

Influência de revestimento híbrido na resistência à corrosão do titânio

Influence of hybrid coating on corrosion resistance of titanium

Influencia del recubrimiento híbrido en la resistencia a la corrosión del titanio

Recebido: 10/08/2022 | Revisado: 2208/2022 | Aceito: 24/08/2022 | Publicado: 02/09/2022

Matheus Henrique Reisdorfer

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6037-1597>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: matheus.reisdorfer@gmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>

Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível A (RHAE), Brasil

E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Fernando Dal Pont Morisso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: morisso@feevale.br

Tiele Caprioli Machado

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3787-7976>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: tiele@feevale.br

Ana Luiza Ziulkoski

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4084-4502>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: analuiza@feevale.br

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0850-4003>

Universidade Feevale, Brasil

E-mail: ctofeevale@gmail.com

Resumo

Os biomateriais, após implantados, permanecem em contato com o fluido corpóreo, que contribui na corrosão dos materiais, comprometendo sua integridade em alguns tipos de biomateriais, para biomateriais de cerâmicas sinterizadas em altas temperaturas, como a Hidroxiapatita este fato não ocorre. Este trabalho tem por objetivo estudar a resistência à corrosão do titânio quando submetidos ao fluido corpóreo simulado (SBF). Amostras de titânio cp grau 2 foram anodizadas com eletrólito 1M H₃PO₄ e 1M H₃PO₄ + 0,15% HF p/v com 10 V por 30 minutos. Os revestimentos híbridos são compostos pelos precursores alcóxidos de metacrilóxiopropiltrimetoxissilano (MPTS) e tetraetóxisilano (TEOS). Amostras não anodizadas e anodizadas foram recobertas com o revestimento híbrido. O revestimento foi analisado por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise de termogravimetria (TGA). As amostras foram analisadas com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ângulo de contato, polarização potenciodinâmica, Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que a deposição do revestimento híbrido sobre as amostras anodizadas não foi efetivo como esperado, uma vez que o filme depositado apresentou irregularidades, indicando melhor comportamento corrosivo das amostras somente anodizadas.

Palavras-chave: Titânio; Anodização; Precursores alcóxidos silanos.

Abstract

The biomaterials, after implanted, remain in contact with the body fluid, which contributes to the corrosion of the materials, compromising their integrity in some types of biomaterials. This work aims to study the corrosion resistance of titanium when subjected to simulated body fluid (SBF). Grade 2 cp titanium samples were anodized with 1M H₃PO₄ and 1M H₃PO₄ + 0.15% HF w/v electrolyte at 10 V for 30 minutes. The hybrid coatings are composed of the alkoxide precursors of methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) and tetraethoxysilane (TEOS). Non-anodized and anodized samples were coated with the hybrid coating. The coating was analyzed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry analysis (TGA). The samples were analyzed with Scanning Electron Microscopy (SEM), contact angle, potentiodynamic polarization, Open Circuit Potential (OCP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE). The results showed that the deposition of the hybrid coating on the anodized samples was not effective as expected, since the deposited film showed irregularities, indicating better corrosive behavior of the only anodized samples.

Keywords: Titanium; Anodizing; Silicon alkoxide precursors.

Resumen

Los biomateriales, luego de implantados, quedan en contacto con el fluido corporal, lo que contribuye a la corrosión de los materiales, comprometiendo su integridad en algunos tipos de biomateriales. Este trabajo tiene como objetivo estudiar la resistencia a la corrosión del titanio cuando se somete a fluido corporal simulado (SBF). Las muestras de titanio cp de grado 2 se anodizaron con 1 M H₃PO₄ y 1 M H₃PO₄ + 0,15 % HF p/v electrolito a 10 V durante 30 minutos. Los recubrimientos híbridos están compuestos por precursores de alcóxido de metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) y tetraetoxisilano (TEOS). Las muestras no anodizadas y anodizadas se recubrieron con el recubrimiento híbrido. El revestimiento se analizó usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis de termogravimetría (TGA). Las muestras fueron analizadas con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), ángulo de contacto, polarización potenciodinámica, Potencial de Circuito Abierto (OCP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Los resultados mostraron que la deposición del recubrimiento híbrido sobre las muestras anodizadas no fue efectiva como se esperaba, ya que la película depositada presentó irregularidades, indicando un mejor comportamiento corrosivo de las muestras únicamente anodizadas.

Palabras clave: Titanio; Anodizado; Precursores de alcóxido de silano.

1. Introdução

Os materiais utilizados para integração bem como a interação com sistemas biológicos, ou biomateriais, como são conhecidos desde a década de 60, tem como objetivo tratar, substituir, complementar ou estimular eventos fisiológicos de órgãos ou tecidos, cuja função está danificada ou foi perdida. Os biomateriais englobam alguns materiais poliméricos, cerâmicos, metálicos e compósitos. No Brasil, para atender a essencial melhora na saúde geral do povo brasileiro, grande parte dos biomateriais é importada, gerando altos gastos para o Sistema Único de Saúde (SUS). Desta forma, observa-se uma enorme necessidade do desenvolvimento científico e tecnológico no campo de biomateriais (Oréface et al., 2012).

Em 2017, foram utilizadas 2,3 milhões de órteses e próteses em procedimentos cirúrgicos no SUS, com impacto de R\$ 1,25 bilhão de recursos federais (Brasil, 2018). Segundo a International Osteoporosis Foundation (2012), estima-se que haja atualmente 121.000 fraturas de quadril por ano no Brasil, com projeções para que esse número aumente para 140.000 no ano de 2020 e 160.000 em 2050. Estima-se que o custo do tratamento de um paciente com fratura de quadril seja US\$ 3.987. (International Osteoporosis Foundation, 2012).

Quando o fluido corpóreo permanece em contato com os biomateriais implantados contribuem com o desgaste e corrosão dos materiais, comprometendo a integridade mecânica e estrutural do implante, levando a sua falha prematura (Manivasagam et al., 2010). A resistência a este processo de desgaste advém de uma fina película de óxido formada na superfície metálica em contato ao ar. Esta película, na forma de camada de passivação, impede a troca de íons, protegendo a superfície do material utilizado (Kaur et al., 2019). Uma vez rompida a camada de passivação, o processo de corrosão inicia-se, e a liberação dos íons metálicos ocorre até que o filme seja regenerado. O tempo de repassivação, portanto, é decisivo para a determinação da taxa de corrosão e varia de acordo com o material. Nesse contexto, ligas à base de titânio, por exemplo, apresentam menor tempo de repassivação do que outros materiais metálicos (Manivasagam et al., 2010).

O titânio é amplamente utilizado como biomaterial, especialmente em próteses, dispositivos para uso cardiovascular e para fixação de fraturas, devido a sua elevada biocompatibilidade, baixa densidade, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão superior em comparação ao aço inoxidável (Pires et al., 2015). O titânio apresenta maior tendência de osseointegração, característica importante para implantes de longa duração. A reduzida ou inexistente reação do titânio com os tecidos que circundam o implante é decorrente da passivação, formada pelo filme de dióxido de titânio (TiO₂), na superfície do metal (Kaur et al., 2019; Verma et al., 2020).

Com a possibilidade de melhorar a resistência à corrosão, a bioatividade e obter biocompatibilidade, revestimentos superficiais híbridos compostos por precursores alcóxidos de silício são utilizados (Sharifnabi et al., 2014; Premkumar et al., 2018). Estudos envolvendo a utilização de revestimentos superficiais híbridos em biomateriais metálicos demonstraram aumento na bioatividade, tendência de viabilidade celular (Tan et al., 2013) e melhoras na resistência a corrosão com a

aplicação de mais de uma camada de revestimento (Akhtar, 2018).

2. Metodologia

Para realização deste trabalho, foram utilizadas chapas de titânio c.p. grau 2, na forma retangular, de dimensões 40 mm x 20 mm e com espessura de 1 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química requerida pela norma ASTM B265 (ASTM B265, 2020), para a classificação do titânio como c.p. grau 2.

Tabela 1. Máxima composição permitida para titânio cp grau 2 (ASTM B265, (2020)).

Elemento	Composição (%)
Carbono	0,08
Ferro	0,30
Hidrogênio	0,015
Nitrogênio	0,03
Oxigênio	0,25
Resíduos, cada	0,1
Resíduos, total	0,4
Titânio	Saldo

Fonte: Autores.

Preparação da superfície

Antes do processo de anodização, as amostras de titânio foram decapadas em solução aquosa decapante de 40 HF:60 HNO₃, para garantir a eliminação de óleos e óxidos das superfícies, garantindo uma homogeneidade superficial, favorecendo a adesão do filme anodizado sobre as superfícies, melhorando a eficiência como revestimento anticorrosivo (kunst et al., 2021).

Processo de anodização

As anodizações das amostras de titânio foram realizadas com uso de uma fonte de tensão de 0-300 V e corrente de 0-0,5 A, acoplada a um computador, com *software* para registro dos dados. O processo foi realizado em modo potencioestático, com aplicação de 10 V, por 30 minutos, à temperatura ambiente. A amostra de titânio foi conectada como ânodo, e um fio de platina como cátodo, com distância de 10 mm entre si, com as superfícies paralelas.

Os eletrólitos utilizados para anodização foram soluções aquosas de 1 M H₃PO₄ sem e com adição de 0,15 % p/v de HF, para obtenção de óxidos do tipo barreira e poroso, respectivamente.

Preparação e aplicação do revestimento híbrido

O revestimento utilizado foi obtido por meio do método sol-gel, a partir das reações de hidrólise dos alcóxidos MPTS e TEOS. Os precursores alcóxidos foram misturados com etanol, a temperatura ambiente (22 °C), sob agitação magnética para preparação do sol nas proporções definidas como: TEOS:sol (1:10); MPTS:sol (1,5:10); água:sol (1,5:10); etanol:sol (6:10) (Sakai et al., 2012; Certhoux et al., 2013). Após a homogeneização, foi acrescentada água à mistura, obtendo-se um sol com pH entre 6,0 e 6,5. A água adicionada foi previamente acidificada com a adição de ácido acético, para proporcionar ajustes em valores de pH 4 (Van Ooij et al., 2005; Oliveira, 2014). O ajuste do pH da mistura foi feito para determinar um valor em que se tenha uma máxima velocidade de hidrólise das moléculas dos precursores alcóxidos e mínima velocidade de condensação das moléculas de alcóxi-silano já hidrolisadas (silanol) em solução (Oliveira, 2014). A mistura foi mantida em agitação constante por 10 minutos, até obtenção de um sol transparente e límpido. Objetivando a maior formação de grupos silanóis, o processo

de hidrólise foi conduzido a temperatura ambiente, sem agitação por um período de oito horas, para garantir uma completa e rápida reticulação. Após as oito horas de hidrólise, os filmes foram curados em estufa por 30 minutos, na temperatura de 90 °C (Sakai et al., 2012; Certhoux et al., 2013).

Para análise somente do revestimento híbrido, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e curada em estufa a 90 °C durante 30 minutos. Depois disso, os filmes curados foram removidos das placas de Petri para as análises de FTIR, TGA e DTG. Para a aplicação do sol na superfície metálica, foi utilizada a técnica de imersão. Ela ocorre em cinco etapas, que consistem na imersão do metal na solução, no início da remoção do metal do banho, na deposição da solução sobre a superfície do metal através de adsorção por pontes de hidrogênio e drenagem, no escoamento gravitacional da solução em excesso e no início da evaporação dos solventes e condensação das moléculas hidrolisadas presentes na solução (Brinker et al., 1990; Salvador et al., 2017).

As amostras não anodizadas e anodizadas foram cobertas com os revestimentos híbridos MPTS e TEOS. Os revestimentos utilizados foram produzidos por meio do método sol-gel, e depositados sobre a superfície das amostras, através da técnica de imersão. Foi aplicada dupla camada de revestimento, que consiste na imersão da amostra no sol, seguida de 30 minutos de cura na estufa a 90 °C e novamente realizada a imersão no sol, seguida de outro período de 30 minutos de cura na estufa a 90 °C. Conforme estudado por Akhtar *et al.* (2018), a aplicação de uma única camada, mostrou-se menos eficiente em comparação a camadas mais espessas na proteção a corrosão, em seu estudo foram realizadas em amostras com aplicações de uma, três e cinco camadas, sendo que a que apresentou melhor resultado protetivo foi a amostra com três camadas, ou seja, uma baixa espessura não mostrou-se eficiente e uma grande espessura de revestimento obteve resultados inferiores a amostra com três camadas. A nomenclatura das amostras estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras utilizadas.

Amostras	Tratamento	Revestimento
Ti	-	-
Ti-B	Anodização em 1M H ₃ PO ₄	-
Ti-P	Anodização em 1M H ₃ PO ₄ + HF	-
Ti-MT	-	MPTS e TEOS
Ti-B-MT	Anodização em 1M H ₃ PO ₄	MPTS e TEOS
Ti-P-MT	Anodização em 1M H ₃ PO ₄ + HF	MPTS e TEOS

Fonte: Autores.

Eletrólito para os ensaios de caracterização eletroquímica

Entre as diversas técnicas desenvolvidas para o estudo do comportamento de biomateriais, a utilização de solução de fluido corpóreo simulado (SBF) como eletrólito para avaliação do comportamento eletroquímico têm se mostrado bastante promissora para fins de simulação das condições do ambiente corpóreo (Brooks et al., 2017). As propriedades anticorrosivas das amostras foram avaliadas por meio de ensaios eletroquímicos em solução de SBF como eletrólito. Na Tabela 3 estão apresentados os reagentes utilizados na composição do SBF, assim como a quantidade e a ordem em que foram dissolvidos em água destilada (Kokubo et al., 2006).

Tabela 3. Reagentes para a preparação de 1 litro de solução de SBF (Kokubo et al., 2006).

Ordem	Reagente	Composição (g)	Pureza
1	Cloreto de sódio (NaCl)	8,035	99,5
2	Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	0,355	99,5
3	Cloreto de potássio (KCl)	0,225	99,5
4	Fosfato de potássio dibásico trihidratado (K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O)	0,231	99
5	Cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl ₂ .6H ₂ O)	0,311	98
6	Ácido clorídrico [HCl (1,0 M)]	39 mL	-
7	Cloreto de cálcio (CaCl ₂)	0,292	95
8	Sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄)	0,072	99
9	Tris(hidroximetil)aminometano [(OHCH ₂) ₃ CNH ₂]	6,118	99
10	Ácido clorídrico [HCl (1,0 M)]	0-5 mL	-

Fonte: Autores.

Ensaio de Caracterização Estrutural do Revestimento Híbrido

O ensaio de FTIR foi realizado em espectrofotômetro da marca Perkin Elmer® e de modelo Spectrum Two FT-IR. Cada espectro foi obtido pela acumulação de 4 varreduras, com incidência de feixes na região do infravermelho na escala de 480 a 4000 cm⁻¹. Neste ensaio foram avaliados os filmes híbridos removidos das placas de Petri.

Para a Análise TGA foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu®, de modelo TGA-51. O ensaio foi conduzido a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar, com temperaturas de 23 a 1100 °C. Neste ensaio o filme híbrido removido da placa de Petri foi avaliado.

Ensaio de Caracterização Superficial

As amostras foram avaliadas quanto a morfologia em vista de topo por meio de análise em equipamento MEV, de marca Jeol e de modelo JSM-6510LV.

A análise de hidrofobicidade foi feita por meio de medição de ângulo de contato em solução líquida de SBF, com uso de equipamento para medição da marca Labcontrol®, de modelo OCA 15EC. O ensaio foi realizado em triplicata e a aquisição de dados foi feita através do *software* SCA20_U, da Dataphysics Instruments®.

Ensaio de Caracterização Eletroquímica

A polarização potenciodinâmica foi realizada no intervalo de -200 mV à 200 mV com relação ao potencial de circuito aberto. A varredura utilizada durante o ensaio foi de 10 mV/s. As amostras analisadas permaneceram 1 hora imersas em SBF, antes da realização do ensaio, para garantir a estabilização do potencial.

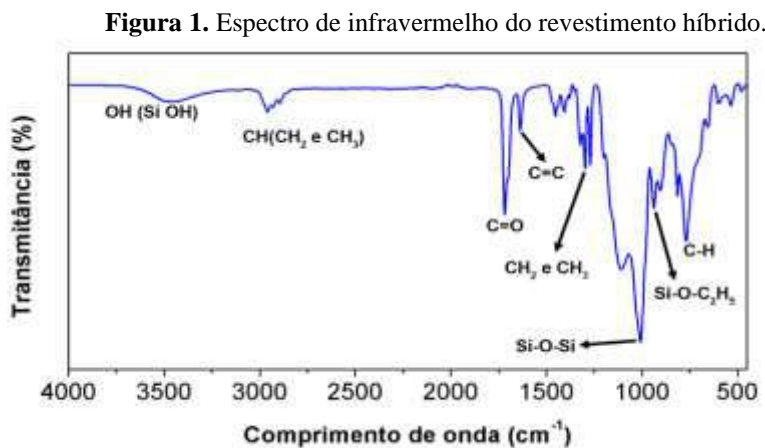
O Potencial de Circuito Aberto das amostras foi avaliado para monitorar o valor do potencial de corrosão com o tempo de exposição à solução de SBF (pH = 7,4) sem aplicação de corrente, bem como acompanhar a estabilidade desse potencial para os ensaios de EIE. Portanto, os valores de OCP foram obtidos antes das medidas de EIE, no mesmo eletrólito.

As medidas de EIE foram realizadas durante 528 horas. As análises foram realizadas em 1, 24, 168, 192, 264, 336, 360 e 528 horas. A frequência utilizada foi de 0,01 Hz até 100 kHz, com amplitude de potencial de 20 mV. As amostras foram realizadas em duplicata.

3. Resultados e Discussão

FTIR

A Figura 1 apresenta o espectro de infravermelho do revestimento híbrido, constituído pelos precursores MPTS e TEOS, curado à temperatura de 90 °C.



Fonte: Autores.

Na Figura 1, as bandas entre 900 e 960 cm^{-1} indicam a presença de $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ decorrente da hidrólise incompleta dos precursores MPTS e TEOS. Entre 1000 e 1200 cm^{-1} , observam-se bandas intensas que são atribuídas a ligações Si-O-Si, as quais são as principais ligações da estrutura do filme a base de alcóxi-silanos responsáveis pela proteção barreira (Eaton et al., 2001). As bandas presentes entre 1600 e 1750 cm^{-1} estão associadas com as vibrações de alongamento dos grupos C = O e C = C. Os picos em 2900 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações CH (CH_2 e CH_3) na cadeia alifática do alcóxi-silano MPTS. A absorção entre 3200 e 3700 cm^{-1} é característica da deformação axial do OH, que pode surgir devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) não condensados durante a cura dos filmes. A Tabela 4 mostra as posições das bandas e respectivas atribuições das bandas, de acordo com a Figura 1.

Tabela 4. Respectivas atribuições das bandas de acordo com o espectro de FTIR (Figura 1) do filme híbrido.

Posição da Banda (cm^{-1})	Atribuição da Banda
600-800	Estiramento C-H ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$)
800-890	Estiramento Si-O (Si-OH)
900-960	Estiramento simétrico $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ dos grupos não hidrolisados
1000-1200	Estiramento Si-O das ligações Si-O-Si reticulada
1300-1400	Dobramento CH_2 e CH_3
1600-1670	Deformação axial de C = C-H
1700-1750	Deformação axial C = O
2900-3000	Estiramento simétrico e assimétrico C-H (CH_2 e CH_3)
3200-3700	Deformação axial do grupo OH do Si-OH

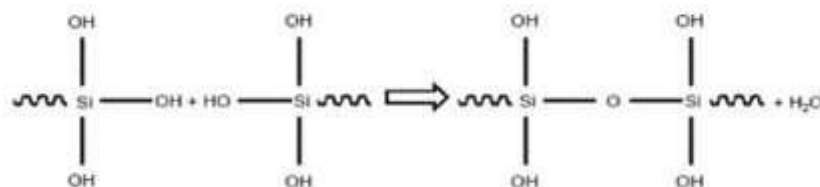
Fonte: Salvador *et al.* (2017).

Observa-se, na Figura 1, que existe um pico em menor intensidade referente às bandas entre 3200 e 3700 cm^{-1} , o que indica que existem deformações axiais das ligações O-H dos grupos silanóis. A formação de grupos OH é um parâmetro determinante na estrutura final da macromolécula e da funcionalidade do monômero, sendo definida como o número de

ligações que este pode estabelecer (Salvador et al., 2017). Logo, quanto maior a concentração de OH na estrutura do filme após a sua cura, menor a condensação dos grupos silanóis e consequentemente menor é sua estabilidade e função barreira, uma vez que indica a formação de um filme menos reticulado e com o caráter mais hidrofílico.

A Figura 2 permite verificar isso através da reação que ocorre durante o processo de cura dos filmes híbridos. Os resultados de FTIR de revestimentos híbridos curados a 90°, 180° e 300°C, obtidos por Salvador et al. 2017, revelam que, embora os sistemas de cura a 180 °C e 300 °C apresentem menores bandas referentes à deformação axial O-H do grupo Si-OH, o que atesta a condensação dos grupos silanóis, as bandas entre 1000 e 1200 cm⁻¹ são bem mais significativas para o sistema com cura à 90 °C. Maiores bandas, entre 1000 e 1200 cm⁻¹, atribuídas ao filme de cura a 90 °C, indicam maior concentração de ligações siloxano (Si-O-Si) responsáveis pela eficiência da proteção barreira, promovendo a formação de filme contínuo, impermeável e denso. Segundo alguns autores, maiores concentrações de ligações siloxano resultam em melhor proteção contra corrosão (Franquet et al., 2003; Graeve et al., 2007; Kunst et al., 2015). Dessa forma, as bandas correspondentes ao estiramento Si-O das ligações siloxano, indicam que a hidrólise, condensação e cura do revestimento foram mais completas, promovendo uma boa reticulação de ligações covalentes (Ooij et al., 2005). A intensidade dos picos de FTIR para os sistemas testados, indicam que a temperatura de 90 °C foi suficiente para as reações de reticulação e para a evaporação dos solventes durante o processo de cura. Outros autores (Kunst et al., 2015; Salvador et al., 2017) escolheram a temperatura de 90 °C para cura durante 1 hora de revestimentos a base de TEOS/MAP, obtendo a formação de filmes compactos e uniformes. Por outro lado, Chou et al., 2003 obtiveram revestimentos TEOS/MAP densos e sem falhas para cura em 300 °C, entretanto, durante 30 minutos. Diante de diferentes estudos sobre a cura de revestimento híbridos, pode-se inferir que, as temperaturas e tempos de curas ideais variam conforme a composição do revestimento de organo-silano e a superfície metálica, e por esse motivo, devem ser avaliadas para cada alcóxi-silano/metál.

Figura 2. Reação de condensação durante a cura do filme híbrido.

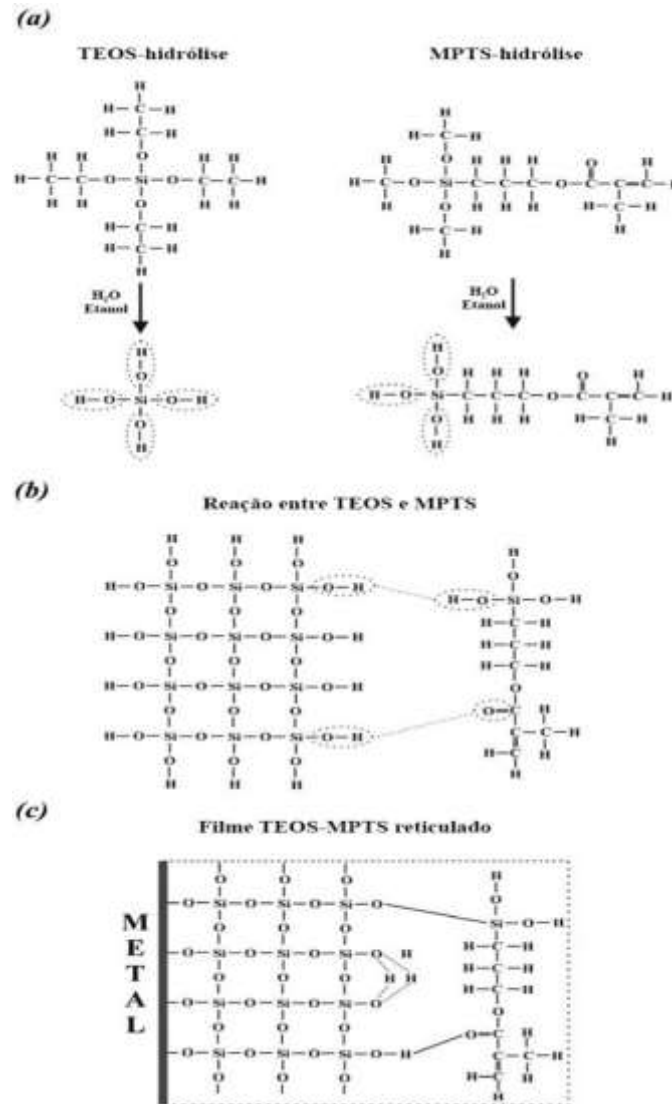


Fonte: Kunst *et al.* (2015).

Com base nos resultados obtidos por FTIR e TGA, Beltrami *et al.* (2017) propôs mecanismos de reação para a formação do filme (Figura 3).

Estes mecanismos são mostrados na Figura 3(a), onde é mostrado que, para a reação de hidrólise dos precursores alcóxidos em água-álcool, ocorre uma quebra das ligações orgânicas, isso converte as ligações silanóis (Si-OH). Como é mostrado na Figura 3(b), a reação entre TEOS e MPTS foi observada para hidrolisar, onde os grupos OH do MPTS e TEOS se uniram para formar uma ligação siloxano (Si-O-Si). Além disso, as partículas silanizadas tornaram-se reativas e ligadas às partículas MPTS, através de ligações duplas. A Figura 3(c) mostra que os grupos de Si-OH remanescentes foram adsorvidos pela superfície do metal, por ligações de hidrogênio. Durante o processo de cura, através da reação de condensação, essas conexões tornaram-se ligações covalentes siloxano-metálicas, e os grupos Si-OH em excesso foram reticulados através de uma rede siloxano (Si-O-Si). Essa rede siloxano promoveu o efeito protetor contra a penetração agressiva (Salvador et al., 2017).

Figura 3. Mecanismo de formação do revestimento MPTS e TEOS.



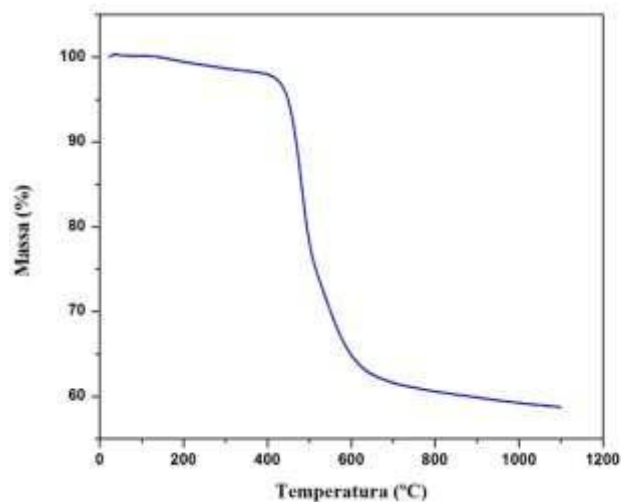
Fonte: Salvador *et al.* (2017).

Análise Termogravimétrica

A Figura 4 apresenta o termograma obtido pela TGA para o sistema de temperatura de cura a 90 °C. Observa-se apenas uma reação de degradação, com perda de massa gradual e uniforme, numa estreita faixa de temperatura.

O evento de perda de massa da amostra inicia a partir de 452,01 °C e termina em aproximadamente 533,26 °C. O revestimento analisado, perdeu cerca de 36,27 % de sua massa inicial em temperatura ambiente de 23 °C, até a temperatura limite de teste, de 1100 °C. Pelo gráfico da DTGA, apresentado na Figura 5, é possível determinar a temperatura máxima de degradação para o sistema, que se encontra em aproximadamente 480,47 °C. O filme demonstrou o início da degradação em temperaturas a partir de 190 °C, o que indica a instabilidade térmica antes de atingir os 300 °C. Esse resultado foi comprovado por Salvador *et al.* (2017), em que o revestimento da amostra curada a 300 °C sofreu degradação. Por meio do gráfico é possível afirmar que o revestimento não sofreria degradação pela temperatura se utilizado in vivo, uma vez que sua degradação inicia em 190 °C e o corpo humano poderia atingir uma temperatura máxima de 42 °C, numa situação extrema.

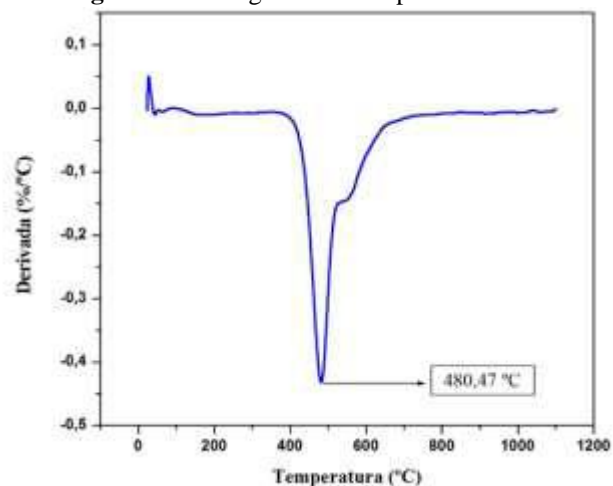
Figura 4. Termograma do filme híbrido obtido pela análise de TGA.



Fonte: Autores.

Os resultados apresentados nos termogramas de TGA e DTGA demonstram que a temperatura de cura escolhida para os sistemas promoveu a estabilidade térmica necessária para a aplicação desejada. Não foram observados eventos significativos para perda de massa dos solventes etanol e/ou água por evaporação, indicando que a temperatura e o tempo utilizados foram suficientes para ocorrer a evaporação de todos os solventes e promover a cura do filme.

Figura 5. Termograma obtido pela análise de DTGA.



Fonte: Autores.

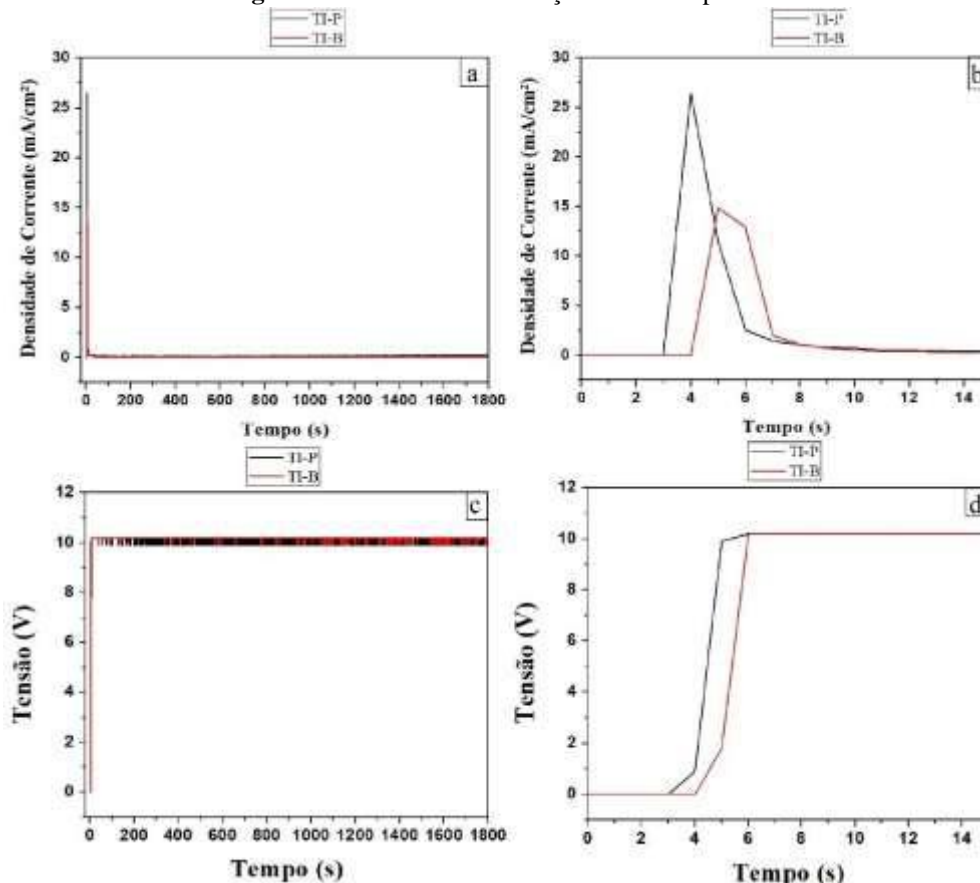
Análise dos Transientes de Anodização

A Figura 6 apresenta os transientes de densidade de corrente e tensão aplicados nas amostras anodizadas em 1M H_3PO_4 e 1M $H_3PO_4 + 0,15\%$ p/v de HF. Para melhor visualização dos fenômenos, os gráficos foram plotados em 1800 s e em 15 s de anodização.

Observa-se na Figura 6, o aumento de tensão linear com o tempo de anodização até o potencial atingir 10 V e, um pico de densidade de corrente, para as duas amostras anodizadas. A tensão estabiliza em 10 V, enquanto a densidade de corrente cai e estabiliza, com poucas variações, após os dez segundos de início do processo, atingindo valores próximos de zero. Após o processo mantém-se estável, com pequenas oscilações de tensão e densidade de corrente, pois são nos primeiros

segundos do processo de anodização que os filmes óxidos são formados, melhorando a resistência à troca de íons pela superfície onde o óxido se encontra (Kunst *et al.*, 2021).

Figura 6. Gráficos de anodização barreira e porosa.



Fonte: Autores.

Estudos apresentados por Sul *et al.* (2001) mostra que a curva transitória tensão-tempo do ácido fosfórico demonstra uma inclinação constante (dV / dt), conhecida como taxa de anodização ou de formação. Este autor relata que a espessura do óxido aumenta linearmente com o aumento da tensão de formação. Esse comportamento corresponde à curva característica tensão x tempo. Como consequência, a taxa de formação de óxido no ácido fosfórico apresenta um comportamento específico, pois é quase constante para qualquer tempo de anodização, uma vez que o potencial se torna constante. Mesmo com baixa densidade de corrente observada durante a anodização e comportamento semelhante dos transientes em condições de anodização diferentes, espera-se a formação de nanotubos devido à presença de HF no eletrólito, causando a transição de óxido do tipo barreira para o tipo poroso. De acordo com Kowalski *et al.* (2013), a formação de algumas nanoestruturas são mais complexas, tendo em vista seu mecanismo de crescimento, fatores críticos adicionais, como a dissolução de óxido e tensão na interface metal-óxido, os quais desempenham também um papel importante. No entanto, os primeiros estágios das camadas nanotubulares ou nanoporosas são muito semelhantes à formação de camadas do tipo barreira.

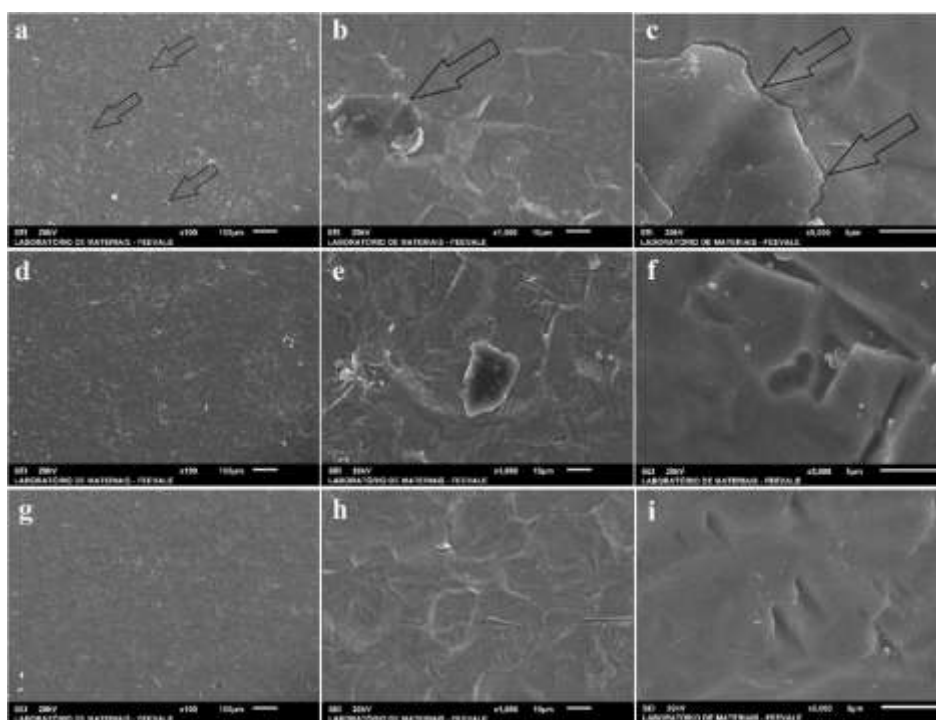
Portanto, muitas vezes as informações necessárias para modelar os estágios iniciais do crescimento do tubo são obtidas a partir de estudos sobre o crescimento das camadas do tipo barreira. Atualmente, em vista das técnicas analíticas disponíveis, alguns dos parâmetros cinéticos podem ser extraídos apenas exatamente para as camadas do tipo barreira, uma vez que seu crescimento e estrutura são mais simples. Um exemplo é o íon fluoreto, essencial para o crescimento de muitas

estruturas nanotubulares e nanoporosas. No titânio do tipo barreira, verificou-se que a taxa de migração de fluoretos é maior que a dos íons oxigênio. A camada rica em fluoreto (deficiente em oxigênio) é frequentemente encontrada na base do óxido, a qual é solúvel em água, ocasionando caminhos preferenciais para formação dos tubos. Observações semelhantes foram feitas para fluoretos utilizados durante a formação de TiO₂ nanotubular. Comportamento semelhante de baixa densidade de corrente foi observado por Graef *et al.* (2020) que constatou a formação de nanotubos, com tubos da ordem de nanômetros, comportando-se como barreira apesar de formar tubos.

Análise Morfológica de Ti e Ti Anodizado

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV, das amostras Ti(a, b, c), Ti-B(d, e, f) e Ti-P(g, h, i), respectivamente, nas magnitudes de 100x, 1000x e 5000x.

Figura 7. Micrografia das amostras Ti(a, b, c), Ti-B(d, e, f) e Ti-P(g, h, i), nas magnitudes de 100x, 1000x e 5000x.



Fonte: Autores.

Nas micrografias de titânio sem revestimento (Figura 7 - a, b, c) observam-se irregularidades e fissuras na superfície da amostra, decorrentes do processo de obtenção da chapa de titânio. Além disso, essa chapa contém óxido natural de TiO₂, que é instável, sobre o titânio puro quando em contato com oxigênio na temperatura ambiente. O titânio forma uma camada que cresce espontaneamente, sendo constituída principalmente de TiO₂ e Ti₃O₅. Essa camada tem poucos nanômetros de espessura e acompanha a topografia do metal, que apresenta uma superfície irregular (Kunst *et al.*, 2021), assim como a topografia encontrada por Fadl-allah *et al.* (2010) para Ti-CP. Porém, por se tratar de um material utilizado como biomaterial esta camada formada ao ar apresenta baixa dureza superficial e baixa resistência ao desgaste, principalmente se tratando de aplicações em articulações e/ou próteses, que sofrem desgaste, impacto e atrito constantes. Portanto, esta camada não é suficientemente eficaz para proteger o Ti-cp em alguns ambientes agressivos, devido a sua fina espessura (Chen *et al.*, 2013; Catauro *et al.*, 2014). No entanto, vale ressaltar que a velocidade de oxidação do titânio depende das condições do meio e pode ocorrer em duas condições: em anaerobiose, onde a água é o agente de oxidação e em aerobiose, onde o oxigênio é o agente de

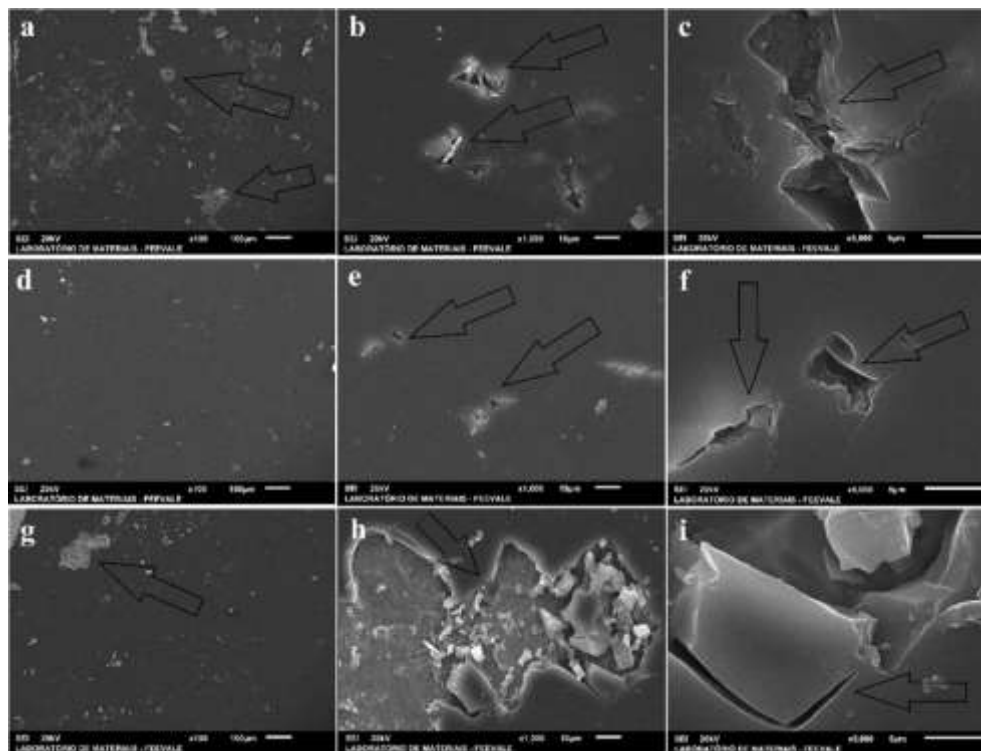
oxidação (Diener et al., 2005). Ao mesmo tempo, as superfícies de implantes de titânio e suas ligas podem formar ambientes propícios para a adesão e proliferação bacteriana, beneficiando a formação do chamado biofilme que é, em boa parte, inacessível para o sistema imunológico do corpo humano e resistente à ação de drogas (Rodríguez-Cano et al., 2013).

Nas amostras anodizadas em 1M H₃PO₄ e 1M H₃PO₄ + 0,15% p/v de HF observa-se nas micrografias (Figura 7 - d, e, f, g, h, i) morfologia semelhante ao titânio não anodizado (Figura 7 - a, b, c). Isso indica a formação de um filme de óxido barreira fino, com espessura próxima aquela formada ao ar. Na amostra 1M H₃PO₄ + 0,15% p/v de HF (Figura 7 - g, h, i) não foram observados os nanotubos relatados por Graef et al. (2020). Isto pode ser devido ao tipo de análise para verificação morfológica, no caso deste trabalho foi utilizado MEV, enquanto no trabalho de Graef foi utilizado (MEV-FEG). No entanto, não se pode descartar a formação de nanotubos ou porosidade no titânio anodizado em HF, uma vez que o eletrólito é propício para ocorrência de dissolução de óxido, formando poros (Kowalsk et al., 2013). Fuhr *et al.* (2020) verificou em seu estudo sobre a anodização colorida de titânio com soluções de licor pirolenhoso de acácia negra que a topografia das superfícies apresenta os alvéolos provenientes da decapagem, porém menos pronunciados. Isso indica que o filme ainda apresenta-se fino, mesmo aquele formado em presença de HF que deveria ser do tipo poroso.

Análise Morfológica do Revestimento Híbrido Depositado Sobre as Amostras Ti e Ti Anodizado

Na Figura 8 são apresentadas as micrografias obtidas ao MEV, das amostras contendo filme híbrido Ti-MT(a, b, c), Ti-B-MT(d, e, f) e Ti-P-MT(g, h, i), respectivamente, nas magnitudes de 100x, 1000x e 5000x.

Figura 8. Micrografia das amostras Ti-MT(a, b, c), Ti-B-MT(d, e, f) e Ti-P-MT(g, h, i), nas magnitudes de 100x, 1000x e 5000x.



Fonte: Autores.

As micrografias das amostras revestidas com os precursores alcóoxidos MPTS e TEOS (Figura 8) mostram uma superfície irregular com fissuras e deslocamento em algumas regiões da amostra. Conforme observado nas análises de FTIR (Figura 1), a banda entre 3200 e 3700 cm⁻¹ foi pouco expressiva, indicando uma quantidade insuficiente de grupos Si-OH.

Esses grupos Si-OH são responsáveis pela interação silano/metálico e portanto, a quantidade insuficiente desses grupos resultaria na menor adesão Metal-Oxigênio-Silício (Ooi et al., 2005), o que explicaria a superfície irregular e o deslocamento observados na Figura 8. Além disso, deve-se considerar também que a temperatura de cura pode fragilizar o filme. Kunst et al., 2015 observou pela análise morfológica que o aumento da temperatura de cura promove a formação de microfissuras nos revestimentos MAP e TEOS. Isso pode estar relacionado ao fato de que as moléculas do solvente evaporam mais rapidamente, e, antes mesmo de chegar à superfície do revestimento silano, criam fissuras que diminuem a eficiência na proteção barreira do filme (Mohammadloo et al., 2012).

No entanto, a quantidade de imperfeições e deslocamentos está diretamente relacionada com o substrato em que o revestimento híbrido foi depositado. Observa-se que as amostras Ti-MT e Ti-P-MT apresentaram maior quantidade de imperfeições e deslocamentos do que a amostra Ti-B-MT (Figura 8 - d, e, f), que aparentemente apresentou um revestimento com cobertura uniforme e homogêneo. Os revestimentos híbridos quando depositados formam inicialmente ligações de Van der Waals com óxido depositado na superfície metálica, chamadas de metalosilanos, e em seguida durante o processo de secagem são formadas as ligações covalentes estáveis (Si-O-Si), conferindo ao filme aderência ao substrato metálico (Zheng et al., 2010). Para a amostra não anodizada (Ti-MT), a interação do filme híbrido pode ocorrer diretamente no metal base, uma vez que o filme formado ao ar é bastante fino e instável. Nesse caso, as imperfeições e deslocamentos observados para esta amostra seriam também devido à deficiência de oxigênio (presente no óxido) para garantir a interação Metal-Oxigênio-Silício.

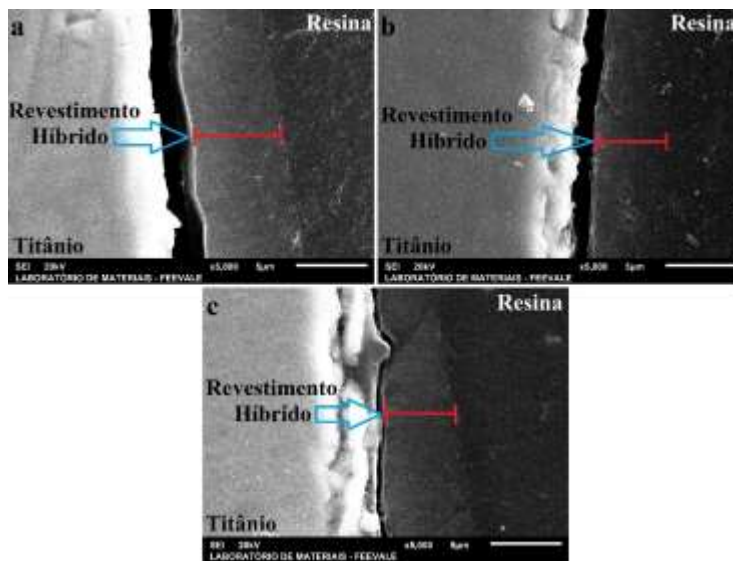
Já na amostra Ti-P-MT (Figura 8 - g, h, i) a formação de fissuras e o deslocamento ocorreu em magnitudes maiores, o que indica a falta de adesão do revestimento a base de precursores alcóóidos sobre a anodização porosa. Isso pode estar associado à formação de micro-ar que pode dificultar a formação do revestimento e sua aderência ao substrato metálico. Conforme Liu *et al.* (2014), o óxido amorfo inicial é capaz de desenvolver sem dificuldades a condução eletrônica. A formação de bolhas de oxigênio na interface óxido/eletrólito cria pequenos poros (Leach et al., 1988; Kunst et al., 2021) que diminuem a área de condução eletrônica, o que induz o filme formado a criar modificações para manter o transporte eletrônico e consequentemente as características do campo elétrico formado no sistema. Essas modificações são justamente o arranjo dos átomos do revestimento híbrido de maneira organizada, em planos cristalinos e em pontos localizados (Figura 3), ou seja, nos vazios de oxigênio (Fadl-Allah et al., 2010), criando pontos preferenciais de corrosão e diminuindo a adesão do revestimento. Portanto, apesar dos transientes de anodização indicarem comportamento semelhante para as amostras Ti-B e Ti-P (Figura 6) e não ter sido identificados poros nas micrografias ao MEV da amostra Ti-P (Figura 7 - g), o comportamento distinto de deposição do revestimento híbrido concorda com o fato de que a amostra Ti-P pode apresentar porosidade em sua superfície, mesmo que da ordem de nanômetros.

Análise da Seção Transversal dos Revestimentos Híbridos por Meio de Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 9 são apresentadas as micrografias ao MEV, da seção transversal das amostras Ti-MT (a), Ti-B-MT (b) e Ti-P-MT (c). Na Tabela 5 são apresentadas as médias de espessura do revestimento híbrido.

Na Figura 9, pode-se visualizar que a camada de revestimento híbrido depositada sobre o titânio puro e anodizado obteve melhor afinidade com a resina depositada na preparação da seção transversal do que com o substrato, ficando assim ligada com a resina e desprendendo da superfície do titânio puro e anodizado. Isso já era esperado pois o radical orgânico dos precursores alcóóidos reage com o bisfenol A através da reação com o grupo hidroxila do corpo da molécula da resina epóxi, formando um éster-carboxílico, que em seguida reage com o grupo epóxi (Plueddemann, 1982, Salvador et al., 2017).

Figura 9. Micrografias da seção transversal de amostras de titânico com revestimento híbrido, Ti-MT (a), Ti-B-MT (b) e Ti-P-MT (c), com magnificação de 5000x.



Fonte: Autores.

Também pode-se verificar que ocorreu a formação de uma camada de revestimento com pouca variação de espessura (como pode ser observado nos valores de desvio padrão na Tabela 5), sendo as maiores variações devido às irregularidades da superfície o titânio, a qual não foi lixada e polida ocasionado uma maior variabilidade na espessura de camada do revestimento híbrido depositado. Essas irregularidades decorrentes do processo de obtenção do titânio puro foram observadas nas morfologias obtidas ao MEV (Figura 7 - a, b, c).

Pode-se verificar na Tabela 5 que o revestimento híbrido Ti-B-MT apresentou menor espessura de camada ($3,41 \pm 0,46 \mu\text{m}$), seguida da amostra Ti-P-MT ($5,01 \pm 0,83 \mu\text{m}$) e Ti-MT ($6,43 \pm 0,39 \mu\text{m}$). A menor espessura observada para a amostra Ti-B-MT pode estar associada ao revestimento mais homogêneo observado nas micrografias de topo obtidas ao MEV (Figura 8) em comparação às outras amostras revestidas. Salvador et al., 2018 verificaram em seu estudo que os revestimentos híbridos com espessura menor, apresentam uma rede rígida Si-O-Si a qual mostra a eficácia do revestimento, assegurando o efeito barreira do revestimento híbrido e conseqüentemente maior resistência à corrosão. Essa redução da espessura do filme foi relacionada ao aumento da densidade proveniente de processos de maior reticulação da rede de sílica (Ooij et al., 2005). Alguns fatores afetam camadas mais espessas, tornando-as mais frágeis, como a temperatura de secagem. No processo de cura ocorre compressão da camada de silano devido à reticulação (Kunst et al., 2015), podendo fragilizar e danificar camadas mais espessas.

Tabela 5. Espessura do revestimento híbrido aplicado sobre as amostras de Ti.

Amostra	Média (μm)	Desvio Padrão (μm)
Ti-MT	6,43	0,39
Ti-B-MT	3,41	0,46
Ti-P-MT	5,01	0,83

Fonte: Autores.

Ballarre *et al.* (2009) obtiveram valores de espessura de camada para o revestimento híbrido de TEOS e MTES na ordem de $1,5 \mu\text{m}$. Estes autores evidenciaram que os revestimentos obtidos por uma única imersão no sol mostraram espessura

de camada crítica, definida como a espessura máxima alcançada sem formação de fissuras no revestimento, geralmente inferior a 2,5 μm . Portanto, de acordo com a Tabela 5, todos os revestimentos híbridos apresentaram espessura maior do que a crítica, estando acima do valor aceitável para a formação de filme sem defeitos, o que foi comprovado com as imagens ao MEV (Figura 8), em que todas amostras apresentaram alguma falha no revestimento híbrido.

Ângulo de Contato

O ensaio de molhabilidade foi realizado em todas amostras, com uso de eletrólito SBF (pH = 7,4). A Tabela 6 apresenta os valores médios de ângulo de contato, em ordem crescente, obtidos pelo método da gota séssil.

Tabela 6. Ângulo de contato obtido pela gota séssil.

Amostra	Média (°)	Desvio Padrão (°)
Ti	49,05	1,77
Ti-B	59,85	1,34
Ti-P	62,05	6,43
Ti-B-MT	77,45	1,91
Ti-P-MT	78,20	0,71
Ti-MT	82,65	0,07

Fonte: Autores.

A hidrofobicidade da superfície está inteiramente ligada com a energia superficial do sólido, e pode ser avaliada pelo ângulo de contato formado por uma gota do líquido com a superfície. Uma maior adesão de líquidos resulta em um menor ângulo de contato, o que indica um caráter mais hidrofílico na superfície. Neste sentido, quanto maior for a energia livre superficial, maior será a molhabilidade e conseqüentemente maior a adesão de líquidos (Francisco, 2013). Por outro lado, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento, o grau de hidrofobicidade que um revestimento de superfície promove está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva (Gama, 2014). Quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade do material resultando em menor influência da umidade em seus eventuais processos corrosivos. Ângulos maiores que 70 graus indicam que a superfície é hidrofóbica para biomateriais (Vogler, 1998; Salvador et al., 2017). Estudos demonstram que durante o processo de crescimento de monocristais de TiO_2 , as faces com menor energia de formação são preferencialmente expostas fazendo com que diminua a energia superficial livre total da partícula, os tornando mais estáveis (Albuquerque et al., 2014).

Na Tabela 6, pode-se visualizar a seqüência crescente da hidrofobicidade da superfície, iniciando pela amostra de titânio sem revestimento e sem tratamento, seguida das amostras com tratamento anodizado barreira e poroso, com um considerável aumento no ângulo de contato. As amostras com os maiores ângulos, são as que obtiveram o revestimento MPTS/TEOS sobre sua superfície, aumentando em aproximadamente 20° o ângulo de contato comparado com as amostras com anodização e 30° em relação a amostra de titânio sem revestimento. Isso ocorre, devido as propriedades repulsoras do filme formado sobre a superfície das amostras. Pode-se perceber que os ângulos de contato das amostras com revestimento estão próximas entre elas, porém, distantes dos ângulos formados em amostras sem o revestimento. O que demonstra, que o tratamento superficial de anodização, não influencia no ângulo de contato formado em amostras que foram revestidas com MPTS/TEOS.

Revestimentos a base de alcóxi silanos, quando bem reticulados (*cross-linking*), apresentam um caráter extremamente hidrofóbico. Autores relatam que nesse caso, o filme é capaz de reduzir a permeabilidade de eletrólitos, promovendo uma

eficaz proteção barreira (Ooij et al., 2005). No entanto, segundo os mesmos autores, o ângulo de contato de um filme a base de silano bem reticulado é de aproximadamente 90° , atestando uma elevada hidrofobicidade. Os menores valores encontrados nesse trabalho podem estar associados à instabilidade dos grupos Si-O-Si que eventualmente sofram reações de hidrólise quando em contato com uma solução aquosa, formando novamente grupos Si-OH, hidrofílicos (Kunst et al., 2015). Esses resultados estão de acordo com as análises de FTIR (Figura 1) em que se observou que a absorção, ainda que de forma pouca significativa entre 3200 e 3700 cm^{-1} , é característica da deformação axial do OH, que pode surgir devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) não condensados durante a cura dos filmes.

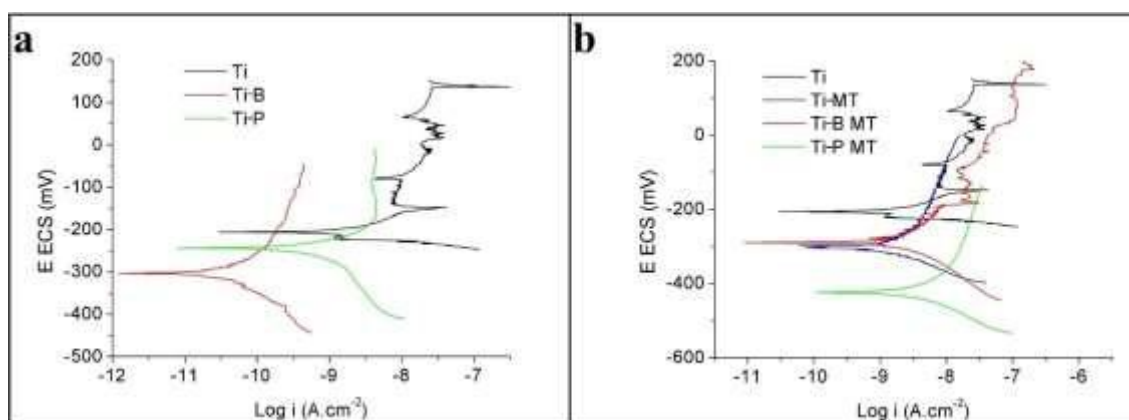
Analisando a amostra pura observa-se que o titânio cp apresentou um caráter hidrofílico (valores menores de 70 graus para biomateriais), como indicam os resultados obtidos na Tabela 6. Essa característica hidrofílica é segundo autores consequência da instabilidade do óxido de titânio presente em sua superfície, que promove um aumento na energia livre superficial (Silva, 2014) o que pode ser comprovado nas irregularidades apresentadas nas micrografias (Figura 7 - a, b, c). Estudos demonstram que durante o processo de crescimento de monocristais heterogêneo de TiO_2 , as faces com menor energia de formação são preferencialmente expostas fazendo com que aumente a energia superficial livre total da partícula, os tornando mais instáveis (Albuquerque et al., 2014).

As amostras anodizadas (barreira e porosa) apresentaram menores valores de ângulo quando comparada às amostras revestidas com filmes híbridos. Portanto, indicam um filme mais hidrofílico, o que pode facilitar a permeação do eletrólito, no entanto, podem favorecer o crescimento celular (Zhang et al., 2016).

Polarização Potenciodinâmica

Os resultados das curvas de polarização para as seis amostras estudadas (Ti, Ti-B, Ti-P, Ti-MT, Ti-B-MT e Ti-P-MT) estão representados na Figura 10. Na Tabela 7 é apresentada a extrapolação das retas de Tafel. As curvas de polarização (Figura 10 - a) mostram que o tratamento superficial de anodização desloca o potencial de corrosão para valores menos nobres, Ti-B (-304mV), Ti-P (-244mV), em comparação a amostra Ti (-208mV). De acordo com a Tabela 8 de potenciais de eletrodo padrão (Gentil, 2017), o TiO_2 deveria deslocar para valores mais nobres em comparação ao titânio puro, em aproximadamente uma ordem de grandeza.

Figura 10. Polarizações potenciodinâmicas das amostras de Ti, anodizadas (a) e anodizadas com revestimento (b).



Fonte: Autores.

Tabela 7. Extrapolação das retas de Tafel.

Amostra	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	R _p (Ω/cm ²)
Ti	-208	2,82 x 10 ⁻⁹	4,85 x 10 ⁶
Ti-B	-304	6,28 x 10 ⁻¹¹	3,97 x 10 ⁸
Ti-P	-244	2,69 x 10 ⁻¹⁰	2,82 x 10 ⁷
Ti-B-MT	-292	2,19 x 10 ⁻¹⁰	1,36 x 10 ⁷
Ti-P-MT	-424	1,20 x 10 ⁻⁹	5,15 x 10 ⁶
Ti-MT	-302	3,85 x 10 ⁻¹⁰	1,40 x 10 ⁷

Fonte: Autores.

Tabela 8. Potenciais de eletrodo padrão.

Potencial de oxidação E° (V)	Reação do eletrodo	Potencial de redução E° (V)
+1,63	Ti ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ti	-1,63
+ 0,89	TiO ²⁺ + 2H ⁺ + 4e ⁻ ↔ Ti + H ₂ O	-0,89

Fonte: Autores.

Além disso, considerando que os valores da tabela de potenciais são de metais em solução de seus íons e que o potencial de eletrodo de referência de calomelano saturado é de +0,2415 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, os valores de potencial de circuito aberto estão coerentes.

No entanto, esperava-se que os valores de potencial de circuito aberto das amostras anodizadas deslocassem para valores mais nobres. A literatura mostra que óxidos espessos de TiO₂ de aproximadamente 400 nm apresentam potenciais mais nobres em comparação a óxidos menos espessos, (200 nm) quando submetidos a polarização anódica em solução de Ringer (Kania et al., 2020).

Portanto, o comportamento observado pode ser justificado pela baixa espessura formada para os óxidos barreira quanto porosos. Por outro lado, a densidade de corrente de corrosão foi menor para as amostras anodizadas, o que justifica a formação de óxido e a características mais protetora destes óxidos, apesar de bastante finos.

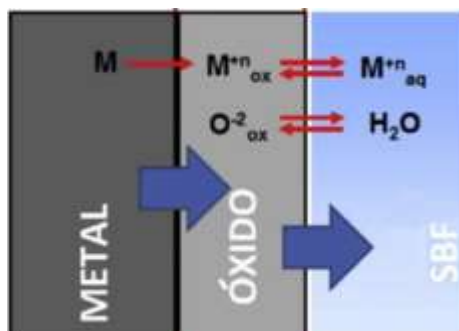
Entre as amostras anodizadas observa-se que a Ti-B apresentou menor densidade de corrente limite de corrosão, apresentando melhor desempenho eletroquímico em relação a amostra Ti-P.

No titânio observa-se, logo após o potencial de corrosão, uma zona de ativação com posterior passivação. Em uma faixa de potencial de -0,15 V até próximo a 0,15 V. A partir do potencial de -0,15 V, há um ligeiro aumento de densidade de corrente evidenciando a zona de transpassivação. Autores sugerem que para o titânio isso ocorre devido à oxidação dos óxidos TiO e Ti₂O₃ ou ainda pelo crescimento do filme TiO₂ (Ramires et al., 2002), ou seja, pelo crescimento da película de óxido e a dissolução passiva, conforme ilustrado na Figura 11 (Dalmau et al., 2013). Outros autores apresentam esta variação na densidade de corrente, como sendo uma ruptura do óxido passivo ou do revestimento (Geetha et al., 2009; Barranco et al., 2011) conforme observado nas micrografias obtidas ao MEV (Figura 7 - c).

O processo de deterioração começa com a ruptura do filme passivo e com a exposição ao meio biológico de um ponto na superfície do implante, quando a tendência para o ataque é muito alta. Há dois tipos de mecanismo, químico e mecânico. Um dos maiores responsáveis pela destruição química da passividade é o íon cloreto, abundantemente disponível em fluidos corpóreos. Já a destruição mecânica ocorre quando o filme é rompido como consequência de tensão no implante ou desgaste abrasivo. Contudo, competindo com isso, existe o processo de repassivação. Desta forma, os materiais metálicos mais requeridos para aplicações biomédicas são aqueles, cujas superfícies além de formar um fino filme passivo, resistindo ao processo inicial, são capazes de se autorregenerar a uma taxa suficientemente alta. No caso do titânio, uma vez que a corrosão

localizada tenha ocorrido, a autorregeneração inibe a exposição do metal para o meio (Kunst et al., 2021).

Figura 11. Representação do crescimento da película de óxido e da dissolução passiva.



Fonte: Salvador *et al.* (2018).

Já os resultados de polarização obtidos para as amostras revestidas (Figura 10 - b) mostram que entre as amostras ensaiadas, as amostras Ti e Ti-P-MT (Tabela 7) apresentaram os maiores valores de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e menores valores de resistência a polarização (R_p), além do potencial de corrosão mais ativo para a amostra Ti-P-MT (-424 mV), evidenciando o pior desempenho anticorrosivo. Isso já era esperado conforme já discutido, pois houve a formação de um filme heterogêneo com fissuras e deslocamento (Figura 8 - h) devido à baixa aderência do revestimento híbrido sobre a camada anodizada porosa associado à formação de bolhas de oxigênio na interface óxido/eletrólito criando pequenos poros (Leach et al., 1988) que obstruem a área de contato entre o revestimento e o óxido. Isto indica, pelos resultados de polarização, que no tempo de imersão em solução SBF ocorreu a permeação do eletrólito através das fissuras formadas no revestimento.

No entanto, as amostras revestidas, Ti-MT, Ti-B-MT, apresentaram um desempenho protetivo superior ao da amostra Ti, confirmando uma melhora na proteção contra a corrosão. Porém, a amostra Ti-P-MT não obteve melhoras significativas de proteção conforme relatado anteriormente, confirmando que a anodização porosa promoveu mudanças na superfície do titânio, ocasionando fissuras no revestimento híbrido. Já na anodização barreira, os óxidos de titânio favoreceram a formação de um revestimento híbrido mais homogêneo e com menor espessura (Figura 9 - b). Esses resultados corroboram com Salvador *et al.* (2018) que verificou em seu estudo que os revestimentos híbridos com espessura menor, apresentam uma rede rígida Si-O-Si a qual mostra a eficácia do revestimento, assegurando o efeito barreira do revestimento híbrido e consequentemente maior resistência a corrosão.

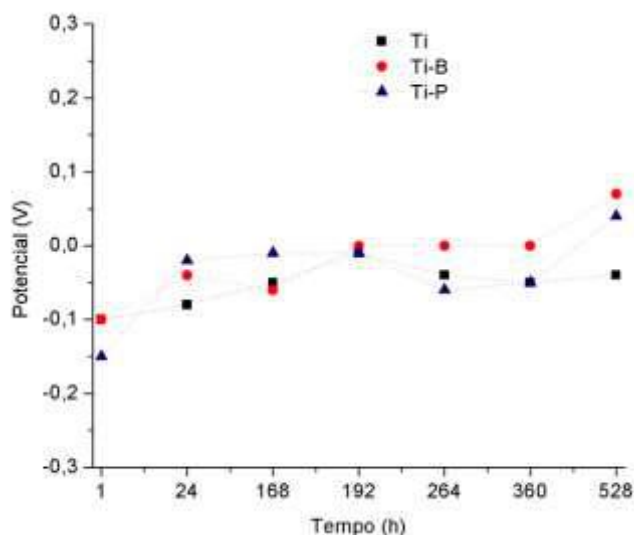
Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 12 estão apresentados os valores do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) das amostras sem o revestimento híbrido, imersas no fluido corpóreo simulado.

O potencial de corrosão foi analisado sob imersão no fluido corpóreo simulado ao longo do tempo (Figura 12), onde maiores valores do potencial representam uma melhor passividade do filme em relação aos processos corrosivos (Bossardi, 2008) como pode ser verificado para a amostra Ti até 192 horas de imersão em SBF. A resistência à corrosão do titânio é proporcionada pela formação de um filme de óxido passivo estável, aderente e protetor, promovendo certa estabilidade frente aos eletrólitos corrosivos (Assis, 2006). Entre os óxidos mais comuns do titânio, o mais estável é o dióxido de titânio, de formação espontânea na superfície do metal, responsável pela característica protetora contra processos corrosivos (Marino et al., 2011). Para Kasemo e Lausmaa (1985), a camada de óxido em meios fisiológicos impede o contato direto entre o tecido e o implante. No entanto, para a amostra Ti, é possível observar um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de

potenciais mais ativos a partir de 192 horas de imersão, ou seja, potenciais mais negativos, devido à formação de uma camada passiva irregular, isto é, pelo crescimento da película de óxido e a dissolução passiva. Outros autores apresentam esta variação no potencial de circuito aberto, como sendo uma ruptura do óxido passivo (Geetha et al., 2009; Barranco, 2011).

Figura 12. Gráfico OCP das amostras sem revestimento.



Fonte: Autores.

Valores semelhantes de potencial de circuito aberto também foram encontrados por outros autores, em estudos sobre o comportamento eletroquímico no titânio e suas ligas frente a solução de SBF (Souza et al., 2015). Entretanto, autores afirmam que valores elevados de OCP são temporários, uma vez que a estabilidade do óxido no corpo humano também é temporária (Marino et al., 2011). Foi evidenciado pelos mesmos autores, que o óxido começa a se dissolver ao longo do tempo de imersão em solução SBF. No entanto, os valores observados de OCP para a amostra de titânio indicam uma provável formação e dissolução de camada passiva com o tempo de imersão, o que foi observado com o aumento de OCP até 192h e diminuição do valor de OCP até 528h.

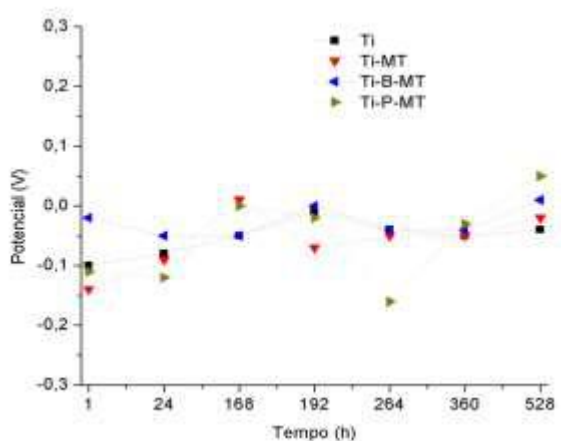
Observa-se que as amostras Ti-B e Ti-P obtiveram, ao final das 528 h de imersão, valores de potenciais de circuito aberto mais nobres em comparação a amostra Ti, verificando-se assim que as anodizações mostraram melhor desempenho em relação ao titânio não anodizado ainda que de forma pouca significativa. Além disso, a amostra Ti-B ainda apresentou melhor que a amostra Ti-P, o que pode estar associado ao fato que a camada barreira é contínua e não apresenta poros (Figura 7), o que explicaria o comportamento mais nobre desta amostra. Estes resultados comprovam a ampla interação entre as características do substrato e da camada anodizada. Com isso, pode-se afirmar que as modificações provocadas pelo processo de anodização mantiveram a resistência à corrosão da amostra de titânio, diminuindo a sua suscetibilidade à corrosão.

Na Figura 13 estão apresentados os valores do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) das amostras com revestimento híbrido, imersas no fluido corpóreo simulado.

Observa-se na Figura 16 que todas as amostras recobertas com revestimento híbrido, independentemente do pré-tratamento aplicado ou não aplicado, apresentaram OCP final (528 horas) superior ao da amostra Ti ainda que de forma pouca significativa. Este resultado indica que o revestimento híbrido protegeu o titânio durante o tempo de ensaio, atuando como uma barreira protetiva que eleva o potencial da amostra para valores mais nobres. Este resultado não apresentou melhor desempenho devido as irregularidades na formação do filme. Portanto, a formação de fissuras na amostra diminuiu seu

desempenho eletroquímico. Isso pode estar associado ao fato da temperatura de cura a 90 °C fragilizar o filme obtido. Kunst *et al.* (2015) observou pela análise morfológica que o aumento da temperatura de cura promove a formação de microfissuras nos revestimentos MAP e TEOS. Isso pode estar relacionado ao fato que as moléculas do solvente evaporarem mais rapidamente, e antes mesmo de chegar à superfície do revestimento, criando fissuras que diminuem a eficiência na proteção barreira do filme, uma vez que permitem caminhos preferencias para a permeação do eletrólito (Mohammadloo *et al.*, 2012).

Figura 13. Gráfico OCP da amostra Ti e das amostras com revestimento.



Fonte: Autores.

Além disso, de acordo com Flis e Kanoza, (2006) os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos (Tabela 6), pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si que hidrolisaram.

Contudo, observa-se uma maior instabilidade para a amostra Ti-P-MT. Nota-se que em 1 hora de imersão em SBF esta amostra apresenta um potencial de -0,11V que diminui em 24 horas para -0,12V e aumenta de forma significativa para 0,0V em 168 horas. Em 264 horas de imersão em SBF verifica-se uma abrupta diminuição do potencial (-0,16 V) e um aumento em 360 horas (-0,03 V) tornando o potencial mais nobre em 528 horas de imersão (0,05V). Isso pode estar associado ao deslocamento do filme silano ocasionado pela formação de micro-ar na superfície da camada porosa, o que dificultou sua aderência ao substrato metálico. Conforme Liu *et al.* (2014), o óxido amorfo inicial é capaz de desenvolver sem dificuldades a condução eletrônica. A formação de bolhas de oxigênio na interface óxido/eletrólito cria pequenos poros (Leach *et al.*, 1988) que diminuem a área de condução eletrônica, o que induz o filme formado a criar modificações para manter o transporte eletrônico e conseqüentemente as características do campo elétrico formado no sistema. Essas modificações são justamente o arranjo dos átomos do óxido de maneira organizada, em planos cristalinos e em pontos localizados – ou seja, nos vazios de oxigênio (Fadl-Allah *et al.*, 2010), criando pontos preferenciais de corrosão e diminuindo a adesão do revestimento.

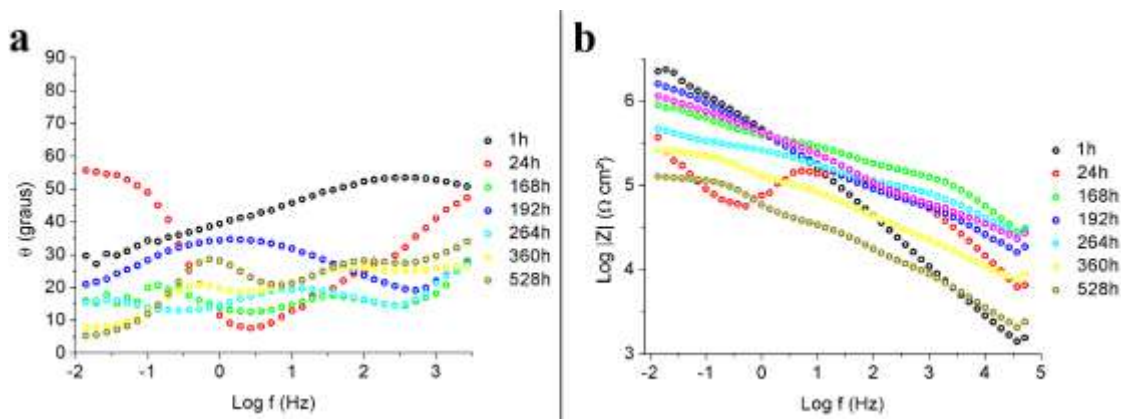
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIE fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução. Essas informações são muito interessantes na eletroquímica aplicada para o estudo do comportamento geral de um sistema, quando grande número de processos correlacionados, como a difusão ou transferência de carga ocorre em diferentes velocidades (Baldin *et al.*, 2013). Nos diagramas de Bode, a primeira representação leva em consideração o logarítmico da frequência (log f) pelo ângulo de fase (θ), que determina a resistência da amostra com o aumento da frequência, isto é, o meio

vai se tornando cada vez mais resistivo (Ribeiro et al., 2015).

Na Figura 14 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti.

Figura 14. Diagramas de Bode de Ângulo de Fase (a) e de Módulo (b) da amostra Ti.



Fonte: Autores.

Na Figura 14 observa-se em 1 hora de imersão em SBF no diagrama de Bode de ângulo de fase (a), um fenômeno acoplado em média para alta frequência que está associado à proteção barreira do óxido passivo de titânio. O fenômeno em alta frequência torna-se mais evidente em 24h de imersão. Conforme relatado por Assis (2006), a resistência à corrosão do titânio é proporcionada pela formação de um filme de óxido passivo estável, aderente e protetor, promovendo certa estabilidade frente aos eletrólitos corrosivos.

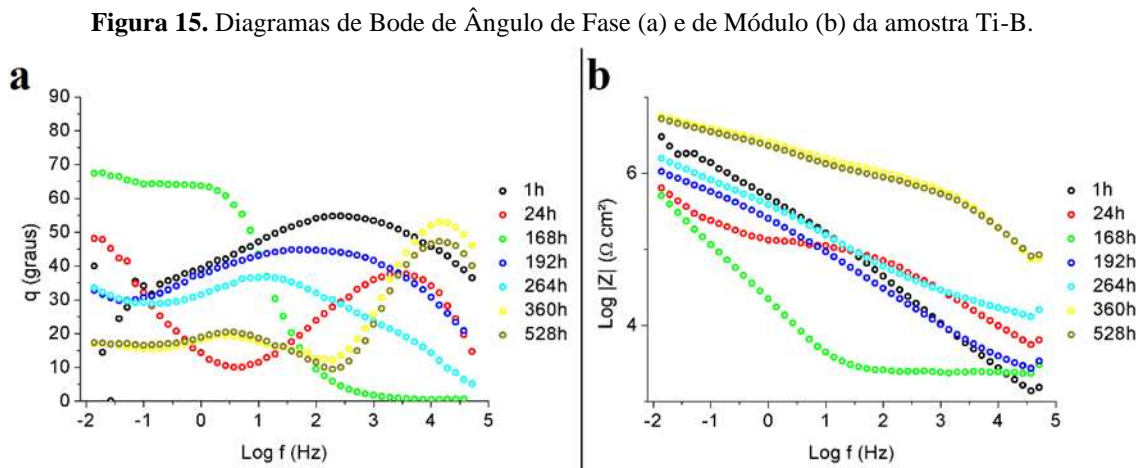
No entanto, ainda em 24 horas observa-se também um fenômeno em baixa frequência com ângulo de fase de 56°. Essa resposta do óxido em frequências mais baixas atesta também sua instabilidade termodinâmica. Salvador et al. (2018), também observaram uma diminuição do ângulo de fase com o tempo de imersão nos ensaios de EIE para o titânio e ligas e atribuíram a presença deste evento à instabilidade na proteção temporária do óxido formado na superfície do metal. Estudos demonstram que durante o processo de crescimento de monocristais heterogêneo de TiO_2 , as faces com menor energia de formação são preferencialmente expostas fazendo com que aumente a energia superficial livre total da partícula, os tornando mais instáveis (Albuquerque et al., 2014). Estes resultados corroboram com as análises de ângulo de contato em que a amostra Ti apresentou um comportamento hidrofílico (Tabela 6).

Segundo alguns autores (Kunst et al., 2021), o Ti-Cp sem tratamento superficial pode causar alguns problemas quando implantados no corpo. Braem et al. (2012) argumentaram que a inexistência de uma interação natural com o meio biológico, de forma a promover uma integração entre tecidos e o titânio, pode diminuir o tempo de fixação ao osso causando desestabilização e soltura de implantes e próteses de titânio. A consequência direta disso é a necessidade de novas cirurgias para revisões ou mesmo substituições do implante, causando desconforto e incômodo ao paciente além de mais custos desnecessários. Mohseni et al. (2014), apresentaram relatos de reações inflamatórias no entorno de implantes com formação de um tecido fibroso avascular, encapsulando esses implantes. Catauro et al. (2014), Chen et al. (2013), argumentaram que a camada passiva de dióxido de titânio (TiO_2) não é suficientemente eficaz para proteger o Ti-Cp em alguns ambientes agressivos, devido à sua fina espessura e estrutura porosa, apresentando baixa dureza superficial e baixa resistência ao desgaste, principalmente em se tratando de aplicações em articulações e/ou próteses, que sofrem desgaste, impacto e atrito constante. Rodríguez-Cano et al. (2013), demonstraram que as superfícies de implantes de titânio e suas ligas podem formar

ambientes propícios para a adesão e proliferação bacteriana, beneficiando a formação do chamado biofilme que é, em boa parte, inacessível para o sistema imunológico e resistente a ação de drogas.

Em 168 horas observam-se dois fenômenos. Um fenômeno em baixa para média frequência e um fenômeno em média para alta frequência. Este fenômeno em média frequência permanece em 192 horas de imersão porém de forma acoplada com maior ângulo de fase (35°), enquanto que em 264 horas observa-se apenas um fenômeno em média frequência com baixo ângulo de fase (20°) e em 360 horas de imersão, se observam novamente dois fenômenos em média frequência como foi relatado em 168 horas de imersão. No final do ensaio (528 horas de imersão em SBF) os dois fenômenos em média frequência permanecem com um pequeno acréscimo de ângulo de fase. Esse comportamento em média frequência relatado a partir de 168 horas reflete a mudança de condutividade elétrica do óxido passivo formado sobre a superfície durante a exposição em meio corrosivo, possivelmente relacionado ao efeito de transferência de carga (Ribeiro et al., 2015). Conforme Cândido *et al.* (2002), a passivação do titânio não é suficiente para garantir uma resistência à corrosão adequada.

Na Figura 15 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti-B.



Fonte: Autores.

Em uma hora de imersão observa-se um fenômeno “largo” provavelmente acoplado em média para alta frequência denotando a instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão. Kunst *et al.* (2015), não apresentou os resultados de impedância para filmes híbridos a base silanos alcooxidados depositados sobre aço galvanizado nas primeiras horas de imersão, devido à instabilidade da solução associada à interação do eletrólito com o filme, como por exemplo, durante a permeação do eletrólito por meio do filme, que não é um processo instantâneo.

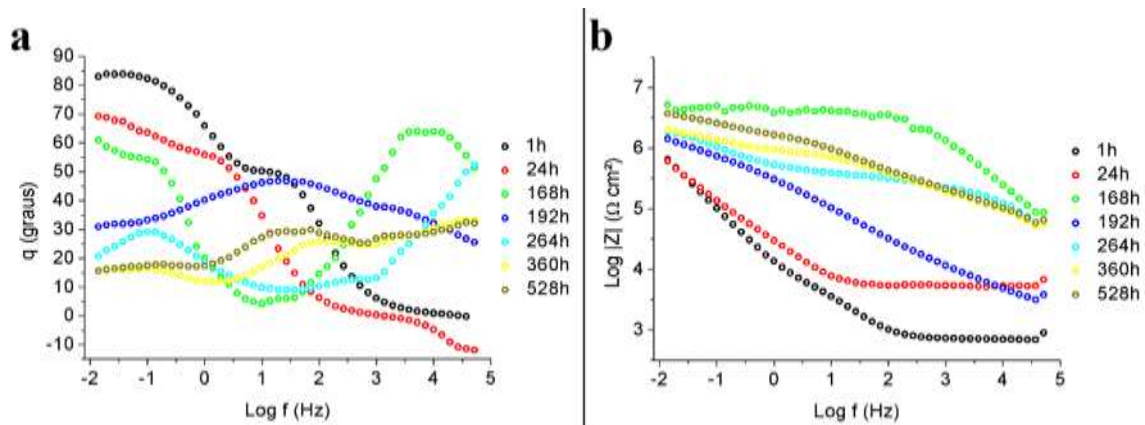
Já em 24 horas de imersão observa-se um fenômeno em alta frequência associado à camada anodizada, que denota a resistência à transferência de carga. Este comportamento já era esperado, uma vez que estas amostras contêm óxidos mais espessos que aquele formado naturalmente sobre o titânio em contato com o ar, o que torna estes óxidos mais estáveis (Lorenzetti et al., 2014), corroborando com os resultados de polarização (Figura 10). Observa-se também um fenômeno em baixa frequência com valor de ângulo de fase de 49° associado aos produtos de corrosão formados devido às irregularidades do filme anodizado (Figura 7 - d, e, f).

O fenômeno em baixa para média frequência aparece em 168 horas de imersão (de baixa para média frequência) e desloca para média a alta frequência, como um fenômeno acoplado em 192 e 264 horas de imersão. Este fenômeno em média frequência pode estar associado à permeação do eletrólito na camada de óxido de titânio (Gabbardo, 2014).

Em 360 e 528 horas de imersão em SBF observa-se similaridade nas constantes de tempo (Figura 15 - b), em que se observam um fenômeno em alta frequência e um fenômeno em média frequência. Esse fenômeno em alta frequência no final do ensaio está associado aos produtos de corrosão que protegem temporariamente o revestimento do eletrólito. Esses resultados estão de acordo com o Cao *et al.* (2017), que verificou em seu estudo que a resistência da camada do produto corrosivo, no final do ensaio foi maior. No entanto, o fenômeno em média frequência diminui (21°) com o tempo de imersão devido à permeabilidade do eletrólito através da camada anodizada em 1M H_3PO_4 por 30 minutos.

Na Figura 16 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti-P. Na amostra Ti-P (Figura 16 - a) observa-se em 1 e 24 horas de imersão um fenômeno em média frequência e um fenômeno em baixa frequência com alto valor de ângulo de fase e um fenômeno em alta frequência com baixo ângulo apenas em 24 horas de imersão. Estes fenômenos em baixa frequência parecem estar acoplados e assim como a amostra Ti-B denotam a instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão SBF por se tratar de um material resistivo. Além disso, observa-se que os fenômenos em baixa frequência nas primeiras horas de imersão aparecem apenas para a amostra Ti-P. Essa baixa resistividade nas primeiras horas de imersão pode estar associada ao fato desta amostra ser heterogênea, com a provável formação de poros.

Figura 16. Diagramas de Bode de Ângulo de Fase (a) e de Módulo (b) da amostra Ti-P.



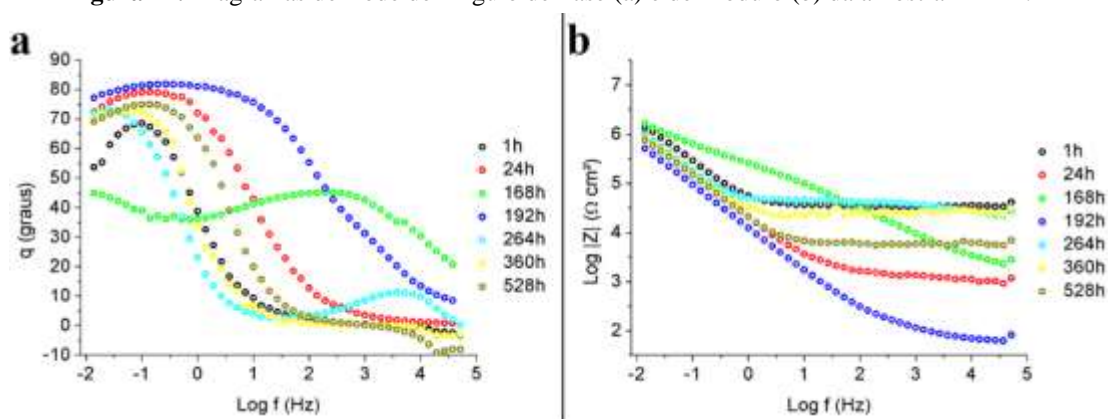
Fonte: Autores.

Em 168 horas de imersão observa-se um fenômeno em alta frequência associado à camada anodizada que denota a resistência à transferência de carga e um fenômeno em baixa frequência associado aos produtos de corrosão formados devido às irregularidades do filme anodizado (Figura 7 - g, h, i). Em 192 horas os fenômenos em alta e baixa frequência desaparecem e há o surgimento de um fenômeno acoplado de média para alta frequência associado à permeabilidade do eletrólito através da camada porosa anodizada. A partir de 264 horas de imersão o fenômeno em média frequência desaparece e aparecem dois novos fenômenos um em alta frequência e baixa frequência, o que indica que assim como na amostra barreira, os produtos de corrosão formados protegeram temporariamente o revestimento do eletrólito. Em 360 e 528 horas de imersão o fenômeno em baixa frequência desaparece e em alta frequência o fenômeno diminui o ângulo da fase, além do surgimento de um fenômeno em média frequência devido à permeabilidade do eletrólito através da camada anodizada. Segundo Kowalski *et al.* (2013), no titânio sob condições específicas, a taxa de migração de fluoretos para formação de óxido é maior que a dos íons oxigênio. A camada rica em fluoreto (deficiente em oxigênio) é frequentemente encontrada na base do óxido, a qual é solúvel em água, ocasionando caminhos preferenciais para formação dos tubos bem como para permeação do eletrólito diminuindo seu desempenho eletroquímico quando comparada à amostra barreira (Ti-B).

Portanto, as amostras anodizadas tanto barreira quanto porosa apresentaram melhor desempenho quanto a resistência à corrosão no eletrólito de SBF em relação ao Ti. Dessa maneira pode-se pelo menos minimizar ou postergar efeitos negativos no corpo humano, tais como possíveis reações inflamatórias e alérgicas além de cirurgias para revisões, ou mesmo substituições do implante devido a sua deterioração. Estes resultados estão de acordo com o desempenho dessa amostra nas curvas de polarização e retas de Tafel, em que se verificou a menor densidade de corrente de corrosão no SBF e maior resistência de polarização (Figura 10 - a e Tabela 7).

Na Figura 17 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti-MT. Para a amostra Ti-MT, observa-se em 1 e 24 horas de imersão em SBF um fenômeno em baixa frequência com alto valor de ângulo, 68° e 80° respectivamente, associado aos produtos de corrosão formados a partir da permeabilidade do eletrólito através do filme. Essa amostra apresenta fissuras bem como as irregularidades (Figura 8 - a, b, c) que se tornam caminhos preferências do eletrólito. Apesar da presença da rede de sílica na composição dos revestimentos, observados na análise de FTIR (Figura 1), bem como a sua alta espessura ($6,43 \mu\text{m}$ na Tabela 5), o revestimento da amostra Ti-MT não foi suficientemente denso para impedir a passagem do eletrólito pela superfície, comprovando desta maneira a presença de irregularidades, as quais estabelecem "caminhos" condutores que permitem o acesso da solução contendo o agente agressivo (SBF) ao substrato metálico. Ballarre *et al.* (2009) obtiveram valores de espessura de camada para o revestimento híbrido de TEOS e MTES na ordem de $1,5 \mu\text{m}$. Estes autores evidenciaram que os revestimentos obtidos por uma única imersão no sol tem uma espessura de camada crítica, definida como a espessura máxima alcançada sem formação de fissuras no revestimento, geralmente inferior a $2,5 \mu\text{m}$. Portanto, a amostra Ti-MT apresentou valor de espessura 157% maior do que o valor aceitável denotando fragilidade na formação do filme e consequentemente diminuindo seu desempenho quanto a resistência à corrosão. Esse desempenho também foi observado no final do ensaio em 360 e 528 horas de imersão.

Figura 17. Diagramas de Bode de Ângulo de Fase (a) e de Módulo (b) da amostra Ti-MT.



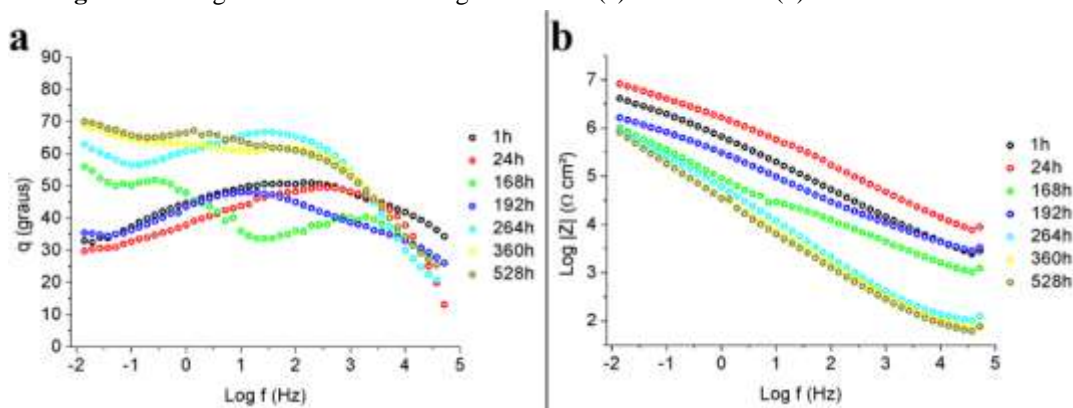
Fonte: Autores.

Em 168 horas imersão observa-se um fenômeno em média para alta frequência acoplado e um fenômeno em baixa frequência associado aos produtos corrosivos. Este fenômeno em média para alta frequência está associado aos produtos de corrosão que protegem temporariamente o revestimento do eletrólito. Esses resultados estão de acordo com o Cao *et al.* (2017), que verificou em seu estudo que a resistência da camada do produto corrosivo, no final do ensaio foi maior. Segundo Ferreira *et al.* (2018), o fenômeno de média para alta frequência com ângulo de fase de aproximadamente 40° , é relatado como uma difusão controlada do processo corrosivo, que pode estar ocorrendo na interface metal/revestimento.

Em 192 horas de imersão, o fenômeno em média para alta frequência é deslocado para baixa e média frequência denotando que os produtos de corrosão não resistem a longos períodos de imersão. Já em 264 horas de imersão o fenômeno em baixa frequência permanece e, surge um fenômeno em alta frequência com baixo ângulo de fase (12°) devido à mudança de condutividade elétrica durante a exposição ao SBF, com a deterioração do revestimento, devido a permeabilidade do eletrólito pelo revestimento até alcançar o metal (Salvador et al., 2018).

Na Figura 18 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti-B-MT. Observa-se um 1 e 24 horas um fenômeno “largo” provavelmente acoplado em média para alta frequência denotando a instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão. Acredita-se que durante este curto intervalo de tempo, a superfície do revestimento ainda estava sendo molhada. Outros autores também verificaram este acoplamento de fenômenos para revestimentos híbridos siloxano nas primeiras horas de imersão em solução salina e associaram esta instabilidade do sistema à interação do eletrólito com o filme, como por exemplo durante a permeação por meio do filme, que não é um processo instantâneo (Kunst et al., 2014).

Figura 18. Diagramas de Bode de Ângulo de Fase (a) e de Módulo (b) da amostra Ti-B-MT.



Fonte: Autores.

Em 168 horas de imersão nota-se um fenômeno em baixa frequência associado aos produtos de corrosão em um fenômeno em alta frequência associado a proteção barreira do filme híbrido. Esta proteção pode estar associada à presença dos grupos Si-O-Si na estrutura do revestimento conforme observado no gráfico FTIR (Figura 1). A formação de uma rede densa limita o acesso de eletrólitos ao metal, formando uma barreira de difusão efetiva contra o ataque corrosivo (Salvador et al., 2017). Além disso, a adesão do filme híbrido em um óxido barreira mais espesso que aquele formado naturalmente sobre o titânio em contato com o ar, possivelmente tornou os óxidos mais estáveis possibilitando uma maior resistência a corrosão.

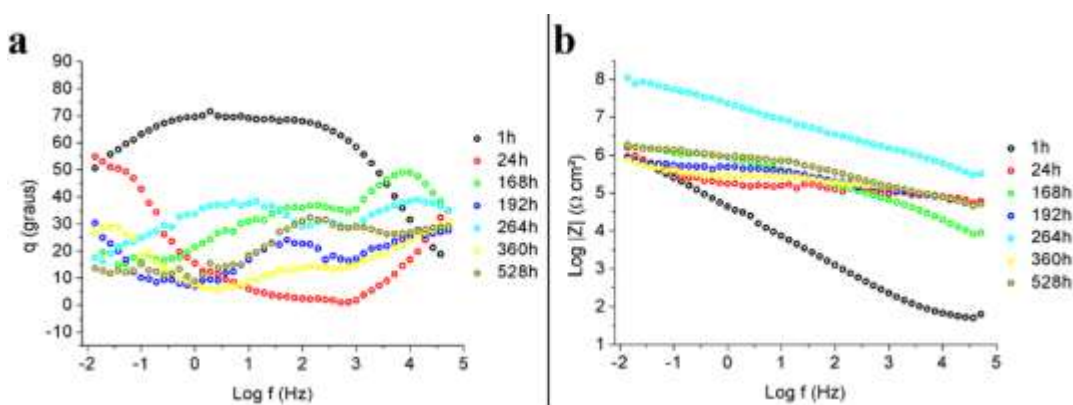
Em 192 horas de imersão observa-se um fenômeno acoplado em média frequência denotando a permeabilidade através do filme. Já em 264, 360 e 528 horas de imersão o fenômeno em alta frequência desaparece e um fenômeno em média para alta frequência é observado bem como um fenômeno em baixa frequência, denotando uma diminuição da resistência à corrosão. Kunst *et al.* (2015), em seus estudos observou que um dos revestimentos silanos não resistiu à corrosão para longos tempos de imersão. De acordo com os autores, isso é devido à estrutura do filme, que contém ligações covalentes relacionadas ao radical da parte orgânica que tendem a interagir por forças fracas de Van der Waals na parte inorgânica, levando à instabilidade das ligações fortes.

Em outros estudos eletroquímicos realizados com filmes híbridos a base de silanos, também foi verificado que a constante de tempo em alta frequência foi reduzida gradativamente, ou até mesmo não identificada quando os substratos

revestidos foram imersos por um longo período de tempo em solução salina. Este fenômeno foi associado à presença de irregularidades que possibilitaram a passagem do eletrólito, não atuando como uma barreira hermética (Kunst et al., 2014; Salvador et al., 2018).

Na Figura 19 estão apresentados os diagramas de Bode de ângulo de fase e de módulo, da impedância eletroquímica, obtidos durante um tempo total de 528 horas de imersão em SBF da amostra Ti-P-MT. Em 1 hora de imersão é observado um fenômeno “largo” provavelmente acoplado em média para alta frequência denotando a instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão assim como nas outras amostras analisadas. Em 24 horas de imersão em SBF nota-se um fenômeno em alta frequência associado ao filme híbrido e um fenômeno em baixa frequência associado ao processo corrosivo. Em 168 horas observa-se um aumento do fenômeno em alta frequência e um deslocamento do fenômeno em baixa frequência para média frequência. Este fenômeno surge devido à permeação do eletrólito através do filme ocasionando a formação de produtos de corrosão e consequentemente a deterioração na interface metal/revestimento, que pode ser proveniente da presença das irregularidades, fissuras e deslocamento no filme híbrido formado como pode ser observado nas micrografias obtidas ao MEV (Figura 8 - g, h, i).

Figura 19. Diagramas de Bode de Ângulo de Fase (a) e de Módulo (b) da amostra Ti-P-MT.



Fonte: Autores.

Em 192 horas de imersão observam-se três fenômenos não bem distintos em alta, média e baixa frequência. E em 264 horas o fenômeno em alta frequência aumenta e um fenômeno em média frequência acoplado é observado. Em 360 horas de imersão observam-se três fenômenos não bem distintos em baixa, média e alta frequência todos com baixo ângulo de fase. E em 528 horas verifica-se um fenômeno acoplado em média para alta frequência e um fenômeno com baixo ângulo de fase em baixa frequência. Essa instabilidade observada nos fenômenos pode estar associada à formação de produtos de corrosão devido à mudança de condutividade elétrica durante a exposição ao SBF, ocasionando a deterioração da camada externa do revestimento (Almeida et al., 2020).

Esses resultados corroboram com a maior densidade de corrente de corrosão nas curvas de polarização no SBF (Figura 10 - b), denotando uma baixa resistência da amostra porosa com o filme híbrido, o que pode ocasionar problemas de inflamação no corpo humano causada por cirurgia ou lesão, uma vez que esse cenário acarreta na queda do pH em regiões próximas ao implante, devido à secreção das células inflamatórias (Chen et al., 2015). Situações como essa demonstram a grande importância da elaboração e caracterização de revestimentos anticorrosivos para biomateriais, possibilitando a obtenção de um material capaz de desenvolver sua função específica com confiabilidade. Vale ressaltar que o biomaterial implantado pode apresentar diferença na composição química e processo de fabricação, em relação às amostras que foram avaliadas. A

solução de SBF apenas simula o fluido corpóreo, entretanto pode diferir da solução real (do corpo humano). Neste trabalho buscou-se produzir um revestimento que apresente um equilíbrio entre as propriedades biológicas e anticorrosivas e que possua elementos promotores de biocompatibilidade e bioatividade sem comprometer a resistência à corrosão.

4. Conclusão

As anodizações realizadas no titânio em 1M H₃PO₄ e 1M H₃PO₄ + 0,15% p/v HF, durante 30 minutos e com o potencial aplicado de 10 V, demonstraram diferenças na tonalidade superficial das amostras, indicando diferenças nas camadas de óxido formadas. No entanto, não foram identificadas diferenças morfológicas entre as amostras de acordo com as micrografias obtidas ao MEV. O revestimento híbrido mostrou melhor aderência na amostra Ti-B-MT, ou seja, na amostra com anodizado barreira.

O filme híbrido formado pelos precursores alcoóxidos MPTS + TEOS, obteve uma boa reticulação, apresentando-se conforme era esperado, porém, não demonstrando uma melhora quando combinado com as amostras anodizadas.

Os óxidos formados pela anodização, aumentaram o ângulo de contato do titânio, apresentando uma camada de óxido mais estável que o óxido formado sobre o titânio em contato com o ar. As amostras em que o revestimento híbrido foi aplicado, demonstraram-se mais hidrofóbicas que as amostras não cobertas, porém, conforme analisado ao MEV, o revestimento aplicado ficou mais espesso do que o esperado, tornando-se assim mais propício a falhas superficiais, permitindo a permeação do eletrólito nos testes eletroquímicos e consequentemente, reduzindo a resistência à corrosão.

As amostras somente anodizadas apresentaram as melhores resistências à corrosão através dos testes eletroquímicos realizados com fluido corpóreo simulado, principalmente pela camada de óxido obtida por anodização ser mais homogênea e estável que a camada de óxido formada passivamente no titânio em contato com ar. As amostras revestidas também apresentaram melhor desempenho anticorrosivo quando comparadas com o titânio, porém, vale ressaltar, que não ocorreu a formação de um filme fino e isento de falhas superficiais, podendo este ser um dos motivos que contribuiu para um desempenho inferior ao das amostras anodizadas.

observa-se que a deposição do filme silano sobre as amostras anodizadas não foi efetivo como esperado, uma vez que o filme depositado apresentou irregularidades, indicando melhor comportamento corrosivo das amostras somente anodizadas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Referências

- Akhtar, S., Matin, A., Kumar, A.M., Ibrahim, A., Laoui, T. (2018). Enhancement of anticorrosion property of 304 stainless steel using silane coatings. *Applied Surface Science*, 440, p. 1286-1297.
- Albuquerque, A.R., Santos, I.M.G., Sambrano, J.R. (2014). Structural and electronic properties of anatase TiO₂ thin films: periodic b3lyp-d* calculations in 2d systems. *Química Nova*, 37(8), p. 1318-1323.
- Almeida, L.L., Ferreira, D.W.F.S., Santana, J.A., Huck-Iriart, C., Kunst, S.R., Ferreira, J.Z., Oliveira, C.T., Sarmiento, V.H.V. (2020). Effect of the addition of calcium salts on the structure and anticorrosion properties of siloxane-poly(hydroxyethyl methacrylate) hybrid coating applied on Ti-6Al-4V alloy. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 96, p. 690-701.
- Assis, S. L. (2006). Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. *Tese (Doutorado) – Curso de Tecnologia Nuclear*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 199 f.

- ASTM B265-20a (2020). Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip. *American Society for Testing and Materials*. West Conshohocken: Astm International, 12 p.
- Baldin, E.K.K., Beltrami, L.V.R., Kunst, S.R., Vega, M.R.O., Scienza, L.C., Malfatti, C.F. (2014). Anticorrosive performance of commercial nanoceramic coatings on AISI 1010 steel. *Materials Research (São Carlos. Impresso)*, 17, p. 1497-1506.
- Ballarre, J., Jimenez-Pique, E., Anglada, M., Pellice, S.A., Cavalieri, A.L. (2009). Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques. *Surface and Coatings Technology*, 203(20-21), p. 3325-3331.
- Barranco, V., Escudero, M.L., García-Alonso, M.C. (2011). Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia*, 7(6), p. 2716-2725.
- Beltrami, L.V.R., Kunst, S.R., Birriel, E.J., Malfatti, C.F. (2017). Magnetoelastic biosensors: corrosion protection of an FeNiMoB alloy from alkoxide precursors. *Thin Solid Films*, 624, p. 83-94.
- Bossardi, K. (2008). Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco. *Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*, 87 f.
- Braem, A., Neirincq, B., Schrooten, J., Biest, O.V., Vleugels, J. (2012). Biofunctionalization of porous titanium coatings through sol-gel impregnation with a bioactive glass-ceramic. *Materials Science and Engineering: C*, 32(8), p. 2292-2298.
- Brasil, R.B. (2018). Ministério da Saúde lança licitação para registro de preços de órteses e próteses. *Ministério da Saúde*. Disponível em: <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/fevereiro/01/Coletiva-Ortese-e-Protese.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2020.
- Brinker, C., Scherer, J., George W. (1990). Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic Press*, 912 p.
- Brooks, E.K., Brooks, R.P., Ehrensberger, M.T. (2017). Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, 71, p. 200-205.
- Cândido, L.C., Sathler, L., Gomes, J.A.C.P. (2002). Algumas considerações sobre a corrosão do Ti e Ti-6Al-4V em presença de íons fluoreto. *Congresso brasileiro de corrosão*. Salvador, Bahia.: <https://docplayer.com.br/8777226-Algumas-consideracoes-sobre-a-corrosao-do-ti-e-ti-6al-4v-em-presenca-de-ions-fluoreto>.
- Cao, Z., Kong, G., Wang, C.C.Y. (2017). Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution. *Applied Surface Science*, 426, p. 67-76.
- Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., Giovanardi, R., Veronesi, P. (2014). Corrosion behavior and mechanical properties of bioactive sol-gel coatings on titanium implants. *Materials Science and Engineering: C*, 43, p. 375-382.
- Certhoux, E., Ansart, F., Turq, V., Bonino, J.P., Sobrino, J.M., Garcia, J., Reby, J. (2013). New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. *Progress in Organic Coatings*, 76 (1), p. 165-172.
- Chen, Q., Thouas, G.A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R*, 87, p.1-57.
- Chou, T.P., Chandrasekaran, C., Cao, G.Z. (2003). Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26(1/3), p. 321-327.
- Dalmau, A., Pina, V.G., Devesa, F., Amigó, V., Muñoz, A.I. (2013). Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications. *Electrochimica Acta*, 95, p. 102-111.
- Diener, A., Nebe, B., Lüthen, F., Becker, P., Beck, U., Neumann, H.G., Rychly, J. (2005). Control of focal adhesion dynamics by material surface characteristics. *Biomaterials*, 26(4), p.383-392.
- Eaton, P., Holmes, P., Yarwood, J. (2001). In situ and ex situ FTIR-ATR and Raman microscopic studies of organosilane hydrolysis and the effect of hydrolysis on silane diffusion through a polymeric film. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(8), p. 2016-2026.
- Ferreira, J.M., Oliveira, M., Trindade, G.F., Santos, L.C.L., Tomachuk, C.R., Baker, M.A. (2018). Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc. *Corrosion Science*, 137, p. 13-32.
- Flis, J., Kanoza, M. (2006). Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. *Electrochimica Acta*, 51(11), p. 2338-2345.
- Francisco, J. S. (2013). Avaliação do Pré Tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas. *Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo*, 106 f.
- Franquet, A., Terryn, H., Vereecken, J. (2003). IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science*, 211(1-4), p. 259-269.
- Fuhr, L.T., Moura, A.B.D., Carone, C.L.P., Morisso, F.D.P., Scheffel, L.F., Kunst, S.R., Ferreira, J.Z., Oliveira, C.T. (2020). Colored anodizing of titanium with pyrolytic solutions of black wattle. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25(2), p. 12658.
- Gabbardo, A.D.A. (2014). Influência do pH do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado. *Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*, 98 f.

- Gama, R.O. (2014). Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes. *Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte*, 110 f.
- Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), p.397-425.
- Gentil, V. (2017). Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2017. 392 p. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-1944-4/cfi/38!4/2@100:0.00>. Acesso em: 20 out. 2020.
- Graef, T., Kunst, S.R., Mueller, L.T., Morisso, F.D.P., Carone, C.L.P., Fuhr, L.T., Oliveira, C.T., Ferreira, J.Z. (2020). Superficial treatment by anodization in order to obtain titanium oxide nanotubes applicable in implantology. *Materia-Rio de Janeiro*, 25, p. e12873.
- Graeve, I., Vereecken, j., Franquet, A., Schaftinghen, T.V., Terryn, H. (2007). Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*, 59(3), p. 224-229.
- International Osteoporosis Foundation (Switzerland). (2012). *Brasil*. Disponível em: https://www.iofbonehealth.org/sites/default/files/media/PDFs/Regional%20Audits/2012-Latin_America_Audit-Brazil-PT_0_0_0.pdf. Acesso em: 03 mar. 2020.
- Kania, A., Nolbrzak, P., Radoń, A., Niemiec-Cyganek, A., Babilas, R. (2020). Effect of the Thickness of TiO₂ Films on the Structure and Corrosion Behavior of Mg-Based Alloys. *Materials*, 13(5), p. 1065-1080.
- Kasemo, B., Lausmaa, J. (1985). Aspects of surface physics on titanium implants. *Swedish Dental Journal Supplement*, 28, p. 19-36.
- Kaur, M., Singh, K. (2019). Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, p. 844-862.
- Kokubo, T., Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27(15), p. 2907-2915.
- Kowalski, D., Kim, D., Schmuki, P. (2013). TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. *Nano Today*, 8(3), p. 235-264.
- Kunst, S.R., Cardoso, H.R.P., Oliveira, C.T., Santana, J.A., Sarmiento, V.H.V., Muller, I.L., Malfatti, C.F. (2014). Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science*, 298, p. 1-11.
- Kunst, S.R., Cardoso, H.R.P., Beltrami, L.V.R., Oliveira, C.T., Menezes, T.L., Ferreira, J.Z., Malfatti, C.F. (2015). New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion and wear of galvanized Steel. *Materials Research*, 18(1), p. 138-150.
- Kunst, S.R., Cerveira, D.O., Ferreira, J.Z., Graef, T.F., Santana, J.A., Carone, C.L.P., Morisso, F.D.P., Oliveira, C.T. (2021). Influence of simulated body fluid (normal and inflammatory) on corrosion resistance of anodized titanium. *Research, society and development*, 10, p. e122101018606.
- Leach, J.S.L., Pearson, B.R. (1988). Crystallization in anodic oxide films. *Corrosion Science*, 28(1), p. 43-56.
- Liu, Z., Liu, H., Zhong, X., Hashimoto, T., Thompson, G.E., Skeldon, P. (2014). Characterization of anodic oxide growth on commercially pure titanium in NaTESi electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 258, p. 1025-1031.
- Lorenzetti, M., Pellicer, E., Sort, J., Baró, M.D., Kovač, J., Novak, S., Kobe, S. (2014). Improvement to the corrosion resistance of ti-based implants using hydrothermally synthesized nanostructured anatase coatings. *Materials*, 7(1), p. 180-194.
- Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., Rajamanickam, A. (2010). Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention: a review. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, p.40-54.
- Marino, C.E.B., Mascaro, L.H. (2011). Electrochemical Tests to Evaluate the Stability of the Anodic Films on Dental Implants. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, p. 1-7.
- Mohammadloo, H.E., Sarabi, A.A., Alvani, A.A.S., Sameie, H., Salimi, R. (2012). Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: surface characterization and electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), p. 4132-4139.
- Mohseni, M., Bastani, S., Jannesari, A. (2014). Influence of silane structure on curing behavior and surface properties of sol-gel based UV-curable organic-inorganic hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77(7), p. 1191-1199.
- Oliveira, E.I. (2012). Avaliação do desempenho de revestimentos híbridos modificados com inibidores no combate à corrosão de ligas de alumínio. *Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo*, São Paulo, 192 f.
- Oréface, R.L., Pereira, M.M., Mansur, H.S. (2012). Biomateriais: fundamentos e aplicações. 1ªed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 552p.
- Plueddemann E.P. (1982). Aqueous Solutions of silane coupling agents. *Silane Coupling Agents*. Springer, Boston, MA. p. 49-73.
- Pires, A.L.R., Bierhalz, A.C.K., Moraes, A.M. (2015). Biomaterials: types, applications, and market. *Química Nova*, 38(7), p.957-971.
- Premkumar, P.K., Durairandy, N., Kiran, M.S., Rajendran, N. (2018). Antibacterial effects, biocompatibility and electrochemical behavior of zinc incorporated niobium oxide coating on 316L SS for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 427, p. 1166-1181.
- Ramires, I., Guastaldi, A. C. (2002). Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. *Química Nova*, 25(1), p. 10-14.

- Ribeiro, D.V., Souza, C.A.C., Abrantes, J.C.C. (2015). Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, 8(4), p. 529-546.
- Rodríguez-Cano, A., Cintas, P., Fernández-Calderón, M.C. *et al.* (2013). Controlled silanization–amination reactions on the Ti6Al4V surface for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 106, p. 248-257.
- Sakai, R.T., Cruz, F.M.L., Melo, H.G., *et al.* (2012). Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 74(2), p. 288-301.
- Salvador, D.G., Marcolin, P., Beltrami, L.V.R., Brandalise, R.N., Kunst, S.R. (2017). Influence of the pretreatment and curing of alkoxy silanes on the protection of the titanium-aluminum-vanadium alloy. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(46), p. 45470.
- Salvador, D.G., Marcolin, P., Beltrami, L.V.R., *et al.* (2018). Development of Alkoxide Precursors-Based Hybrid Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Biomedical Applications: Influence of pH of Sol. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, p. 2863–2874.
- Sharifnabi, A., Fathi, M.H., Yekta, B.E., Hossainipour, M. (2014). The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant. *Applied Surface Science*, 288, p. 331-340.
- Silva, M.A.M. (2014). Caracterização de superfícies de titânio modificado por oxidação à plasma. *Tese (Doutorado) - Curso de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, Natal, 65 f.
- Souza, J.C.M., Barbosa, S.L., Ariza, E.A., *et al.* (2015). How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study. *Materials Science And Engineering: C*, 47, p. 384-393.
- Sul, Y.T., Johansson, C.B., Jeong, Y., Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*, 23(5), p. 329-346.
- Tan, G., Zhou, L., Ning, C. *et al.* (2013). Biomimetically-mineralized composite coatings on titanium functionalized with gelatin methacrylate hydrogels. *Applied Surface Science*, 279, p.293-299.
- Ooij, V.W.J., Zhu, D., Stacy, M. *et al.* (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science and Technology*, 10(6), p. 639-664.
- Verma, R.P. (2020). Titanium based biomaterial for bone implants: a mini review. *Materials Today: Proceedings*, 26, p. 3148-3151.
- Vogler, E.A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74(1-3), p. 69-117.
- Zhang, Q.H., Cossey, A., Tong, J. (2016). Stress shielding in bone of a bone-cement interface. *Medical Engineering & Physics*, 38(4), p. 423-426.
- Zheng, S., Li, J. (2010). Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54(2), p. 174-187.