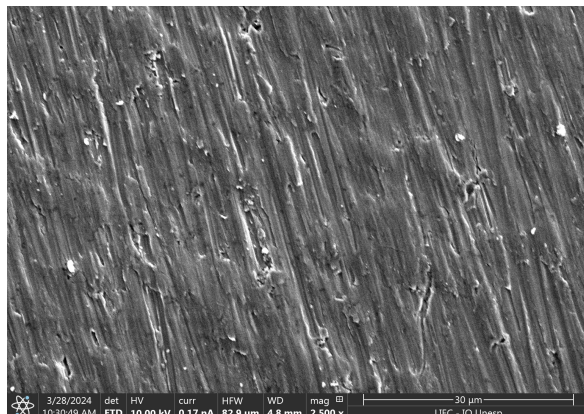
Na amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$, apresentada na Figura 27b, observa-se também as características típicas de um material que passou por um processo de lixamento mecânico. Conforme a análise de EDS, foram identificados os elementos Ti, O e C, todos relacionados ao substrato, aos processos de oxidação e ao contato com o ambiente. O Mg não foi identificado devido ao seu papel como dopante, sendo utilizado em pequenas quantidades que, embora não detectáveis, afetam as características das amostras, principalmente em relação às propriedades eletroquímicas.

Na amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, ilustrada na Figura 27c, foi identificada uma grande nucleação no centro da região analisada, em uma superfície com morfologia similar às anteriores. A análise de EDS revelou uma pequena concentração de Ti e uma grande concentração de C.

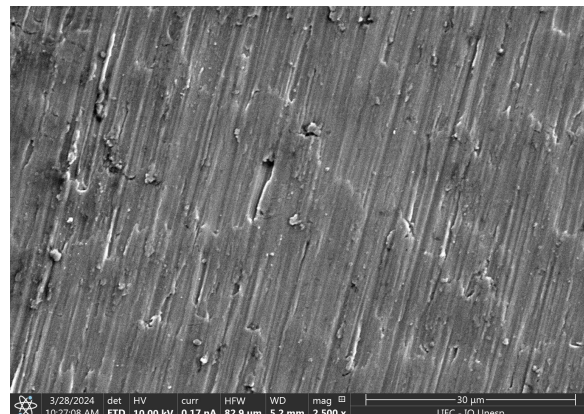
A Figura 27d apresenta diversas nucleações, incluindo uma grande nucleação central e outras menores ao redor. Nesse caso, foram identificados os elementos Ti, O, C, Cl, Na, Fe e Ca. Além dos elementos presentes nas amostras anteriores, destaca-se a presença de sódio e cloro, provenientes do NaCl utilizado para aumentar a condutividade do eletrólito, bem como de ferro e cálcio na nucleação central.

O grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$, na Figura 27e, apresenta a morfologia característica das fibras formadas pela eletrofiação, com algumas nucleações na região analisada. O EDS identificou uma pequena quantidade de titânio, o que sugere que o revestimento cobriu o substrato, além de uma alta concentração de oxigênio e silício, considerando que o silício é um elemento utilizado na síntese do pó de biovidro. Além disso, houve a identificação de cálcio e uma pequena porcentagem de fósforo.

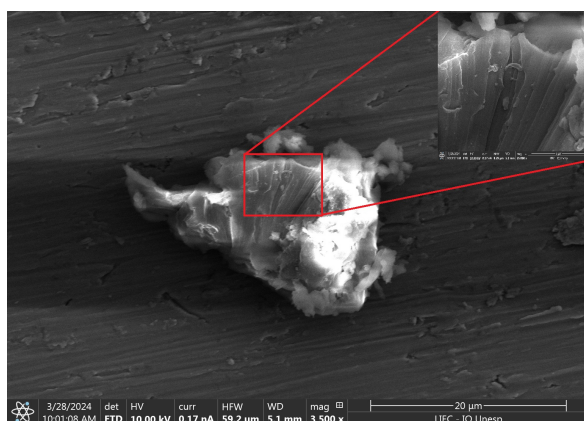
Por fim, a Figura 27f mostra o MEV do pó de biovidro, no qual é possível observar as partículas sintetizadas, na qual o EDS identificou os elementos utilizados em sua síntese.



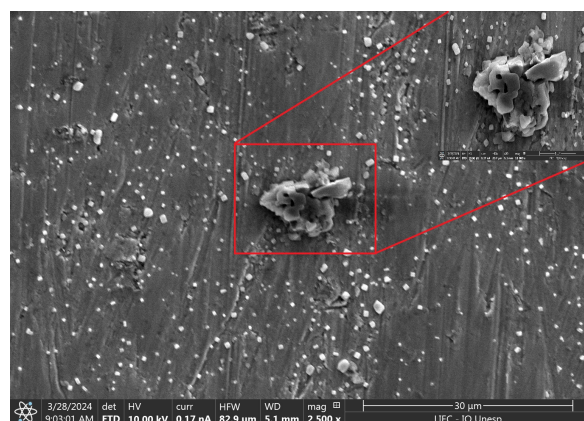
(a) MEV TiCp4



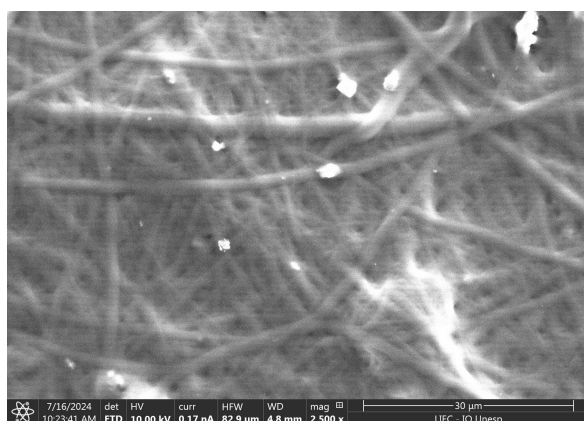
(b) MEV TiO₂(Mg)



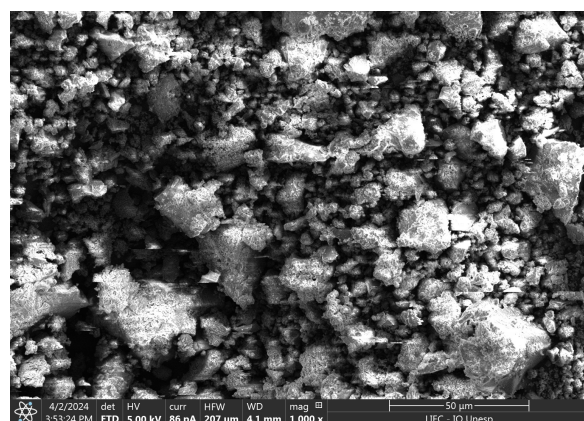
(c) MEV TiO₂(Mg)FeOG



(d) MEV TiO₂(Mg)FeOG/CaP



(e) MEV TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG



(f) MEV BG

Figura 27 – Micrografias dos grupos de estudo e do pó de biovidro.

Tabela 2 – Porcentagem atômica dos elementos químicos obtida por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS).

	TiCp4	TiO ₂ (Mg)	TiO ₂ (Mg) FeOG	TiO ₂ (Mg) FeOG/CaP	TiO ₂ (Mg) FeOG/CaP /BG	Biovidro
Ti	88,5	35,3	1,10	1,50	1,5	-
O	7,50	25,5	-	5,60	32,9	51,1
C	2,50	39,2	98,9	12,7	15,3	6,10
Cl	-	-	-	45,3	-	-
Na	-	-	-	28,1	-	-
Fe	-	-	-	6,50	-	-
Si	1,50	-	-	-	39,4	29,9
Ca	-	-	-	0,40	10,5	11,1
P	-	-	-	-	0,5	1,70

Fonte: Autoria própria.

5.3 Microscopia Óptica Confocal

Uma amostra de cada grupo estudado neste trabalho (TiCp4, TiO₂(Mg), TiO₂(Mg) FeOG, TiO₂(Mg)FeOG/CaP e TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG) foi separada e suas rugosidades médias aritméticas (Ra) foram medidas em três pontos distintos. As imagens e os valores obtidos estão dispostos na Figura 28 e Tabela 3.

Os dados revelam que o substrato TiCp4 apresentou uma rugosidade média de $354 \pm 3,95$ nm. Esse valor indica uma uniformização da superfície devido ao lixamento, conforme mostrado na Figura 28a. A amostra de TiO₂(Mg) apresentou uma rugosidade média de $546 \pm 24,7$ nm, evidenciando um aumento da rugosidade em comparação com o TiCp4 e uma superfície menos uniforme, como visto na Figura 28b. Esse aumento da não uniformidade pode ser observado nos picos mais concentrados no centro da figura, enquanto no TiCp4 os pontos estavam mais distribuídos na superfície. É possível que o crescimento do filme não tenha acompanhado totalmente a topografia do substrato, resultando em um aumento da diferença entre vales e picos e, conseqüentemente, na rugosidade média.

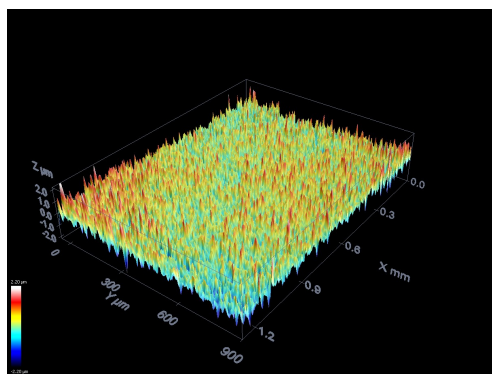
Com a adição de FeOG à amostra anterior, a rugosidade média foi reduzida para $394 \pm 13,3$ nm, indicando uma diminuição na rugosidade média e um menor desvio padrão, o que sugere uma maior uniformidade da topografia, como observado na Figura 28c. Isso implica uma distribuição mais uniforme de picos e vales na superfície, o que é possível observar analisar em conjunto com a micrografia do MEV.

Com a incorporação do CaP, a rugosidade média aumentou para $421 \pm 18,2$ nm. Em comparação com a amostra anterior, houve uma menor uniformidade na topografia, refletida pelo desvio padrão mais elevado, conforme ilustrado na Figura 28d. O que corrobora com as nucleações observadas no MEV.

Por fim, no último grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ na Figura 28e, a rugosidade apresentou um valor médio de $875 \pm 20,2$ nm. A justificativa para o último grupo ($\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$) apresentar a maior rugosidade está relacionada à técnica de eletrofição utilizada para a deposição do biovidro. A eletrofição gera fibras que não possuem uma distribuição uniforme, resultando em uma topografia com picos e vales mais pronunciados. Isso se traduz em uma superfície mais irregular e, conseqüentemente, em um aumento significativo da rugosidade média em comparação com os outros grupos.

É crucial destacar que as propriedades superficiais dos biomateriais, como a rugosidade, influenciam significativamente a adesão celular, a proliferação celular e os processos corrosivos (ZAPATA et al., 2022; MOSKALEWICZ et al., 2022). Tais processos corrosivos foram estudados nesse trabalho e os resultados estão apresentados na seção 5.5 e 5.6.

Adicionalmente, é fundamental notar que a rugosidade superficial dos revestimentos tende a aumentar com maiores densidades de corrente, potencial aplicado e concentração de eletrólito. Essa tendência é atribuída à formação de uma camada de redução com picos mais elevados e maior intensidade (KYRYLENKO et al., 2021; KOSTELAC et al., 2022).



(a) M.O.C TiCp4

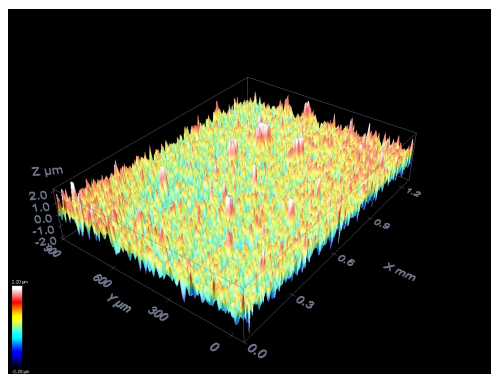
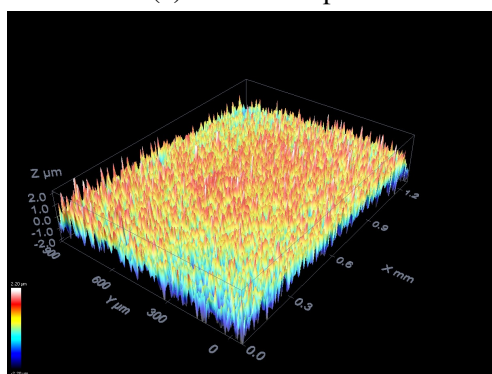
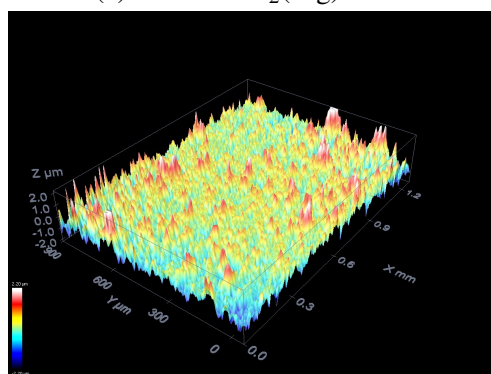
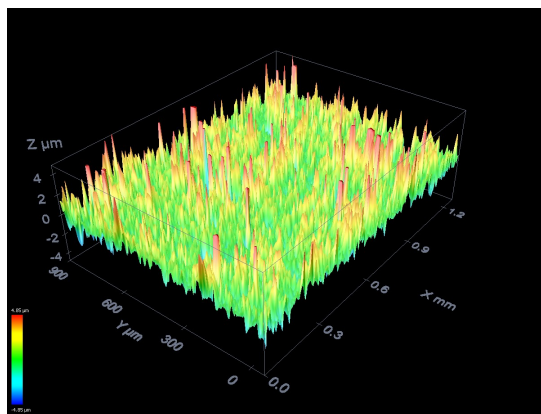
(c) M.O.C TiO₂(Mg)FeOG(b) M.O.C TiO₂(Mg)(d) M.O.C TiO₂(Mg)FeOG/CaP(e) M.O.C TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG

Figura 28 – Imagens de microscopia óptica confocal (M.O.C).

Tabela 3 – Rugosidades das amostras obtidas pela microscopia óptica confocal.

Grupo	Ra (nm)
TiCp4	354 ± 3,95
TiO ₂ (Mg)	546 ± 24,7
TiO ₂ (Mg)FeOG	394 ± 13,3
TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP	421 ± 18,2
TiO ₂ (Mg)FeOG/CaP/BG	875 ± 20,2

Fonte: Autoria própria.

5.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada para analisar os impactos do processo de deposição na formação dos filmes. Os resultados, destacado na Figura 29, proporcionam uma visão elucidativa.

Na Figura 29a, que se refere ao substrato de TiCp4, observa-se a presença exclusiva de picos associados à fase α do titânio (ICSD 43733). Esses picos são distintivos desse tipo específico de substrato, destacando a pureza e a natureza da fase α do titânio neste material. Os difratogramas obtidos estão disponíveis na Figura 29.

A amostra de TiO₂(Mg) na Figura 29b revelou a presença exclusiva do titânio α , semelhante ao que foi observado na amostra TiCp4. Devido à pequena quantidade de magnésio no eletrólito, o limite de detecção do equipamento não permitiu a identificação de compostos contendo Mg. Os resultados do MEV e da Tabela 2 do EDS confirmam a nucleação de compostos contendo Ti, O e C. Na Figura 48 do Apêndice A, foi realizada uma comparação com os padrões de anatase (ICSD 9852), rutilo (ICSD 1534781) e brookita (ICSD 36408); no entanto, nenhum pico correspondente foi identificado. Isso indica que o titânio α é a única fase identificável.

Esse mesmo padrão foi observado na amostra de TiO₂(Mg)FeOG, na Figura 29c. Embora o DRX não tenha identificado novas fases, foi possível observar uma significativa partícula na amostra que é derivada da alta concentração de carbono, conforme indicado pelo EDS. A análise revelou uma grande quantidade de carbono (98,9%), indicando a presença de grafeno. Assim, a única fase identificada foi novamente o titânio α (ICSD 43733).

Para a amostra de TiO₂(Mg)FeOG/CaP, representada na Figura 29d, também foi identificada apenas a fase titânio α (ICSD 43733). As pequenas quantidades dos precursores de CaP e o limite de detecção do equipamento impediram a identificação de outras fases. No entanto, a Figura 19d mostra várias nucleações na amostra. A nucleação central revelou a presença dos elementos Ti, O, C, Cl, Na, Fe e Ca. O titânio é o elemento identificado pelo DRX, enquanto o carbono e o oxigênio podem ter sido introduzidos pelo contato com a atmosfera.

Para o último grupo, TiO₂(Mg)/FeOG/CaP/BG, na Figura 29e, além da fase α do titânio (ICSD 43773), houve também a identificação da fase Brushita (CaH₅O₆P, ICSD 016132). O

mesmo pico característico da Brushita foi identificado conforme descrito por (WEI et al., 2018). Uma das possíveis causas do aparecimento desta fase é o tratamento térmico a 70 °C por 24 horas, realizado após a etapa de eletrofação para remover o PVP da amostra.

Como esperado para um material amorfo, o biovidro sintetizado, apresentado na Figura 29f, não foram detectados padrões de difração.

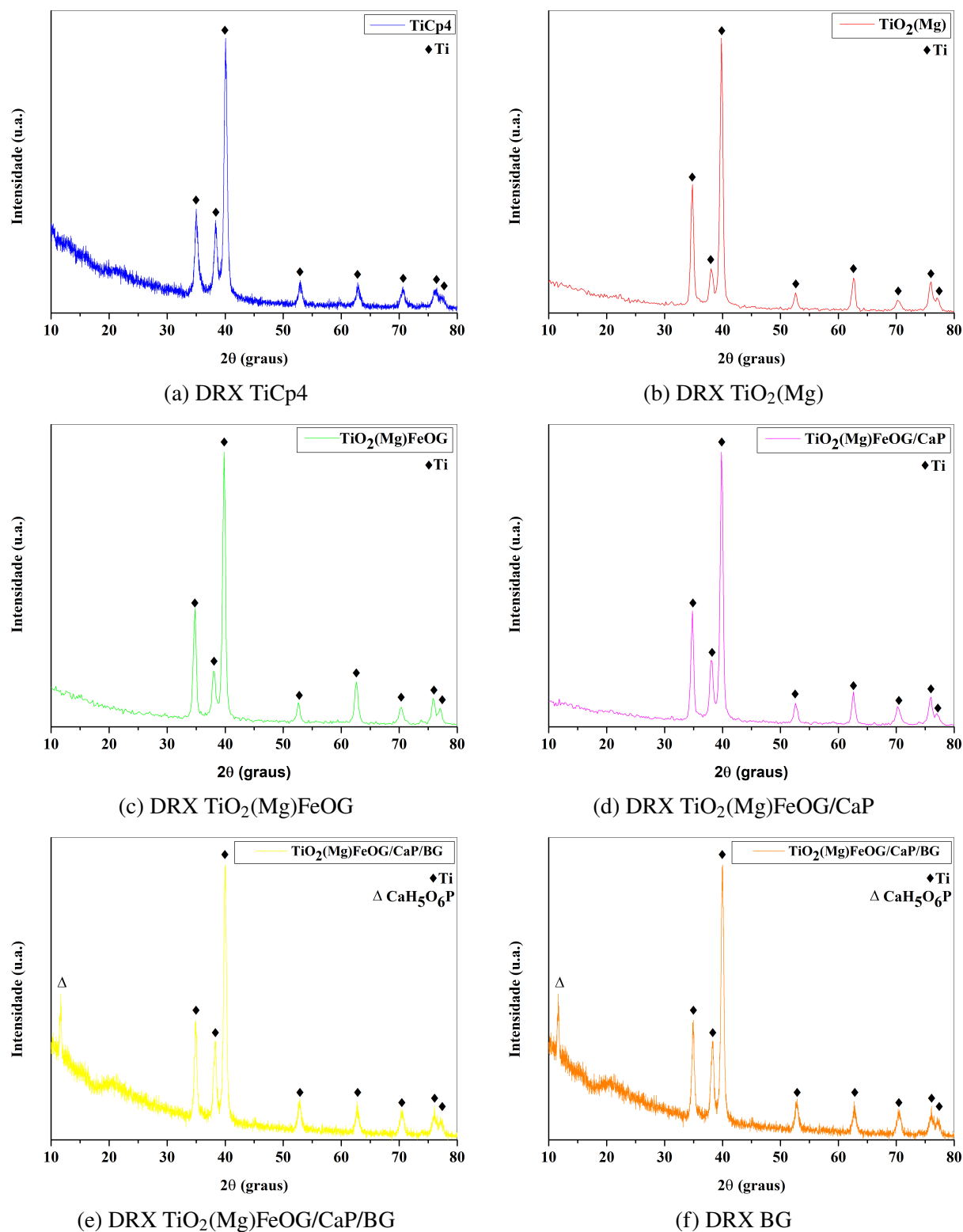


Figura 29 – Difratoogramas dos grupos de estudo e do pó de biovidro.

Esses resultados sugerem que, dada a espessura dos revestimentos, apenas a fase α do substrato foi detectada pela técnica de DRX. No entanto, embora o DRX não tenha identificado as fases cristalinas, as observações do surgimento de partículas no MEV e as variações de rugosidade na MOC indicam que os revestimentos influenciam a morfologia e a topografia superficial em níveis que o DRX, sozinho, não consegue captar.

Até o momento, com base apenas nos resultados estruturais e morfológicos até o grupo do CaP, não foi possível observar grandes diferenças entre os grupos; contudo, os ensaios eletroquímicos revelaram distinções significativas entre eles.

5.5 Polarização potenciodinâmica

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma solução de 3,50% de NaCl em uma variação de potencial de $-0,250\text{ V}$ vs $-0,250\text{ V}_{ocp}$ com taxa de varredura de $10,0\text{ mV/s}$, revelando que as deposições sobre o TiCp4 exerceram influência significativa na resistência à corrosão, podendo tanto aprimorar quanto comprometer o desempenho eletroquímico das amostras. As eficácias de proteção foram calculadas de acordo com a equação 3.1.

Conforme evidenciado pela Tabela 4, analisando o grupo do TiCp4, a amostra sem revestimento apresentou o menor potencial de circuito aberto (OCP), registrado como $-0,138 \pm 0,130\text{ V}$. Em seguida, a amostra revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ apresentou um OCP de $0,150 \pm 0,015\text{ V}$, indicando um pequeno aumento em relação ao TiCp4. Um OCP mais elevado em comparação com a amostra de referência é benéfico, pois denota a presença de uma camada de óxido mais espessa e firmemente aderente à superfície, resultando em uma camada passiva mais estável, conferindo uma maior resistência à superfície metálica (FERRARIS et al., 2016). Essa descoberta ressalta a importância do revestimento na melhoria das propriedades anticorrosivas das amostras.

No que diz respeito ao $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, a amostra apresentou um OCP de $0,110 \pm 0,00700\text{ V}$, ou seja, também houve um aumento do OCP em comparação com o TiCp4. No entanto, outras características como a densidade de corrente serão cruciais para determinar a eficácia de proteção do revestimento.

A mesma situação para o $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$, que apresentou um OCP de $-0,120 \pm 0,0620\text{ V}$, sendo este um valor maior do que o OCP do TiCp4. Em contrapartida, outros valores discutidos posteriormente serão fundamentais para determinar a eficácia do revestimento.

Após a determinação do potencial de circuito aberto de todas as amostras, foram conduzidos testes de polarização potenciodinâmica linear para analisar as variações nos parâmetros das amostras. A densidade de corrente, resistência à polarização, taxa de corrosão, potencial de corrosão e eficácia de proteção estão apresentados na Tabela 4, conforme os dados obtidos das curvas de polarização na Figura 30.

Os dados revelam que as amostras do grupo TiCp4 sofreram alterações em suas propriedades anticorrosivas após o processo de revestimento. A alteração do potencial de corrosão

em direção a um potencial nobre sugere uma melhoria na resistência à corrosão do material, enquanto a taxa de corrosão é um parâmetro cinético utilizado para quantificar a taxa de corrosão, ou seja, a perda de massa ou largura do material ao longo do tempo (WANG et al., 2017). Adicionalmente, o deslocamento positivo do potencial de corrosão indica a redução da área eletroativa, indicando que a superfície atua como uma barreira isolante mais eficaz, resultando em uma melhor resistência à corrosão (PAULINE; RAJENDRAN, 2014).

A eficácia de proteção positiva do $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ em relação ao TiCp4 pode ser explicada principalmente pela diminuição da densidade de corrente de $22,0 \pm 0,140 \text{ nA/cm}^2$ para $14,0 \pm 1,50 \text{ nA/cm}^2$, pela diminuição da taxa de corrosão de $0,707 \pm 0,0510 \text{ mm/ano}$ para $0,500 \pm 0,0510 \text{ mm/ano}$ e pelo aumento da resistência à polarização de $0,940 \pm 0,0600 \text{ M}\Omega$ para $1,50 \pm 0,200 \text{ M}\Omega$. Como também explicado anteriormente, o aumento do potencial de corrosão resulta em uma melhor resistência à corrosão. Além disso, o potencial de corrosão aumentou de $-0,244 \pm 0,110 \text{ V}$ para $0,0430 \pm 0,0260 \text{ V}$.

Um valor maior de resistência à polarização dificulta o transporte de elétrons pela superfície, impactando os demais parâmetros estabelecidos. Consequentemente, todos esses valores resultam em um ganho na eficácia de proteção do TiCp4 , atingindo 36,4%, o que implica em uma superfície menos reativa.

A eficácia de proteção negativa observada no revestimento com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ pode ser atribuída a possíveis imperfeições estruturais, como microfissuras e poros observados no MEV, que funcionam como uma rota ativa, expondo a superfície do substrato diretamente aos agentes corrosivos, resultando em uma redução da resistência à corrosão dessa superfície (KIAHOSSEINI et al., 2017). Além de imperfeições, outras características são de extrema importância para a resistência à corrosão do revestimento. Na amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, observou-se uma eficácia de proteção negativa em comparação com a amostra de referência (TiCp4). Isso se justifica pelo aumento da densidade de corrente de $22,0 \pm 0,140 \text{ nA/cm}^2$ para $24,0 \pm 5,70 \text{ nA/cm}^2$, pelo aumento da taxa de corrosão de $0,707 \pm 0,051 \text{ mm/ano}$ para $0,850 \pm 0,200 \text{ mm/ano}$, e pela redução da resistência à polarização de $0,940 \pm 0,0600 \text{ M}\Omega$ para $0,910 \pm 0,210 \text{ M}\Omega$, mesmo com o aumento do potencial de corrosão de $-0,240 \pm 0,110 \text{ V}$ para $-0,00310 \pm 0,000700 \text{ V}$.

Esses resultados contribuíram para uma diminuição na eficácia de proteção de 9,09%, evidenciando uma capacidade anticorrosiva menor do que a do TiCp4 . Essa perda se deve à interação mais ineficaz do revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$.

O grupo com a incorporação do CaP, $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$, também apresentou uma eficácia de proteção negativa, visto que a densidade de corrente aumentou consideravelmente de $22,0 \pm 0,140 \text{ nA/cm}^2$ para $89,0 \pm 37,0 \text{ nA/cm}^2$, um aumento na taxa de corrosão de $0,707 \pm 0,0510 \text{ mm/ano}$ para $3,20 \pm 1,30 \text{ mm/ano}$, uma diminuição na resistência à polarização de $0,940 \pm 0,0600 \text{ M}\Omega$ para $0,290 \pm 0,140 \text{ M}\Omega$ e também ocorreu uma diminuição do potencial de corrosão de $-0,240 \pm 0,110 \text{ V}$ para $-0,290 \pm 0,0720 \text{ V}$. Esse grupo apresentou uma diminuição na eficácia de proteção de 305%.

No entanto, o último grupo, $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ apresentou um ganho na eficácia de proteção. Pois houve a diminuição na densidade de corrente em relação ao TiCp4 , de $22,0 \text{ nA/cm}^2$ para $12,4 \text{ nA/cm}^2$, uma diminuição na taxa de corrosão de $0,707 \text{ mm/ano}$ para $0,439 \text{ mm/ano}$, um aumento na resistência à polarização de $0,940 \text{ M}\Omega$ para $2,11 \text{ M}\Omega$ e um aumento no potencial de corrosão para $-0,104 \pm 0,0572 \text{ V}$. Esse grupo apresentou um ganho na eficácia de proteção de $43,4\%$. Sendo este então, o grupo que apresentou a maior eficácia de proteção.

Entretanto, mesmo com esses valores de densidade de corrente e eficácias de proteção negativas, é importante ressaltar que os resultados obtidos ainda são considerados baixos para aplicações biomédicas, no qual as aplicações são na ordem de mA (BIKSON; DATTA; ELWASSIF, 2009).

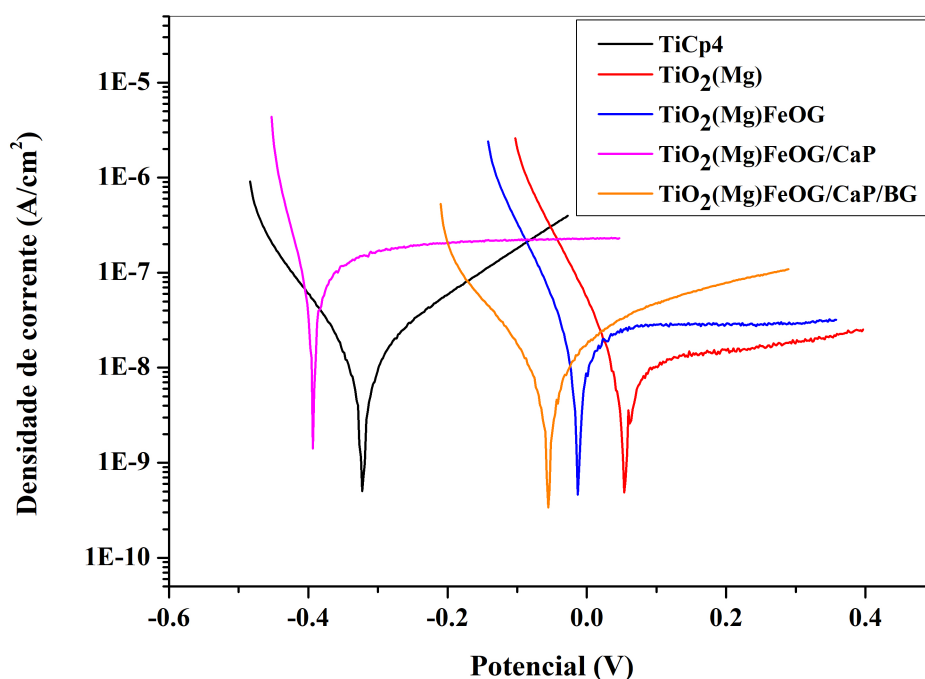


Figura 30 – Curvas obtidas pela polarização potenciodinâmica dos grupos de estudo.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Dados da polarização potenciodinâmica.

Amostra	OCP (V)	Densidade de corrente (nA/cm ²)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Resistência à polarização (MΩ)	Potencial de corrosão (V)	Eficácia de proteção (%)
TiCp4	-0,138 ± 0,130	22,0 ± 0,140	0,707 ± 0,0510	0,940 ± 0,0600	-0,240 ± 0,110	0
TiO ₂ (Mg)	0,150 ± 0,0150	14,0 ± 1,50	0,500 ± 0,0510	1,50 ± 0,200	0,0430 ± 0,0260	36,4
TiO ₂ (Mg) FeOG	0,110 ± 0,00700	24,0 ± 5,70	0,850 ± 0,200	0,910 ± 0,210	-0,00310 ± 0,000700	-9,09
TiO ₂ (Mg) FeOG/CaP	-0,120 ± 0,0620	89,0 ± 37,0	3,20 ± 1,30	0,290 ± 0,140	-0,290 ± 0,0720	-305
TiO ₂ (Mg) FeOG/CaP BG	-0,0190 ± 0,0487	12,4 ± 0,852	0,439 ± 0,0302	2,11 ± 0,147	-0,104 ± 0,0572	43,4

Fonte: Autoria própria.

5.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para complementar a análise da polarização potenciodinâmica, foi realizada uma espectroscopia de impedância eletroquímica, e todos os resultados provenientes dos testes eletroquímicos foram realizados em solução de 3,5% de NaCl e estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 32, na qual a Figura 32a representa os diagramas de Nyquist e a Figura 32b representa os diagramas de Bode. A análise do gráfico de Nyquist revela a presença de um semicírculo em todas as amostras examinadas.

Na Figura 32a, o eixo X (Z') representa a parte real da impedância complexa (resistência) e o eixo Y ($-Z''$) representa a parte imaginária da impedância complexa. É importante salientar que quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior é a resistência contra a corrosão.

O circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS na Figura 31 abaixo consiste em uma resistência (R_s), um elemento de fase constante (CPE1), representando a capacidade da dupla camada elétrica da interface metal/óxido, uma resistência (R_2), representando a resistência da camada passiva, e outro elemento de fase constante (CPE2), representando a capacidade da dupla camada elétrica da interface óxido/eletrólito. A resistência R_2 é o parâmetro mais importante para a avaliação da resistência à corrosão, quanto maior o valor de R_2 , maior a sua proteção contra a corrosão. No entanto, exige uma análise mais detalhada junto com outros parâmetros.

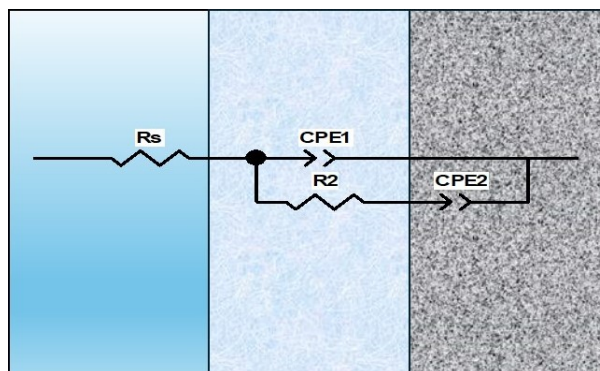


Figura 31 – Circuito equivalente realizado no software ZView 2.

O CPE foi utilizado para simular os dados experimentais a fim de considerar a estrutura não homogênea das camadas e é um modelo utilizado para descrever o comportamento não ideal de capacitores.

Enquanto que nos diagramas de Bode na Figura 32b, é possível separar a discussão em duas regiões principais:

- região de baixa frequência: Nesta região interface revestimento/substrato, o módulo da impedância está relacionado à resistência da camada passiva, Valores mais altos indicam uma camada passiva mais espessa e densa, proporcionando maior proteção contra a corrosão. O ângulo de fase, por sua vez, fornece informações sobre a heterogeneidade da camada passiva e a presença de defeitos. O módulo da impedância também pode estar relacionado com o processo de corrosão e os produtos de corrosão na superfície do material.
- região de alta frequência: Nesta região, o módulo da impedância está relacionado à resistência da solução eletrolítica e da interface eletrodo/eletrólito.

Na Tabela 5, estão todos os dados obtidos pela EIE.

O substrato TiCp4 demonstrou uma resistência da solução (R_s) de $8,70 \pm 2,50 \Omega$. Na interface revestimento-substrato apresentou uma resistência R_2 de $67 \pm 4,90$ e elemento de fase constante (CPE1) de $1,20 \pm 0,0300 \text{ nF} \cdot \text{s}^{\alpha_1-1}$. O elemento de fase constante (CPE2) tem relação com o substrato de TiCp4 e apresentou um valor de $48,0 \pm 10,0 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha_2-1}$. Vale ressaltar que valores altos de R_2 dificultam o transporte de elétrons através da superfície do material (SANTOS et al., 2023).

No grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})$, foi identificada uma R_s de $11,4 \pm 0,900 \Omega$. Na interface revestimento-substrato foi identificada uma resistência R_2 de $103 \pm 35,5$ e um CPE1 de $0,452 \pm 0,207 \text{ nF} \cdot \text{s}^{\alpha_1-1}$. Esses valores são benéficos e favorecem o aumento das propriedades anticorrosivas da amostra, visto que uma maior R_2 indica que há uma menor passagem de corrente e um menor valor de CPE indica que o material tende a ser mais isolante. Em relação ao substrato, foi identificado

um CPE2 de $28,0 \pm 9,19 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha_2-1}$. Nessa interface, ocorre o oposto, o material apresenta uma menor resistência que o TiCp4, porém apresenta um menor valor de CPE1. Todos esses valores corroboram com as análises de polarização potenciodinâmica, no qual o $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ apresentou uma eficácia de proteção positiva de 36,4%. Portanto, o revestimento com $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ fez com que houvesse um aumento nas propriedades anticorrosivas do TiCp4.

O filme de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ demonstrou uma R_s de $2,90 \pm 1,30 \Omega$. Já na interface revestimento-substrato apresentou uma R_2 de $78,0 \pm 8,20 \Omega$, porém, apresentou um alto valor de CPE1 de $56,0 \pm 15,0 \text{nF} \cdot \text{s}^{\alpha_1-1}$. Esses valores corroboram com os resultados da polarização potenciodinâmica, nos quais esse revestimento demonstrou uma eficácia de proteção negativa de -9,09%. Em relação ao substrato apresentou um CPE2 de $76,0 \pm 67,0 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha_2-1}$. Essa maior diferença de CPE2 em relação aos grupos anteriores sugere que o revestimento pode ter degradado o substrato. Sendo assim, o revestimento com FeOG piorou a resistência à corrosão se comparado com o grupo anterior.

Com a incorporação do CaP, foi identificada uma R_s de $2,00 \pm 1,40 \Omega$. Na interface revestimento-substrato foi identificada uma R_2 de $114 \pm 5,90 \Omega$ com um CPE1 de $31,0 \pm 24 \text{nF} \cdot \text{s}^{\alpha_1-1}$, ou seja, mesmo com um elevado valor de R_2 , apresentou o maior valor de CPE1 entre os demais grupos. Esses valores estão de acordo com a polarização potenciodinâmica, na qual esse revestimento apresentou a menor eficácia de proteção de -305%. O valor de CPE2 de $76,0 \pm 67,0 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha_2-1}$, indica que o CaP causa a degradação do substrato de titânio, o que justifica esse alto valor. O alto valor de desvio se deve ao fato da quantidade de elementos na superfície da amostra e como o CaP interfere nas formações do FeOG e Mg, ou seja, a adição de CaP fez com que houvesse uma diminuição das propriedades anticorrosivas das amostras.

Com a adição de BG, foi identificada uma R_s de $3,46 \pm 1,38 \Omega$. Na interface revestimento-substrato, apresentou uma resistência R_2 de $148,4 \pm 23,3$, sendo então a maior entre todos os grupos. Além disso, apresentou um valor de CPE2 de $0,853 \pm 0,0230 \text{nF} \cdot \text{s}^{\alpha_1-1}$. O que corrobora com os resultados da polarização potenciodinâmica, resultando em um ganho na eficácia de proteção. Já no substrato, apresentou um CPE2 de $15,2 \pm 1,22 \mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha_2-1}$. Sendo assim, a adição de BG por eletrofação resultou em um ganho nas propriedades anticorrosivas.

Vale ressaltar que um CPE menor é mais benéfico para a amostra, uma vez que não permite uma grande concentração de cargas. Os gráficos de Bode ilustram os dados de impedância medidos e os parâmetros relacionados à resistência, como frequência ressonante e frequência de corte. Os gráficos de impedância demonstram características típicas de CPE na faixa de baixas frequências. É possível observar que todas as amostras apresentaram um baixo ângulo de fase em altas frequências e, à medida que as frequências foram diminuindo, os ângulos de fase aumentaram. Os ângulos de fase mais baixos representaram comportamentos capacitivos (IKANI; PU; COOKE, 2024).

Os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) complementaram a análise da polarização potenciodinâmica, mostrando variações na resistência à corrosão das amostras.

O substrato TiCp4 apresentou uma resistência elevada e um valor baixo de CPE, indicando boas propriedades anticorrosivas. Os revestimentos de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ e $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ melhoraram ainda mais essas propriedades.

Por outro lado, o revestimento $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ mostrou um maior valor de R2 em comparação com os grupos anteriores, porém apresentou um alto CPE1, refletindo uma eficácia de proteção negativa, o mesmo aconteceu para o grupo do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$.

Em resumo, o revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ uma eficácia de proteção positiva em relação ao TiCp4, pois ele oferece propriedades anticorrosivas benéficas devido à sua natureza isolante, o que é importante para evitar o transporte excessivo de íons corrosivos. Já o revestimento $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, apesar de demonstrar maior porosidade e heterogeneidade, apresentou uma perda na eficácia de proteção. A adição de CaP, mesmo com uma perda na eficácia de proteção, promove a integração óssea, enquanto a incorporação de biovidro (BG) no revestimento final $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ resulta em uma camada protetora mais estável e eficaz contra a corrosão, evidenciada pelos maiores valores de R2 e menores CPE.

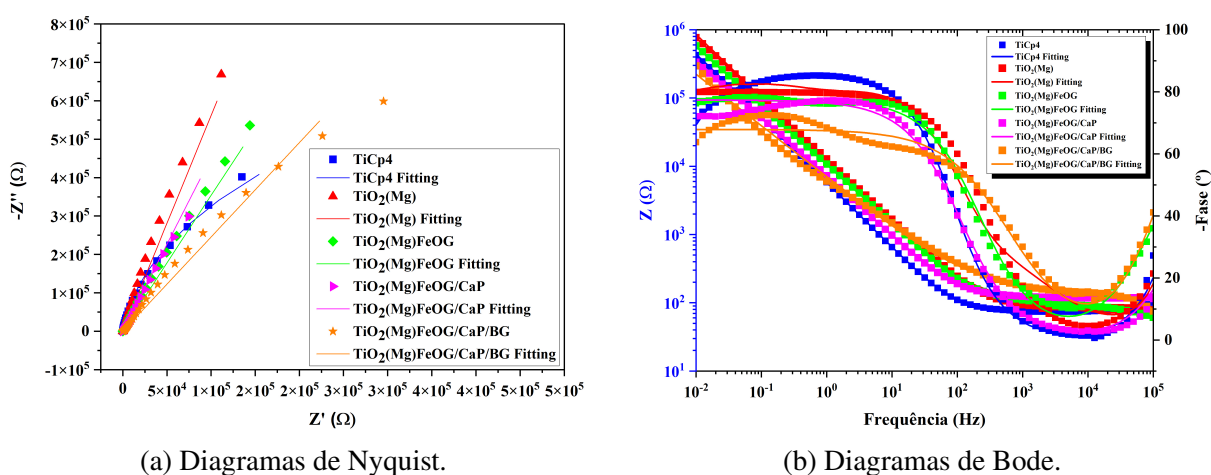


Figura 32 – Diagramas obtidos pela EIE.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Dados da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Amostra	OCP (V)	Rs (Ω)	R2 (Ω)	CPE1 (nF·s ^{α_1-1})	CPE2 (μ F·s ^{α_2-1})	χ^2
TiCp4	-0,160 ± 0,180	8,70 ± 2,50	67,0 ± 4,90	1,20 ± 0,0300	48,0 ± 10,0	0,00120 ± 0,000100
TiO ₂ (Mg)	0,330 ± 0,150	11,4 ± 0,900	103 ± 35,5	0,452 ± 0,207	28,0 ± 9,19	0,00342 ± 0,000730
TiO ₂ (Mg) FeOG	0,120 ± 0,00300	2,90 ± 1,30	78,0 ± 8,20	31,0 ± 24,0	45,0 ± 15,0	0,00540 ± 0,00100
TiO ₂ (Mg) FeOG/ CaP	-0,130 ± 0,00800	2,00 ± 1,40	114 ± 5,90	56,0 ± 15,0	76,0 ± 67,0	0,00780 ± 0,00590
TiO ₂ (Mg) FeOG/ CaP/BG	-0,0300 ± 0,00684	3,46 ± 1,58	148,4 ± 23,3	0,853 ± 0,0230	15,2 ± 1,22	0,00717 ± 0,00473

Fonte: Autoria própria.

5.7 Análises da capacidade de autorreparação

As análises de autorreparação foram realizadas por meio de diferentes técnicas para avaliar a capacidade de autorreparação dos grupos após serem submetidos a danos superficiais. Inicialmente, a microscopia óptica confocal foi utilizada para monitorar a largura dos riscos induzidos na superfície das amostras ao longo de um período de 7 dias de imersão em solução de PBS. Essa técnica permitiu mensurar as alterações nas larguras dos riscos, fornecendo informações quantitativas sobre a capacidade de autorreparo do material. Em seguida, a espectroscopia Raman foi empregada para investigar possíveis alterações na composição química e estrutural da superfície, identificando a formação de novas fases ou mudanças nos picos característicos dos óxidos presentes. Por fim, a espectroscopia de impedância eletroquímica foi aplicada para acompanhar a evolução da resistência ao longo do tempo, correlacionando o comportamento eletroquímico com a formação e a estabilidade de camadas passivas protetoras. Essas metodologias combinadas forneceram uma visão abrangente da resposta do material frente a danos mecânicos e sua capacidade de autorreparação espontânea ou induzida por modificações na superfície.

Todos os circuitos equivalentes utilizados na EIE estão na Figura 50 no Apêndice C.

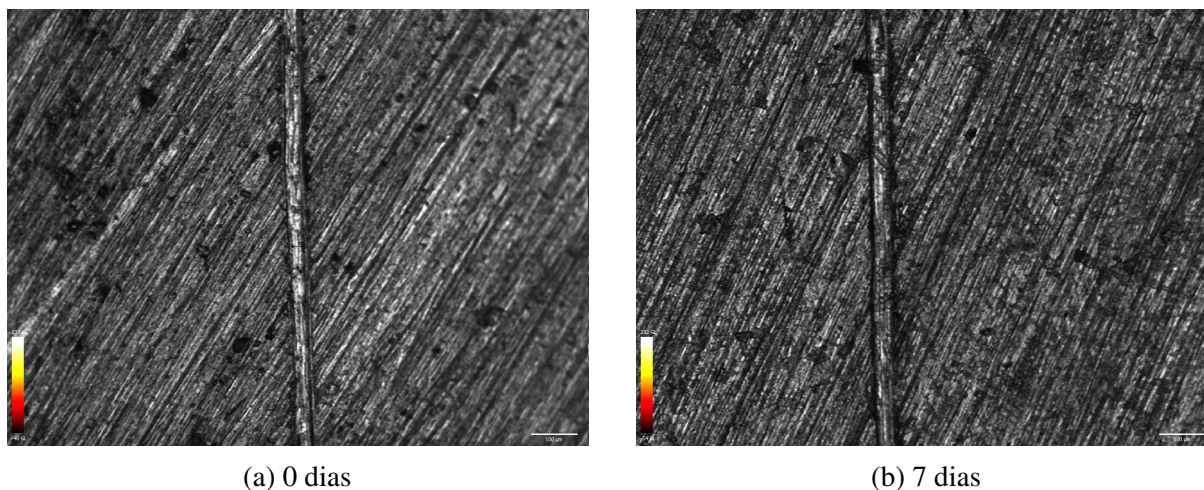
5.7.1 TiCp4

5.7.1.1 Microscopia Óptica Confocal

A Figura 33 ilustra a superfície do TiCp4 nos dias 0 e 7. A Tabela 6 apresenta os valores da largura do risco nos dias 0, 3, 5 e 7, assim como a diminuição percentual.

A amostra de TiCp4 apresentou uma diminuição percentual de 25,7% ao longo dos 7 dias de imersão em solução PBS. Essa redução indica uma capacidade limitada de reparação do

material base sem revestimento adicional. Esse comportamento é esperado, pois a superfície de TiCp4, sendo menos reativa e desprovida de elementos que promovem a reparação, não facilita o autorreparo da superfície riscada. Portanto, os resultados mostram que o TiCp4 sozinho não é capaz de reparar danos de maneira eficiente, servindo como referência para a avaliação de novos revestimentos.



(a) 0 dias

(b) 7 dias

Figura 33 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Valores da largura do risco da amostra de TiCp4 ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias

Tempo (dias)	Largura do risco (μm)
0	$58,1 \pm 2,54$
3	$53,1 \pm 1,65$
5	$48,1 \pm 1,66$
7	$43,2 \pm 1,92$
Diminuição total (%)	25,7

5.7.1.2 Espectroscopia Raman

A partir do espectro Raman do TiCp4 sem risco (Figura 34a), foram identificados picos característicos atribuídos à fase anatase (TiO_2 , R060277) nos deslocamentos Raman em 99, 301 e 895 cm^{-1} . A presença dessas bandas confirma a formação do óxido de titânio na superfície das amostras. Quando a superfície de TiCp4 é exposta a uma solução com oxigênio dissolvido, como a solução de PBS, ocorre um processo de oxidação natural do titânio. Nas áreas onde ocorre dano superficial, como riscos ou microfissuras, o TiO_2 se reconstrói pela exposição ao meio oxidante. Esse processo de reoxidação gera uma nova camada de óxido que recobre as regiões expostas, impedindo a progressão da corrosão nessas áreas vulneráveis. Assim, essa capacidade de reparação favorece a integridade e a durabilidade do material, mesmo em ambientes agressivos (BOCCHETTA et al., 2021).

Além das bandas correspondentes ao TiO_2 , também foi identificado um pico em 1385 cm^{-1} , que corresponde ao dióxido de silício (SiO_2), também identificado de acordo com (SPIZZIRRI et al., 2010), no qual esse pico pode refletir mudanças na rede de SiO_2 . A detecção desse material na superfície do titânio pode estar associada às lixas de carvão de silício (SiC) utilizadas no processo de lixamento. É comum que traços de SiO_2 sejam transferidos para a amostra durante a abrasão, formando uma camada superficial residual.

Por outro lado, o espectro Raman da amostra riscada, após 7 dias em PBS (Figura 34b), revelou uma diminuição na intensidade de SiO_2 , indicando que a exposição do titânio pode ter reduzido essa camada. As principais bandas características do TiO_2 e do SiO_2 permaneceram inalteradas, sugerindo que o processo de indução de risco não alterou significativamente a estrutura da superfície nem induziu a formação de novas fases.

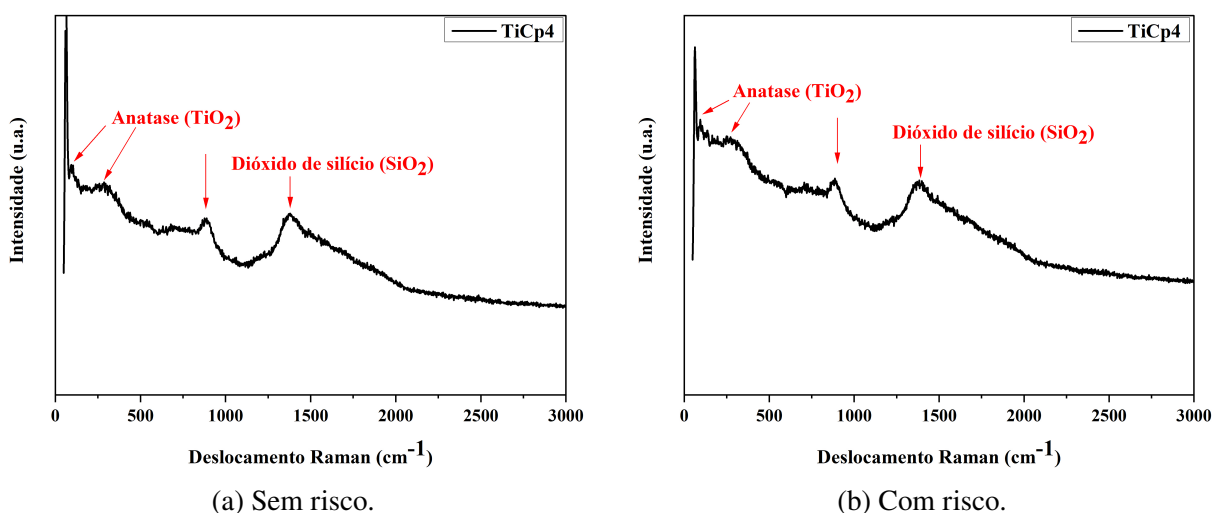


Figura 34 – Espectroscopia Raman do grupo TiCp4.
Fonte: Autoria própria.

5.7.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O gráfico da Figura 35 apresenta um aumento significativo da resistência nos primeiros dias, o aumento exponencial na resistência pode ser explicado pela formação e espessamento gradual de uma camada passiva de óxido de titânio (TiO_2) na superfície lixada.

O valor máximo de resistência atingido após alguns dias de imersão sugere que a camada passiva atingiu um certo estado de proteção, reduzindo a reatividade da superfície ao meio corrosivo. Esse comportamento é esperado para o TiCp4, pois a camada de TiO_2 formada é altamente estável e possui boas propriedades de barreira.

A diminuição observada após o pico máximo pode estar relacionada à dissolução parcial da camada de óxido em algumas regiões, devido à exposição prolongada ao meio corrosivo, ou ao desenvolvimento de porosidades e microdefeitos que diminuem a proteção. No entanto, mesmo com essa leve queda, a resistência permanece muito superior ao valor inicial, indicando que a superfície ainda está bem protegida.

O comportamento observado, caracterizado por um aumento acentuado seguido de uma leve queda, é típico de materiais passiváveis, como o TiCP4. A superfície lixada, ao ser exposta ao meio corrosivo, forma uma camada passiva que melhora a resistência à corrosão e estabilidade.

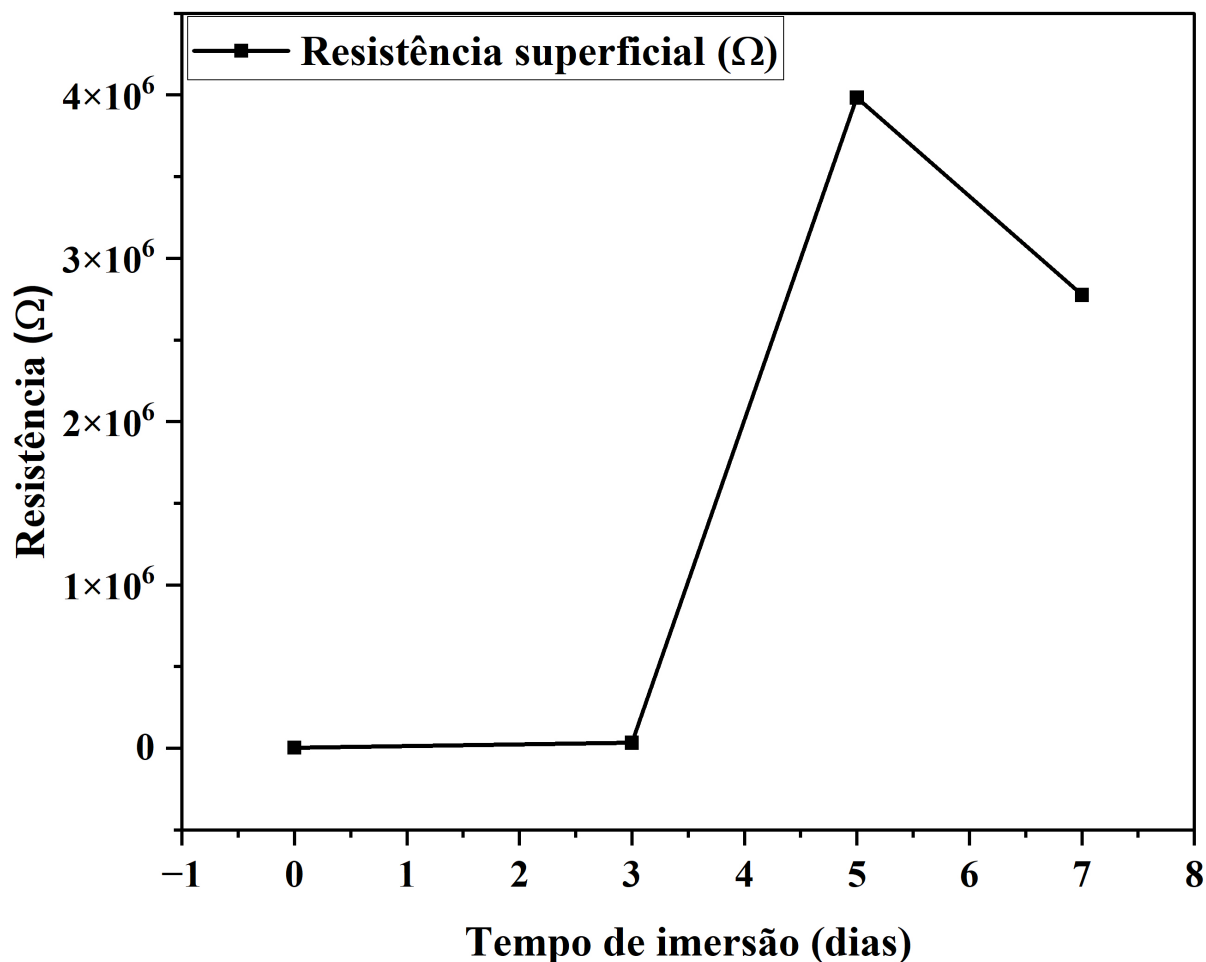


Figura 35 – Resistência do TiCP4 no período de 7 dias.

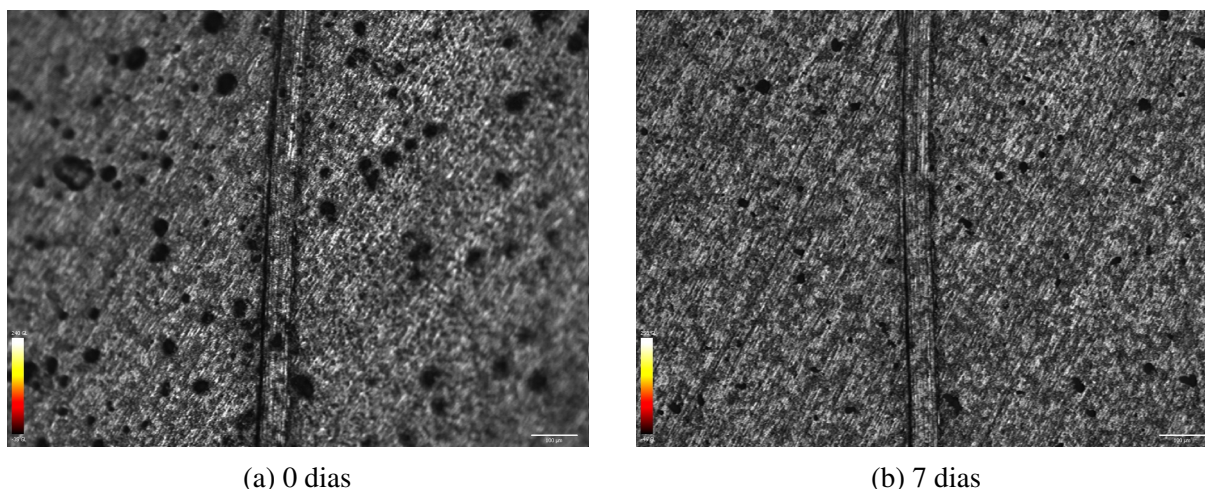
5.7.2 TiO₂(Mg)

5.7.2.1 Microscopia Óptica Confocal

A Figura 36 ilustra a superfície do TiO₂(Mg) nos dias 0 e 7. A Tabela 7 apresenta os valores da largura do risco nos dias 0, 3, 5 e 7, assim como a diminuição percentual.

A amostra TiO₂(Mg) apresentou uma diminuição percentual de 50,5%, indicando um ganho significativo na capacidade de reparação em comparação com o TiCP4 puro. Esse aumento pode ser atribuído à incorporação de magnésio no revestimento de TiO₂. O magnésio, sendo bioativo, contribui para a liberação de íons que estimulam a reparação, promovendo a deposição de novos compostos sobre a superfície danificada. Essa formação de uma nova camada protetora melhora a autorreparo do risco, evidenciando a ação do revestimento como um promotor de autorreparação. Em resumo, a capacidade de reparo do magnésio em TiO₂ pode ser atribuída à sua bioatividade, que promove a liberação de íons Mg²⁺ e estimula a formação de uma nova

camada protetora. Essa combinação de fatores torna o material mais biocompatível e com maior capacidade de reparação (ZHAO et al., 2019).



(a) 0 dias

(b) 7 dias

Figura 36 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Valores da largura do risco da amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias

Tempo (dias)	Largura do risco (μm)
0	$61,4 \pm 2,71$
3	$38,2 \pm 2,35$
5	$36,0 \pm 2,82$
7	$30,4 \pm 2,07$
Diminuição total (%)	50,5

5.7.2.2 Espectroscopia Raman

No espectro Raman do $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ sem risco (Figura 37a), foram identificadas bandas características correspondentes à fase anatase (TiO_2) nos deslocamentos próximos de 99, 301 e 895 cm^{-1} , semelhantes às observadas anteriormente na amostra de TiCp4 sem revestimento. A presença desses picos confirma que, apesar da deposição de uma camada de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$, a estrutura cristalina majoritária permanece como anatase, indicando que o processo de revestimento preservou a fase TiO_2 existente ou não induziu a formação de novas fases cristalinas detectáveis por Raman.

Além disso, o pico associado ao dióxido de silício (SiO_2) em 1385 cm^{-1} também foi identificado, assim como na amostra anterior. A presença contínua de SiO_2 pode indicar que os traços superficiais do preparo mecânico não foram completamente removidos ou que houve uma incorporação de SiO_2 na superfície durante o lixamento.

Embora não tenham sido identificadas novas fases, uma variação nas intensidades relativas dos picos de TiO_2 foi observada em comparação com a amostra de TiCp4 sem revestimento. Essa

alteração pode estar associada à presença de magnésio na camada de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ depositada. O magnésio, mesmo em concentrações relativamente baixas, pode influenciar a estrutura eletrônica local do TiO_2 , alterando sua resposta Raman. A modificação na intensidade das bandas sugere uma possível modificação no ambiente cristalino do TiO_2 devido à dopagem com Mg, embora a estrutura anatase permaneça dominante.

O espectro Raman da amostra após o período de imersão em PBS (Figura 37b) e com riscamento revelou a presença das mesmas bandas associadas à fase anatase (TiO_2) e ao dióxido de silício (SiO_2), observadas anteriormente na amostra antes da imersão. No entanto, foi detectada uma diminuição significativa nas intensidades relativas dessas bandas, indicando mudanças na superfície do material durante a imersão.

A redução nas intensidades normalizadas dos picos de TiO_2 pode ser interpretada como resultado de processos de lixiviação ou dissolução parcial do revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ em contato com a solução PBS. A interação entre o magnésio incorporado no revestimento e os íons presentes no meio fisiológico pode ter levado à formação de complexos solúveis, promovendo a remoção de parte do material da superfície e, conseqüentemente, uma diminuição na concentração de TiO_2 detectável por espectroscopia Raman.

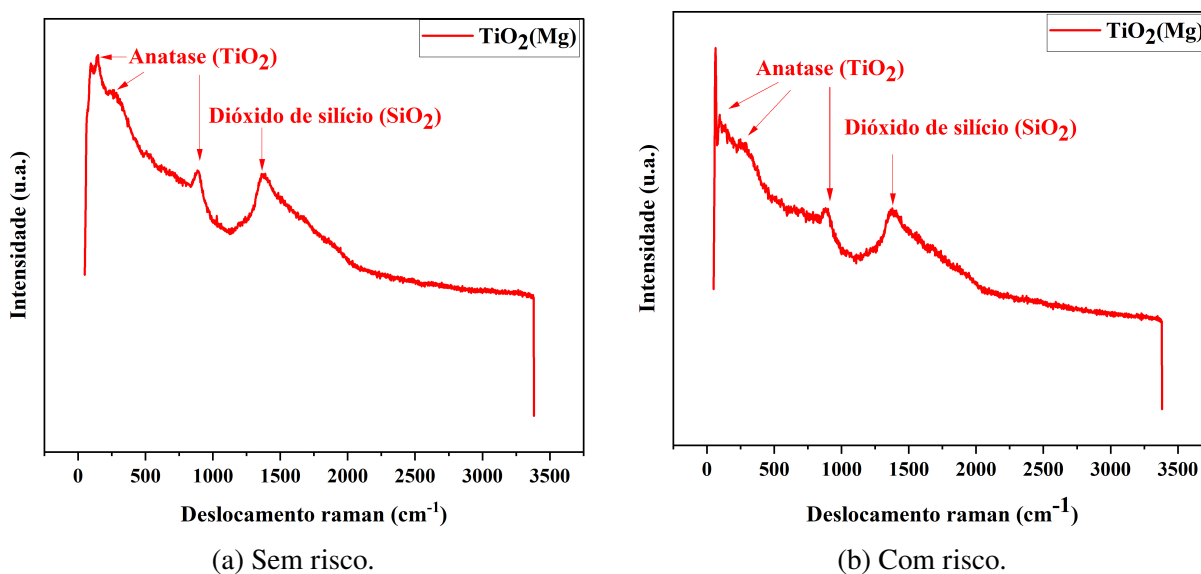


Figura 37 – Espectroscopia Raman do grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})$.

Fonte: Autoria própria.

5.7.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ao analisar o comportamento da amostra de TiCP4 revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ (Figura 38) ao longo do tempo de imersão com riscamento, os resultados indicam uma variação significativa na resistência superficial (R_2) e na resistência interfacial (R_3), refletindo a degradação progressiva do sistema revestido. Inicialmente, ambos os parâmetros apresentaram valores extremamente elevados, sugerindo que o revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ sobre o TiCP4 possuía uma excelente capacidade de proteção. O valor alto de R_2 implica que a superfície externa do revestimento era

homogênea e eficiente como barreira contra a penetração do eletrólito, enquanto o valor elevado de R3 indicava uma interface sólida e bem protegida, com forte adesão entre o revestimento e o substrato.

Após três dias de imersão no meio corrosivo (PBS), foi observada uma queda brusca em R2 e uma redução significativa em R3, sinalizando que o revestimento começou a se degradar rapidamente. Esse comportamento pode ser atribuído à infiltração inicial do eletrólito, resultando na degradação de camadas superficiais e na perda de coesão do revestimento. O declínio acentuado sugere a formação de falhas na camada protetiva, que permitiram a penetração do meio corrosivo e levaram à deterioração não só da superfície, mas também da interface com o substrato.

Conforme o tempo de imersão se estendeu para cinco dias, os valores de R2 e R3 atingiram níveis ainda mais baixos, indicando que o revestimento continuou a se degradar e não demonstrou capacidade de recuperação. A perda de proteção pode estar relacionada à dissolução progressiva do revestimento, ao desenvolvimento de poros ou até mesmo ao descolamento do material da superfície do TiCP4. O comportamento de R3 sugere que a interface revestimento-substrato foi comprometida, o que levou a um enfraquecimento considerável na adesão, podendo até indicar um destacamento parcial do revestimento.

Após sete dias de imersão, os valores de R2 e R3 estabilizaram em níveis muito baixos, indicando que o sistema revestido não conseguiu se recuperar e a proteção fornecida pelo revestimento foi severamente reduzida. A estabilização nesses valores sugere que o revestimento atingiu um ponto de equilíbrio, no qual a degradação continuou a ocorrer, mas em um ritmo mais lento ou cessou completamente, sem que houvesse processos de autorreparo ou recuperação das propriedades iniciais. A resistência interfacial (R3) permaneceu baixa, indicando que a interface entre o revestimento e o substrato foi substancialmente danificada e que a adesão inicial foi comprometida.

Assim, o comportamento eletroquímico observado ao longo dos sete dias de imersão indica que o revestimento em propriedades eletroquímicas de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ sobre TiCp4 apresenta uma diferença em relação ao TiCp4. A MOC revelou uma diminuição de 50,5% no risco, sugerindo que o revestimento a capacidade de autorreparação. A queda drástica de R2 e R3 após os primeiros dias de imersão revela que o revestimento sofreu um processo de degradação progressivo e, ao final do período analisado, ainda mostrou uma capacidade de restaurar a proteção, embora tenha enfrentado fragilidades consideráveis frente ao meio corrosivo utilizado.

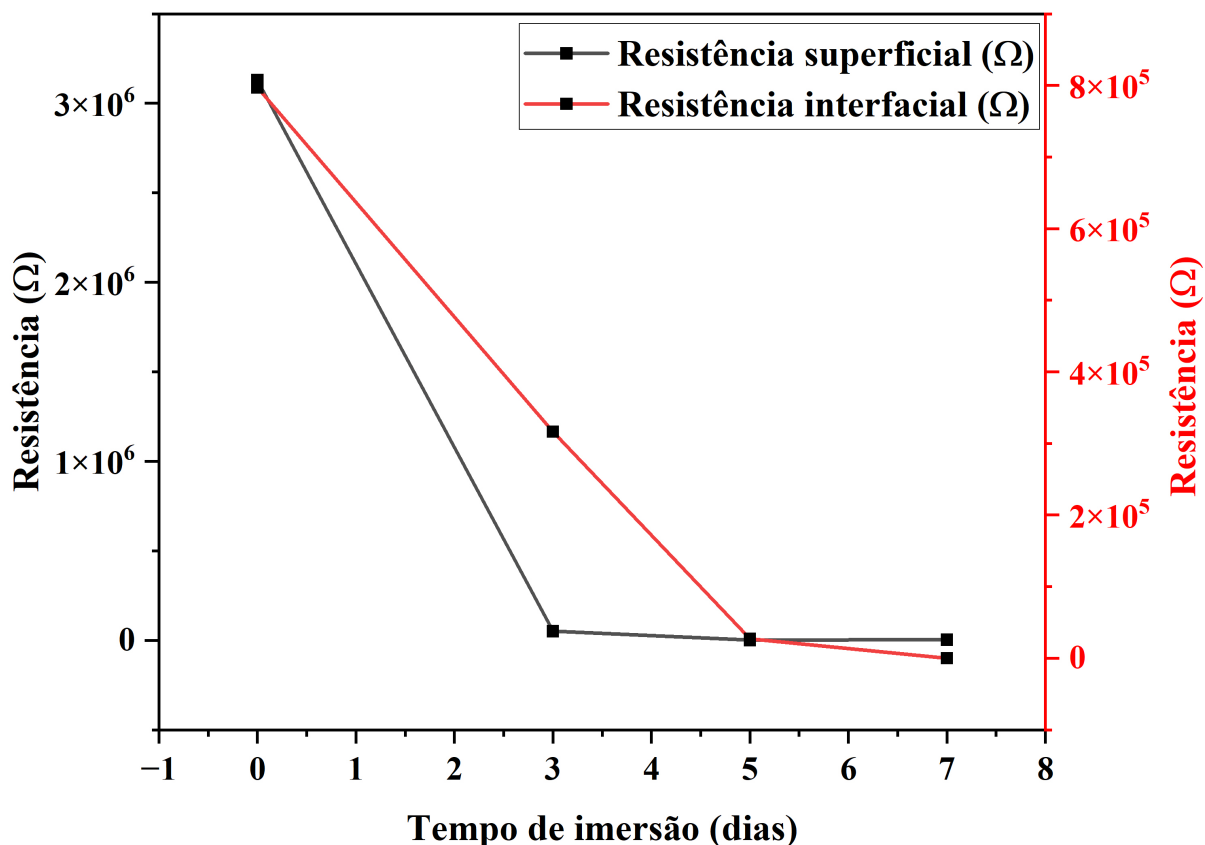


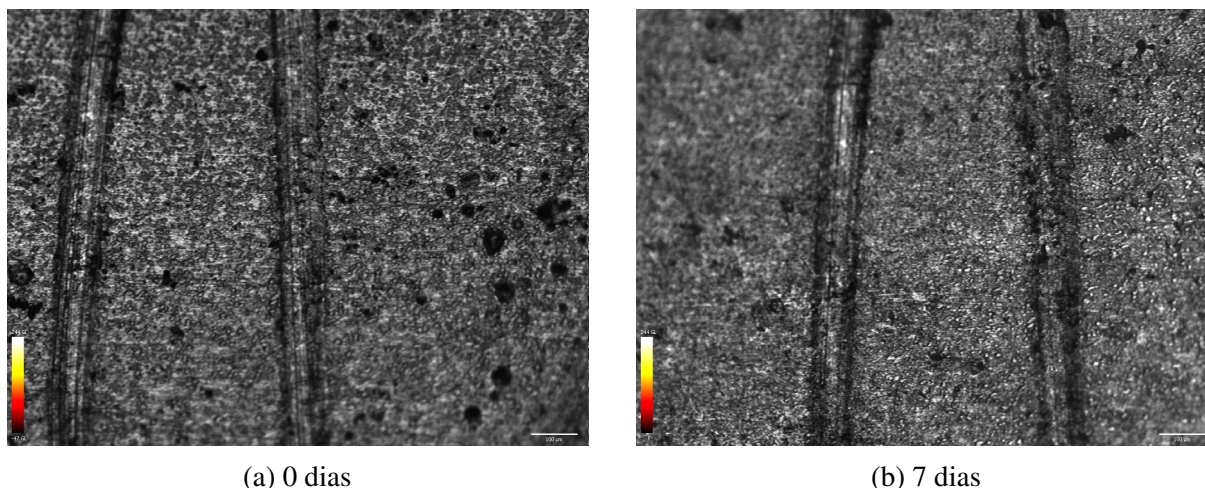
Figura 38 – Resistência do TiO₂(Mg) no período de 7 dias.

5.7.3 TiO₂(Mg)FeOG

5.7.3.1 Microscopia Óptica Confocal

A Figura 39 ilustra a superfície do TiO₂(Mg)FeOG nos dias 0 e 7. A Tabela 8 apresenta os valores da largura do risco nos dias 0, 3, 5 e 7, assim como a diminuição percentual.

Com a adição de FeOG ao revestimento, a amostra TiO₂(Mg)FeOG apresentou uma diminuição percentual de 49,1%. Essa redução é comparável à amostra TiO₂(Mg), mas com uma leve diminuição na eficácia de reparação. A presença de óxido de ferro e grafeno (FeOG) pode ter contribuído para uma reparação ligeiramente inferior devido a possíveis alterações na reatividade superficial, inibindo a liberação de magnésio ou até causando a formação de produtos menos favoráveis à autorreparo. Embora o revestimento adicionado forneça uma resposta antioxidante e proteção mecânica, os resultados indicam que a presença de FeOG pode ter uma influência mista na capacidade de autorreparação.



(a) 0 dias

(b) 7 dias

Figura 39 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.
Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Valores da largura do risco da amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias

Tempo (dias)	Largura do risco (μm)
0	$63,1 \pm 1,36$
3	$48,7 \pm 4,36$
5	$44,3 \pm 2,82$
7	$32,1 \pm 0,78$
Diminuição total (%)	49,1

5.7.3.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ sem risco (Figura 40a) revelou a presença de um pico característico do TiO_2 na fase anatase, próximo de 900 cm^{-1} , confirmando que a estrutura cristalina anatase foi mantida mesmo após a deposição da camada de FeOG. A preservação dessa fase é indicativa de que o revestimento com FeOG não alterou as características cristalográficas da camada subjacente de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$.

Além do TiO_2 , o espectro apresentou dois picos característicos de carbono, associados ao óxido de grafeno (C, R090047) presente no FeOG. A presença desses picos confirma a incorporação do grafeno na camada superficial do revestimento.

O espectro Raman obtido após a imersão em PBS e com riscamento (Figura 40b) revelou uma diminuição na intensidade do pico característico do TiO_2 na fase anatase, indicando uma possível perda de material ou mudança na sua exposição superficial. Esse comportamento pode estar associado a processos de lixiviação parcial do TiO_2 , principalmente nas regiões mais expostas ou defeituosas da camada superficial. A interação prolongada com a solução salina pode ter contribuído para a dissolução de magnésio (Mg), afetando indiretamente a estabilidade do $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ e, conseqüentemente, reduzindo a intensidade do pico de anatase.

Por outro lado, os picos correspondentes ao óxido de grafeno (C) se tornaram mais intensos e acentuados após o período de imersão. Esse aumento na intensidade das bandas do grafeno sugere que a camada de FeOG ganhou maior destaque na superfície, possivelmente devido à dissolução seletiva de componentes do $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ ou à formação de uma nova camada de produtos de corrosão, que aumentaram a exposição do grafeno.

A maior intensidade dos picos de grafeno também pode indicar uma reorganização do material na superfície durante a imersão, resultando em uma camada mais densa ou homogênea de grafeno. Esse comportamento pode ser benéfico, uma vez que o grafeno, quando mais exposto e organizado, tende a oferecer melhores propriedades de barreira e resistência química, ajudando a mitigar a corrosão do substrato.

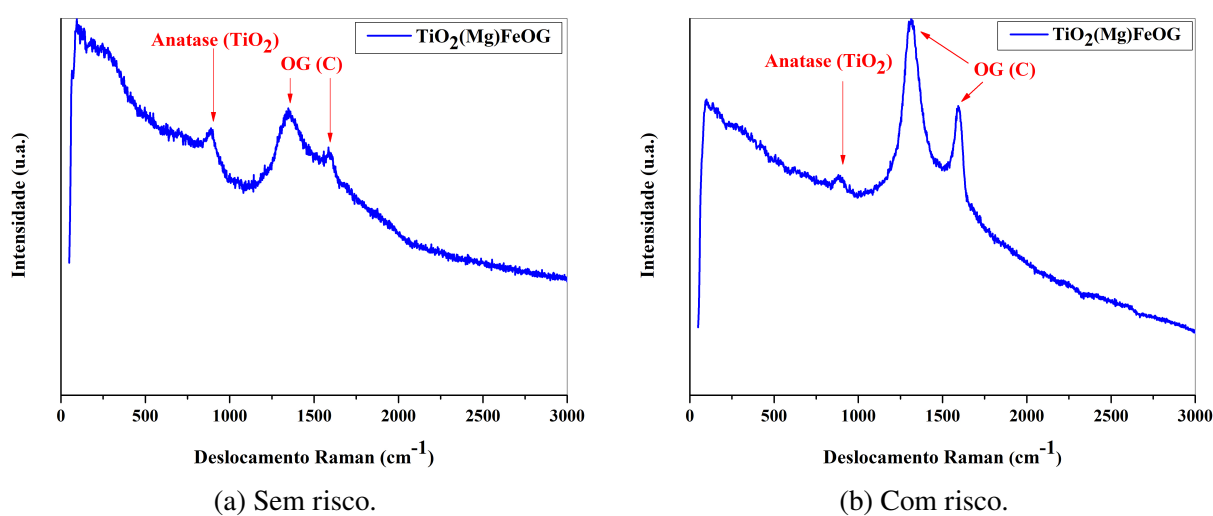


Figura 40 – Espectroscopia Raman do grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$.

Fonte: Autoria própria.

5.7.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ao avaliar a amostra de TiCP4 revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ (Figura 41) ao longo do tempo de imersão no meio corrosivo, observam-se mudanças significativas nos valores de resistência superficial (R_2) e resistência interfacial (R_3). Nos primeiros momentos de imersão (0 dias), o revestimento apresentou uma boa R_2 e R_3 , indicando que, inicialmente, a camada de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ conseguiu fornecer uma barreira protetora eficaz. Isso sugere que o revestimento estava homogêneo, com boa aderência ao substrato, e, portanto, a penetração do eletrólito no sistema foi minimizada.

Entretanto, após três dias de imersão e com riscamento, houve uma queda acentuada em ambos os parâmetros, com R_2 e R_3 diminuindo para níveis extremamente baixos. Essa queda abrupta sugere que o revestimento sofreu uma degradação rápida, resultando na perda significativa da capacidade de proteção. A infiltração do meio corrosivo provavelmente causou danos às camadas superficiais do revestimento e, possivelmente, uma degradação parcial na interface com

o substrato de TiCP4. A formação de porosidades, trincas ou defeitos no revestimento pode ter facilitado a penetração do eletrólito, comprometendo rapidamente a resistência inicial do sistema.

Após cinco dias de imersão, os valores de R2 e R3 se estabilizaram em níveis baixos, indicando que o processo de degradação do revestimento continuou, mas a uma taxa reduzida. A estabilização em R3 sugere que a interface revestimento-substrato foi comprometida, com perda de adesão e falhas na proteção interfacial. A manutenção de baixos valores de R2 reforça que a superfície do revestimento já não conseguia mais impedir de maneira eficaz a penetração do eletrólito.

Ao final de sete dias de imersão, os valores de R2 e R3 se mantiveram praticamente inalterados em relação aos cinco dias anteriores. Essa estabilização indica que o revestimento atingiu um estado de equilíbrio, no qual a degradação já não ocorre de maneira acelerada, mas também não há indícios de recuperação ou autorreparação. A camada de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ não demonstrou capacidade de recuperação das propriedades iniciais, e a interface revestimento-substrato permaneceu severamente danificada, sugerindo uma fraca adesão entre o revestimento e o substrato.

Portanto, o comportamento eletroquímico ao longo dos sete dias de imersão indica que o revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ apresentou uma degradação nos primeiros dias de exposição ao meio corrosivo. No entanto, a MOC revelou uma diminuição percentual do risco de 49,1%, sugerindo que, apesar da degradação inicial, houve uma capacidade de autorreparo significativa ao longo do tempo. A queda abrupta de R2 e R3 sugere uma fragilidade do revestimento em ambientes aquosos, levando à deterioração tanto da superfície quanto da interface com o substrato de TiCP4. Embora tenha ocorrido uma recuperação inicial, a estabilização em níveis baixos nos dias subsequentes indica que a proteção fornecida pelo revestimento foi insuficiente para manter a integridade do sistema ao longo do tempo de imersão.

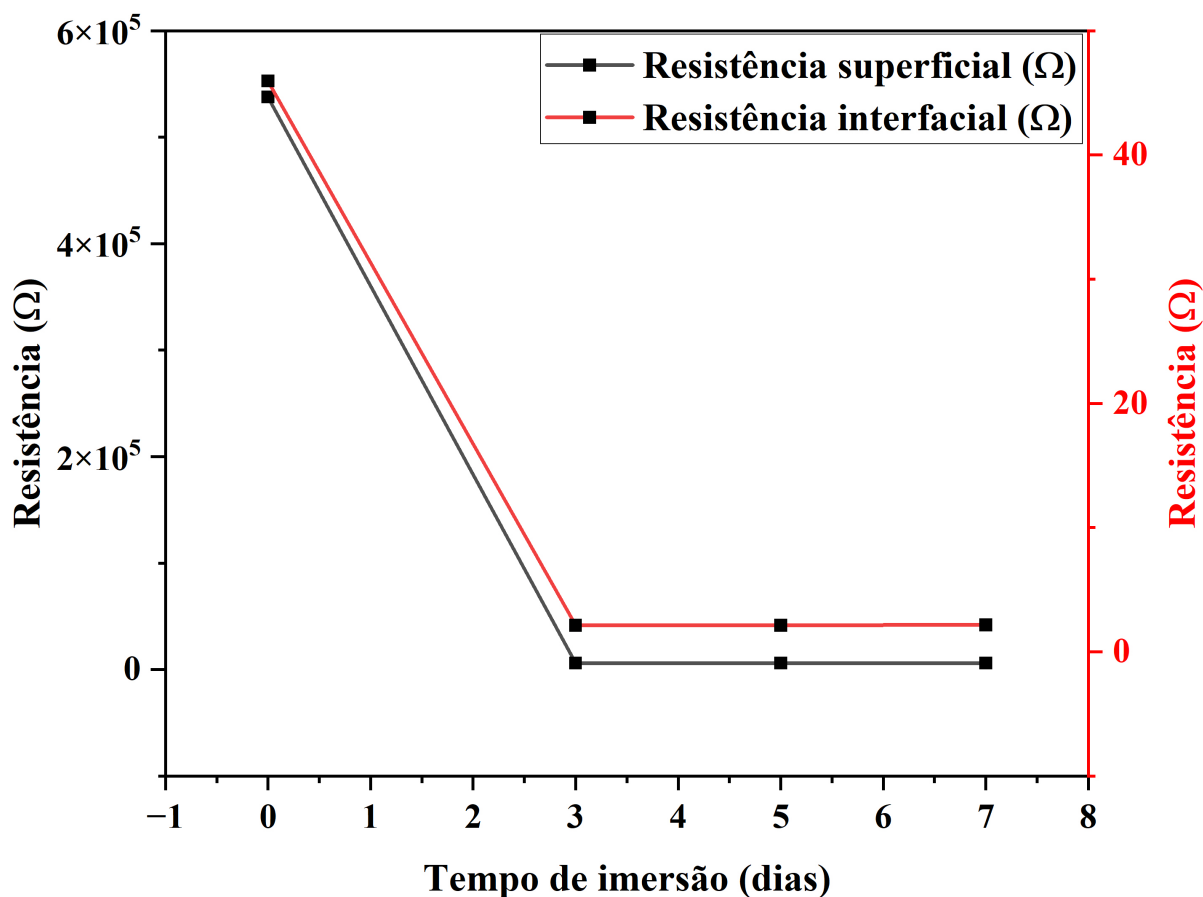


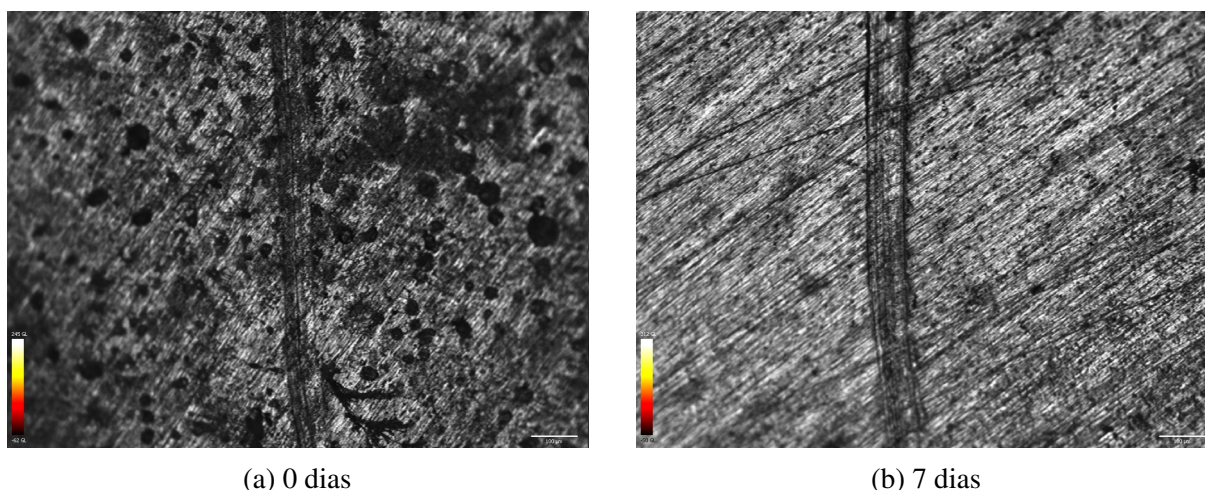
Figura 41 – Resistência do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ no período de 7 dias.

5.7.4 $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$

5.7.4.1 Microscopia Óptica Confocal

A Figura 42 ilustra a superfície do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ nos dias 0 e 7. A Tabela 9 apresenta os valores da largura do risco nos dias 0, 3, 5 e 7, assim como a diminuição percentual.

A incorporação de fosfato de cálcio (CaP) na amostra $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ gerou uma diminuição percentual de 43,3%. Esse valor sugere uma eficácia de reparação menor em comparação aos revestimentos anteriores, o que pode indicar que o CaP diminuiu a disponibilidade de íons de magnésio necessários para a autorreparo. No entanto, o fosfato de cálcio é conhecido por sua bioatividade e capacidade de formar apatita. A menor taxa de reparação observada pode estar associada a uma camada mais densa de produtos de corrosão, que, embora proteja a superfície, não preenche o risco de forma eficiente.



(a) 0 dias

(b) 7 dias

Figura 42 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Valores da largura do risco da amostra de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias

Tempo (dias)	Largura do risco (μm)
0	$49,8 \pm 2,35$
3	$39,3 \pm 2,07$
5	$32,1 \pm 2,07$
7	$28,2 \pm 1,36$
Diminuição total (%)	43,3

5.7.4.2 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ (Figura 43a) realizada na amostra sem risco e sem imersão revelou a presença dos picos característicos de anatase nos mesmos deslocamentos observados nas amostras anteriores, confirmando que a estrutura cristalina de TiO_2 foi preservada mesmo após a eletrodeposição de CaP. Isso indica que a deposição do fosfato de cálcio ocorreu de maneira controlada, sem causar mudanças significativas na integridade do revestimento subjacente de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$.

Além da anatase, foi identificado o pico do dióxido de silício (SiO_2) na mesma posição observada nas amostras anteriores, sugerindo que a superfície ainda mantém resquícios de silício.

Os resultados indicaram que, mesmo após o riscamento e imersão de 7 dias em PBS (Figura 43b), os picos característicos de anatase (TiO_2) e dióxido de silício (SiO_2) foram mantidos nas mesmas posições observadas na amostra sem risco. A presença inalterada desses picos sugere que o riscamento não foi profundo o suficiente para alterar significativamente a composição superficial ou expor o substrato metálico subjacente (titânio). Isso é um indicativo positivo da integridade do revestimento, que parece ser capaz de resistir a danos mecânicos superficiais sem perda considerável de material.

Além disso, a ausência de novos picos ou de mudanças significativas nas intensidades dos picos observados anteriormente sugere que o processo de riscamento não promoveu a formação de novas fases cristalinas ou a desestabilização dos componentes presentes no revestimento. Isso reforça a ideia de que a camada de CaP depositada sobre o $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ foi bem aderida e que o revestimento multicamada conseguiu resistir ao dano sem fraturas significativas ou delaminação.

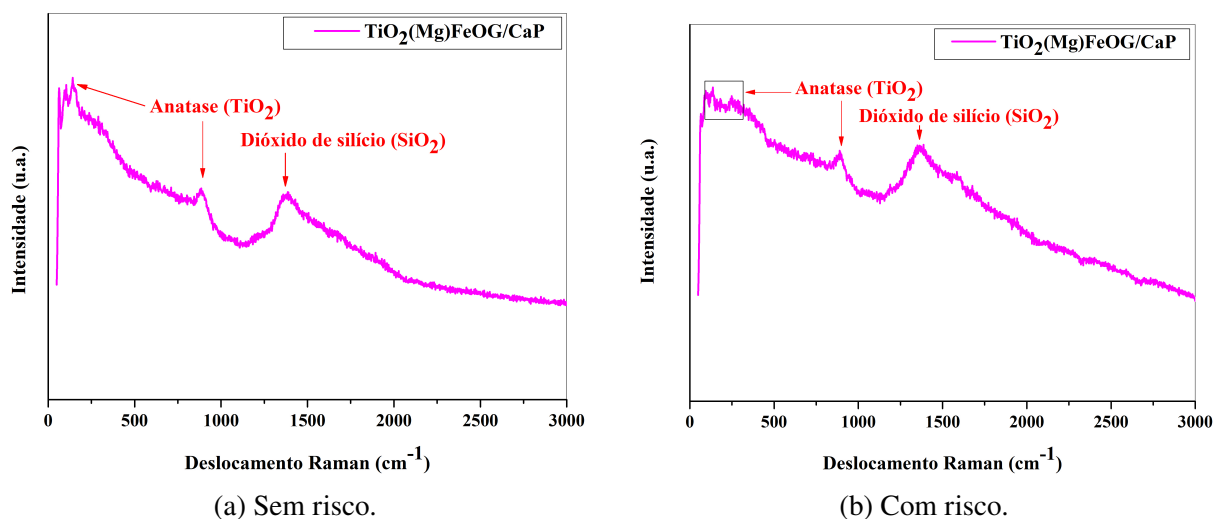


Figura 43 – Espectroscopia Raman do grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$.

Fonte: Autoria própria.

5.7.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ao avaliar a amostra de TiCP4 revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ (Figura 44) ao longo do tempo de imersão, os resultados mostram uma tendência de variação significativa na resistência superficial (R_2), refletindo o comportamento dinâmico do revestimento em contato com o meio corrosivo. No início do experimento (0 dias), a amostra apresentou um valor relativamente baixo de R_2 , sugerindo que a proteção fornecida pela camada inicial não era muito elevada. Esse comportamento pode indicar que o revestimento de CaP ainda estava em fase de adaptação ao ambiente ou que havia alguma porosidade residual nas camadas de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$ e CaP, permitindo a penetração inicial do eletrólito.

Após três dias de imersão e com riscamento, observa-se um aumento expressivo em R_2 , indicando uma melhoria significativa na resistência superficial do revestimento. Esse comportamento sugere que a adição de uma nova camada de CaP reagiu com o meio corrosivo (PBS), possivelmente formando novos compostos de fosfato ou preenchendo microfissuras presentes no revestimento. A formação de uma camada de proteção adicional, como hidroxiapatita, pode ter contribuído para o aumento da resistência superficial, demonstrando um efeito de autorreparação ou passivação temporária na superfície da amostra.

No quinto dia de imersão, a R_2 continuou a aumentar, atingindo seu valor máximo ao longo do experimento. Isso reforça a hipótese de que o revestimento de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$

estava passando por um processo de adaptação ao meio, no qual a camada externa interagiu com o PBS e gerava produtos que contribuíram para a melhoria da proteção. Esse comportamento sugere um potencial de autorreparação ao longo desse período, já que o aumento contínuo de R2 indica que o revestimento conseguiu recuperar parte da sua integridade e proteção.

Entretanto, após sete dias de imersão, houve uma queda acentuada no valor de R2, sinalizando que o revestimento começou a se degradar novamente. A diminuição expressiva da resistência superficial indica que o processo de formação de compostos protetores cessou ou foi superado pela degradação natural do revestimento. A camada de CaP, que inicialmente havia contribuído para a proteção da superfície, pode ter sofrido dissolução parcial ou ter se tornado mais porosa, facilitando a penetração do eletrólito. Esse comportamento final revela que, embora o revestimento tenha mostrado um potencial de recuperação ao longo dos primeiros dias, ele não conseguiu manter a integridade estrutural e a proteção ao final do período de imersão.

Assim, o comportamento geral da amostra revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ ao longo dos sete dias de imersão indica uma interação entre o revestimento e o meio corrosivo. Inicialmente, a amostra apresentou uma melhora significativa na resistência superficial, sugerindo um potencial de autorreparação. A MOC indicou uma diminuição na largura do risco em torno de 43,3%, indicando que houve uma interação positiva. Contudo, a queda brusca observada ao final do experimento sugere que a recuperação não foi sustentada, tornando o revestimento suscetível à degradação após períodos prolongados de exposição ao meio corrosivo.

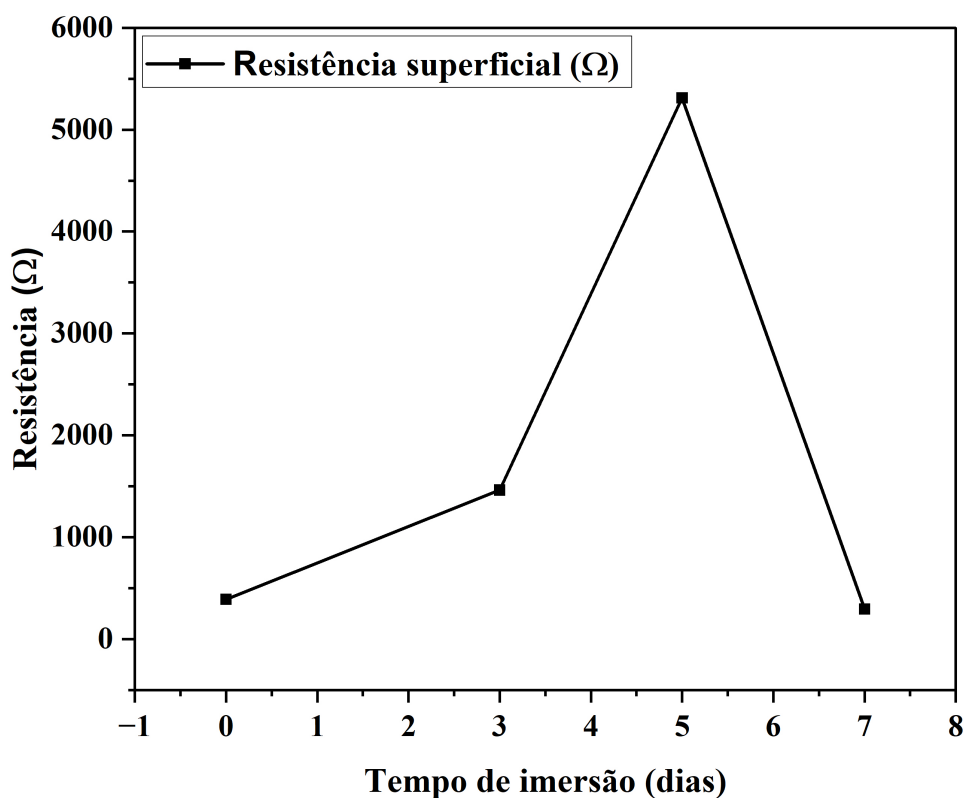


Figura 44 – Resistência do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ no período de 7 dias.

5.7.5 TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG

5.7.5.1 Microscopia Óptica Confocal

A Figura 45 ilustra a superfície do TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG nos dias 0 e 7. A Tabela 10 apresenta os valores da largura do risco nos dias 0, 3, 5 e 7, assim como a diminuição percentual.

A adição de biovidro (BG) ao revestimento TiO₂(Mg)FeOG/CaP resultou na maior diminuição percentual entre todas as amostras, alcançando 56,4%. Esse comportamento sugere uma interação sinérgica entre o biovidro e os elementos do revestimento, promovendo a liberação de íons que estimulam a reparação e o crescimento de nova camada protetora sobre a superfície danificada. O biovidro, com sua capacidade de liberar íons de cálcio e fosfato, favoreceu a formação de uma nova camada de hidroxiapatita, contribuindo para um reparo mais eficiente do risco. Assim, o revestimento TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG se destacou como o sistema de autorreparação mais promissor, mostrando a importância de múltiplos componentes bioativos para a autorreparo de superfícies.

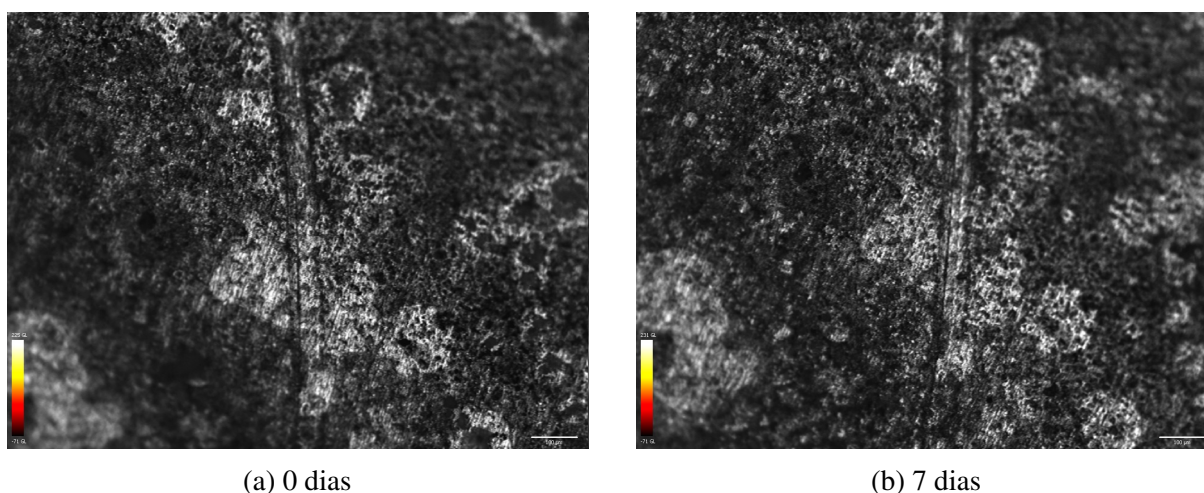


Figura 45 – Microscopia óptica confocal de 0 e 7 dias.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Valores da largura do risco da amostra de TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG ao longo dos dias, incluindo a diminuição no período de 7 dias

Tempo (dias)	Largura do risco (μm)
0	60,9 ± 2,82
3	44,8 ± 2,71
5	35,4 ± 2,07
7	26,6 ± 1,36
Diminuição total (%)	56,4

5.7.5.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman do TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG sem risco (Figura 46a) revelou picos característicos de Brushita (CaHPO₄ · 2H₂O, R070554) nos deslocamentos de 551, 934 e

1026 cm^{-1} . A presença de Brushita sugere que a deposição do biovidro em combinação com o tratamento térmico resultou na precipitação de fases fosfatadas hidratadas, possivelmente oriundas de interações entre o CaP subjacente e componentes do biovidro. A formação dessa fase é desejável em revestimentos bioativos, uma vez que Brushita é conhecida por apresentar alta bioatividade e potencial para facilitar a integração com tecidos ósseos.

Além dos picos de Brushita, foi identificado um pico correspondente à pirrolidona, componente do polivinilpirrolidona (PVP), no deslocamento de 746 cm^{-1} , conforme também identificado por (OLIVER-URRUTIA et al., 2021). A detecção de pirrolidona indica que resíduos do PVP utilizado no processo de eletrofação ainda estão presentes na superfície. Esse resultado é esperado, já que o tratamento térmico aplicado foi de baixa temperatura (70°C) e não o suficiente para remover completamente os resíduos orgânicos. Embora a presença de PVP não afete diretamente a estabilidade do revestimento.

Também foram observados picos característicos de dióxido de silício (SiO_2) em 1374 cm^{-1} e de grafeno (C) em 1681 cm^{-1} . A presença do SiO_2 sugere que a camada de biovidro foi depositada de maneira uniforme, cobrindo as camadas subjacentes sem comprometer suas características. O grafeno, por sua vez, continua sendo detectado no espectro, indicando que as propriedades condutoras e a estabilidade mecânica conferidas por ele foram preservadas.

O espectro Raman obtido após a imersão e riscamento (Figura 46b) revelou que na região analisada apresentou picos característicos de anatase (TiO_2), pirrolidona (PVP) e dióxido de silício (SiO_2). Não foram observados picos correspondentes a Brushita ou grafeno, que haviam sido identificados no espectro da amostra antes do riscamento e imersão. Essa mudança indica que o tratamento agressivo (riscamento e imersão) promoveu uma degradação da camada superior de biovidro e das fases fosfatadas (Brushita), possivelmente por dissolução em meio fisiológico.

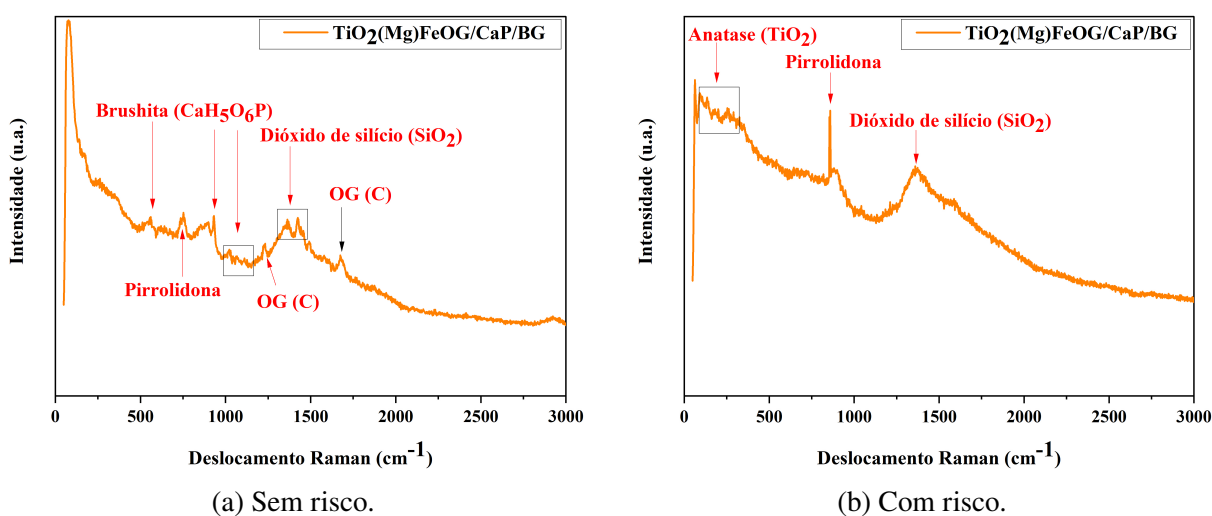


Figura 46 – Espectroscopia Raman do grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$.

Fonte: Autoria própria.

5.7.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ao analisar a amostra de TiCP4 revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ e biovidro (BG) por eletrofição (Figura 47), os resultados obtidos ao longo do tempo de imersão no meio corrosivo revelam um comportamento interessante e promissor em termos de propriedades anticorrosivas. No início da imersão (0 dias), a amostra apresentou valores de resistência superficial (R2) e resistência interfacial (R3) que, embora relativamente modestos, indicam uma proteção inicial proporcionada pelo revestimento. Essa proteção pode ser atribuída à combinação de materiais, onde a presença do biovidro e do CaP contribui para a formação de uma interface química que favorece a resistência à corrosão.

Após três dias de imersão e riscamento, os valores de R2 e R3 permaneceram estáveis, indicando que a camada de proteção não sofreu degradação significativa nesse período. Essa estabilidade sugere que a combinação de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}$, CaP e biovidro proporcionou uma sinergia que resulta em um desempenho anticorrosivo superior. A interação entre os componentes do revestimento pode ter favorecido a formação de uma barreira eficaz contra a penetração do eletrólito, minimizando o impacto da corrosão.

No quinto dia de imersão, um aumento notável nos valores de R2 é observado, indicando uma melhoria na resistência superficial. Esse aumento pode ser interpretado como um efeito de passivação, onde a camada de biovidro e os produtos da interação química entre os materiais e o meio corrosivo podem ter contribuído para a formação de uma nova camada protetora. Esse comportamento é encorajador, pois sugere que a amostra está se adaptando ao ambiente corrosivo e pode estar se beneficiando de um processo de autorreparação.

Após sete dias de imersão, os valores de R2 ainda permanecem em um nível consideravelmente alto, embora não tenham apresentado um aumento significativo em relação ao quinto dia. Essa estabilização em um valor elevado sugere que a amostra alcançou um estado de proteção eficiente, onde a combinação dos revestimentos foi capaz de manter suas propriedades anticorrosivas ao longo do tempo. A resistência superficial alta nesse período é um forte indicativo de que o sistema possui uma boa capacidade de proteção contra a corrosão, sustentando a integridade do substrato de TiCP4.

De maneira geral, o comportamento da amostra de TiCP4 revestida com $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}$ e biovidro ao longo dos sete dias de imersão demonstrou um desempenho superior em relação aos outros grupos analisados. A MOC revelou uma diminuição de 56,4% na largura do risco, a maior entre todos os grupos, indicando um efeito de autorreparação significativo. A sinergia entre os componentes do revestimento, especialmente a presença do biovidro, contribuiu para as propriedades anticorrosivas do sistema, refletindo um avanço importante na proteção de substratos metálicos em ambientes corrosivos

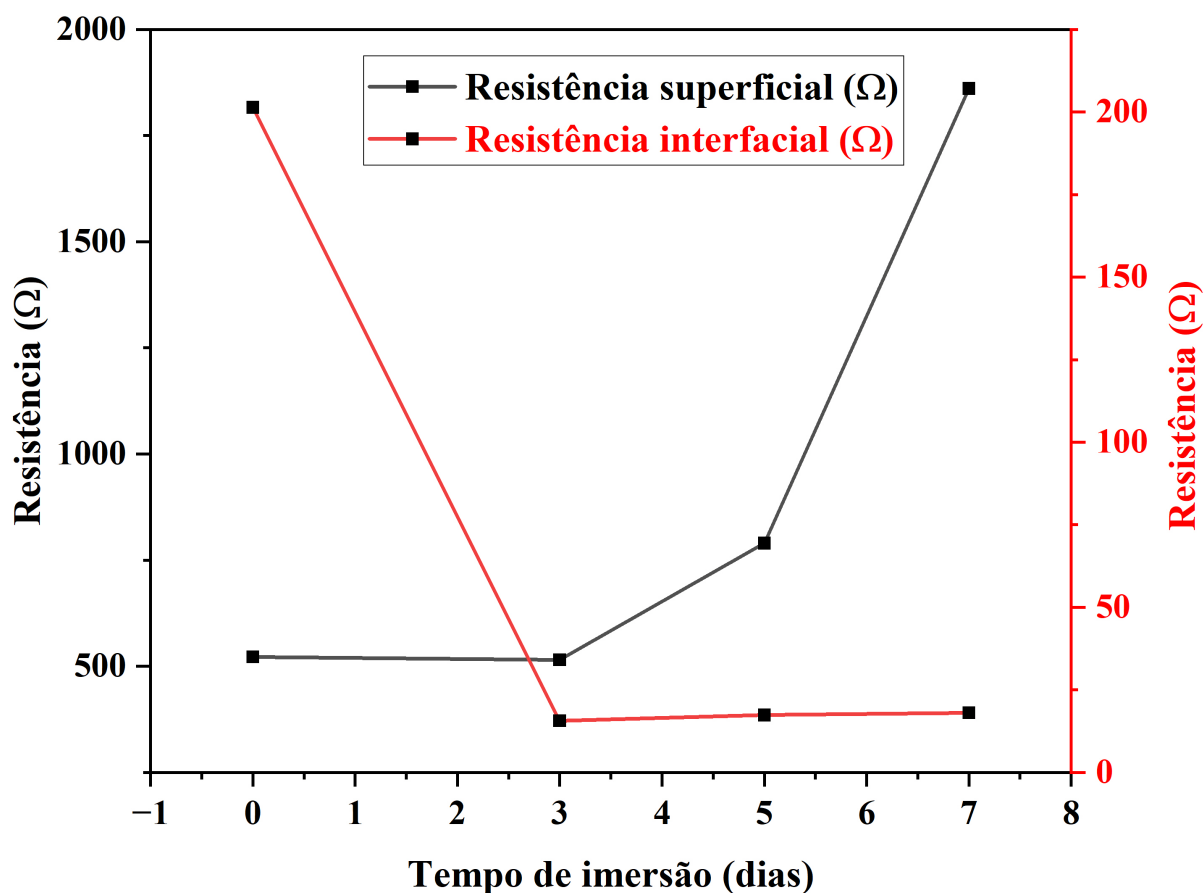


Figura 47 – Resistência do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ no período de 7 dias.

5.7.6 Considerações finais

O estudo comparativo entre diferentes revestimentos de titânio evidenciou que a incorporação de componentes bioativos, como magnésio, óxido de ferro e grafeno (FeOG), fosfato de cálcio (CaP) e biovidro (BG), exerce uma influência significativa sobre a capacidade de reparação e a resistência à corrosão desses materiais. O titânio puro (TiCp4) apresentou a menor capacidade de autorreparação, enquanto a combinação de $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ destacou-se por seu desempenho superior, demonstrando uma notável capacidade de autorreparo de riscos e formação de uma nova camada protetora ao longo do tempo.

A análise por microscopia óptica confocal corroborou esses achados, revelando que a adição de componentes bioativos promoveu uma redução significativa na largura dos riscos na superfície, o que é um indicativo claro do processo de autorreparação. Adicionalmente, a espectroscopia Raman confirmou a incorporação dos bioativos nos revestimentos e indicou alterações na estrutura superficial após a exposição à solução salina, ressaltando a interação entre o revestimento e o meio. A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou variações significativas na resistência à corrosão ao longo do tempo, destacando que o revestimento $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG}/\text{CaP}/\text{BG}$ apresentava inicialmente alta resistência superficial, que gradualmente se deteriorou. Em contrapartida, a resistência interfacial mostrou um padrão oposto, iniciando-se

em valores baixos e aumentando consideravelmente até o final do experimento.

Assim, o grupo contendo biovidro (BG) apresentou as melhores propriedades anticorrosivas e de autorreparação entre os grupos analisados. A interação do BG com os demais componentes do revestimento potencializou as propriedades regenerativas e protetoras do material, tornando-o uma opção promissora para aplicações em biomateriais.

6 CONCLUSÃO

Os resultados desta pesquisa demonstraram a viabilidade e a versatilidade da técnica de eletrodeposição para a obtenção de revestimentos multicomponentes sobre substratos de TiCp4. A variação na composição química dos revestimentos resultou em diferenças significativas na morfologia superficial e nas propriedades eletroquímicas das amostras. O revestimento de TiO₂(Mg) destacou-se por apresentar a maior resistência à corrosão, indicando um grande potencial para aplicações biomédicas. A formação de uma camada passiva mais densa e aderente, associada à presença de magnésio, contribuiu para a melhoria do desempenho corrosivo desse material.

No entanto, a adição de FeOG e CaP aos revestimentos resultou em uma diminuição da resistência à corrosão, sugerindo que a interação entre esses elementos e o TiO₂(Mg) pode ter promovido a formação de defeitos na interface metal-óxido, facilitando a penetração de íons corrosivos. A compreensão dos mecanismos de corrosão nesses sistemas complexos é fundamental para o desenvolvimento de estratégias para melhorar a durabilidade dos implantes.

Além disso, o estudo comparativo entre diferentes revestimentos de titânio evidenciou que a incorporação de componentes bioativos, como magnésio, óxido de ferro e grafeno (FeOG), fosfato de cálcio (CaP) e biovidro (BG), exerce uma influência significativa sobre a capacidade de reparação e a resistência à corrosão desses materiais. O titânio puro (TiCp4) apresentou a menor capacidade de autorreparação, enquanto a combinação de TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG destacou-se por seu desempenho superior, demonstrando uma notável capacidade de cicatrização de riscos e formação de uma nova camada protetora ao longo do tempo.

A análise por microscopia óptica confocal corroborou esses achados, revelando que a adição de componentes bioativos promoveu uma redução significativa na largura dos riscos na superfície, o que é um indicativo claro do processo de reparação. Adicionalmente, a espectroscopia Raman confirmou a incorporação dos bioativos nos revestimentos e indicou alterações na estrutura superficial após a exposição à solução salina, ressaltando a de interação entre o revestimento e o meio. A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou variações significativas na resistência à corrosão ao longo do tempo, destacando que o revestimento TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG apresentava inicialmente alta resistência superficial, que gradualmente se deteriorou. Em contrapartida, a resistência interfacial mostrou um padrão oposto, iniciando-se em valores baixos e aumentando consideravelmente até o final do experimento.

Em síntese, embora o revestimento TiO₂(Mg) tenha apresentado a maior resistência à corrosão, a inclusão de componentes como FeOG e CaP trouxe benefícios adicionais, como a bioatividade, mesmo com impacto na resistência. Os resultados da capacidade de autorreparação indicam que o grupo TiO₂(Mg)FeOG/CaP/BG demonstrou a melhor capacidade de autorreparação,

sugerindo um material promissor para aplicações em ambientes corrosivos. Esses achados abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de biomateriais mais eficazes e autorreparáveis, que podem contribuir significativamente para a melhoria de implantes e dispositivos médicos e servir de base para o desenvolvimento de novos biomateriais com propriedades otimizadas.

Por fim, o tempo necessário para a preparação de cada amostra, estimado em aproximadamente cinco dias, foi planejado para equilibrar a qualidade dos revestimentos e minimizar os custos. Embora esse prazo seja relativamente curto, é importante considerar que, em um cenário de produção em larga escala, os custos operacionais podem aumentar, exigindo uma análise cuidadosa para otimizar a viabilidade econômica do processo.

Referências

- ABINAYA, S. et al. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Elsevier, v. 19, p. 100368, 2021.
- AL-BAT'HI, S. A. Electrodeposition of nanostructure materials. In: *Electroplating of Nanostructures*. [S.l.]: IntechOpen, 2015.
- ALIOFKHAZRAEI, M. et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, Elsevier, v. 5, p. 100121, 2021.
- AMBARD, A. J.; MUENINGHOFF, L. Calcium phosphate cement: review of mechanical and biological properties. *Journal of Prosthodontics*, Wiley Online Library, v. 15, n. 5, p. 321–328, 2006.
- AMBLARD, M. et al. Fundamentals of modern peptide synthesis. *Peptide synthesis and applications*, Springer, p. 3–24, 2005.
- AVOURIS, P.; DIMITRAKOPOULOS, C. Graphene: synthesis and applications. *Materials today*, Elsevier, v. 15, n. 3, p. 86–97, 2012.
- AYORINDE, T.; SAYES, C. M. An updated review of industrially relevant titanium dioxide and its environmental health effects. *Journal of Hazardous Materials Letters*, Elsevier, p. 100085, 2023.
- AZEVEDO, M. et al. Corrosion mechanisms of zn(mg, al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. the role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate. *Corrosion Science*, maio 2014.
- BAHADIR, E. B.; SEZGINTÜRK, M. K. A review on impedimetric biosensors. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, Taylor & Francis, v. 44, n. 1, p. 248–262, 2016.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- BASKARAN, I.; NARAYANAN, T. S.; STEPHEN, A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline cu–ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. *Materials Letters*, Elsevier, v. 60, n. 16, p. 1990–1995, 2006.
- BENREZGUA, E. et al. Synthesis and properties of copper doped zinc oxide thin films by sol-gel, spin coating and dipping: A characterization review. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1267, p. 133639, 2022.
- BERGSLIEN, E. T. X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains. *Forensic Science International*, v. 332, p. 111171, jan. 2022.
- BHUYAN, M. S. A. et al. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, Springer, v. 6, p. 65–83, 2016.

- BIKSON, M.; DATTA, A.; ELWASSIF, M. Establishing safety limits for transcranial direct current stimulation. *Clinical neurophysiology: official journal of the International Federation of Clinical Neurophysiology*, NIH Public Access, v. 120, n. 6, p. 1033, 2009.
- BOCCHETTA, P. et al. Passive layers and corrosion resistance of biomedical ti-6al-4v and β -ti alloys. *Coatings*, MDPI, v. 11, n. 5, p. 487, 2021.
- BOSE, S.; TARAFDER, S. Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 1401–1421, 2012.
- BROWNE, W. R. *Electrochemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, 2018.
- CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles-a short review. *Journal of Aerospace Technology and Management*, SciELO Brasil, v. 7, p. 267–276, 2015.
- CATTEAUX, R. et al. Synthesis, characterization and bioactivity of bioglasses in the na₂o–cao–p₂o₅–sio₂ system prepared via sol gel processing. *chemical engineering research and design*, Elsevier, v. 91, n. 12, p. 2420–2426, 2013.
- CAVALEIRO, A.; HOSSON, J. T. de. *Nanostructured coatings*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.
- CHAABANE, L. et al. Functionalization of developed bacterial cellulose with magnetite nanoparticles for nanobiotechnology and nanomedicine applications. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 247, p. 116707, 2020.
- CHEN, S. et al. The anticorrosion mechanism of phenolic conversion coating applied on magnesium implants. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 463, p. 953–967, 2019.
- CHOLEWA-KOWALSKA, K. et al. Gel-derived bioglass as a compound of hydroxyapatite composites. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 5, p. 055007, 2009.
- CHOUDHURY, P.; AGRAWAL, D. Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 206, n. 2-3, p. 360–365, 2011.
- CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 71, p. 1201–1215, 2017.
- CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-Ray Diffraction*. 4th. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2014. ISBN 978-0132549161.
- DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational spectroscopy*, Elsevier, v. 57, n. 2, p. 163–176, 2011.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. *São Carlos: IQSC*, p. 40, 2012.
- DIBA, M. et al. Exploiting bisphosphonate–bioactive-glass interactions for the development of self-healing and bioactive composite hydrogels. *Macromolecular rapid communications*, Wiley Online Library, v. 37, n. 23, p. 1952–1959, 2016.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, Elsevier, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.

EBRAHIMI, S. et al. Fabrication of hydroxyapatite with bioglass nanocomposite for human wharton's-jelly-derived mesenchymal stem cell growing substrate. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI, v. 22, n. 17, p. 9637, 2021.

EBRAHIMI, S.; SIPAUT, C. S. Synthesis of hydroxyapatite/bioglass composite nanopowder using design of experiments. *Nanomaterials*, MDPI, v. 12, n. 13, p. 2264, 2022.

ELIAZ, N.; METOKI, N. Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications. *Materials*, MDPI, v. 10, n. 4, p. 334, 2017.

ESPINOSA-FALLER, F. J. et al. Magnetic properties of nano (iron oxide)-decorated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 317, p. 129173, 2024.

FERNANDES, H. R. et al. Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering. *Materials*, MDPI, v. 11, n. 12, p. 2530, 2018.

FERRARIS, S. et al. Multifunctional commercially pure titanium for the improvement of bone integration: Multiscale topography, wettability, corrosion resistance and biological functionalization. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 60, p. 384–393, 2016.

FOTOVVATI, B.; NAMDARI, N.; DEHGhanghadikolaei, A. On coating techniques for surface protection: A review. *Journal of Manufacturing and Materials processing*, MDPI, v. 3, n. 1, p. 28, 2019.

FU, C.; RAVINDRA, N. M. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, Thomas Telford Ltd, v. 1, n. 4, p. 229–244, 2012.

GAO, J.; SU, Y.; QIN, Y.-X. Calcium phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies. *Bioactive Materials*, Elsevier, v. 6, n. 5, p. 1223–1229, 2021.

GAO, L. et al. A novel dual-adhesive and bioactive hydrogel activated by bioglass for wound healing. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 66, 2019.

GENTIL, V. Corrosão. 4^{ed}. *Rio de Janeiro: Editora LTC*, 2011.

GHOUSE, S. M.; PUGAZHENTHI, I. Development of titanium dioxides for anticorrosive coatings for corrosion protection. In: *Smart Anticorrosive Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2023. p. 251–257.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Application of scanning electron microscopy–energy dispersive x-ray spectroscopy (sem-eds). In: *Comprehensive analytical chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2017. v. 75, p. 153–168.

GOGOTSI, Y.; DOMNICH, V. *High pressure surface science and engineering*. [S.l.]: CRC Press, 2019.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, R.; CAMPBELL, E.; NAUMOV, A. Multifunctional graphene oxide/iron oxide nanoparticles for magnetic targeted drug delivery dual magnetic resonance/fluorescence imaging and cancer sensing. *PLoS One*, Public Library of Science San Francisco, CA USA, v. 14, n. 6, p. e0217072, 2019.

- GRAU-CRESPO, R. et al. Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 25, p. 255401, 2010.
- HAILY, A. A. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanomaterials for sensing environmental volatile compounds (VOCs): A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, p. 117454, 2023.
- HANSEN, D. C. Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario. *The Electrochemical Society Interface*, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 31, 2008.
- HOYOS-ARBELÁEZ, J.; VÁZQUEZ, M.; CONTRERAS-CALDERÓN, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. *Food Chemistry*, Elsevier, v. 221, p. 1371–1381, 2017.
- IKANI, N.; PU, J. H.; COOKE, K. Analytical modelling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate influence of corrosion product on solution resistance. *Powder Technology*, Elsevier, v. 433, p. 119252, 2024.
- ISA, N. N. C.; MOHD, Y.; YURY, N. Electrochemical deposition and characterization of hydroxyapatite (HAP) on titanium substrate. *Appl. Mater. Today*, Elsevier, v. 3, p. 46–52, 2012.
- JAIN, A.; WADHAWAN, S.; MEHTA, S. Biogenic synthesis of biocompatible L-lysine coated hematite NPs for seed germination. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 136, p. 109169, 2022.
- JENA, G.; PHILIP, J. A review on recent advances in graphene oxide-based composite coatings for anticorrosion applications. *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v. 173, p. 107208, 2022.
- JIANG, J. et al. Characterization and biocompatibility study of hydroxyapatite coating on the surface of titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 375, p. 645–651, 2019.
- JUSTINO, C. I. et al. Graphene based sensors and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 91, p. 53–66, 2017.
- KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 102, p. 844–862, 2019.
- KAZMIRUK, V. *Scanning electron microscopy*. [S.l.]: InTech, 2012.
- KHAMME, E.; SAKULKALAVEK, A.; SAKDANUPHAB, R. Anti-corrosion performance of vinyl ester resin films with titanium dioxide and graphene hybrid reinforcement. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 33, p. 104888, 2022.
- KIAHOSSEINI, S. R. et al. Structural and corrosion characterization of hydroxyapatite/zirconium nitride-coated AZ91 magnesium alloy by ion beam sputtering. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 401, p. 172–180, 2017.
- KÖRKEL, A. F. et al. Thermochemical oxidation of commercially pure titanium; controlled formation of robust white titanium oxide layers for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 467, p. 129716, 2023.

- KOSTELAC, L. et al. Investigation of hydroxyapatite (hap) containing coating on grade 2 titanium alloy prepared by plasma electrolytic oxidation (peo) at low voltage. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, v. 30, p. 101888, 2022.
- KYRYLENKO, S. et al. Effects of the sources of calcium and phosphorus on the structural and functional properties of ceramic coatings on titanium dental implants produced by plasma electrolytic oxidation. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 119, p. 111607, 2021.
- LEONARDI, S. et al. A comparison of the ethanol sensing properties of α -iron oxide nanostructures prepared via the sol-gel and electrospinning techniques. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 27, n. 7, p. 075502, 2016.
- LEVIN, M. et al. Effects of titanium implant surface topology on bone cell attachment and proliferation in vitro. *Medical Devices: Evidence and Research*, Taylor & Francis, p. 103–119, 2022.
- 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*, Elsevier, v. 105, p. 110062, 2019.
- LICARI, J. J. Coating materials for electronic applications: polymers, processing, reliability, testing. William Andrew, 2003.
- LUNIN, A. V. et al. Synthesis of highly-specific stable nanocrystalline goethite-like hydrous ferric oxide nanoparticles for biomedical applications by simple precipitation method. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 541, p. 143–149, 2019.
- MAGAR, H. S.; HASSAN, R. Y.; MULCHANDANI, A. Electrochemical impedance spectroscopy (eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors*, MDPI, v. 21, n. 19, p. 6578, 2021.
- MAKHLOUF, A. S. H. *Handbook of smart coatings for materials protection*. [S.l.]: Elsevier, 2014.
- MARIN, E.; BOSCHETTO, F.; PEZZOTTI, G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 108, 2020.
- MARIN, E.; LANZUTTI, A. Biomedical applications of titanium alloys: A comprehensive review. *Materials*, MDPI, v. 17, n. 1, p. 114, 2023.
- MARRO, J. B. et al. The influence of pulse plating frequency and duty cycle on the microstructure and stress state of electroplated copper films. *Thin solid films*, Elsevier, v. 621, p. 91–97, 2017.
- MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. [S.l.]: William Andrew, 2010.
- 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*, Elsevier, v. 312, p. 125441, 2021.
- MERCANTE, L. et al. Eletrofação e nanofibras: fundamentos e aplicações. In: JORNADA CIENTÍFICA-EMBRAPA SÃO CARLOS, 15., 2023, São Carlos, SP. Anais . . . , 2024.

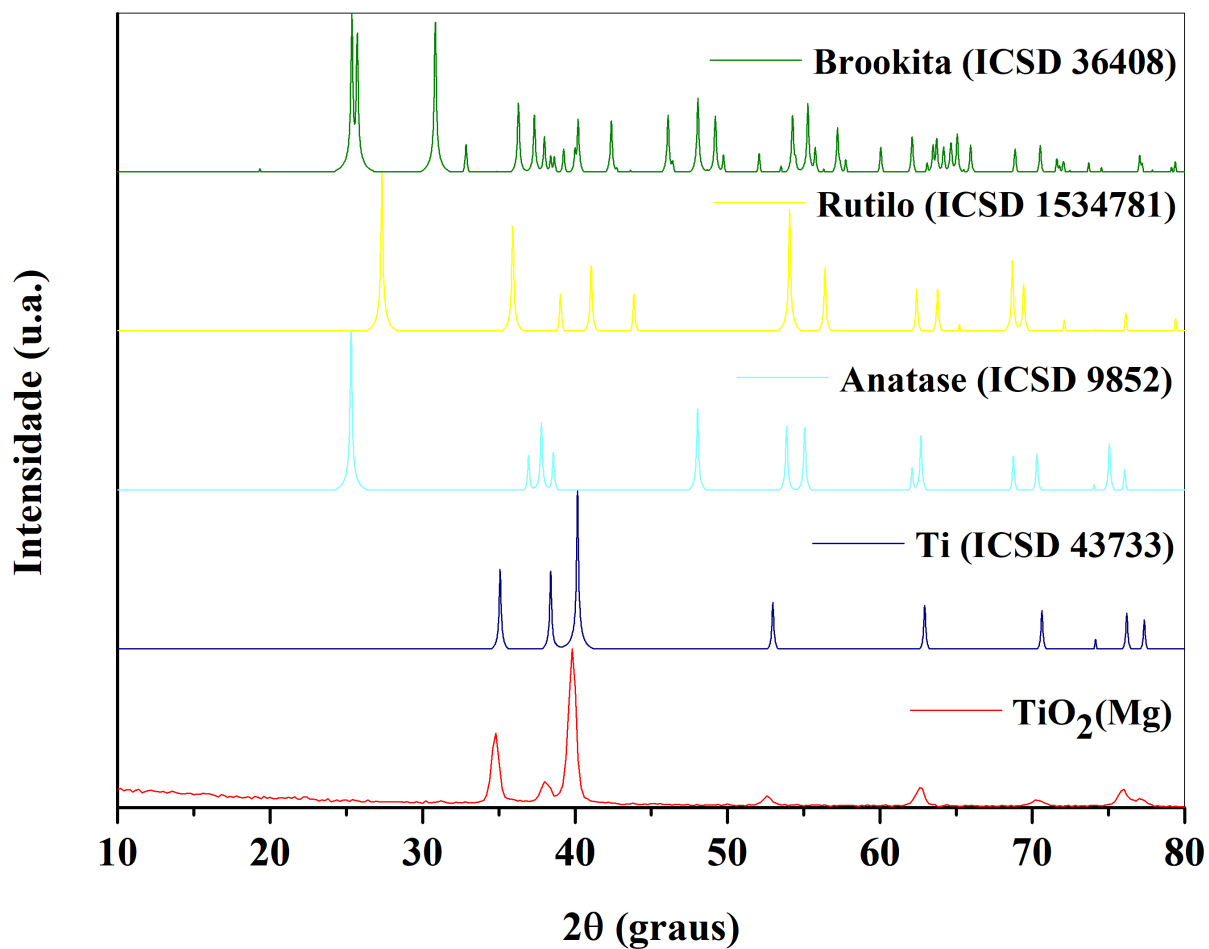
- MERCANTE, L. A. et al. Electrospun nanofibers and their applications: advances in the last decade. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 44, p. 717–736, 2021.
- MERCIER, B. et al. Density fluctuations measurement by rayleigh scattering using a single photomultiplier. *AIAA Journal*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, v. 56, n. 4, p. 1310–1316, 2018.
- MOHAJERNIA, S. et al. Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy az31 in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 263, p. 54–60, 2015.
- MONDAL, S. et al. Magnetic hydroxyapatite: a promising multifunctional platform for nanomedicine application. *International journal of nanomedicine*, Taylor & Francis, p. 8389–8410, 2017.
- MOSKALEWICZ, T. et al. Electrophoretic deposition, microstructure and properties of multicomponent sodium alginate-based coatings incorporated with graphite oxide and hydroxyapatite on titanium biomaterial substrates. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 575, p. 151688, 2022.
- MOVLAEE, K. et al. Electrochemical platform for simultaneous determination of levodopa, acetaminophen and tyrosine using a graphene and ferrocene modified carbon paste electrode. *Microchimica Acta*, Springer, v. 184, p. 3281–3289, 2017.
- MOVLAEE, K. et al. Iron-based nanomaterials/graphene composites for advanced electrochemical sensors. *Nanomaterials*, MDPI, v. 7, n. 12, p. 406, 2017.
- NAGUIB, G. H.; NASSAR, H. M.; HAMED, M. T. Antimicrobial properties of dental cements modified with zein-coated magnesium oxide nanoparticles. *Bioactive Materials*, Elsevier, v. 8, p. 49–56, 2022.
- NASEER, F. et al. Superior antibacterial activity of reduced graphene oxide upon decoration with iron oxide nanorods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 8, n. 5, p. 104424, 2020.
- NEPEL, T. C. D. M. Eletrodeposição pulsada para a remoção e reúso do cobre de efluentes industriais e a formação de revestimentos de nícu resistentes à corrosão. 2019.
- NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/tio₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis. *Surface and coatings technology*, Elsevier, v. 125, n. 1-3, p. 407–414, 2000.
- OLIVER-URRUTIA, C. et al. Lyophilized polyvinylpyrrolidone hydrogel for culture of human oral mucosa stem cells. *Materials*, MDPI, v. 14, n. 1, p. 227, 2021.
- OOMS, E. et al. Histological evaluation of the bone response to calcium phosphate cement implanted in cortical bone. *Biomaterials*, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 989–1000, 2003.
- OSHIDA, Y. *Bioscience and bioengineering of titanium materials*. [S.l.]: Elsevier, 2010.
- PADDOCK, S. W. An introduction to confocal imaging. *Confocal microscopy methods and protocols*, Springer, p. 1–34, 1999.

- PANAH, N. G. et al. Preparation and in-vitro characterization of electrospun bioactive glass nanotubes as mesoporous carriers for ibuprofen. *Ceramics International*, Elsevier, v. 42, n. 9, p. 10935–10942, 2016.
- 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. *Ceramics international*, Elsevier, v. 47, n. 20, p. 28122–28144, 2021.
- PAULINE, S. A.; RAJENDRAN, N. Effect of sr on the bioactivity and corrosion resistance of nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 36, p. 194–205, 2014.
- PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- PENG, R. et al. Mofs meet electrospinning: New opportunities for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 453, p. 139669, 2023.
- PRENGEL, H.; PFOUTS, W.; SANTHANAM, A. State of the art in hard coatings for carbide cutting tools. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 102, n. 3, p. 183–190, 1998.
- PUSHP, P.; DASHARATH, S.; ARATI, C. Classification and applications of titanium and its alloys. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 54, p. 537–542, 2022.
- RADWAN, A. B. et al. Properties enhancement of ni-p electrodeposited coatings by the incorporation of nanoscale y₂o₃ particles. *Applied surface science*, Elsevier, v. 457, p. 956–967, 2018.
- RAJU, K. A. K. et al. Enhanced corrosion resistance of 58s bioglass integrated tio₂ nanotubular arrays. *Next Nanotechnology*, Elsevier, v. 6, p. 100070, 2024.
- RENEKER, D. H.; FONG, H. Polymeric nanofibers: introduction. In: . [S.l.]: ACS Publications, 2006.
- 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.
- RIBEIRO, J. Espectroscopia de impedância eletroquímica: Uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 6, 2020.
- RONOH, K. et al. Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: A review. *Biomedical Engineering Advances*, Elsevier, p. 100047, 2022.
- RUTLEDGE, G. C.; FRIDRIKH, S. V. Formation of fibers by electrospinning. *Advanced drug delivery reviews*, Elsevier, v. 59, n. 14, p. 1384–1391, 2007.
- SANDOVAL-JABALERA, R. et al. Corrosion behavior of engineering alloys in synthetic wastewater. *Journal of materials engineering and performance*, Springer, v. 15, p. 53–58, 2006.
- SANTOS, A. et al. A tribological investigation of the titanium oxide and calcium phosphate coating electrochemical deposited on titanium. *Metals*, MDPI, v. 13, n. 2, p. 410, 2023.
- SHEN, S. et al. Bond strength and corrosion resistance of bioglass coated magnesium alloy fabricated by uniaxial pressing and microwave hybrid heating. *Materials & Design*, Elsevier, v. 86, p. 610–615, 2015.

- SINGH, S. et al. Bioglass: A new era in modern dentistry. *European Journal of General Dentistry*, Thieme Medical and Scientific Publishers Pvt. Ltd., v. 11, n. 01, p. 001–006, 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*, Elsevier, v. 697, p. 137801, 2020.
- SØRENSEN, P. A. et al. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of coatings technology and research*, Springer, v. 6, p. 135–176, 2009.
- SPIZZIRRI, P. et al. Nano-raman spectroscopy of silicon surfaces. *arXiv preprint arXiv:1002.2692*, 2010.
- SRINIVAS, P. et al. Development of ni–cu materials library by using combinatorial pulsed electrodeposition. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Springer, v. 66, p. 429–432, 2013.
- 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.
- STEPANOVSKA, J. et al. Treatments for enhancing the biocompatibility of titanium implants. *Biomedical Papers of the Medical Faculty of Palacky University in Olomouc*, v. 164, n. 1, 2020.
- SUCHANEK, K. et al. The influence of nanoporous anodic titanium oxide substrates on the growth of the crystalline hydroxyapatite coatings. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 186, p. 167–178, 2017.
- SUN, J.; LIU, Y. Unique constant phase element behavior of the electrolyte–graphene interface. *Nanomaterials*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 923, 2019.
- 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*, Elsevier, v. 15, n. 2, p. 103568, 2022.
- SUN, S.-N. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 23, n. 3, p. 037503, 2014.
- TABIA, Z. et al. Mesoporous bioactive glass nanoparticles doped with magnesium: drug delivery and acellular in vitro bioactivity. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 22, p. 12232–12246, 2019.
- TAKALAPALLY, S. et al. A critical review on surface coatings for engineering materials. *Int. J. Mech. Eng. Technol*, v. 7, n. 5, p. 80–85, 2016.
- TANG, D. et al. Biphasic calcium phosphate nano-composite scaffolds reinforced with bioglass provide a synthetic alternative to autografts in a canine tibiofibula defect model. *Chinese medical journal*, Chinese Medical Journals Publishing House Co., Ltd. 42 Dongsi Xidajie . . . , v. 127, n. 07, p. 1334–1338, 2014.
- TEIXEIRA, J. V. U. et al. Partially reduced graphene oxide produced by glucose in alkaline conditions using probe sonication: the role of the base in reduction. *Journal of materials research and technology*, Elsevier, v. 26, p. 1785–1797, 2023.

- TESTING, N. A. . *STA 449 F3 Jupiter*. 2024. Acessado em: 10 de outubro de 2024. Disponível em: <<https://analyzing-testing.netzsch.com/pt-BR/produtos/ofertas-especiais/sta-449-f3-jupiter>>.
- TICIANELLI, E. A. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17*. [S.l.]: Edusp, 1998.
- TIWARI, S. K. et al. Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 41, n. 4, p. 257–317, 2016.
- TRINO, L. D. Desenvolvimento e otimização de materiais nanocristalinos para células solares sensibilizadas. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2014.
- TRINO, L. D. et al. Titanium surface bio-functionalization using osteogenic peptides: surface chemistry, biocompatibility, corrosion and tribocorrosion aspects. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 81, p. 26–38, 2018.
- TSYNTSARU, N. et al. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Springer, v. 48, p. 491–520, 2012.
- VERRON, E. et al. Calcium phosphate biomaterials as bone drug delivery systems: a review. *Drug discovery today*, Elsevier, v. 15, n. 13-14, p. 547–552, 2010.
- VIRTANEN, S. et al. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 4, n. 3, p. 468–476, 2008.
- WANG, H. et al. In vitro corrosion behavior and cytocompatibility of pure fe implanted with ta. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 320, p. 201–205, 2017.
- WANG, J. et al. Anodizing process of titanium and formation mechanism of anodic tio2 nanotubes. *Progress in Chemistry*, v. 28, n. 2/3, p. 284, 2016.
- WANG, J.; ZENG, H. Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 288, p. 102346, 2021.
- WANG, M. et al. Phase evolution and formation of λ phase in ti3o5 induced by magnesium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 774, p. 1189–1194, 2019.
- WANG, S. et al. Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, Nature Publishing Group UK London, v. 1, n. 1, p. 41, 2021.
- WEI, D. et al. Structures, bonding strength and in vitro bioactivity and cytotoxicity of electrochemically deposited bioactive nano-brushite coating/tio2 nanotubes composited films on titanium. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 340, p. 93–102, 2018.
- WEI, W.; ZHAOHUI, W.; TAEKYUNG, C. Woo-sik kim. recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies, and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater*, v. 16, p. 43, 2015.
- WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. *São Paulo: EDUSP*, 2013.
- WU, G. *Raman spectroscopy: an intensity approach*. [S.l.]: World Scientific, 2016.
- XU, Z. et al. Topic review: application of raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining. *Micromachines*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 361, 2018.

- XUE, J. et al. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 119, n. 8, p. 5298–5415, 2019.
- XUE, T. et al. Surface modification techniques of titanium and its alloys to functionally optimize their biomedical properties: thematic review. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 603072, 2020.
- YANG, Z.; ZHENG, X.; ZHENG, J. A facile one-step synthesis of fe₂o₃/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced electrochemical determination of dopamine. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 709, p. 581–587, 2017.
- YOU, M. et al. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of mg alloys. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 120, p. 111734, 2021.
- ZAPATA, K. P. et al. Determination of synergistic effect between roughness and surface chemistry on cell adhesion of a multilayer si-hydroxyapatite coating on ti6al4v obtained by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 760, p. 139489, 2022.
- ZAREBIDAKI, A.; MOFIDI, S. H. H.; NODEZH, A. S. Corrosion mechanism of titanium dioxide nanotubes in ringer's solution. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 29, p. 102943, 2021.
- ZENG, Q. et al. Self-healing elastin–bioglass hydrogels. *Biomacromolecules*, ACS Publications, v. 17, n. 8, p. 2619–2625, 2016.
- ZHANG, X. et al. Modulating degradation of sodium alginate/bioglass hydrogel for improving tissue infiltration and promoting wound healing. *Bioactive materials*, Elsevier, v. 6, n. 11, p. 3692–3704, 2021.
- ZHAO, Q. et al. Osteogenic activity and antibacterial ability on titanium surfaces modified with magnesium-doped titanium dioxide coating. *Nanomedicine*, Taylor & Francis, v. 14, n. 9, p. 1109–1133, 2019.
- ZHONG, Y.; ZHEN, Z.; ZHU, H. Graphene: Fundamental research and potential applications. *FlatChem*, Elsevier, v. 4, p. 20–32, 2017.

APÊNDICE A – Análise Comparativa de Difratomogramas de TiO_2Mg e Fases de TiO_2 .Figura 48 – Análise Comparativa de Difratomogramas de $\text{TiO}_2\text{(Mg)}$ e Fases de TiO_2 .

APÊNDICE B – Análise Comparativa do tratamento de ultrassom para remoção do NaCl do grupo $\text{TiO}_2\text{Mg/FeOG/CaP}$.

Foi realizado um teste para verificar a influência do banho ultrassônico no grupo $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG/CaP}$ em sua resistência à corrosão, decorrente do NaCl identificado no MEV e na EDS. Para isso, foi realizado um banho ultrassônico por 15 minutos, seguido pela polarização potenciodinâmica.

De acordo com os resultados da Tabela 11, os valores de densidade de corrente permaneceram próximos entre as amostras sem e com ultrassom. Também, conforme a Figura 49, a diferença de valor perceptível é a do potencial de corrosão. Assim, de acordo com os resultados dos testes de ultrassom, embora tenhamos observado uma diferença no potencial de corrosão, a cinética do processo se manteve inalterada.

Tabela 11 – Comparativo do $\text{TiO}_2(\text{Mg})\text{FeOG/CaP}$ com e sem ultrassom.

Amostra	OCP (V)	Densidade de corrente (A/cm^2)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Resistência à polarização ($\text{M}\Omega$)	Potencial de corrosão (V)
Sem ultrassom	-0,200	1,35E-07	0,0047949	1,53E+05	-0,39297
Com ultrassom	-0,044	1,3845E-07	0,0049039	1,4937E+05	-0,10177

Fonte: Autoria própria.

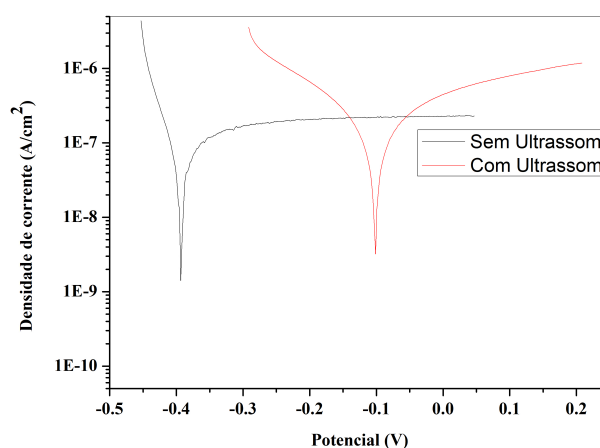


Figura 49 – Análise Comparativa de Difrátogramas de $\text{TiO}_2(\text{Mg})$ e Fases de TiO_2 .

APÊNDICE C – Circuitos equivalentes utilizados para a análise de autorreparação.

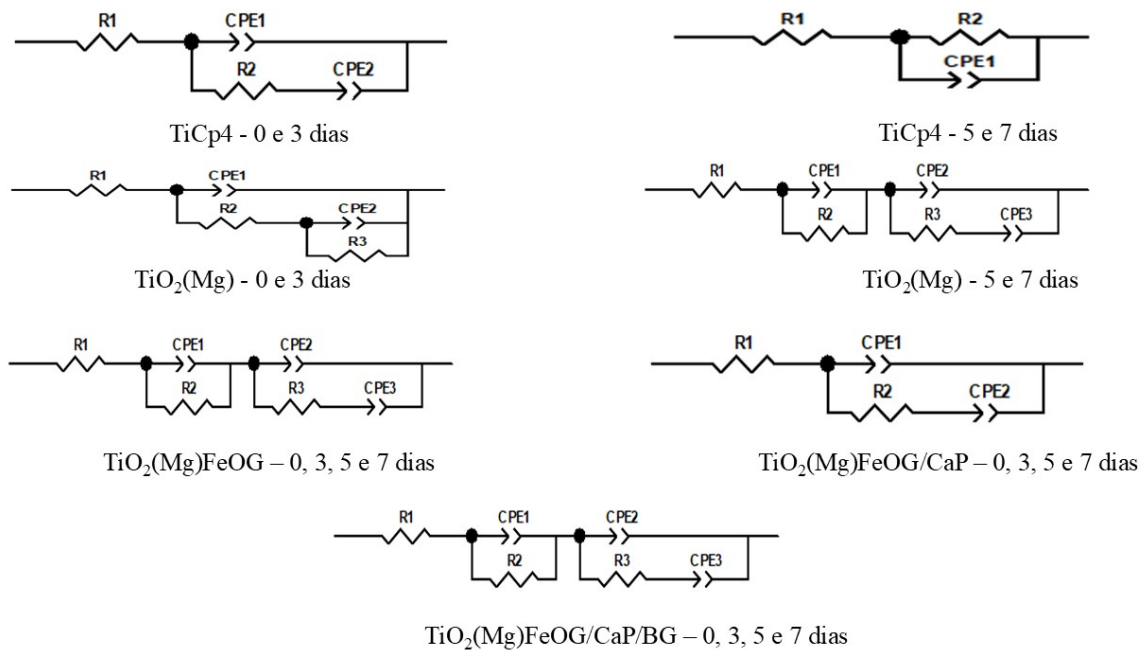


Figura 50 – Circuitos equivalentes utilizados para os grupos de estudo.