



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico
em Química de Minas Gerais



João Pedro Lopes do Nascimento

Funcionalização da liga Ti-6Al-4V com filmes finos de Nb₂O₅ para aplicações biomédicas

Uberaba

2024



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico
em Química de Minas Gerais



João Pedro Lopes do Nascimento

Funcionalização da liga Ti-6Al-4V com filmes finos de Nb₂O₅ para aplicações biomédicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Dr. Jéferson Aparecido Moreto
Coorientador: Dr. Rogério Valentim Gelamo

Área de Concentração: Química
Linha de Pesquisa: Ciências dos materiais

Uberaba

2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

N195f Nascimento, João Pedro Lopes do
Funcionalização da liga Ti-6Al-4V com filmes finos de Nb₂O₅ para
aplicações biomédicas / João Pedro Lopes do Nascimento. -- 2024.
101 f. : il., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Jéferson Aparecido Moreto
Coorientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

1. Materiais biomédicos. 2. Corrosão. 3. Compostos bioativos. 4. Ligas
de titânio. I. Moreto, Jéferson Aparecido. II. Universidade Federal do
Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 669.295



Ministério da Educação
 Universidade Federal do Triângulo Mineiro
 Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais
 Uberaba - MG

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais				
Evento:	Defesa de Tese de Doutorado				
Data:	25/01/2024	Início em:	08h30	Término em:	12h58
Número de matrícula aluno:	2021.1009.3				
Nome do aluno:	João Pedro Lopes do Nascimento				
Título do trabalho:	"Funcionalização da liga Ti-6Al-4V com filmes finos de Nb ₂ O ₅ para aplicações biomédicas"				
Área de concentração:	Química				
Linha de Pesquisa:	Ciência dos Materiais				

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Google Meet (<https://meet.google.com/krb-aadu-nna?authuser=1>) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS, assim composta pelos Doutores: **Dra. Natália Bueno Leite Slade (UFTM)**, **Dra. Idalina Vieira Aoki (USP)**, **Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto (USP)**, **Dra. Cláudia Eliana Marino Zarkin (UFPR)** e **Dr. Jeferson Aparecido Moreto (USP)**, orientador do candidato. Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dr. Jeferson Aparecido Moreto** apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

APROVADO

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Jeferson Aparecido Moreto, Usuário Externo**, em 25/01/2024, às 15:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **NATALIA BUENO LEITE SLADE, Professor do Magistério Superior**, em 25/01/2024, às 16:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Idalina Vieira Aoki, Usuário Externo**, em 25/01/2024, às 16:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Haroldo Cavalcanti Pinto, Usuário Externo**, em 26/01/2024, às 00:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **CLÁUDIA ELIANA MARINO ZARBIN, Usuário Externo**, em 26/01/2024, às 10:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1174556** e o código CRC **9225360E**.

“Imagination will often carry us to worlds that never were. But without it we go nowhere.”

-Carl Sagan

*Dedico à minha mãe Jaina, à minha irmã
Janaina e ao meu sobrinho João Henrique.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Vida.

Ao meu orientador e amigo Professor Dr. Jéferson A. Moreto por acreditar que eu seria capaz, pela orientação no desenvolvimento desta tese de doutorado, pelos conselhos e por toda a contribuição na minha formação acadêmica, pessoal e profissional.

Ao professor Rogério Valentim Gelamo do Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da UFTM pela deposição dos filmes finos e coorientação.

Aos integrantes do Núcleo de Estudos de Eletroquímica de Superfície e Corrosão (NEESC) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) pelos momentos de descontração, pela ajuda, troca de conhecimento e ensinamentos, em especial à Gabriella T. L. Teixeira e ao Murilo O. A. Ferreira.

Aos integrantes do grupo *Corrosion Science and Surface Engineering* (CSSE) por me acolherem e tornarem minha estadia em Lisboa uma experiência leve, divertida, significativa e de grande aprendizado. Em especial, ao Professor Dr. João C. S. S. Fernandes por me receber e orientar durante o período de Doutorado Sanduíche no Instituto Técnico de Lisboa (IST – ULisboa).

Ao Laboratório de Imunologia, do Departamento de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia (DMIP) da UFTM pelos recursos cedidos para a execução dos testes *in vitro*, em especial à colega Malu M. S. Obata.

Ao professor Dr. Jair Scarmínio da Universidade Estadual de Londrina (UEL) pela colaboração na execução das análises de XRD desta pesquisa.

À professora Dra. Teresa Tromm Steffen da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) pela colaboração na execução das análises de XPS.

À professora Dra. Idalina Vieira Aoki da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) pela colaboração na execução das análises de SVET e CPDP.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo auxílio nas medidas de SEM e EDX.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pela bolsa e auxílio financeiro (CNPq 200100/2022-0) que viabilizaram o Doutorado Sanduíche.

Agradeço a todos os amigos e familiares que diretamente e/ou indiretamente me apoiaram, em especial à professora Sidnei Cardoso e ao Leandro Reinheimer.

A todos os professores, pesquisadores, técnicos e demais profissionais que, com dedicação, viabilizam as atividades nas universidades e centros de investigação.

RESUMO

A implantação cirúrgica de biomateriais artificiais é a solução mais difundida para mitigar problemas musculoesqueléticos, e a utilização desses materiais depende da sinergia com o organismo, bem como de sua degradação no ambiente corporal. Dessa forma, a utilização de biomateriais que não sejam tóxicos ao organismo, que apresentem estabilidade e compatibilidade tecidual, que possuam boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão são alguns dos requisitos desejados no setor biomédico para implantes permanentes. Sendo a deposição de filmes na superfície de biomateriais uma estratégia que pode ser aplicada para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão, bem como para aprimorar respostas biológicas, objetivou-se estudar a influência de filmes finos de Nb₂O₅ depositados sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V na resistência a processos corrosivos e nas propriedades biofuncionais dessa liga. Os resultados apontaram que a pulverização catódica reativa DC foi capaz de produzir filmes finos com espessura na faixa de 300 – 450 nm, composto por óxidos de nióbio, majoritariamente Nb₂O₅. Verificou-se, por meio de diferentes ensaios eletroquímicos em solução de Hank ou NaF 0,01 mol L⁻¹, que o filme melhorou a resistência a processos de corrosão para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ em comparação com o Ti-6Al-4V não revestido. Como os processos de interface são dependentes das características do estado sólido dos filmes de óxidos, as suas propriedades ópticas, dielétricas e elétricas foram determinadas por meio de medidas de capacitância, ensaios fotoeletroquímicos e medidas elipsométricas multiangulares. Além disso, pela primeira vez foi relatado que o revestimento com filmes finos de Nb₂O₅, obtidos via pulverização catódica reativa DC, proporcionou atividades antibacterianas contra *S. aureus*, bem como melhor resposta celular para osteoblastos MC3T3. Todos esses achados corroboram a hipótese de que o revestimento à base de Nb₂O₅ confere proteção a processos corrosivos, além de aprimorar propriedades bioativas relevantes para a viabilidade, adsorção e proliferação de células cultivadas na superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V.

Palavras-chave: biomateriais; corrosão; bioatividade; Ti-6Al-4V; osteoblastos.

ABSTRACT

The surgical implantation of artificial biomaterials is the most widespread solution to mitigate musculoskeletal problems, and the use of these materials depends on their synergy with the organism, as well as their degradation in the body environment. Therefore, the use of biomaterials that are not toxic to the body, that present stability and tissue compatibility, that have good mechanical properties and resistance to corrosion are some of the desired requirements in the biomedical sector for permanent implants. Since the deposition of films on the surface of biomaterials is a strategy that can be applied to improve mechanical properties and corrosion resistance, as well as to improve biological responses, the objective was to study the influence of thin Nb₂O₅ films deposited on the alloy surface. Ti-6Al-4V in resistance to corrosive processes and in the biofunctional properties of this alloy. The results showed that DC reactive sputtering was capable of producing thin films with a thickness in the range of 300 – 450 nm, composed of niobium oxides, mostly Nb₂O₅. It was verified, through different electrochemical tests in Hank's solution or NaF 0.01 mol L⁻¹, that the film improved resistance to corrosion processes for Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ compared to Ti-6Al-4V uncoated. As interface processes are dependent on the solid state characteristics of oxide films, their optical, dielectric and electrical properties were determined through capacitance measurements, photoelectrochemical tests and multi-angle ellipsometric measurements. Furthermore, for the first time it was reported that coating with Nb₂O₅ thin films, obtained via DC reactive sputtering, provided antibacterial activities against *S. aureus*, as well as better cellular response for MC3T3 osteoblasts. All these findings corroborate the hypothesis that the Nb₂O₅-based coating provides protection against corrosive processes, in addition to improving bioactive properties relevant to the viability, adsorption and proliferation of cells cultured on the surface of the titanium alloy Ti-6Al-4V.

Keywords: biomaterials; corrosion; bioactivity; Ti-6Al-4V; Osteoblasts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Resumo gráfico dos assuntos abordados no presente trabalho.	23
Figura 2 – Ilustração esquemática dos estágios de formação de filmes finos policristalinos (adaptado de Sarakinos & Martinu (2020)).	31
Figura 3 – Desenho esquemático do sistema de pulverização catódica reativa.	35
Figura 4 – Micrografias obtidas via a técnica de SEM, (a, b) modos SE e BSE para o material base e (c, d) modo SE para a liga Ti-6Al-4V revestida.	40
Figura 5 – Imagens topográficas e 3D obtidas via AFM das amostras da liga Ti-6Al-4V não revestidas.	42
Figura 6 – Imagens topográficas e 3D obtidas via AFM das amostras da liga Ti-6Al-4V revestidas.	43
Figura 7 – Amostras de Ti-6Al-4V sobre o porta-mostra, (a) após o processo de deposição, (b) detalhes da amostra utilizada nas investigações via AFM, (c, e) mapeamento via AFM das regiões destacadas em (b) , (e, f) medidas de perfil na interface com/sem revestimento.	45
Figura 8 – Espectro de varredura obtido por XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V contendo filme fino de óxido de nióbio (a) composição química, (b) Nb 3d e (c) níveis de O 1s.	47
Figura 9 – Padrões de difração de raios X medidos e refinados via o método Rietveld para o filme de óxido de nióbio obtido via a técnica de pulverização catódica reativa, mostrando a existência de Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ e NbO.	48
Figura 10 – Ensaio eletroquímico em solução de Hank a 37 ± 1 °C e pH 7,4. (a) Potencial de circuito aberto; (b) CPDP para Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅ e Ti-6Al-4V; (c) CPDP para Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅ e Nb.	53
Figura 11 – Variação do OCP para Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅ e Ti-6Al-4V em HBSS a uma temperatura de 37 ± 1 °C.	56

Figura 12 – Espectros de Impedância Eletroquímica para Ti-6Al-4V em HBSS. (a) diagrama de Nyquist; (b e c) diagramas de Bode.....	59
Figura 13 – Espectros de Impedância Eletroquímica para Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅ em HBSS. (a) diagrama de Nyquist; (b e c) diagramas de Bode.....	60
Figura 14 – Circuitos elétricos equivalentes. (a) Ti-6Al-4V; (b) Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅	63
Figura 15 – Variação de R _t com o tempo de imersão em solução de Hank para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/ Nb ₂ O ₅	63
Figura 16 – Mapas de SVET e imagens de MO da liga Ti-6Al-4V após (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 15 h de imersão na presença de íons F ⁻	65
Figura 17 – Mapas de SVET e imagens de MO da liga Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅ após (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 15 h de imersão na presença de íons F ⁻	66
Figura 18 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de fotoeletroquímica.	68
Figura 19 – a) Ilustração de um elipsômetro monocromático e, b) a representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 3 fases (substrato/filme/ambiente).	68
Figura 20 – Curvas de Mott-Schottky. (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅	72
Figura 21 – Fotorresposta em função da energia de fóton incidente para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/ Nb ₂ O ₅ imersos em solução de Hank.....	74
Figura 22 – ln (α) vs. hv (gráfico da energia de Urbach) para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/ Nb ₂ O ₅ imersos em solução de Hank.	75
Figura 23 – Desenho esquemático da conversão de resazurina em resorufina e os comprimentos de onda para quantificação via absorbância e/ou fluorescência.	78
Figura 24 – Desenho representativo mostrando as etapas para o ensaio de halo de inibição. .	81

- Figura 25 – Desenho esquemático mostrando as etapas para o ensaio de atividade antibacteriana por ensaio de contato direto..... 82
- Figura 26 – Viabilidade Celular de Células MC3T3 cultivadas sobre as superfícies avaliadas: Ti-6Al-4V (controle negativo) e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (dada pela Intensidade de Fluorescência Média – MFI). 83
- Figura 27 – Testes de Atividade de ALP de células MC3T3 em placas de cultivo (controle), sobre Ti-6Al-4V e sobre o material funcionalizado Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ por 7 dias..... 84
- Figura 28 – Placas com cultivo bacteriano por 24 h em contato **(a)** com a superfície da liga Ti-6Al-4V sem revestimento e **(b)** em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V. 85
- Figura 29 – Contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) de *S. aureus* em contato direto com superfície da liga Ti-6Al-4V (controle negativo) e em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅. 86
- Figura 30 – Resultado qualitativo de *S. aureus* incubado à temperatura de 37 ± 1 °C por 24 h após contato direto por 3 h e 6 h com a superfície da liga Ti-6Al-4V e em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅..... 86
- Figura 31 – Análise via SEM/EDX da superfície da liga Ti-6Al-4V não revestida. **(a)** micrografia adquirida utilizando SE, **(b)** a região indicada em **(a)** com magnificação de 1,0 kx, **(c)** micrografia obtida via BSE da região indicada em **(b)**, **(d)** micrografia obtida via SE e **(e, f)** mostra os espectros das duas regiões destacadas em **(d)**..... 88
- Figura 32 – Análise via SEM/EDX da superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V/Nb₂O₅. **(a)** e **(b)** micrografia obtida via BSE e SE **(c, d)** espectros de duas regiões da superfície da amostra analisada. 89
- Figura 33 – Modelo esquemático simplificado do mecanismo de nucleação da hidroxiapatita na superfície do Ti-6Al-4V contendo filmes finos de Nb₂O₅. 90

LISTA DE SIGLAS

- AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de força atômica)
- ALP – *Activity of Alkaline Phosphatase* (Atividade de fosfatase alcalina)
- ATCC – *American Type Culture Collection*
- CCC – Estrutura cúbica de corpo centrado
- CPDP – *Cyclic Potentiodynamic Polarization* (Polarização potenciodinâmica cíclica)
- EDX – *Energy Dispersive X-Ray* (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X)
- EIS – *Electrochemical impedance spectroscopy* (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
- GID – *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* (Difração de raios X de incidência rasante)
- HC – Estrutura hexagonal compacta
- MC3T3 – Linhagem celular pré-osteoblástica derivada da calvária de camundongos
- M-S – Mott-Schottky
- NIH – *National Institute of Health*
- OM – *Optical Microscopy* (Microscopia óptica)
- OPC – *Open Circuit Potential* (Potencial de circuito aberto)
- PVD – *Physical Vapour Deposition* (Deposição física de vapor)
- SEM – *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia eletrônica de varredura)
- SSP – *Size-Strain Plot*
- SVET – *Scanning Vibrating Electrode Technique* (Técnica de varredura por eletrodo vibratório)
- XRD – *X-Ray Diffraction* (Difratometria de raios X)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da liga Ti-6Al-4V (ASTM, 2021).....	34
Tabela 2 – Composição da solução fisiológica Simulada de Hank – pH 7,4 (ASTM, 2019)..	37
Tabela 3 – A concentração relativa dos óxidos cultivados sobre os substratos de Si e os parâmetros de qualidade para refinamento, o X^2 e R_{wp}	49
Tabela 4 – Tamanho médio dos cristalitos estimado pelos métodos Williamson-Hall, SSP e Scherrer.....	50
Tabela 5 – Valores de E_{corr} obtidos por testes de CPDP.....	51
Tabela 6 – Medidas do ângulo de contato nos corpos de prova, revestidos e não revestidos, antes e após os testes de DPCP.....	55
Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIE para Ti-6Al-4V.....	62
Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIE para Ti-6Al-4V/ Nb ₂ O ₅	62
Tabela 9 – Ângulos elipsométricos médios (ψ , Δ) e seus respectivos desvios-padrão (n=15) para a superfície da liga Ti-6Al-4V.....	69
Tabela 10 – Ângulos elipsométricos médios (ψ , Δ) e seus respectivos desvios-padrão (n=15), k , n e d calculados para a superfície da liga Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅	70
Tabela 11 – Reagentes e suas respectivas quantidades para o preparo de 1 L de FCS.	79
Tabela 12 – Concentração nominal de íons (mol L ⁻¹) do FCS em comparação com o plasma sanguíneo humano.	80

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	12
CAPÍTULO 1	20
1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	20
1.2 OBJETIVOS	23
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	23
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	24
CAPÍTULO 2	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1 BIOMATERIAIS	25
2.1 BIOMATERIAIS METÁLICOS	25
2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS	27
2.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL VIA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA ASSISTIDA POR MAGNETRON	29
2.4 APLICAÇÃO DO NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS EM BIOMATERIAIS	31
Capítulo 3	34
<i>Estudos morfológico e estrutural e de corrosão global e localizada dos filmes finos de Nb₂O₅ depositados na superfície da liga Ti-6Al-4V via a técnica de pulverização catódica reativa</i>	34
3.1 EXPERIMENTAL	34
3.1.1 <i>Material</i>	34
3.1.2 <i>Deposição do filme fino de Nb₂O₅ sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V</i>	35
3.1.3 <i>Caracterizações morfológica e estrutural</i>	35
3.1.4 <i>Estudo da suscetibilidade à corrosão em solução de Hank</i>	36
3.1.5 <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	37
3.1.6 <i>Testes via técnica de varredura por eletrodo vibratório</i>	39

3.2	RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	39
3.2.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i>	39
3.2.2	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	40
3.2.3	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	46
3.2.4	<i>Padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld</i>	46
3.2.5	<i>Ensaio de corrosão global e localizada</i>	50
3.2.6	<i>Influência da CPDP na hidrofobicidade e energia livre total de interação</i>	54
3.2.7	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	56
3.2.8	<i>Testes via técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)</i>	64
	CAPÍTULO 4	67
	<i>Caracterização elétrica e óptica de filmes finos de pentóxido de nióbio depositados sobre a liga Ti-6Al-4V</i>	67
4.1	EXPERIMENTAL	67
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
	CAPÍTULO 5	77
	<i>Estudo da influência dos filmes finos de Nb₂O₅ nas propriedades biofuncionais da liga....</i>	77
	<i>Ti-6Al-4V</i>	77
5.1	EXPERIMENTAL	77
5.1.1	<i>Materiais</i>	77
5.1.2	<i>Diferenciação de células da linhagem MC3T3-E1 e avaliação da influência do revestimento na proliferação celular</i>	77
5.1.3	<i>Atividade de Fosfatase Alcalina</i>	78
5.1.4	<i>Teste de biomineralização em fluido corporal simulado</i>	79
5.1.5	<i>Avaliação de atividade antibacteriana via teste de disco-difusão em ágar</i>	80
5.1.6	<i>Ensaio de atividade antibacteriana por contato direto</i>	81
5.2	RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	82
6	CONCLUSÕES	91
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	TRABALHOS PUBLICADOS	102

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A implantação cirúrgica de biomateriais artificiais é a solução mais difundida para sanar problemas musculoesqueléticos e acaba sendo utilizada em diversas partes do corpo humano, como por exemplo: na reposição de ombros, joelhos, quadris, cotovelos, estruturas orodentais, dentre outras. O sucesso da utilização de biomateriais depende da sinergia com o organismo, bem como a sua degradação no ambiente corporal. Desta forma, a utilização de materiais que não sejam tóxicos ao organismo, que apresentem estabilidade e compatibilidade tecidual, que possuam boas propriedades mecânicas e corrosivas são alguns dos requerimentos desejados no setor biomédico.

Na área biomédica as ligas de titânio (Ti) possuem grande aplicabilidade. E, dentre as diversas ligas, a de maior relevância atualmente é a liga Ti-6Al-4V (liga do campo bifásico $\alpha + \beta$) que apresenta uma boa resistência mecânica, boa resistência ao processo de corrosão, baixa densidade ($4,43 \text{ g cm}^{-3}$), módulo de Young relativamente baixo (101–120 MPa) e boa biocompatibilidade (Gao *et al.*, 2017; Oliver *et al.*, 2019; Philip, Mathew e Kuriachen, 2019). Ademais, é importante mencionar que a liga Ti-6Al-4V apresenta vantagens em termos de dureza, rigidez e resistência a processos corrosivos quando comparada às ligas alumínio (Al) e magnésio (Mg), respectivamente (Philip, Mathew e Kuriachen, 2019). Apesar de suas vantagens supracitadas, o titânio e suas ligas são considerados materiais inertes e a camada de dióxido de titânio (TiO_2) que se forma espontaneamente em suas superfícies fornecem uma interface relativamente estável, contudo, ela interage minimamente com o tecido circundante e não tem bioatividade para induzir a regeneração óssea, resultando em uma má osseointegração (He *et al.*, 2021).

Além disso, a utilização da liga Ti-6Al-4V como implantes em condições *in vivo*, torna o biomaterial suscetível a eventos tribológicos e a processos de fadiga. No que concerne o processo de fadiga, as solicitações mecânicas cíclicas nas quais os biomateriais estão sujeitos acabam rompendo o filme de TiO_2 e, conseqüentemente, expondo o material a um processo de corrosão global e localizado quando na presença de íons agressivos (Chen, Zhang e Qiu, 2020; Houb-Dine, Bahije e Zaoui, 2018; Yerokhin *et al.*, 2000). Neste contexto, detritos de titânio e íons nocivos, tais como alumínio (Al) e vanádio (V), são liberados do biomaterial para o

organismo e como reportado por estudos recentes (Aggarwal, Kumar e Sharma, 2022; Ścibior *et al.*, 2020; Swiatkowska, Martin e Hart, 2019), promovendo diversas reações adversas. Tais problemas podem ser mitigados aplicando um revestimento de superfície adequado (Eurídice *et al.*, 2020; Geetha *et al.*, 2009; Geyao *et al.*, 2020) e que ainda podem propiciar propriedades osseointegrativas e osteoindutivas melhoradas (Chudinova *et al.*, 2019; Deng *et al.*, 2020). Neste sentido, a deposição de filmes na superfície de materiais implantáveis tem como intuito o melhoramento de suas propriedades mecânicas e corrosivas, bem como o aprimoramento de suas respostas biológicas em termos de citotoxicidade, biocompatibilidade e respostas inflamatórias (Jia, Han e Wang, 2019; Kaur, Ghadirinejad e Oskouei, 2019).

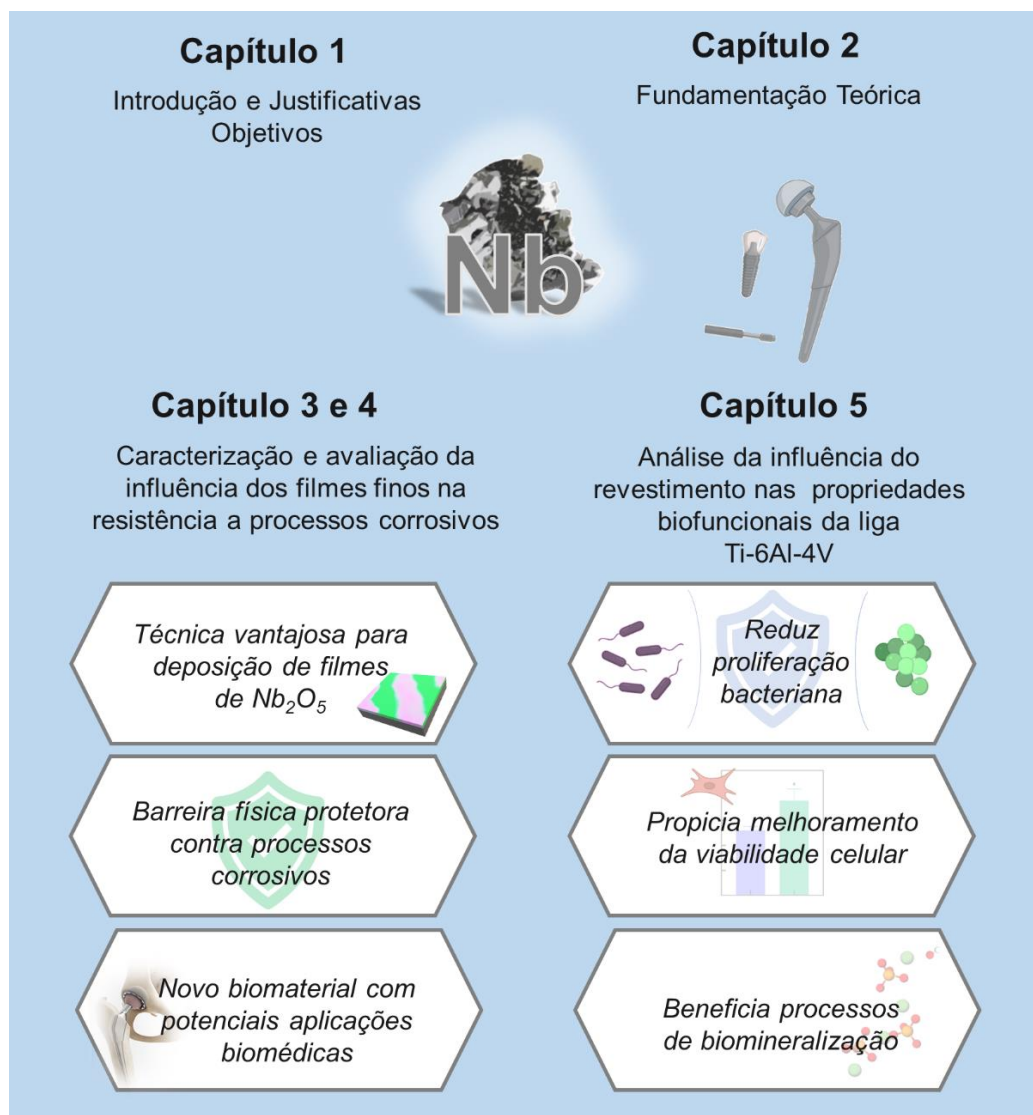
A técnica PVD (do inglês, *Physical Vapour Deposition*) aparece como uma ferramenta poderosa para o revestimento de materiais metálicos, proporcionando a formação de filmes finos homogêneos e com bons parâmetros de pureza, densidade e adesão (Al-Baradi *et al.*, 2018). Além disso, a técnica mencionada pode modificar as propriedades superficiais do biomaterial sem alterar as propriedades biomecânicas do substrato, fornecendo uma melhora na resistência ao processo de corrosão global e localizada, aumento da dureza superficial, bem como uma forte adesão entre o substrato e o filme depositado (Geyao *et al.*, 2020). Na Pulverização Catódica Reativa ou *Sputtering* reativo é possível realizar a deposição de filmes finos utilizando um gás reativo na presença de um gás de trabalho inerte. Dependendo do gás reativo é possível obter óxidos, nitretos, carbetos, sulfetos, oxicarbeto e oxinitretos (Ohring, 2002).

A boa escolha do material de revestimento é imprescindível, uma vez que as características superficiais destes materiais influenciam nas alterações conformacionais das moléculas adsorvidas, no processo de adesão e no recrutamento de células derivadas de tecidos, vasculares, inflamatórias e estrômicas (Nakkala *et al.*, 2021). Neste contexto, o nióbio (Nb) e seus óxidos têm sido estudados quanto a capacidade de melhoramento de diferentes biomateriais *in vitro* e *in vivo* (Panda *et al.*, 2022; Madhavi *et al.*, 2021; Balbinot *et al.*, 2019; Yate *et al.*, 2015). Desta forma, além das propriedades interessantes que o Nb oferece, vale ressaltar que o Brasil responde por 88 % da produção mundial (U.S. Geological Survey, 2022). E, apesar de já comercializar o nióbio processado na forma da liga de ferro-nióbio e de outros produtos, torna-se necessário ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias e fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em diversos setores (Lopes *et al.*, 2015), agregando valor a esta matéria-prima mineral.

Esta tese de doutorado traz os resultados da investigação quanto a utilização de nióbio na formação de filmes finos de Nb_2O_5 via a técnica de pulverização catódica reativa na superfície da liga Ti-6Al-4V utilizada como biomaterial. Para tanto, buscando facilitar a compreensão do leitor, este trabalho foi dividido em capítulos. O capítulo 1 aborda a introdução e as justificativas, apresentando a necessidade do desenvolvimento de novos estudos para o melhoramento das propriedades biofuncionais e corrosivas da liga Ti-6Al-4V e traz os objetivos desta pesquisa. O Capítulo 2 apresenta, de forma sucinta, a fundamentação teórica no tema proposto, abordando os seguintes itens: definição de biomateriais, os biomateriais metálicos, titânio e suas ligas, a técnica de pulverização catódica reativa e a aplicação de Nb_2O_5 no processo de funcionalização de biomateriais metálicos. No Capítulo 3 é apresentado os resultados obtidos das caracterizações morfológica e estrutural do material com e sem revestimento, bem como estudos de corrosão global e localizada. O Capítulo 4 trata da caracterização elétrica e óptica de filmes finos de Nb_2O_5 depositados sobre a liga Ti-6Al-4V. E por fim, o Capítulo 5 trata da influência dos filmes finos de Nb_2O_5 , depositados na superfície da liga Ti-6Al-4V via a técnica de pulverização catódica reativa, nas propriedades biofuncionais, incluindo os testes de biomineralização, atividade antimicrobiana e viabilidade celular.

A **Figura 1** apresenta um desenho esquemático das etapas realizadas nesta tese de doutorado, a fim de facilitar o entendimento do leitor.

Figura 1 – Resumo gráfico dos assuntos abordados no presente trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Aplicar filmes finos de Nb_2O_5 via pulverização catódica reativa sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V e estudar sua influência na resistência a processos corrosivos e nas propriedades biofuncionais desta liga.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar morfologicamente os filmes finos de Nb₂O₅ formados na superfície da Ti-6Al-4V via microscopia óptica, AFM e SEM/EDX e estruturalmente via XPS e XRD;
- Estudar a influência do filme fino depositado na superfície da liga Ti-6Al-4V em termos de ensaios via EIS, CPDP e SVET;
- Caracterizar as propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos de Nb₂O₅ por meio de medidas de Mott-Schottky análises fotoeletroquímicas e elipsométricas;
- Examinar a viabilidade celular de osteoblastos, derivados da linhagem celular MC3T3-E1, cultivados sobre a liga de titânio Ti-6Al-4V e sobre a liga de titânio revestida com Nb₂O₅.
- Verificar a influência do revestimento de Nb₂O₅ na atividade osteogênica via ensaio de ALP.
- Analisar a influência dos filmes de Nb₂O₅ na atividade antibacteriana contra *S. aureus*.
- Avaliar a bioatividade de biomineralização em fluido corporal simulado via Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (SEM/EDX).

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMATERIAIS

O Instituto Nacional de Saúde (NIH – *National Institute of Health*), uma agência governamental do Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, definiu biomateriais como qualquer substância (que não seja um medicamento) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que podem ser utilizadas para qualquer período, no seu conjunto ou como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo (National Institutes of Health, 1982). E apesar das diversas definições encontradas na literatura esta tem sido a melhor aceita pela comunidade científica.

A biocompatibilidade é um dos requisitos obrigatórios para o uso clínico de biomateriais. Esta propriedade pode ser definida como a capacidade de um material funcionar *in situ* com uma resposta apropriada e previsível do hospedeiro em uma aplicação específica (Hollinger, 2020). Onde, o termo “resposta do hospedeiro” refere-se à soma total das consequências moleculares, celulares, orgânicas, teciduais e sistêmicas na fisiologia do hospedeiro como resultado da implantação do dispositivo (Holt; Crainger, 2020).

As duas formas mais comuns de classificar biomateriais são baseadas em sua estrutura química (metal, cerâmica, polímero e compósitos) (Marin, Boschetto e Pezzotti, 2020) e em seu grau de interação com o ambiente biológico (biotolerantes, bioinertes, bioativos e bio-reabsorvíveis) (Ronoh *et al.* 2022).

2.1 BIOMATERIAIS METÁLICOS

Dispositivos médicos como substituições articulares, dispositivos de coluna, dispositivos de fixação de fraturas, implantes dentários entre outros, necessitam de um biomaterial que forneça boa resistência mecânica e resistência à fadiga durante a vida do paciente (Gilbert, 2020). Os biomateriais metálicos são utilizados na fabricação de ferramentas cirúrgicas e implantes biomédicos devido às suas boas propriedades mecânicas, a citar: a alta tenacidade à fratura, a rigidez ajustável para combinar com o tecido hospedeiro e a alta

resistência ao desgaste (Davoodi *et al.*, 2022; Gilbert, 2020). Contudo, mesmo os biomateriais metálicos possuindo uma excelente combinação de propriedades mecânicas e durabilidade, quando comparados aos biomateriais cerâmicos e poliméricos, esses materiais não devem ocasionar nenhuma reação adversa quando usados na aplicação biomédica visada, ou seja, devem atuar como materiais biocompatíveis. Neste contexto, os aços inoxidáveis 316L, as ligas à base de cobalto-cromo (CoCr) e o titânio e suas ligas continuam sendo a escolha mais adequada para substituição de tecidos duros (Hoque *et al.*, 2022; Sarraf *et al.*, 2021), sendo os três principais sistemas de liga permanentemente implantáveis usados em todo o espectro de dispositivos médicos (Gilbert, 2020).

A biocompatibilidade destas ligas deve-se principalmente a formação do filme de óxido metálico formado a partir da reação dos átomos do metal da superfície com o oxigênio circundante em contato. Para o titânio, o óxido que se forma é tipicamente TiO_2 , enquanto para a liga cobalto-cromo-molibdênio (CoCrMo) e o aço inoxidável, a principal forma química do óxido é Cr_2O_3 , no entanto, outras reações de formação de óxido também podem estar presentes. Quando o material metálico entra em contato com o meio circundante, uma película fina de óxido é formada espontaneamente na superfície do material devido a combinação com o oxigênio molecular (O_2) e do vapor de água presente. Enquanto em solução aquosa, o oxigênio é proveniente de moléculas de água e/ou O_2 dissolvido (Amigó-Borrás *et al.*, 2020). A biocompatibilidade atribuída à presença dos óxidos supracitados pode estar associada a uma baixa bioatividade destes materiais.

Quanto a aplicação, os aços inoxidáveis martensíticos e austeníticos são os mais utilizados como dispositivos médicos, os primeiros devido a sua alta dureza são ideais para instrumentos odontológicos e cirúrgicos; enquanto os segundos são usados como parafusos ósseos, placas ósseas, hastes intramedulares e outros dispositivos de fixação temporária devido sua insuficiente resistência a corrosão para uso a longo prazo (Davis, 2003). As ligas à base de cobalto são primariamente utilizadas em substituições de articulações totais, implantes dentários, próteses parciais removíveis, fios ortodônticos, hastes femorais, implantes de suporte de carga, implantes de superfície de rolamento. Por outro lado, as aplicações para o titânio e suas ligas incluem a utilização em hastes de próteses de quadril, parafusos dentários, componentes de válvulas cardíacas, dentre outras (Asri *et al.*, 2017; Chen; Thouas, 2015).

Ademais, apesar da grande aplicabilidade e características desejáveis, os biomateriais metálicos ainda carecem de biofuncionalidade satisfatórias para certas aplicações, como

compatibilidade sanguínea, condutividade óssea em aplicações ortopédicas e resistências ultra altas ao desgaste e a corrosão para substituição articular. Além disso, esses implantes podem ser bioinertes, o que acarreta uma má integração com o tecido hospedeiro, levando a complicações mais avançadas, incluindo a falha e a rejeição do implante, o que eventualmente aumenta a necessidade de onerosas cirurgias de revisão (Hoque *et al.*, 2022).

2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio e suas ligas exibem aplicações notáveis em ortopedia e odontologia (Hoque *et al.*, 2022). O titânio apresenta duas formas cristalográficas distintas. Em condições de temperatura ambiente, o titânio não ligado (comercialmente puro) assume uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC, $\leq 882 \pm 2$ °C), denominada fase alfa (α). Ao atingir a temperatura de 882 °C, conhecida como temperatura β *transus* do titânio, a estrutura cristalina passa por uma transformação para uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC, $\geq 882 \pm 2$ °C), designada como fase beta (β) (Donachie, 2000; Oshida, 2013). A presença de elementos de liga influencia essa transformação α -para- β , classificando-os como estabilizadores α ou estabilizadores β .

A transformação alotrópica relacionada ao ajuste do volume das fases α e β é o que possibilita fundamentalmente a alteração das propriedades das ligas de titânio (Donachie, 2000). Os elementos alumínio (Al), estanho (Sn), gálio (Ga), zircônio (Zr) e os elementos intersticiais (C, O e N isolados ou em combinação), conhecidos como estabilizadores de fase α , dissolvem-se na matriz de titânio e são fortalecedores de soluções sólidas que produzem pouca mudança na temperatura de transformação de fases. Visando aumentar a resistência mecânica, a estabilidade química, a estabilidade e/ou o refino de grãos do Ti, normalmente são adicionados estabilizadores β na matriz metálica, tais como: vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), tântalo (Ta), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu) níquel (Ni), silício (Si) e boro (B) (Oshida, 2013). Dentre as diversas ligas de titânio, a Ti-6Al-4V (do campo bifásico $\alpha + \beta$) é a mais comumente usada no setor de ortodontia e implantodontia (Olmo *et al.*, 2020).

Tanto o Ti quanto a liga Ti-6Al-4V possuem excelente resistência a corrosão para uma gama completa de estados de óxido (amorfo, rutilo, anatase). Os implantes de titânio apresentam uma camada de filme passivo conhecida por atuar como uma barreira protetora contra processos de corrosão em condições fisiológicas normais (ou seja, pH neutro). Quando

os implantes dentários são inseridos em ambiente oral *in vivo*, a exposição constante a substâncias ácidas e metabólitos microbianos pode reduzir o pH e consequente levar a ruptura irreversível do filme passivo (Nagay, Cordeiro e Barao, 2022). É de conhecimento, que além das diferentes estequiometrias de óxidos que podem ser formados na superfície do material, verifica-se a presença de íons metálicos de Ti. Entretanto, como reportado por Kohn e Lemons (2020), a baixa dissolução destes íons em regiões adjacentes não interfere diretamente no crescimento ósseo e na osseointegração. Apesar de todas as características positivas do Ti e suas ligas, algumas limitações ainda são apresentadas pelo setor biomédico. Por exemplo, o trabalho proposto por Hallab e Jacobs (2020) mostra a potencialidade das ligas de titânio quando comparada ao aço inoxidável e às ligas CoCrMo para utilização em artroplastia de quadril. Todavia, onde a dureza e a resistência ao processo de desgaste são requeridas (cabeças femorais e outros componentes) ainda apresenta algumas limitações.

A utilização da liga Ti-6Al-4V como implantes em condições *in vivo*, torna o biomaterial suscetível a eventos tribológicos e a processos de fadiga. Além disso a aplicação de cargas em condições estacionária ou dinâmica pode romper o filme de óxido que se forma espontaneamente na superfície do material, expondo-o a um processo de corrosão global ou localizado quando na presença de íons agressivos, tais como: Cl⁻ e F⁻ (Chen, Zhang e Qiu, 2020; Houb-Dine, Bahije e Zaoui, 2018; Yerokhin *et al.*, 2000). No caso dos implantes dentários, partículas provenientes dos óxidos e do próprio material são liberadas devido às forças de cisalhamento na inserção, desgaste da interface pilar-implante e manutenção do implante em consequência de descamação ultrassônica e implantoplastia. A exposição do biomaterial à saliva, bactérias e/ou produtos químicos podem danificar a camada de óxido, iniciando um processo de corrosão localizado e que pode resultar na liberação de partículas que pode ser prejudicial à saúde (Olmo *et al.*, 2020).

Como reportado pela literatura, a liberação de íons metálicos em tecidos peri-implantes pode causar situações adversas, tais como: toxicidade, carcinogenicidade e hipersensibilidade. A presença de partículas metálicas ativa linfócitos T, neutrófilos e macrófagos, aumentando a produção de citocinas e proteases metálicas. Além disso, íons e partículas de V e Al são tóxicos e mutagênicos, causando doença de Alzheimer, osteomalácia e problemas neurológicos (Hoque *et al.*, 2022; Lokeshkumar *et al.*, 2021).

Assim, faz-se necessário o desenvolvimento e/ou modificações suplementares para atender às diversas demandas para aplicações clinicamente úteis. Dentre as diversas demandas,

as mais notáveis são: melhorar a bioatividade óssea, proporcionar maior resistência a processos de desgaste e corrosão, evitar a liberação de íons nocivos e detritos advindos do desgaste destes materiais. Para superar estas desvantagens diversos métodos de modificação de superfície podem ser aplicados.

2.3 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL VIA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA ASSISTIDA POR MAGNETRON

Para melhorar o desempenho dos materiais de implantes metálicos uma miríade de técnicas tem sido empregada para aplicar revestimentos e filmes finos sobre eles. Eles podem ser geralmente classificados em métodos físicos e químicos. Os processos físicos explorados para a preparação de revestimentos são caracterizados pelo fornecimento de altas energias térmica, elétrica e cinética. Este termo genérico não exclui necessariamente os métodos que envolvem reações químicas (Li; Aik Khor, 2019).

A deposição física de vapor (do inglês, *Physical Vapour Deposition* - PVD) refere-se a uma variedade de métodos de deposição por vaporização, envolvendo a transferência de material em um nível atômico sob condições de vácuo em que os precursores, ou seja, o material a ser depositado, começam na forma sólida (Li; Aik Khor, 2019; Makhlof, 2011).

Em geral, a produção de filmes utilizando processos de deposição de vapor ocorre em três etapas: i) criação da(s) espécie(s) em fase de vapor, ii) transporte da(s) espécie(s) do alvo ao substrato e, iii) crescimento dos filmes finos sobre o substrato. O controle independente das três etapas determina a versatilidade ou flexibilidade do processo de deposição. Em processos como PVD, é possível controlar cada uma dessas etapas separadamente, oferecendo maior flexibilidade no ajuste da estrutura, propriedades e taxa de deposição (Bunshah, 2001). Além disso, nos processos PVD, a temperatura do substrato é substancialmente menor do que a temperatura de fusão do material alvo, tornando possível revestir materiais sensíveis à temperatura. Exemplos de processos PVD comumente usados incluem deposição evaporativa, revestimento iônico, deposição de laser pulsado e deposição via pulverização catódica (Li; Aik Khor, 2019; Makhlof, 2011).

Os processos básicos de PVD se enquadram em duas categorias gerais: i) pulverização catódica e ii) evaporação. Em comparação com a evaporação, a pulverização catódica é mais adequada para materiais-alvo que são difíceis de depositar por evaporação, como cerâmica e

metais refratários. Além disso, os revestimentos preparados por pulverização catódica geralmente têm uma melhor aderência ao substrato do que aqueles depositados por evaporação (Li; Aik Khor, 2019). É importante ressaltar que o PVD possibilita revestimentos com propriedades melhoradas em comparação ao substrato. Uma infinidade de materiais inorgânicos e alguns tipos de materiais orgânicos podem ser usados e o processo é ecologicamente correto quando comparado com outros processos, como a galvanoplastia (Makhlouf, 2011).

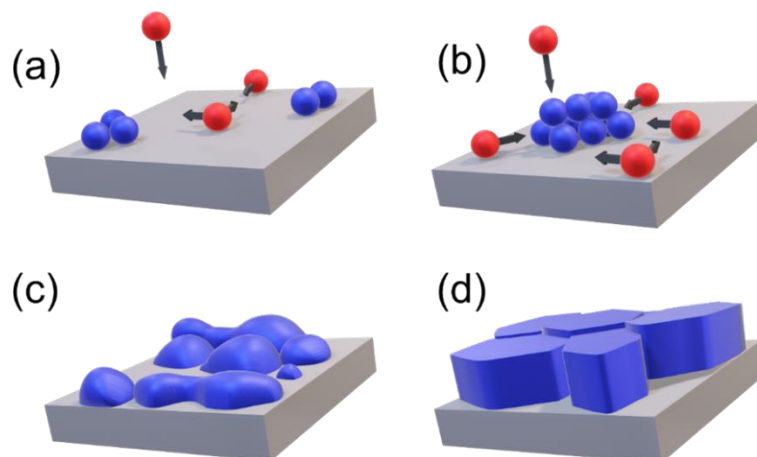
Dentre diversos processos de PVD conhecidos, o *Sputtering* (ou pulverização catódica) é reconhecido por ser relativamente simples, direcional e proporcionar de maneira satisfatória a deposição de filmes finos sobre superfícies planas. O *Sputtering* pode ser definido como um mecanismo de remoção de átomos da superfície de um alvo através do bombardeamento de partículas de alta energia que são gerados em uma atmosfera de plasma. Os métodos convencionais utilizam óxidos como precursores (alvos) para depositar filmes de óxidos. Já os métodos pulverização catódica reativa utilizam alvos metálicos na presença de um gás reativo.

Os métodos de pulverização catódica reativa podem conferir taxas de deposição e uma qualidade superior para os filmes obtidos, pois as propriedades do filme podem ser controladas pelo ajuste de parâmetros do processo, como ambiente de gás, pressão parcial e potência (Kim et al., 2022). Em sua operação, um gás reativo é injetado em uma câmara, onde átomos de argônio (Ar) são ionizados usando radiofrequência (RF) ou tensão DC para formar um plasma, os íons Ar energizados aceleram e faz com que átomos da superfície do precursor (alvo) sejam ejetados (Kim et al., 2022; Makhlouf, 2011). A presença de O_2 como gás reativo permite a deposição de óxidos a partir de alvos metálicos, pois os cátions do metal arrancados do alvo reagem por colisão com as moléculas de oxigênio presentes no plasma e são acelerados para o substrato.

Como a pulverização catódica é um processo realizado em vácuo, os átomos removidos do material alvo chegam ao substrato na forma atômica ou molecular. Esses átomos se difundem pela superfície do substrato e a difusão depende da energia de ligação/interação com o substrato, da temperatura do substrato e de que material este é feito. Os átomos depositados começam o processo formando ilhas no substrato, que crescem e coalescem tocando umas nas outras. Dessa forma o filme fino vai se formando e à medida que mais material chega à superfície do substrato, a espessura do mesmo aumenta, formando assim um material homogêneo (Machuno et al., 2016). A **figura 2** ilustra esquematicamente os processos de crescimento de filmes finos policristalinos, que incluem: **a)** nucleação, **b)** crescimento de ilhas,

c) colisão de ilhas menores e formação de ilhas maiores por coalescência, e **d)** a formação de ilhas e canais policristalinos, seguido do desenvolvimento de uma estrutura contínua e crescimento do filme fino (Petrov *et al.*, 2003).

Figura 2 – Ilustração esquemática dos estágios de formação de filmes finos policristalinos (adaptado de Sarakinos & Martinu (2020)).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparado ao método utilizando RF, o método de pulverização catódica reativa DC apresenta como vantagens, menos tempo de deposição, menor consumo de material, boa cristalinidade, alta pureza e a formação uniforme de filmes podem ser facilmente alcançados quando comparados ao método utilizando RF (Sanjana et al., 2022).

Neste estudo empregou-se processo de pulverização catódica reativa DC assistido por magnetron para a deposição de filmes finos de Nb_2O_5 sobre a superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V. O equipamento utilizado foi desenvolvido por Machuno et al (2016), e informações detalhadas sobre o projeto e construção estão disponíveis no respectivo trabalho científico, acessível por meio das referências bibliográficas.

2.4 APLICAÇÃO DO NIÓBIO E SEUS ÓXIDOS EM BIOMATERIAIS

O nióbio e seus óxidos têm recebido atenção da comunidade científica na pesquisa de materiais nanoestruturados. Estes óxidos se apresentam em diferentes formas

multiestequiométricas, tais como: o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂), o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) e uma série de óxidos ternários (Carvalho *et al.*, 2022). O óxido de nióbio (V) ou Nb₂O₅, é considerado termodinamicamente como o óxido mais estável no sistema Nb-O e pode ocorrer em forma polimorfa ou em um dos diversos polimorfos (Carvalho *et al.*, 2022; Ismail, Salim e Halbos, 2021; Wang *et al.*, 2022). Sabendo que diferentes fases e formas podem apresentar propriedades totalmente distintas, é imprescindível estudos detalhados para caracterização dos filmes obtidos em diferentes técnicas de deposição. Por exemplo, nos biomateriais utilizados como dispositivos implantáveis, as propriedades superficiais influenciam nas alterações conformacionais das moléculas adsorvidas, no processo de adesão e no recrutamento de células derivadas de tecidos, vasculares, inflamatórias e elétricas (Nakkala *et al.*, 2021), e podem também influenciar na resistência a processos corrosivos e outras características relevantes.

Considerando a aplicação biomédica, Madhavi e colaboradores (2021) verificaram que a implementação de Nb₂O₅ em vidros bioativos melhorou a bioatividade desses materiais, proporcionando atividade antibacteriana. Estudos realizados por Panda e colaboradores (2022) mostraram que a funcionalização da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita dopada com nióbio conferiu propriedades antibacterianas contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. A incorporação de nióbio em filmes de carbono amorfo, fazendo uso da técnica de *Magnetron Sputtering*, aumentou a adesão celular e a expressão de fosfatase alcalina (do inglês, *Alkaline Phosphatase* – ALP) de células pré-osteoblásticas cultivadas em sua superfície (Yate *et al.*, 2015). E, finalmente, a utilização de nióbio demonstrou melhora na bioatividade em enxertos em testes *in vivo*, promovendo a formação óssea comparável à do osso autógeno sem comprometer suas propriedades (Balbinot *et al.*, 2019).

Diversas pesquisas também estudaram a influência de filmes finos de Nb₂O₅ na resistência a processos corrosivos. Wadullah, Mohamed e Abdulrazzaq (2022) revestiram a superfície da liga Ni-Cr-Mo com filme fino de Nb₂O₅ via método hidrotérmico e obtiveram uma melhora significativa na resistência à corrosão localizada. Mazur *et al.* (2015) relataram que a aplicação de filmes finos de Nb₂O₅ causou uma diminuição expressiva no valor das densidades de corrente de corrosão e, portanto, um aumento na resistência à corrosão. Moreto *et al.* (2021) produziram filmes finos de Nb₂O₅ na superfície do aço inoxidável 316 L (316 L SS) para serem utilizados na área odontológica, como braquetes. Os resultados mostraram que o revestimento melhorou as respostas biológicas do aço 316 L SS e promoveu menos

inflamação em células gengivais (linha celular de fibroblastos HGF-1). Além disso, o filme atuou como uma barreira protetora do aço 316L SS em meio fisiológico.

Como destacado, a utilização de nióbio em diversas formas pode conferir propriedades notáveis, tornando sua aplicação extremamente atrativa no desenvolvimento de biomateriais.

Capítulo 3

Estudos morfológico e estrutural e de corrosão global e localizada dos filmes finos de Nb₂O₅ depositados na superfície da liga Ti-6Al-4V via a técnica de pulverização catódica reativa

3.1 EXPERIMENTAL

3.1.1 Material

A liga Ti-6Al-4V, cuja composição química está descrita na **Tabela 1**, foi utilizada no presente trabalho na condição como recebida. Antes da deposição do filme fino via pulverização catódica reativa, as amostras foram cortadas em tamanhos padronizados de 1 cm × 1 cm via eletroerosão. As amostras foram polidas utilizando lixas de carvão de silício (SiC) na sequência de 800, 1200, 2400 e 4000#. A lavagem das amostras foi realizada em água destilada e posteriormente em álcool isopropílico em ultrassom por um período de 600 s.

Tabela 1 – Composição química da liga Ti-6Al-4V (ASTM, 2021).

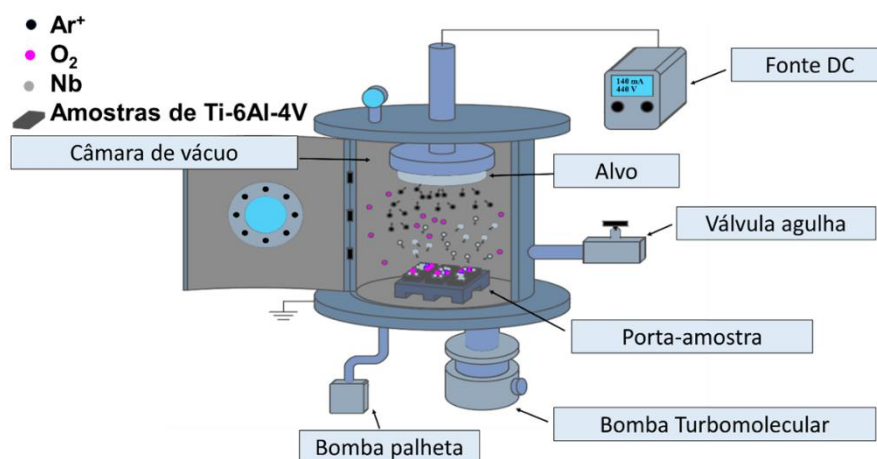
Elemento	Composição (% m/m)
Nitrogênio	0,05
Hidrogênio	0,0125
Oxigênio	0,20
Carbono	0,10
Ferro	0,20
Alumínio	5,50 – 6,75
Vanádio	3,50 – 4,50
Outros elementos	0,10
Titânio	Balanço

Fonte: ASTM (2021).

3.1.2 Deposição do filme fino de Nb₂O₅ sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V

A deposição foi realizada nas dependências do Laboratório de Filmes Finos e Processos de Plasma da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Para isso utilizou-se um sistema de pulverização catódica reativa assistida por magnetron, seguindo as mesmas orientações descritas por Machuno *et al.* (2016). Para a obtenção de filmes finos inicialmente a pressão na câmara foi ajustada para 0,005 mTorr. Em seguida, o Argônio (99,999 % *White Martins*) foi introduzido na câmara até atingir 5,0 mTorr. Finalmente, o oxigênio (99,999 % *White Martins*) foi adicionado até 5,5 mTorr. O processo de deposição teve uma duração de aproximadamente 40 min e foi utilizado uma corrente elétrica de 140 mA e uma diferença de potencial elétrica de 440 V sobre o alvo de Nb. O alvo de Níobio (99,9 %) utilizado neste trabalho foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Araxá, Minas Gerais, Brasil. O canhão utilizado para bombardeamento do alvo de Nb é composto de um sistema de geração de campo magnético tipo magnetron fabricado pela empresa Kurt Lesker Co. A **Figura 3** apresenta um desenho esquemático do sistema de pulverização catódica utilizado no presente trabalho.

Figura 3 – Desenho esquemático do sistema de pulverização catódica reativa.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.1.3 Caracterizações morfológica e estrutural

A caracterização morfológica e de composição química elementar da liga Ti-6Al-4V revestida e não revestida foi realizada via Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia por dispersiva de energia de raios X (SEM/EDX). Para isso, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo FEG-SEM JEOL-JSM7001F no Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. As análises morfológicas via microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas com o auxílio de um microscópio da marca/modelo Shimadzu SPM9700 em modo dinâmico nas instalações da UFTM.

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos por um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, sob radiação $\text{CuK}\alpha$. Foi aplicada a técnica de difração de raios X de incidência rasante (do inglês, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* – GID) no ângulo incidente fixado em 6° para a realização das medições. Um detector de radiação semicondutor PIXcel 1D de alta resolução varreu a radiação difratada girando entre 6 e 80° (2θ), sob o passo angular de $0,0263^\circ$ e 80 segundos de contagem de tempo por ponto. A tensão e a corrente utilizadas foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O *software X'Pert High Score Plus* (XPHSP) foi empregado para refinamentos de Rietveld para determinar o peso relativo de cada fase cristalina presente no material fílmico. Arquivos PDF (arquivos de difração de padrões) e CIF (arquivos de informações cristalográficas) de óxidos de nióbio foram utilizados nos procedimentos de refinamento. A qualidade do refinamento foi avaliada com base nos parâmetros X^2 e R_{wp} , respectivamente.

As medições foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (Lab DRX) do Laboratório de Análise de Raios X (Lab LARX), pertencente ao Laboratório de Pesquisa Multiusuários Central dos Laboratórios de Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina (CMLP-UEL). A composição química das amostras com e sem filmes foram verificadas com o auxílio de um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) usando um espectrômetro K-Alpha Thermo Scientific equipado com uma fonte de raios X monocromática Al-K α (1486,6 eV), a uma pressão abaixo de 10^{-7} mBar. Os espectros foram coletados na energia de passagem de 200 eV enquanto os espectros de alta resolução registrados em 50 eV. As medições de XPS foram realizadas no Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

3.1.4 Estudo da suscetibilidade à corrosão em solução de Hank

A suscetibilidade a corrosão das amostras Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ foi avaliada por meio de testes de polarização potenciodinâmica cíclica (CPDP) em solução de Hank, que simula fluido corporal, cuja composição é apresentada na **Tabela 2**. Os testes foram realizados com o uso de um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N da Autolab utilizando uma célula eletroquímica contendo um compartimento de três eletrodos, a citar: eletrodo de trabalho (Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅), contra-eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}). Antes da realização dos testes eletroquímicos, as amostras foram lavadas em banho ultrassônico na seguinte sequência: acetona, álcool e água deionizada e, em seguida, secas com um jato de ar frio. As medidas foram realizadas a 37 ± 1 °C e pH 7,4 em meio desaerado. O potencial de circuito aberto (do inglês, *Open Circuit Potential* – OCP) foi monitorado por 1 h antes dos testes de CPDP, que foram realizados a partir de $-100 \text{ mV}_{\text{OCP}}$ até $2000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} . O OCP foi monitorado por 1 h para verificar a estabilidade termodinâmica do material com e sem funcionalização em meio da solução de Hank.

Tabela 2 – Composição da solução fisiológica Simulada de Hank – pH 7,4 (ASTM, 2019).

Reagente	Concentração (g L ⁻¹)	Reagente	Concentração (g L ⁻¹)
NaCl	8,00	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,06
KCl	0,40	KH ₂ PO ₄	0,06
CaCl ₂	0,14	NaHCO ₃	0,35
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,10	D-Glucose	1,00
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,10		

Fonte: (ASTM, 2019).

3.1.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os testes de EIS e as medidas de capacitância foram realizadas fazendo uso de um equipamento Gamry Reference 600+ em solução de Hank a uma temperatura de 37 ± 1 °C utilizando uma célula de três eletrodos: Eletrodo de platina como contra eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂, KCl_{sat}) como referência e a liga Ti-6Al-4V com e sem revestimento de Nb₂O₅ como eletrodos de trabalho.

As medidas foram realizadas na faixa de frequências de 10^5 a 10^{-2} Hz, aplicando-se uma perturbação com amplitude de 10 mV (rms) entorno do OCP com tempo de estabilização de 60 min.

3.1.6 Testes via técnica de varredura por eletrodo vibratório

Os testes via SVET foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Para isso, foi utilizado um microeletrodo de platina/irídio com 10 μm de diâmetro de depósito de platina e dois eletrodos semi-referenciais de platina. Com distância entre a sonda e a superfície da amostra de 100 μm . As frequências de vibração da sonda foram de 124 Hz (Z) e 325 Hz (X). Em um primeiro momento, os testes foram conduzidos utilizando solução de Hank. Contudo, não foi possível a visualização de atividade, sendo necessária a utilização de uma solução de NaF com a concentração de 0,01 mol L⁻¹ em pH 2,0. Os testes foram realizadas por um período de 15 h.

3.2 RESULTADOS & DISCUSSÕES

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

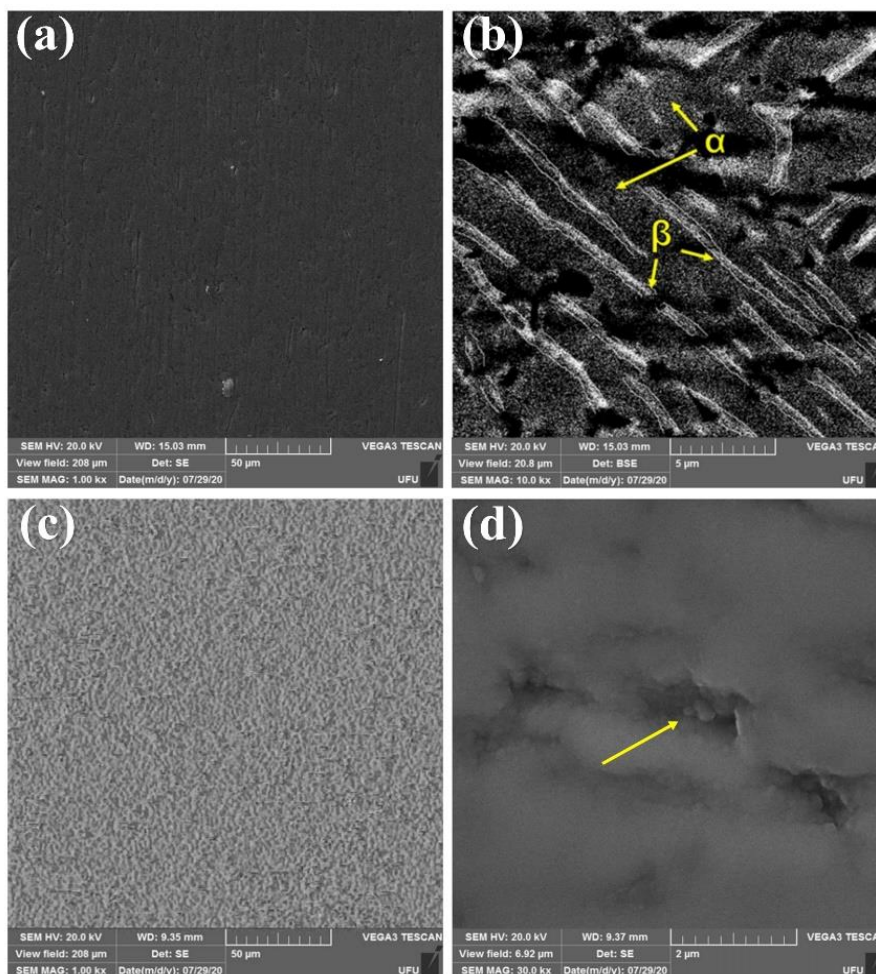
As **Figuras 4 (a–d)** exibem as micrografias da liga Ti-6Al-4V sem e com revestimento, nas ampliações de 1, 10 e 30 kx, respectivamente. A técnica de SEM fornece imagens de uma amostra por meio da varredura da superfície com um feixe de elétrons. A interação dos elétrons com os átomos da amostra produz sinais, que contêm informações sobre a composição, bem como a topografia da superfície da amostra. Imagens de elétrons secundários (SE) para material não revestido e revestido são exibidas nas **Figuras 4 (a, c e d)**, fornecendo informações topográficas. Uma visão geral da superfície da liga Ti-6Al-4V é apresentada na **Figura 4 (a)**, demonstrando a presença de ranhuras, provavelmente, causadas durante o processo de polimento mecânico.

Na **Figura 4 (b)** pode ser observada a micrografia obtida via elétrons retroespalhados (BSE) do material não revestido com ampliação de 10 kx, fornecendo uma imagem característica da composição da liga de titânio Ti-6Al-4V, formada por duas fases (α e β). A análise por EDX foi realizada em um trabalho anterior (BINO *et al.*, 2021) e demonstrou que a região escura apresenta maior concentração de alumínio (Al), enquanto o elemento predominante na região clara é o vanádio (V). Um filme fino homogêneo foi depositado pela técnica de pulverização catódica reativa na superfície da liga Ti-6Al-4V (veja a **Figura 4 (c)**).

Com relação ao material revestido, os filmes de óxido de nióbio depositados na superfície da liga Ti-6Al-4V estavam livres de fissuras e relativamente mais homogêneos

quando comparados ao substrato. Os resultados proporcionaram uma formação de um revestimento denso com boa aderência e sem qualquer descolamento. Conforme destacado na **Figura 4 (d)** houve uma formação de agregados de partículas esféricas, formando saliências sobre o revestimento. Houve uma boa concordância entre os resultados da SEM e os obtidos via AFM, que serão apresentados na próxima seção.

Figura 4 – Micrografias obtidas via a técnica de SEM, (a, b) modos SE e BSE para o material base e (c, d) modo SE para a liga Ti-6Al-4V revestida.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As **Figuras 5 e 6** ilustram a topografia superficial e imagens de AFM 3D da liga Ti-6Al-4V não revestida e da liga Ti-6Al-4V revestida, respectivamente. Em relação ao material não revestido, notou-se a presença de diferentes fases, que interferiram mais proeminentemente no ângulo de fase, conforme apresentado nas **Figuras 5 (b) e 5(e)**, respectivamente. Além disso,

a presença de arranhões foi confirmada nas superfícies de liga, que são mais evidentes no modo de fase, e provavelmente é devido ao processo de polimento.

A imagem em modo de fase da liga Ti-6Al-4V revestida com filmes finos de Nb₂O₅ mostrada na **Figura 6 (a)** exibe a superfície mais homogênea quando comparado à liga não revestida, fato também evidenciado pela menor mudança de fase do *cantilever* observável na **Figura 6 (b)**. Como se sabe, a técnica de pulverização catódica reativa promove a formação de grânulos por coalescência, o que pode estar relacionado a formação dos filmes finos nos diferentes estágios de deposição, tal detalhe pode ser observado na **Figura 6 (c)**.

Figura 5 – Imagens topográficas e 3D obtidas via AFM das amostras da liga Ti-6Al-4V não revestidas.

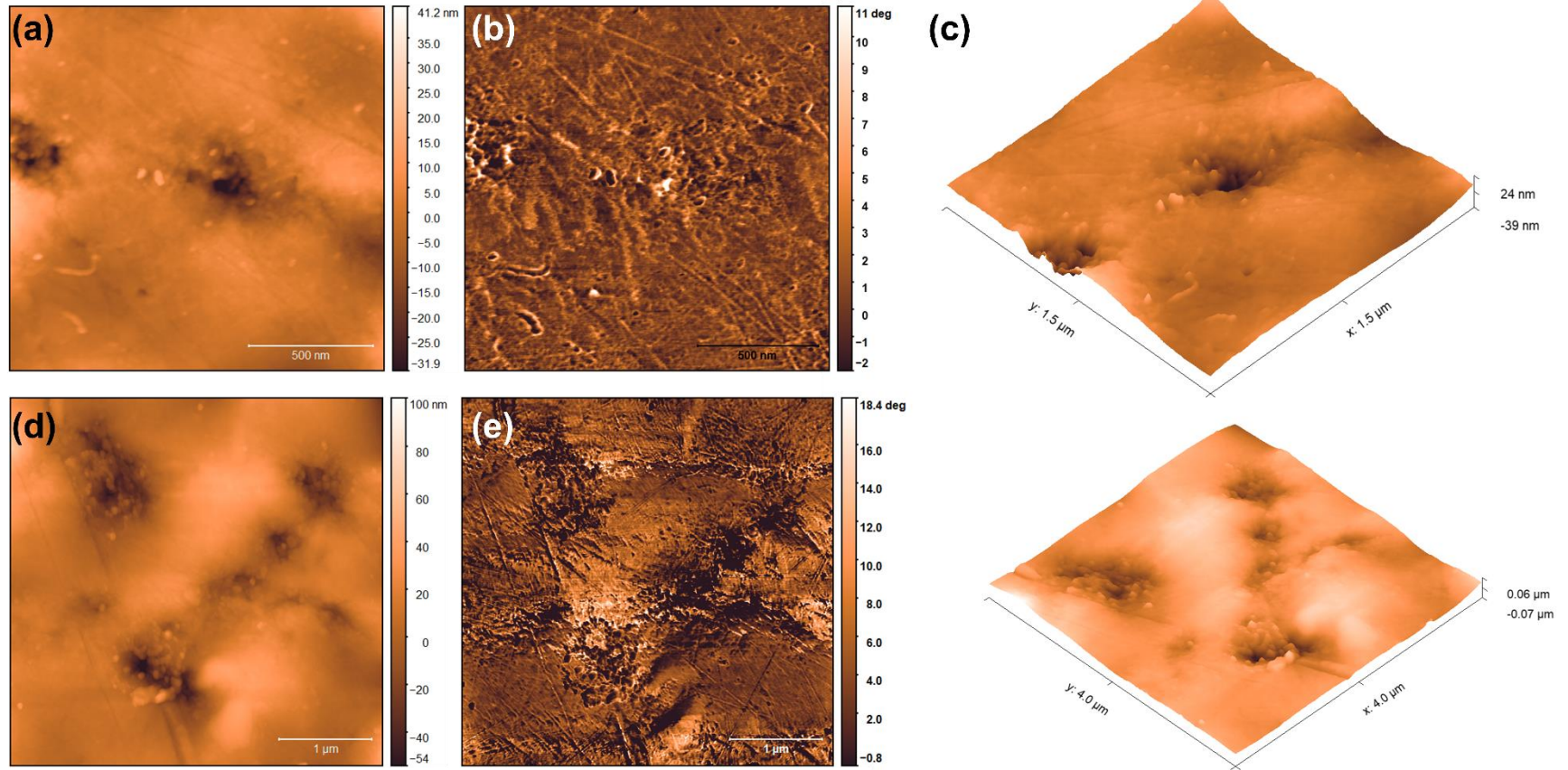
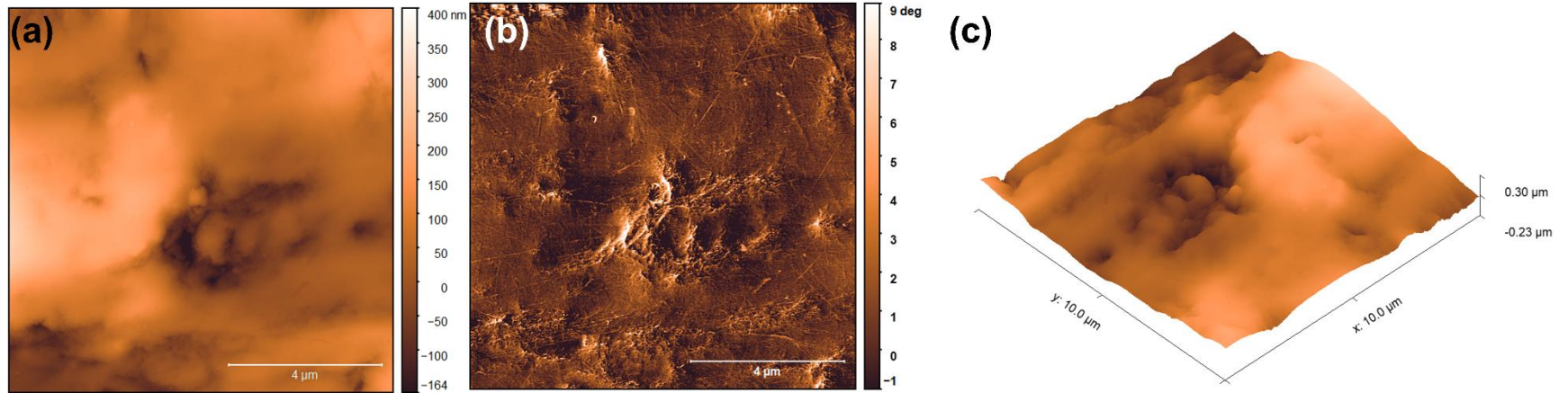


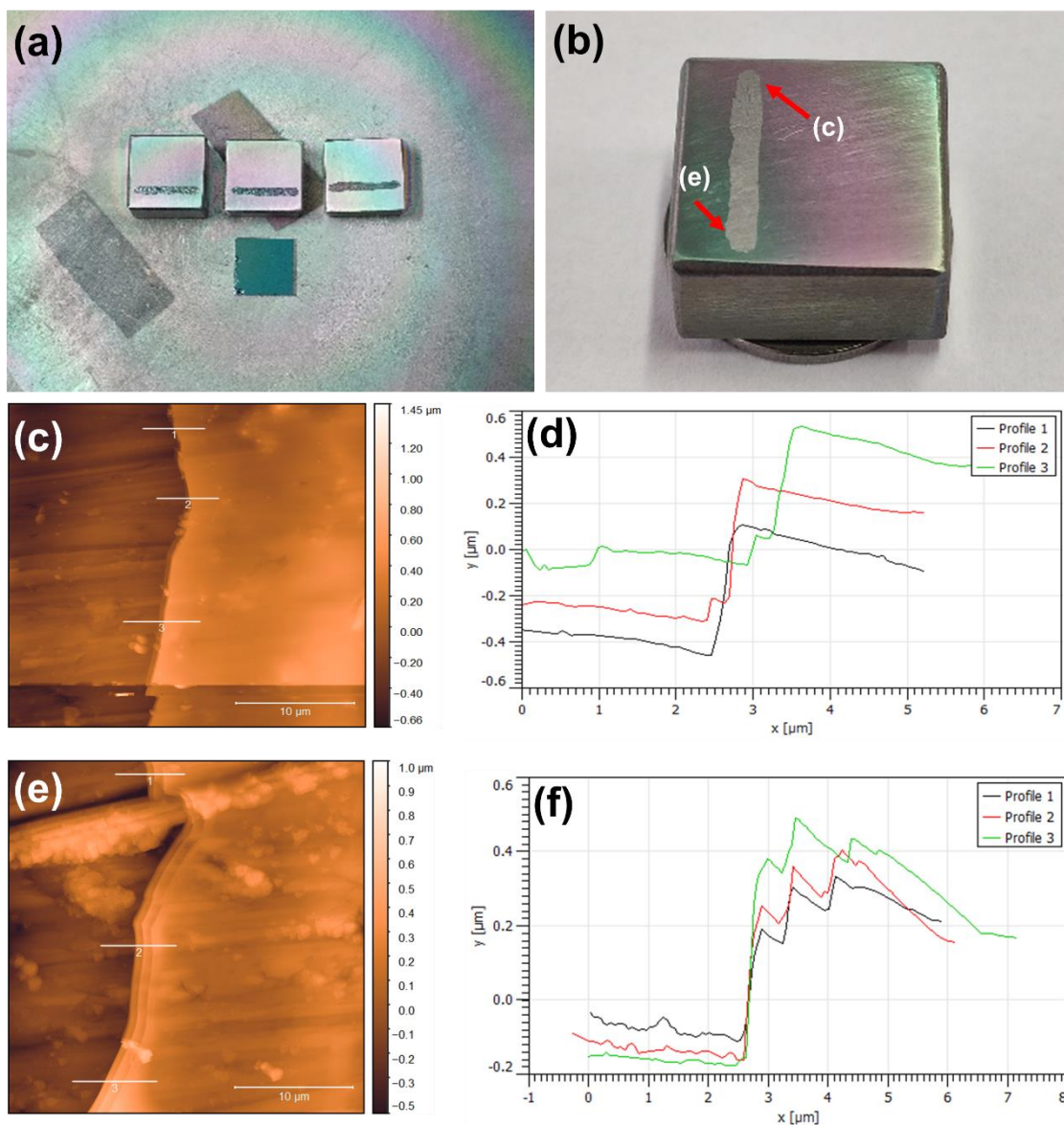
Figura 6 – Imagens topográficas e 3D obtidas via AFM das amostras da liga Ti-6Al-4V revestidas.



A **Figura 7 (a)** mostra a fotografia das amostras da liga Ti-6Al-4V no suporte da câmara de pulverização catódica reativa após o processo de deposição. Foram aplicadas marcações com tinta isolante, as quais posteriormente foram removidas para criar áreas sem revestimento na superfície do substrato e permitir a determinação da espessura do filme fino depositado. A **Figura 7 (b)** mostra os detalhes da amostra revestida utilizada na verificação morfológica via a técnica de AFM. Nesta imagem, onde anteriormente havia a tinta isolante, é possível observar uma região sem revestimento. As **Figuras 7 (c) e 7 (e)** apresentam os mapeamentos obtidos via AFM nos locais que delimitam a área sem revestimento e a amostra revestida, conforme indicado na Figura 7(b). A medição do perfil para as respectivas regiões é apresentada nas **Figuras 7 (d) e 7 (f)**. Os resultados demonstram que a estimativa da espessura nessas regiões foi de cerca de 400 e 450 nm.

É importante destacar que a pulverização foi realizada em um equipamento personalizado. A fim de otimizar o tempo de deposição, o suporte do substrato foi posicionado mais próximo do alvo de nióbio, resultando em uma variação de espessura no revestimento. Nesse contexto, considerando o equipamento utilizado neste trabalho e a posição da amostra na câmara de *sputtering*, a variação de espessura observada não é significativa. Dessa forma, o processo de pulverização catódica reativa foi considerado adequado para produzir filmes finos de Nb₂O₅ sobre a liga Ti-6Al-4V.

Figura 7 – Amostras de Ti-6Al-4V sobre o porta-mostra, (a) após o processo de deposição, (b) detalhes da amostra utilizada nas investigações via AFM, (c, e) mapeamento via AFM das regiões destacadas em (b), (e, f) medidas de perfil na interface com/sem revestimento.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

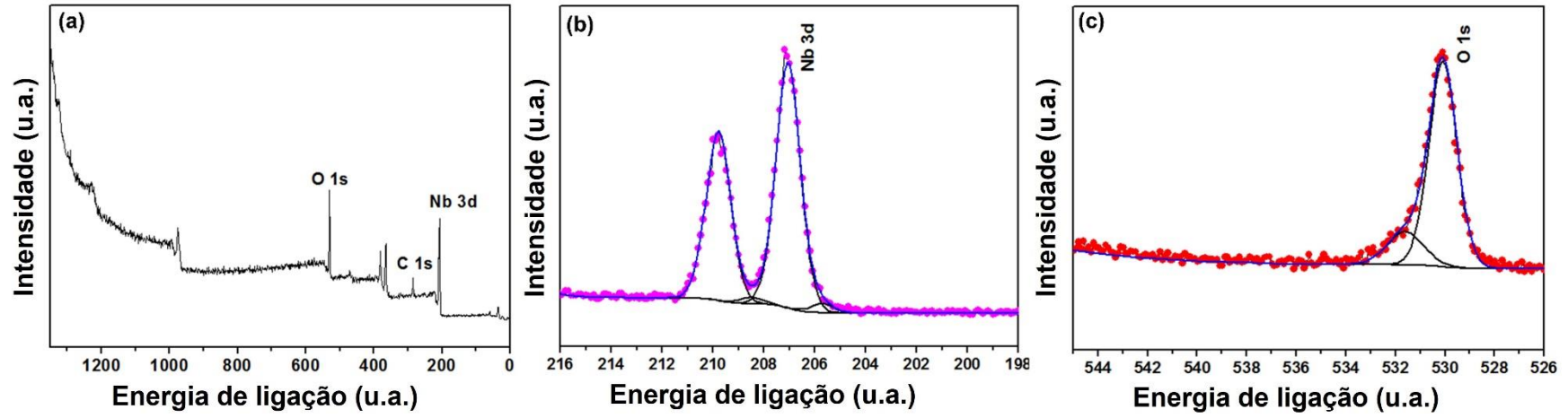
3.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O espectro de varredura obtido via XPS mostra uma composição química superficial do filme fino contendo 32,5 % de carbono, 49,8 % de oxigênio e 17,7 % de nióbio. O espectro de alta resolução Nb 3d do nióbio apresenta claramente o dublete atribuído ao Nb₂O₅ (Nb 3d_{5/2} a 207,0 eV e Nb 3d_{3/2} a 209,8 eV) e o dublete relacionado ao estado NbO₂ (Nb 3d_{5/2} a 205,7 eV e Nb 3d_{3/2} a 208,5 eV) (Aufroy *et al.*, 2009; Chukwuike, Rajalakshmi e Barik, 2021). Os resultados de XPS indicam a formação de uma fina película com grande contribuição do estado químico Nb₂O₅ (percentagem de área do pico: 96,6 %) e uma ligeira contribuição de NbO₂ (percentagem de área de pico: 3,4 %). Em concordância, o espectro de O 1s indica 82,6 % de oxigênio como estado de oxidação Nb₂O₅/NbO₂ (530,0 eV) e 17,4 % correspondente à contribuição das ligações de oxigênio com carbono e/ou hidrogênio (531,6 eV) (Bekermann *et al.*, 2009; Prabhu *et al.*, 2014). **A Figura 8** mostra o espectro de levantamento XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V contendo filmes finos de óxido de nióbio.

3.2.4 Padrões de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld

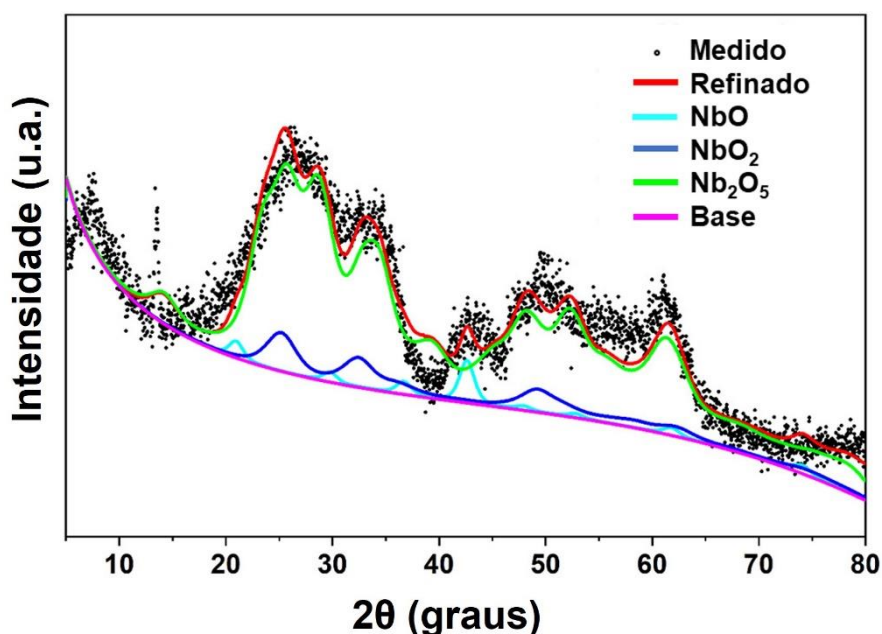
Os padrões de difração de raios X medidos e refinados via método de Rietveld para os filmes finos obtidos pela técnica de pulverização catódica reativa estão apresentados na **Figura 9**, na qual os pontos pretos representam os dados experimentais e as linhas coloridas finas descrevem os difratogramas simulados. A análise dos padrões de DRX e dos picos de difração revelou a presença de três possíveis óxidos: NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. A composição dos óxidos foi identificada utilizando os arquivos de dados cristalográficos PDF 01-089-6902 para NbO, PDF 01-076-1095 para NbO₂ e PDF 01-080-2493 para Nb₂O₅. A linha de cor vermelha representa a soma dos difratogramas individuais NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. Para obter-se um bom ajuste entre os difratogramas, experimental e simulado, considerou-se que o crescimento preferencial de Nb₂O₅ ocorreu no plano (3 1 -1) no ângulo de difração de 28,6°.

Figura 8 – Espectro de varredura obtido por XPS da superfície da liga Ti-6Al-4V contendo filme fino de óxido de nióbio (a) composição química, (b) Nb 3d e (c) níveis de O 1s.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 9 – Padrões de difração de raios X medidos e refinados via o método Rietveld para o filme de óxido de nióbio obtido via a técnica de pulverização catódica reativa, mostrando a existência de Nb_2O_5 , NbO_2 e NbO .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As concentrações relativas das fases dos óxidos de nióbio, obtidas a partir do refinamento de Rietveld, são apresentadas na **Tabela 3**. O filme depositado é composto principalmente por 89(1) %, 9(1) % e 2,1 (1) % de Nb_2O_5 , NbO_2 e NbO , respectivamente. Os dígitos entre parênteses indicam os erros no cálculo dos pesos relativos. Além disso, os diâmetros dos cristalitos e suas microdeformações foram estimados pelas técnicas de Williamson-Hall, *Size-Strain Plot* (SSP) e Scherrer para os três óxidos (Prabhu *et al.*, 2014). Como mostra a **Tabela 4**, independentemente do método utilizado, há uma boa concordância entre os resultados obtidos para os tamanhos de cristalito, resultando em cerca de 26 Å para Nb_2O_5 e NbO_2 e 55 Å para NbO . Muitos estudos têm evidenciado o efeito dos tamanhos de grãos e cristalitos sobre a corrosão de uma ampla gama de materiais (Aliyu e Srivastava, 2021; Ralston e Birbilis, 2010). Em geral, o pequeno tamanho do cristalito contribui positivamente para a resistência à corrosão. Nesse sentido, o tamanho muito pequeno do cristalito obtido para o filme de óxido de nióbio é uma indicação de que ele oferecerá uma barreira contra a corrosão da superfície da liga Ti-6Al-4V.

Tabela 3 – A concentração relativa dos óxidos cultivados sobre os substratos de Si e os parâmetros de qualidade para refinamento, o χ^2 e R_{wp} .

Óxidos	(wt %)	χ^2	R_{wp}
Nb ₂ O ₅	89(1)	2,69	8,06
NbO ₂	9(1)		
NbO	2(1)		

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 4 – Tamanho médio dos cristalitos estimado pelos métodos Williamson-Hall, SSP e Scherrer.

Óxidos	Williamson-Hall Cristalito (Å)	SSP Cristalito (Å)	Scherrer Cristalito (Å)
Nb ₂ O ₅	26,32	27,03	26,35
NbO ₂	26,12	26,71	26,26
NbO	54,91	55,62	54,05

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.5 Ensaios de corrosão global e localizada

O OCP foi monitorado durante 1 h antes dos testes de CPDP. Com o objetivo de compreender o comportamento do revestimento, a amostra Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ foi avaliada sob as mesmas condições das amostras Ti-6Al-4V. **A Figura 10 (a)** mostra que a amostra Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ apresentou estabilidade com potencial mais positivo (~ -111 mV_{SCE}) do que a amostra Ti-6Al-4V (~ -290 mV_{SCE}) e a amostra de nióbio (~ -471 mV_{SCE}), o que sugere uma melhor resistência à corrosão da amostra revestida (SHI *et al.*, 2019). Vale ressaltar que as variações abruptas do OCP estão relacionadas ao ajuste do pH durante os experimentos.

As **Figuras 10 (b)** e **10 (c)** mostram as curvas do CPDP. É possível observar, para todas as amostras analisadas a densidade de corrente elétrica na varredura reversa foi menor do que a densidade de corrente elétrica na varredura direta (histerese negativa). Este comportamento evidencia um efeito protetor da camada passiva obtida, indicando que as amostras analisadas são suscetíveis a passivação, além disso, não são suscetíveis a corrosão por pites. O potencial de corrosão (E_{corr}) na varredura inversa é mais nobre do que o potencial de corrosão na varredura direta (veja na **Tabela 5**), provavelmente devido ao aumento da espessura do filme passivo para amostras de Ti-6Al-4V e Nb (Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac, 2003).

Esse comportamento, para o titânio e suas ligas (**10 (b)**) foi encontrado por vários autores, em diferentes eletrólitos, e tem sido associado a uma modificação do filme em sua espessura e suas características estruturais (Marino *et al.*, 2001; Noronha *et al.*, 2021). Um aumento na corrente é registrado durante as fases iniciais da varredura anódica, o que pode ser atribuído à nucleação de óxidos de titânio na superfície da liga. Isto é observado de 0,0 a 1500

mV_{SCE}, seguido pela formação de um pequeno pico a 1820 mV_{SCE}. Esse pico pode estar associado à condição de transpassivação da liga Ti-6Al-4V, à nucleação de uma nova fase ou evolução do oxigênio (Bocchetta *et al.*, 2021). Cháves-Díaz, *et al.* (2019) realizaram testes com Ti-6Al-4V em solução de Hank. Os resultados obtidos por estes autores foram semelhantes aos encontrados neste estudo. De acordo com estes autores, um aumento na espessura do óxido é esperado à medida que o potencial se torna mais positivo. Os resultados de Assis, Wolynech e Costa (2006) para Ti-6Al-4V na solução de Hank, também confirmam que o óxido de titânio é passivo neste eletrólito.

Tabela 5 – Valores de E_{corr} obtidos por testes de CPDP.

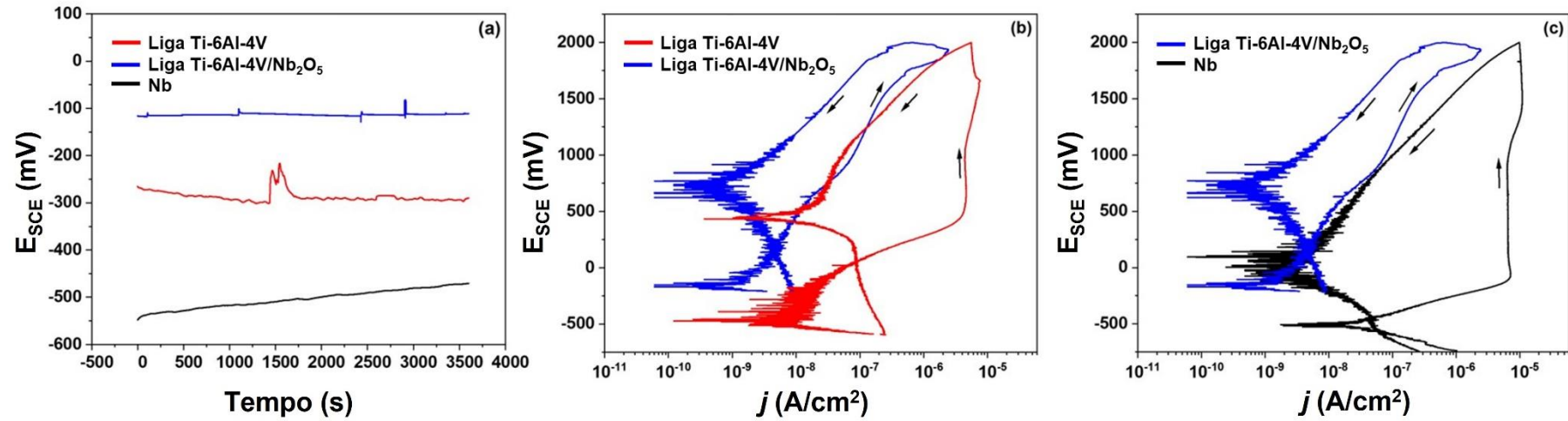
Amostra	Direção do potencial de varredura	E _{Corr} (mV _{SCE})
Ti-6Al-4V	Direção anódica (varredura direta)	-494
	Direção catódica (varredura inversa)	+444
Nb	Direção anódica (varredura direta)	-500
	Direção catódica (varredura inversa)	0
Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅	Direção anódica (varredura direta)	-342
	Direção catódica (varredura inversa)	+401

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados de CPDP para a amostra Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (**10 (b)**) indicaram maior resistência à corrosão em comparação com as amostras Ti-6Al-4V e Nb. A densidade de corrente elétrica, no mesmo potencial, para a amostra Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ foi menor do que a densidade de corrente encontrada em ambas as amostras não revestidas. Esse comportamento pode ser observado tanto nas varreduras direta/inversa quanto nos potenciais de corrosão em ambas as direções de varredura (**Tabela 5**), que também foram maiores do que os encontrados para Ti-6Al-4V e Nb. A composição do revestimento, determinada por XPS e DRX, pode explicar esse comportamento uma vez que uma maior concentração de Nb₂O₅ foi detectada. O

Nb_2O_5 é um óxido isolante e com maior estabilidade termodinâmica (Lee, S. H. *et al.*, 2017; Usha *et al.*, 2015), que pode contribuir para a maior resistência à corrosão da amostra revestida. Além disso, na varredura inversa houve uma diminuição significativa na densidade atual.

Figura 10 – Ensaio eletroquímico em solução de Hank a 37 ± 1 °C e pH 7,4. (a) Potencial de circuito aberto; (b) CPDP para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ e Ti-6Al-4V; (c) CPDP para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ e Nb.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A formação de um filme protetor sobre o substrato de Nb (**10 (c)**) gerou uma região passiva entre os potenciais de $-250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ a $1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. No entanto, esse comportamento não foi observado para a amostra Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (**10 (c)**). A densidade de corrente elétrica da amostra revestida aumentou continuamente para valores próximos de $2000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Portanto, na varredura inversa as densidades de corrente desenvolvidas foram menores em comparação com as densidades de corrente desenvolvidas na varredura direta, como mencionado acima.

Além disso, Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) demonstraram que o filme de óxido cresce a partir do aumento da densidade de corrente em potenciais próximos de $2000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Mudanças estruturais do filme de óxido e evolução do oxigênio podem ocorrer em valores próximos a este potencial. Isto pode ser explicado pelo processo adicional de cristalização do óxido amorfo que estava presente no revestimento antes de realizar os testes de CPDP. Ademais, à medida que a espessura do óxido aumenta, a condutividade eletrônica diminui, levando a uma diminuição das correntes na varredura inversa e a uma melhoria na resistência à corrosão.

3.2.6 Influência da CPDP na hidrofiliicidade e energia livre total de interação

No presente trabalho, foram realizadas medidas do ângulo de contato nos corpos de prova, revestidos e não revestidos, antes e após os testes de DPCP. O interesse nesta análise deve-se ao fato de que estudos sugerem que dispositivos em contato com o sangue e substratos para engenharia de tecidos necessitam de um equilíbrio adequado entre entidades superficiais hidrofílicas e hidrofóbicas. Isso ocorre porque superfícies excessivamente hidrofóbicas aumentam a afinidade celular e reduzem a biocompatibilidade, enquanto superfícies altamente hidrofílicas impedem as interações entre células, que são particularmente importantes na engenharia de tecidos (Menzies, 2010).

Por exemplo, Faucheux et al. (2004) utilizaram monocamadas automontadas para preparar superfícies com molhabilidades variadas e expuseram essas superfícies às proteínas adesivas fibronectina e vitronectina, de interesse no estudo de biomateriais implantáveis. Os resultados mostraram que a adesão das proteínas era limitada nas superfícies altamente hidrofóbicas e altamente hidrofílicas. Os biomateriais foram então expostos a células de fibroblastos humanos. As células que aderiram às superfícies com molhabilidade moderada (ângulos de contato entre 48° e 62°) mostraram um crescimento linear, enquanto nas superfícies

extremamente hidrofóbicas e hidrofílicas, o crescimento dos fibroblastos foi bastante reduzido, provavelmente devido à ausência de proteínas de adesão. Isso demonstra que a adesão das células foi claramente mediada pela adesão das proteínas, que são significativamente influenciadas pela molhabilidade da superfície do material examinado. Por outro lado, Nascimento e colaboradores (2021) avaliaram a influência da energia livre superficial de interação nas respostas biológicas da liga Ti-6Al-4V revestida por filme fino de a:C-H. Em sua pesquisa, verificou-se que Ti-6Al-4V/a:C-H apresenta um valor menos negativo de energia livre superficial ($-22,156 \text{ mJ m}^{-2}$ vs $-60,046 \text{ mJ m}^{-2}$ para amostra não revestida), e observaram a tendência de redução do processo inflamatório para uma superfície menos hidrofóbica, o que é extremamente importante para reduzir o processo inflamatório comum em implantes ortopédicos.

Conforme apresentado na **Tabela 6**, não foi observada uma diferença importante entre as amostras aqui estudadas, considerando a solução de Hank. Todos os ângulos de contato são inferiores a 90° , sugerindo que a superfície dos materiais tem um comportamento hidrofílico. De fato, os resultados obtidos por Bino *et al.* (2021) demonstraram que a presença de filme fino de óxido de nióbio não altera significativamente a hidrofobicidade da superfície da liga Ti-6Al-4V, quando considerado água destilada, formamida e α -bromonaftaleno.

Nesse sentido, os resultados aqui apresentados apenas reforçam as boas propriedades do filme fino de óxido de nióbio, demonstrando que, mesmo após um teste de corrosão, as superfícies revestidas (Ti-6Al-4V/Nb₂O₅) ainda apresentam molhabilidade moderada e um comportamento ligeiramente mais hidrofílico, o que pode propiciar melhores resultados em ensaios biológicos.

Tabela 6 – Medidas do ângulo de contato nos corpos de prova, revestidos e não revestidos, antes e após os testes de DPCP.

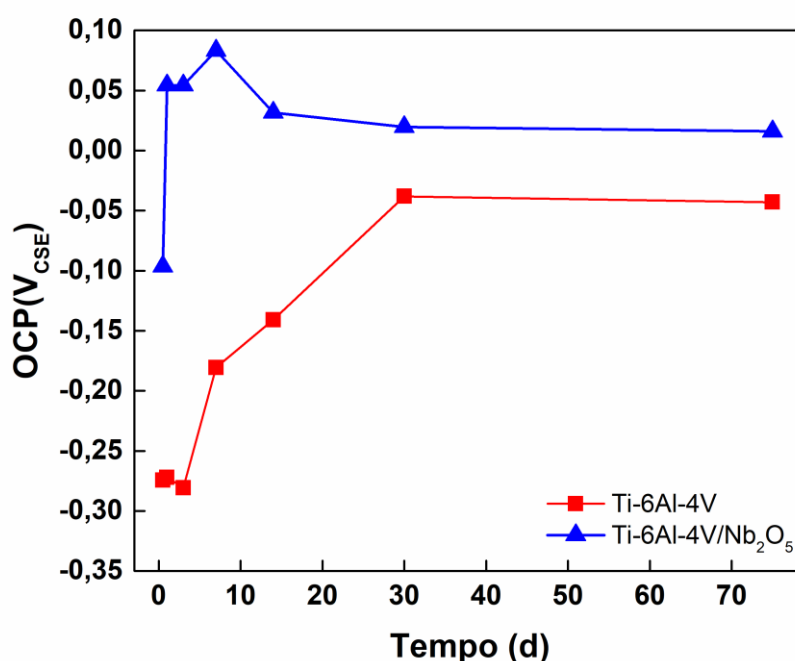
Amostra	Ângulo de contato	Desvio padrão
Ti-6Al-4V	Antes	59,00° ±3,41
	Após	54,77° ±4,93
Ti-6Al-4V/Nb ₂ O ₅	Antes	55,00° ±3,56
	Após	50,03° ±1,71

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O potencial de circuito aberto é um dos parâmetros eletroquímicos mais fáceis de se determinar experimentalmente e sua análise pode fornecer informações valiosas na investigação de processos corrosivos. Este parâmetro pode fornecer, por exemplo, indicações da dissolução do filme de óxidos de metais passivados, formação de um filme de óxido por precipitação, variação na área anodicamente ativa e outros fatores (Wolyneć, 2003). A resposta eletroquímica das amostras foi monitorada em solução de Hank em diferentes períodos de imersão e é apresentada na **Figura 11**.

Figura 11 – Variação do OCP para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ e Ti-6Al-4V em HBSS a uma temperatura de 37 ± 1 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O OCP para liga Ti-6Al-4V inicia-se em aproximadamente $-0,274$ V_{SCE} seguido de uma pequena diminuição nas primeiras horas em imersão. Este comportamento, provavelmente se deve à dissolução de parte do filme passivo na superfície. Após o terceiro dia, o OCP se desloca para valores mais nobres, efeito este, que pode indicar o fechamento parcial das vias iônicas

pela formação de precipitados na superfície da liga de Ti. Em contrapartida, a liga revestida com Nb₂O₅ alterou parcialmente as características do substrato, fato evidenciado pelo notável deslocamento do potencial de circuito aberto para direção mais nobre (aproximadamente -0.096 V_{SCE}).

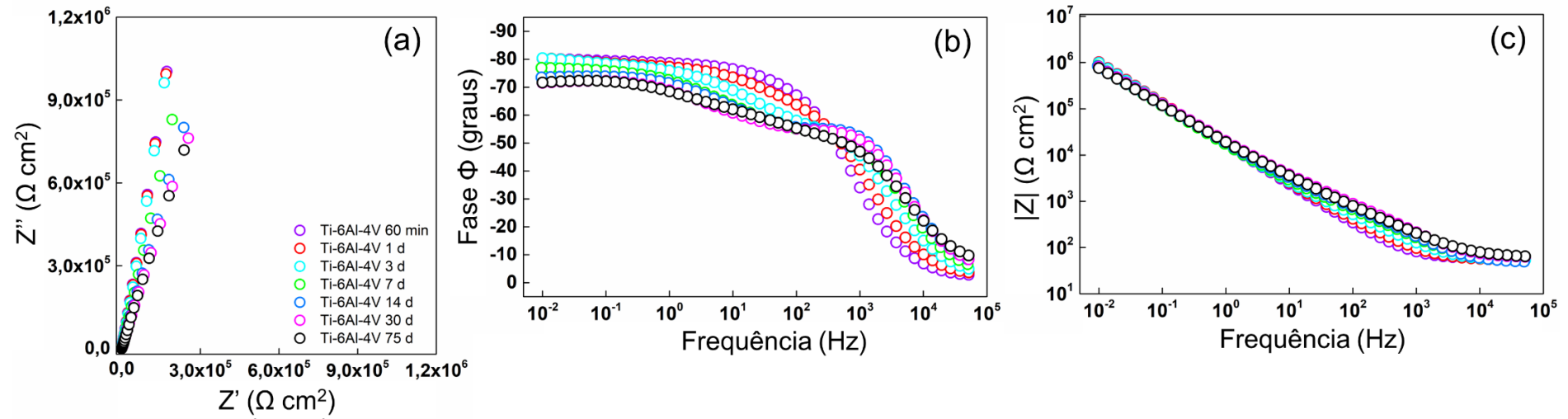
As **Figuras 12 e 12** apresentam os diagramas de Nyquist e Bode para Ti-6Al-4V e Ti-Al-4V/Nb₂O₅, respectivamente. Os diagramas de Nyquist mostram um grande arco capacitivo para ambas as amostras; com o decorrer do tempo este arco decresce no caso da liga não revestida (**12(a)**), por outro lado, não é observado grandes mudanças para a liga revestida (**13(a)**). São observados altos valores de Z'' e Z' para ambas as amostras. O módulo de impedância cresce com o decréscimo da frequência, mostrando uma relação linear a partir de 10⁵ Hz e atingindo uma magnitude na ordem de 10⁷ Ω cm² para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (**13(c)**).

Pode ser observado no diagrama de fase de Bode que para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (**13(b)**) um ângulo de fase máximo de aproximadamente -75° e dois platôs entre 10³ – 10 Hz que se deslocam para frequências mais baixas com o aumento do tempo de imersão. Além disso, o valor do módulo de impedância para o Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ é maior do que da liga Ti-6Al-4V sem revestimento. Os altos valores para o módulo de impedância e os ângulos de fase são típicos de um comportamento semicapacitivo observado na resistência à corrosão (Tak, Singh e Mote, 2019) e indicam que o filme de Nb₂O₅ depositado via pulverização catódica reativa sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V torna a superfície resistente a processos de corrosão quando imerso em solução de Hank.

No diagrama de Bode para o ângulo de fase, em regime de corrosão de filmes passivados, a região de alta frequência denota, tipicamente, as características da solução na interface com a camada do filme passivado; a região de médias frequências, geralmente, está relacionada a processos de corrosão para o filme passivado; e, a região de baixas frequências indica as características na interface entre o filme passivado e o substrato (El-Gamel e Fekry, 2015). Para Ti-6Al-4V após 3 dias, é possível observar no diagrama de fase duas constantes de tempo, uma em altas frequências e outra em médias frequências (veja a figura (**12(b)**)). No início do período de imersão, a maior contribuição para a impedância na faixa de alta frequência, deve-se a uma camada protetora defeituosa atuando como um dielétrico imperfeito, que, ao longo do período de imersão, o ângulo de fase observado em altas frequências move-se para valores mais altos. À medida que a corrosão progride, a densidade de defeitos aumenta, reduzindo a resistência iônica da camada. Torna-se, então, evidente a contribuição de uma

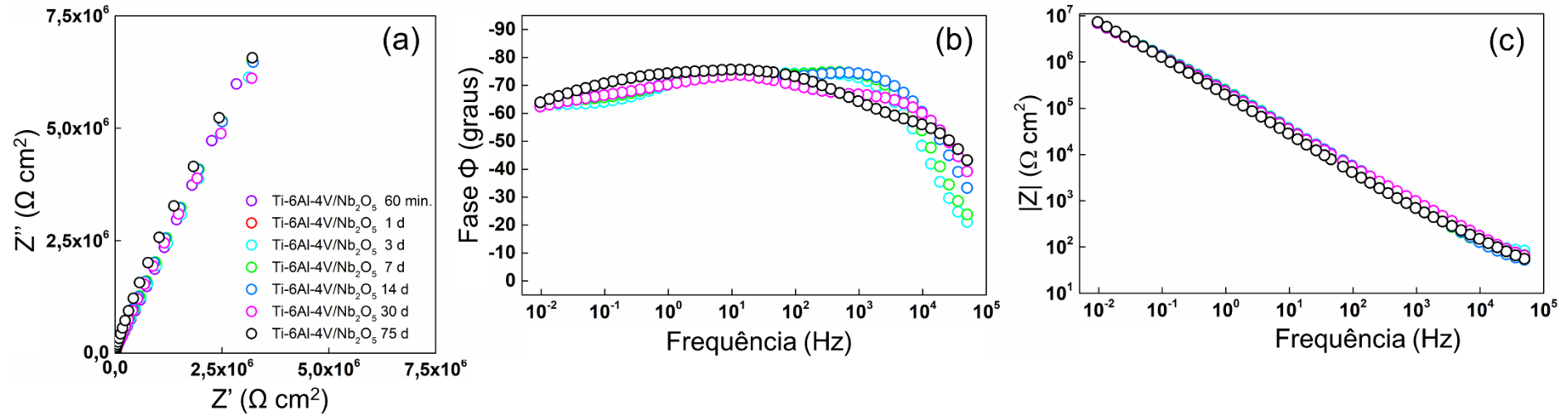
segunda constante de tempo na faixa de médias frequências, que se deve a capacitância da dupla camada e a resistência a transferência de carga no fundo dos defeitos (Abreu *et al.*, 2019). Este comportamento também é observado para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ após 14 dias de imersão, evidenciando um aumento da resistência iônica atribuída ao filme depositado.

Figura 12 – Espectros de Impedância Eletroquímica para Ti-6Al-4V em HBSS. (a) diagrama de Nyquist; (b e c) diagramas de Bode.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 13 – Espectros de Impedância Eletroquímica para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ em HBSS. (a) diagrama de Nyquist; (b e c) diagramas de Bode.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os circuitos elétricos equivalentes (CEE) considerados para o procedimento de ajuste dos dados obtidos estão apresentados na **Figura 14**. O CEE proposto considera um ajuste razoável utilizando o menor número de elementos de circuito possível visando associar estes elementos com o provável comportamento de cada eletrodo.

A **Figura 14 (a)** apresenta o CEE para Ti-6Al-4V e assume uma camada externa porosa formada sobre uma camada interna de barreira, três resistências, R_s , $R_{s'}$ e R_b , que representam a resistência da solução, a resistência adicional da solução dentro dos poros e a resistência da camada de barreira, respectivamente. E CPE_{poros} e CPE_b representam elementos de fase constante para a parede dos poros e a para a camada barreira, respectivamente. A **Figura 14 (b)** descreve o CEE para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅, e inclui CPE_f e CPE_p , R_f e R_p , os elementos de fase constante e as resistências associadas ao filme de Nb₂O₅ e a camada de óxido passiva, respectivamente. A impedância de um CPE (Z_{CPE}) é definida como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

A capacitância efetiva pode ser calculada como proposto por Brug e colaboradores (1984) (Brug *et al.*, 1984):

$$C = (Q \cdot (R_s^{-1} + R_{s'}^{-1}))^{\frac{1}{\alpha}} \text{ (Distribuição superficial)} \quad (3)$$

Em adição, A capacitância efetiva para o para o circuito apresentado na **Figura 13 (b)** (Hirschorn *et al.*, 2010):

$$C = (Q \cdot R^{1-\alpha})^{\frac{1}{\alpha}} \text{ (Distribuição Normal)} \quad (2)$$

Todos os ajustes obtidos apresentam Chi-quadrado na ordem de 10^{-4} . Os valores de capacitância e resistência total calculados, e os dados de EIE obtidos são apresentados nas **Tabelas 7 e 8**.

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIE para Ti-6Al-4V.

Tempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE _{poros}		R_s' ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE _b		R_b ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{poros} ($F \text{ cm}^{-2}$)	C_b ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)
		Q_{poros} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$)	α_1		Q_b ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$)	α_2				
60 min.	26,41	2,02E-05	0,88	1,02E+03	4,00E-06	0,88	4,62E+06	5,13E-7	5,98E-06	4,62E+06
1 d	25,28	1,64E-05	0,87	5,61E+02	7,68E-06	0,87	5,98E+06	4,18E-7	2,25E-06	5,98E+06
3 d	24,95	1,29E-05	0,85	5,09E+02	1,18E-05	0,87	4,61E+06	3,08E-7	3,67E-06	4,61E+06
7 d	24,79	1,33E-05	0,81	7,60E+02	1,36E-05	0,85	7,28E+06	2,65E-7	3,25E-06	7,28E+06
14 d	21,89	1,31E-05	0,8	9,00E+02	1,24E-05	0,83	5,97E+06	2,83E-7	2,34E-06	5,97E+06
30 d	27,27	1,31E-05	0,78	1,31E+03	1,14E-05	0,81	6,99E+06	1,92E-7	1,76E-06	6,99E+06
75 d	28,94	1,47E-05	0,77	9,32E+02	1,10E-05	0,81	4,61E+06	1,93E-7	1,61E-06	4,61E+06

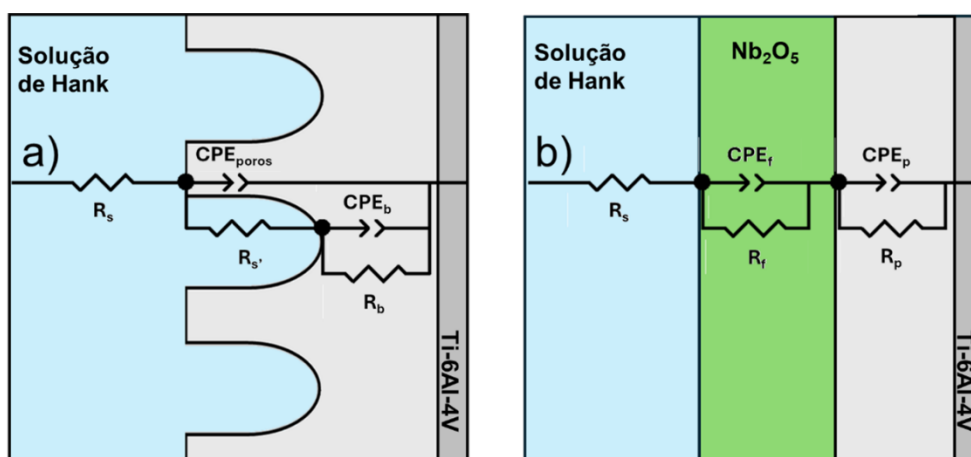
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIE para Ti-6Al-4V/ Nb₂O₅.

Tempo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE _f		R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE _p		R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f ($F \text{ cm}^{-2}$)	C_p ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)
		Q_f ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$)	α_1		Q_p ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$)	α_2				
60 min.	14,93	5,65E-06	0,82	1,50E+05	3,95E-06	0,82	1,72E+07	5,45E-06	9,74E-06	1,73E+07
1 d	23,31	5,49E-06	0,83	1,80E+05	3,96E-06	0,83	1,25E+07	5,48E-06	8,68E-06	1,27E+07
3 d	23,31	5,49E-06	0,84	1,81E+05	3,96E-06	0,84	1,25E+07	6,35E-06	8,17E-06	1,27E+07
7 d	17,08	6,40E-06	0,83	1,50E+05	3,72E-06	0,84	1,36E+07	8,11E-06	7,79E-06	1,37E+07
14 d	11,06	8,13E-06	0,82	1,22E+05	3,62E-06	0,83	1,40E+07	6,84E-06	8,08E-06	1,41E+07
30 d	11,29	4,87E-06	0,75	5,69E+05	5,88E-06	0,94	9,12E+06	1,85E-06	7,43E-06	9,69E+06
75 d	14,78	7,86E-06	0,74	4,13E+05	4,93E-06	0,94	7,97E+06	1,19E-05	6,21E-06	8,39E+06

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

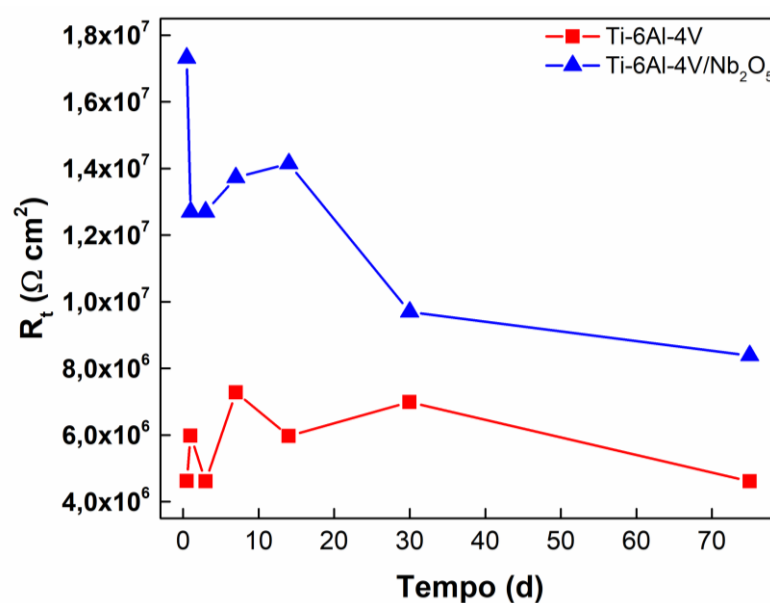
Figura 14 – Circuitos elétricos equivalentes. (a) Ti-6Al-4V; (b) Ti-6Al-4V/Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na **Figura 15**, são apresentados os valores de R_t em função do tempo de imersão para os corpos de prova. Como pode ser observado, a liga Ti-6Al-4V não revestida apresenta uma menor proteção em comparação à Ti-6Al-4V/ Nb₂O₅, apresentando um menor valor de R_t para todo o período avaliado. Este resultado pode estar relacionado ao resultado de migração iônica no filme passivo sobre metais, correlacionado aos valores de densidade de doadores (Nd). Portanto, um valor de Nd mais alto reduziria a resistência à corrosão.

Figura 15 – Variação de R_t com o tempo de imersão em solução de Hank para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/ Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

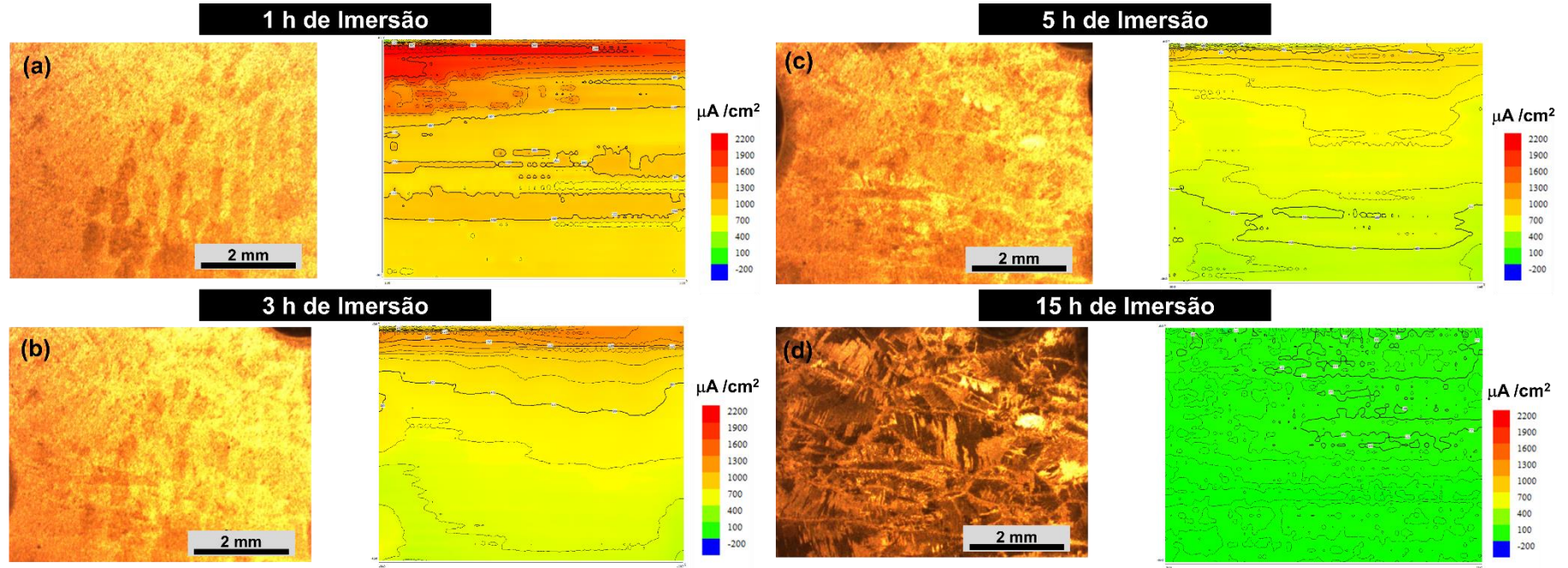
3.2.8 Testes via técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET)

A **Figura 16 e 17** mostra os mapas de densidade corrente iônica obtidos durante 15 h de imersão das amostras em solução de NaF 0,01 mol L⁻¹ em pH 2. Após a tentativa de obtenção de mapas de densidades de correntes iônicas por SVET em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹, verificou-se que nenhuma atividade foi detectada. Então, uma solução contendo íons flúor em pH ácido atuou como o agente agressivo ao titânio. Em relação à amostra de titânio não revestido, foi possível afirmar que, no início (1 h de imersão) foram obtidos altos valores de densidade de corrente iônica anódica, caracterizados pelas cores vermelha e amarela no mapa, mostrando grandes locais de atividade sugerindo que o processo geral de corrosão ocorreu na superfície da amostra. Nas horas seguintes (3 h e 5 h), os valores de densidade de corrente iônica anódica se mantêm elevados, mas com uma ligeira diminuição em sua intensidade. Após 15 h de imersão, uma enorme quantidade de produtos de corrosão é vista na superfície da amostra e uma diminuição nos mapas de densidade de corrente iônica foi observada, devido a uma barreira física gerada por produtos de corrosão.

Em relação à amostra de Ti-6Al-4V revestida, é possível concluir que para todos os tempos de imersão (de 1 h a 15 h) a densidade de corrente iônica apresentou valores mais baixos, quase insignificantes, o que significa que o filme atua uma barreira protetora eficaz contra a evolução do processo de corrosão ao longo do tempo. De acordo com os resultados de SVET, a camada de revestimento formada no Ti-6Al-4V foi homogênea e nenhuma trinca ou microfissura foi encontrada na superfície do revestimento. Desta forma, provavelmente, uma porcentagem de Nb metálico residual não se tornou óxido durante a formação do revestimento e a permeação do eletrólito no revestimento durante o aumento do potencial no teste CPDP contribuiu para um comportamento passivo e ativo, gerado pela formação de óxido do Nb metálico retido no revestimento. As **Figuras 16 e 17** apresentam os mapas de SVET das ligas de Ti-6Al-4V não revestidas e revestidas, bem como as respectivas imagens de microscopia óptica em cada momento de imersão na presença de íons F⁻.

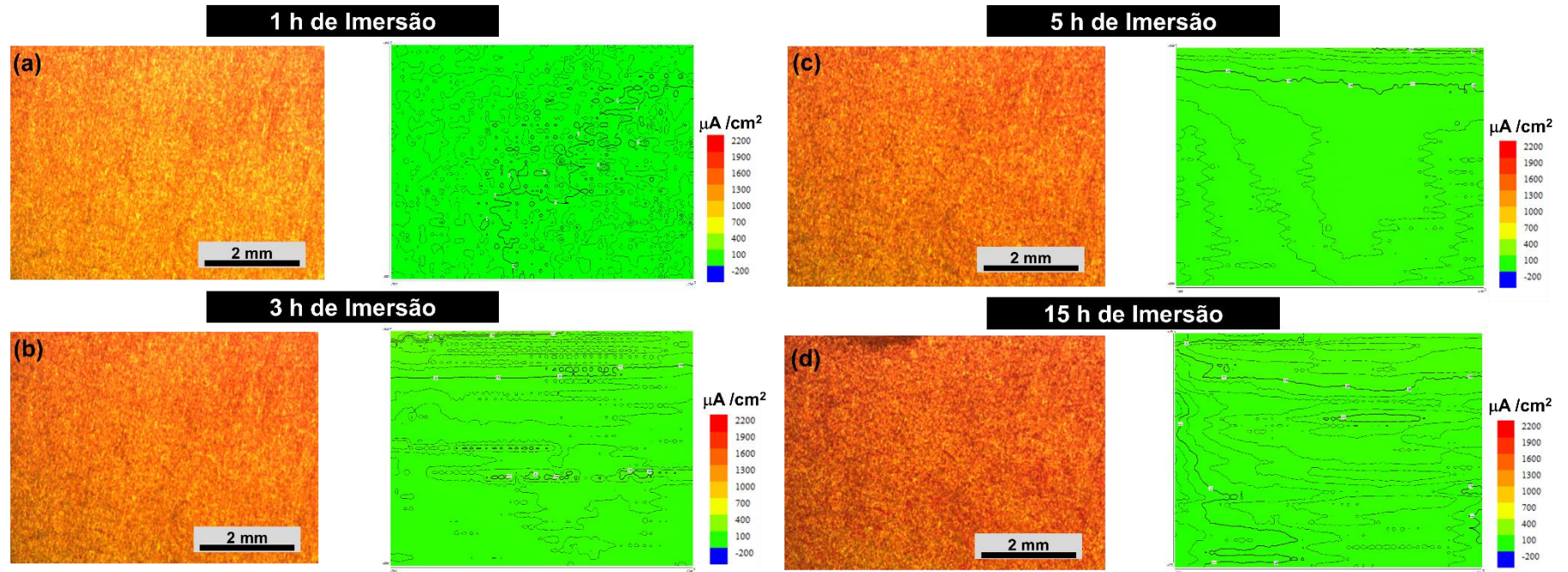
Medidas de Elipsometria *ex-situ*, Mott-Schottky e de fotocorrente (apresentadas no **Capítulo 4**) foram realizadas para obter mais informações acerca do filme passivo formado espontaneamente na superfície da liga de Ti-6Al-4V e no filme de Nb₂O₅ depositado via pulverização catódica reativa.

Figura 16 – Mapas de SVET e imagens de MO da liga Ti-6Al-4V após (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 15 h de imersão na presença de íons F^- .



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 17 – Mapas de SVET e imagens de MO da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ após (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 15 h de imersão na presença de íons F⁻.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

CAPÍTULO 4

Caracterização elétrica e óptica de filmes finos de pentóxido de nióbio depositados sobre a liga Ti-6Al-4V

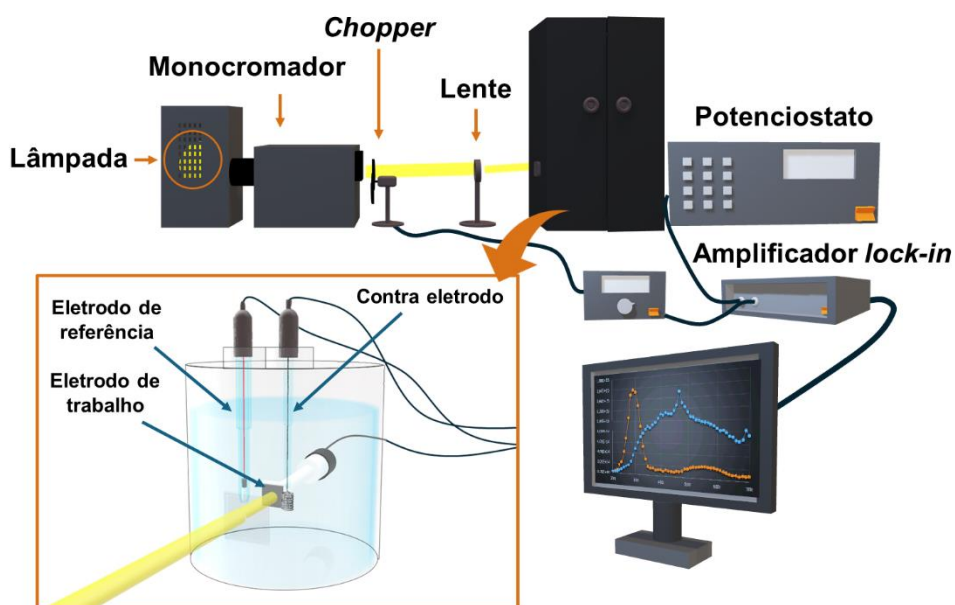
Este capítulo surge do fato de que o Nb_2O_5 pode apresentar propriedades elétricas e ópticas distintas, as quais dependem das técnicas de preparação e do sistema em que é aplicado. Tais características podem influenciar não apenas nas propriedades de resistência ao processo de corrosão, mas também nos possíveis efeitos em sua biofuncionalidade na liga Ti-6Al-4V.

4.1 EXPERIMENTAL

Para a aplicação do modelo de Mott-Schottky, os valores de capacitância foram obtidos por medidas de impedância aplicando uma perturbação de 10 mV (rms) na frequência de 1 kHz com intervalos de 0,05 V.

Os ensaios fotoeletroquímicos foram realizados utilizando uma lâmpada de Xenon de 150W e um monocromador de grade, modelo ORIEL 77200. Os espectros de fotocorrente foram obtidos sobre as amostras polarizadas a 1 V_{SCE} varrendo o comprimento de onda da luz de 200 a 700 nm com intervalos de 10 nm. Para isso utilizou-se um *chopper* a uma frequência de 19 Hz sincronizado ao *lock-in* EG&G 5210, e a fotocorrente normalizada em relação ao fluxo incidente, que foi medido por meio de um detector ORIEL 71832, o aparato experimental está esquematizado na **Figura 18**. A partir da correção da fotocorrente medida é possível calcular o valor para eficiência quântica, η , do processo fotoeletroquímico.

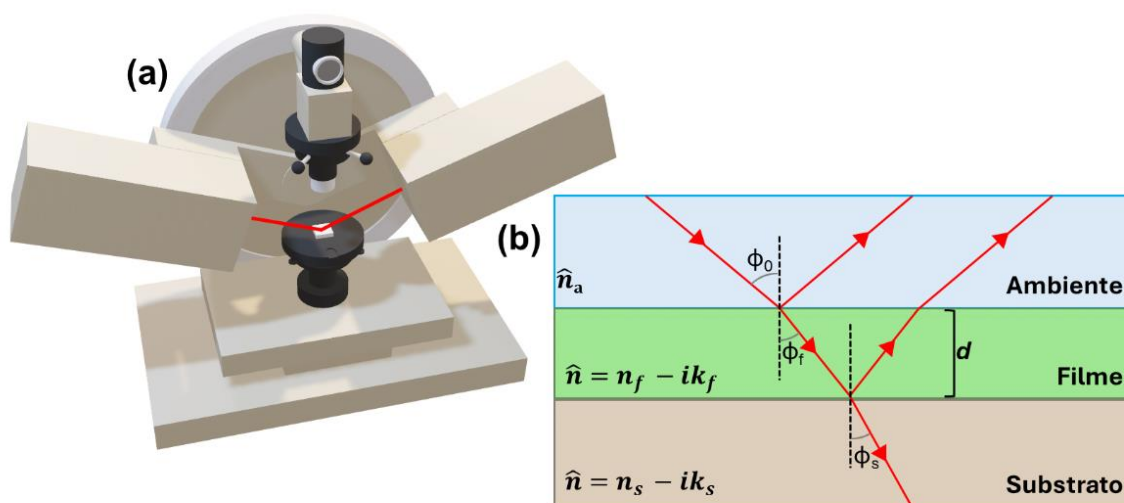
Figura 18 – Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de fotoeletroquímica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As medidas elipsométricas foram executadas nos ângulos de incidência de 60 e 70 graus, usando um elipsômetro modelo SE 400 (Sentech Instruments) equipado com um laser He-Ne (632,8 nm). Os parâmetros ópticos para Ti-6Al-4V foram calculados assumindo um modelo de duas fases semi-infinito (substrato/ambiente) enquanto para o filme de Nb₂O₅, os dados elipsométricos experimentais foram ajustados a um modelo trifásico (substrato/filme/ambiente) (veja a **Figura 19**).

Figura 19 – **a**) Ilustração de um elipsômetro monocromático e, **b**) a representação esquemática da reflexão especular da luz num sistema constituído por 3 fases (substrato/filme/ambiente).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas elipsométricas consistem na determinação da mudança de polarização de um feixe de luz especular após interagir com uma dada superfície por conta do deslocamento de fase (Δ) e do ângulo azimutal (ψ). O índice de refração complexo do filme $\hat{n} = n_f - ik_f$ e sua espessura (d) pode ser determinado a partir do melhor ajuste entre os parâmetros elipsométricos teóricos e experimentais, Δ e ψ , sem desconsiderar o significado físico do sistema. A partir da equação fundamental da elipsometria (**Equação 4**), que relaciona Δ e ψ com os coeficientes de reflexão de Fresnel, \hat{r}_p e \hat{r}_s , é possível calcular os parâmetros ópticos e espessura do filme obtido (Sampaio, Silva e Montemor, 2023).

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} \quad (4)$$

Onde \hat{r}_p e \hat{r}_s são as razões paralelas e perpendiculares entre os vetores de campo elétrico do feixe refletido e do feixe incidente, respectivamente.

O índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) calculados para o par (ψ , Δ) a partir da **Equação 4** e seus valores médios e desvios-padrão associados para a superfície da liga Ti-6Al-4V são apresentados na **tabela 9**.

Tabela 9 – Ângulos elipsométricos médios (ψ , Δ) e seus respectivos desvios-padrão (n=15) para a superfície da liga Ti-6Al-4V.

Φ (°)	Ψ (°)	Δ (°)	n_s	k_s
70	26,4421 ± 0,0016	102,252 ± 0,0045	1,967 ± 0,0002	-2,309 ± 0,0002
60	31,8007 ± 0,0010	134,234 ± 0,0052	1,861 ± 0,0003	-2,324 ± 0,0001

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O desvio quadrado médio ou erro quadrático médio (do inglês *root-mean-square error* – RMSE) foi utilizado para minimizar o ajuste do modelo aos dados experimentais para obtenção dos valores n , k e d para o filme de Nb₂O₅ a partir da **Equação 5**.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (\psi_{cal} - \psi_{exp})^2 + (\Delta_{cal} - \Delta_{exp})^2} \quad (5)$$

Onde ψ_{cal} e Δ_{cal} são os valores dos parâmetros elipsométricos calculados, ψ_{exp} e Δ_{exp} , os valores experimentais e N é quantidade de ângulos de incidência utilizados.

Os cálculos foram realizados a partir de um *script* Python com base nas equações 4 e 5 utilizando o compilador Microsoft Visual Studio. Os resultados da combinação dos parâmetros n , k e d com o menor erro são apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Ângulos elipsométricos médios (ψ , Δ) e seus respectivos desvios-padrão ($n=15$), k , n e d calculados para a superfície da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅.

Φ (°)	Ψ (°)	Δ (°)	n	k	d (nm)
70	27,5590 ± 0,0013	253,0975 ± 0,0045	2,3506	0,0004	230
60	32,0831 ± 0,0253	218,8503 ± 0,0075	RMSE = 1,14		

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A partir da medida de espessura do filme a constante dielétrica, ϵ , pode ser determinada utilizando informações obtidas via EIE (**Tabela 8**) aplicando a **Equação 6**:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A r}{d} \quad (6)$$

Onde A é a área geométrica, d é a espessura do filme (obtida via medidas elipsométricas), r é a rugosidade (utilizado 1 para rugosidade, valor geralmente utilizado para amostras polidas (Cavigliasso, Esplandiu e Macagno, 1998)).

A constante dielétrica estimada para o filme fino de Nb₂O₅ foi de 183. Como reportado na literatura, o Nb₂O₅, o valor de ϵ pode variar entre 29 e 200 (Emmenegger e Robinson, 1968). Pignolet *et al.* (1995) obtiveram filmes de Nb₂O₅ sobre silício e sobre silício revestido com platina via pulverização catódica reativa, os quais apresentaram ϵ entre 32 e 90 que, apesar de serem obtidos recorrendo a mesma técnica, foram utilizados parâmetros de síntese diferentes. A mudança dos parâmetros de síntese promoveu características estruturais distintas dos filmes

obtidos neste trabalho, que se trata de um filme policristalino (**seção 3.2.4**), cujo índice de refração (**Tabela 10**) aponta para um filme denso ($>n$). Estes achados podem justificar um maior valor para a constante dielétrica, uma vez que, apesar da clara dependência da constante dielétrica com a cristalinidade (Pignolet, Rao e Krupanidhi, 1995), as propriedades elétricas também são dependentes da densidade e estruturas obtidas (Graça *et al.*, 2013).

As medidas de Mott-Schottky indicaram que o filme passivo nativo da liga Ti-6Al-4V e o filme fino de Nb₂O₅ são semicondutores do tipo *n*, onde as lacunas de oxigênio são os doadores de carga dominantes. Além disso, estas medidas foram utilizadas para determinar o número de doadores de carga (N_d) e o potencial de banda plana (do inglês, *flat-band potential* - E_{fb}).

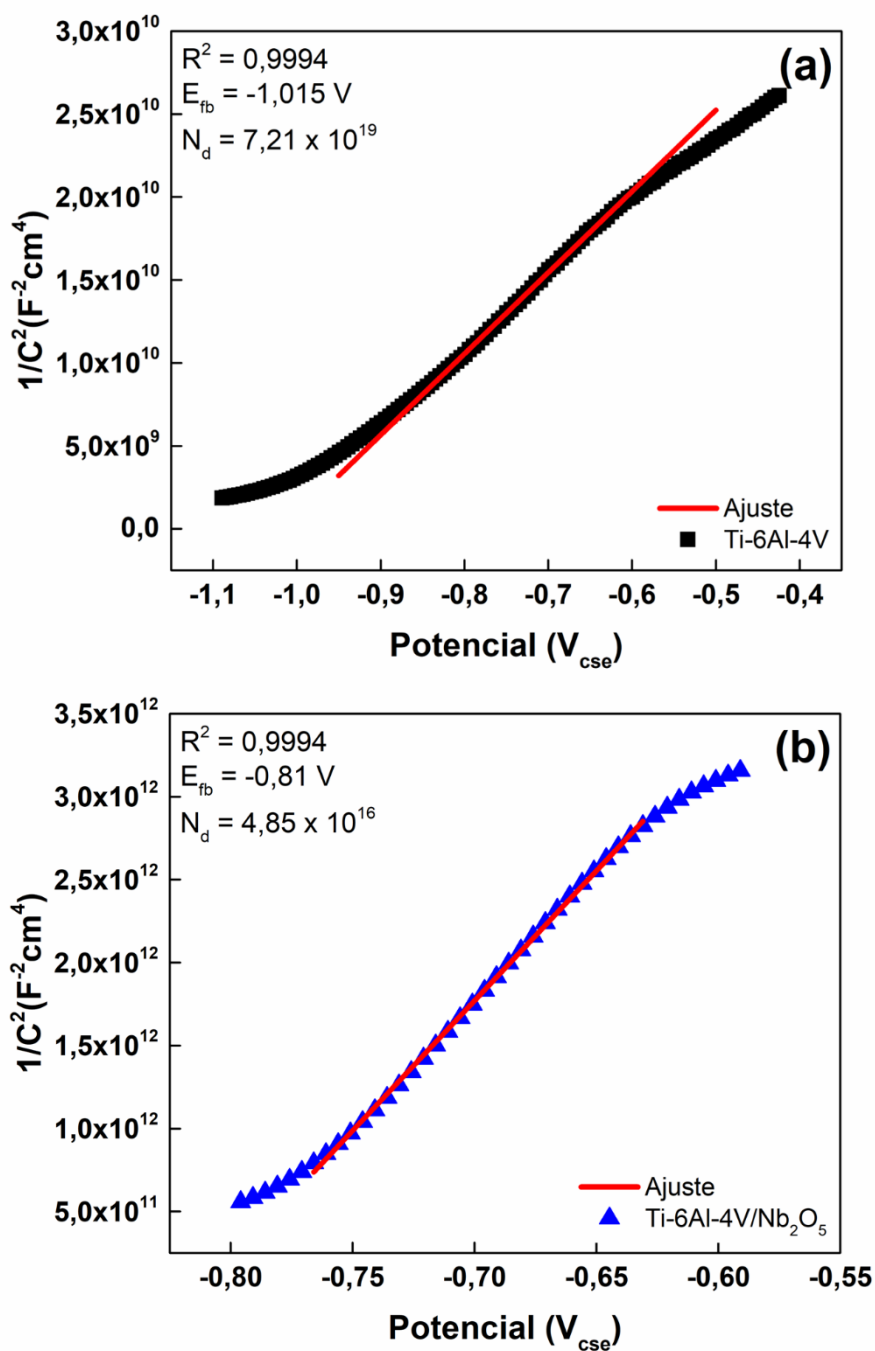
A capacitância da interface semicondutor/eletrólito comporta-se como uma junção Schottky para semicondutor/metálico. Assim, o efeito do potencial aplicado sobre os valores de capacitância pode ser representado pela equação de Mott-Schottky (**Equação 7**):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_d} \left(-E + E_{fb} + \frac{kT}{q} \right) \quad (7)$$

Onde N_d é a densidade de doadores, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, ϵ_0 a permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), C corresponde a capacitância interfacial, k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin (K), e q é a carga elementar ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

A inclinação positiva na parte linear da curva de M-S (**Figura 20**) indica que os filmes estudados se trata de óxidos metálicos semicondutores do tipo *n*. A partir do valor da inclinação obtida da regressão linear é possível determinar o N_d , ($\text{Inclinação} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_d}$), e sua extrapolação, ($\frac{1}{C^2} = 0$), leva à determinação dos valores do potencial de banda plana. Os valores de N_d para o filme passivo da liga Ti-6Al-4V e para o filme de Nb₂O₅ foram determinados como $1,15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e $4,68 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Em adição, os valores de E_{fb} são -1,01 e -0,81 V_{SCE}, respectivamente.

Figura 20 – Curvas de Mott-Schottky. (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-4V/Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As propriedades superficiais específicas para materiais à base de titânio, ou seja, as características das camadas de óxidos em sua superfície, governam a adsorção de proteínas e sua interação com elas em materiais à base de titânio, sendo, portanto, cruciais na determinação

da resposta biológica eliciada desses materiais. Para filmes passivos de titânico, é possível encontrar valores de N_d que variam entre 10^{18} e 10^{23} cm^{-3} , e dependem da espessura do filme e do eletrólito utilizado (Blackwood e Peter, 1989; Munirathinam, Narayanan e Neelakantan, 2016; Sellers e Seebauer, 2011).

Em geral, os altos níveis de dopantes não inatingíveis em óxidos a granel, e isso pode ser atribuído à degenerescência. Os valores aqui para Ti-6Al-4V em solução de Hank são próximos aos verificados por Franz *et al.* (2022), $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para titânio em meio de cultivo celular e $6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ em tampão fosfato (Franz *et al.*, 2020). Por outro lado, são atribuídos valores de N_d que variam entre 10^{18} e 10^{23} cm^{-3} (Animasahun *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2015; Pawar *et al.*, 2023), e valores de E_{fb} aproximadamente 0,75 eV (Animasahun *et al.*, 2023; Pawar *et al.*, 2023), demonstrando boa correlação com os dados apresentados.

O número de doadores (calculados a partir das medidas de Mott-Schottky) para a liga revestida é menor quando comparado à liga Ti-6Al-4V sem revestimento, exibindo uma natureza menos defeituosa. Do ponto de vista da condutividade eletrônica, um maior valor no número de doadores leva a uma menor lacuna de bandas, facilitando a transferência de elétrons.

Em termos de condutividade iônica, as lacunas de oxigênio carregam cargas iônicas levando a uma maior condutividade iônica dos filmes. Ou seja, quanto maiores os valores de N_d e E_{fb} , mais reativa pode ser a superfície do material e maiores as taxas de dissolução dos filmes em sua superfície. Estas informações corroboram os resultados apresentados na análise de EIE e justificam a melhora na resistência a processos de corrosão quando aplicado o filme de Nb_2O_5 na superfície da liga Ti-6Al-4V.

A eficiência quântica, η , é definida como a razão entre a fotocorrente I_{ph} e o fluxo de fóton incidente, ϕ_0 , de energia $h\nu$, dada por (**Equação 8**):

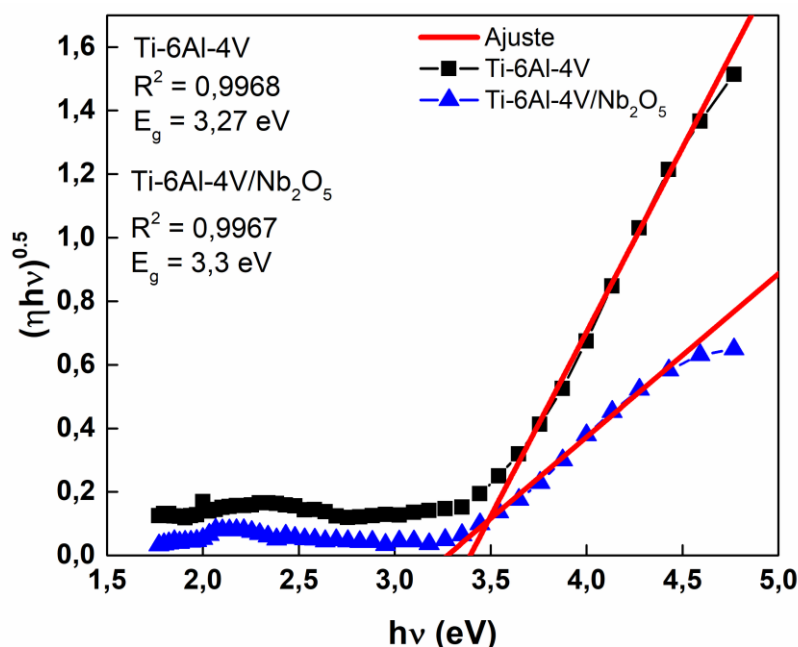
$$\eta = \frac{I_{ph}}{\phi_0} = qAw \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (8)$$

Onde A é uma constante, q é a carga elementar, w é a espessura da camada de carga espacial e E_g é a energia de *band gap*. O *band gap* de filmes pode ser determinada a partir de medidas de fotocorrente a um potencial constante, aplicando o modelo de Gärtner, plotando $(\eta h\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ e extrapolando a zero a eficiência quântica (Freire *et al.*, 2009; Gärtner, 1959).

O valor de n , depende do tipo de transição entre as bandas de valência e de condução, foi assumida como $n = 2$, correspondendo a transições ópticas indiretas (Fernandes *et al.*, 2004).

Nos resultados obtidos (**Figura 21**) é observado um *band gap* óptico de 3,39 e 3,27 eV para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅, respectivamente. O E_g óptico do Nb₂O₅ varia dentro da faixa de 3,1 a 5,3 eV (de semicondutor a um isolante com condutividade), com base no seu tipo de estrutura cristalina (Nwana, Imoisili e Jen, 2022). Além disso, as propriedades elétricas e ópticas podem ser modificadas efetivamente por modulação composicional (Lee, S.-H. *et al.*, 2017). O dióxido de nióbio (NbO₂) exibe um pequeno valor de *band gap* (<1, eV) (Weibin *et al.*, 2013), portanto, era esperado que o filme aqui estudado apresentasse um baixo valor quando comparado a outros filmes compostos apenas por Nb₂O₅ (3,85, 3,77, 3,79 para Nb₂O₅ pseudohexagonal, ortorrômbico e monoclinico, respectivamente (Viet, Le *et al.*, 2010)). Os resultados obtidos para os substratos também são consistentes com os dados apresentados na literatura para TiO₂ (3,1 – 3,45 eV) (Balamurugan *et al.*, 2022; Merazga *et al.*, 2020; Viet, Le *et al.*, 2010).

Figura 21 – Fotorresposta em função da energia de fóton incidente para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/ Nb₂O₅ imersos em solução de Hank.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

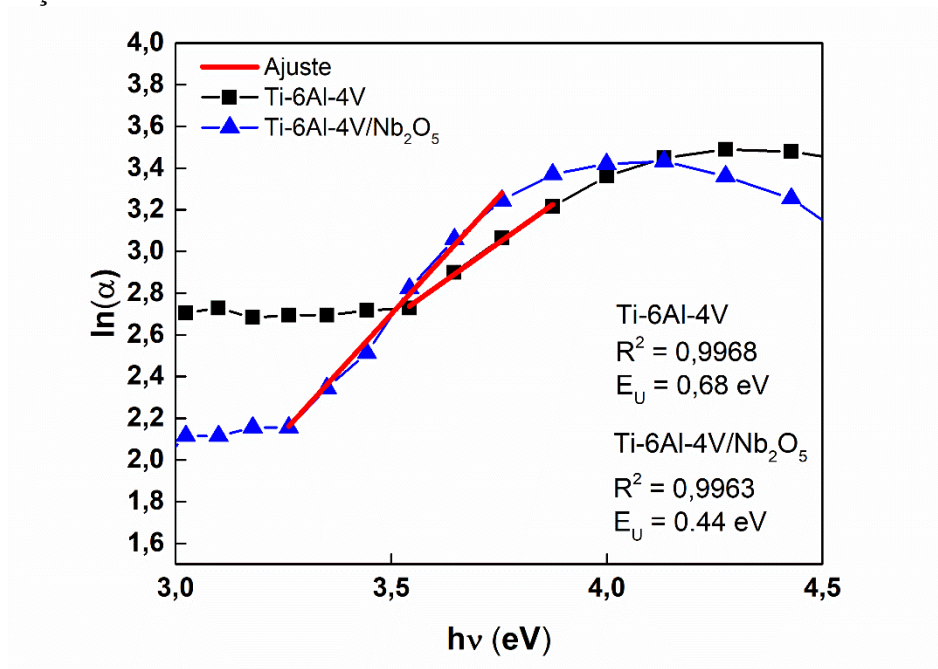
A energia Urbach (E_U) é aplicada para estimar o nível de cristalinidade e o grau de desordem ou concentração de defeitos estruturais. É relacionada à dependência espectral do coeficiente de absorção (α) na região de baixas energias do fóton $h\nu$. Seu valor pode ser obtido a partir da regra empírica de Urbach apresentada na **Equação 9**.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (9)$$

Onde α_0 representa uma constante quando $\left(\frac{h\nu}{E_U}\right)$ tende a zero. A energia de Urbach, apresentada na **Figura 22**, pode ser obtida tomando a recíproca da inclinação da região linear do gráfico de $\ln(\alpha)$ vs. $h\nu$, ou seja $E_U = \frac{1}{\text{inclinação}}$ (Kaviti e Akkala, 2023; Singh *et al.*, 2021).

Observou-se que Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ tem um valor de E_U menor em comparação à liga não revestida, 0,44 e 0,68, respectivamente. Corroborando com os resultados obtidos em todos os ensaios eletroquímicos.

Figura 22 – $\ln(\alpha)$ vs. $h\nu$ (gráfico da energia de Urbach) para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ imersos em solução de Hank.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As medidas de Mott-Schottky, os ensaios fotoeletroquímicos e as medidas elipsométricas elucidaram a influência no revestimento nas propriedades elétricas e ópticas do sistema Ti-6Al-4V/Nb₂O₅. Os resultados desta etapa do estudo corroboram os resultados apresentados no **Capítulo 3** e reforçam o potencial do material para aplicações ortopédicas.

CAPÍTULO 5

Estudo da influência dos filmes finos de Nb₂O₅ nas propriedades biofuncionais da liga Ti-6Al-4V

5.1 EXPERIMENTAL

5.1.1 Materiais

As amostras da liga de titânio Ti-6Al-4V e as amostras de Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ primeiramente foram preparadas como descrito anteriormente (itens **3.1.1** e **3.1.2**) e em seguida foram esterilizadas utilizando álcool isopropílico em banho ultrassônico por 600 s.

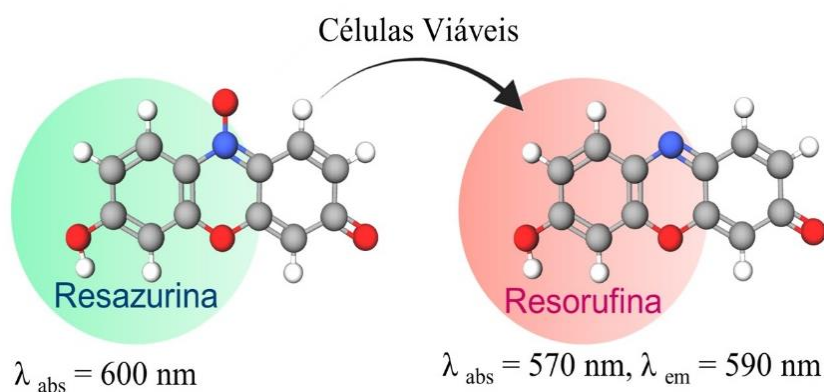
A avaliação biológica *in vitro* dos efeitos dos materiais de implantes em tecido ósseo tem sido baseada, principalmente, no potencial osteogênico destes materiais no cultivo de osteoblastos (Izumiya *et al.*, 2021). Neste trabalho de pesquisa utilizou-se a linhagem celular pré-osteoblástica derivada da calvária de camundongos, MC3T3-E1 (ATCC), amplamente aplicada na avaliação de biomateriais. Enquanto para a avaliação da atividade antibacteriana foram utilizadas cepas de *S. aureus* (ATCC), pois, como relatado por Pietrocola *et al.* (2022), bactérias da espécie *Staphylococcus aureus* possuem relevância clínica reconhecida, sendo um dos principais agentes infecciosos associados os dispositivos médicos mais utilizados na medicina humana. O material biológico, os materiais e reagentes necessários para a execução dos ensaios biológicos *in vitro* foram disponibilizadas pelo Laboratório de Imunologia do Departamento de Microbiologia, Imunologia e Parasitologia da UFTM.

5.1.2 Diferenciação de células da linhagem MC3T3-E1 e avaliação da influência do revestimento na proliferação celular

As células MC3T3 foram cultivadas por um período de 7 dias em meio alfa-essencial mínimo (α -MEM) e suplementadas como descrito por Eurídice *et al.* (2020). A aferição da influência do revestimento na proliferação celular teve como base a mudança na fluorescência após a adição do corante de resazurina. É importante salientar que este tipo de teste vem sendo aplicado como um indicador de proliferação celular e uma forma de avaliar a citotoxicidade química em células cultivadas (Al-Kutubi *et al.*, 2016).

A resazurina é um corante de pequeno peso molecular que pode ser reduzido a resorufina por espécies redutoras biologicamente abundantes na presença de redutases mitocondriais ou citoplasmáticas, tais como: NADH, NADPH, FADH, dentre outras. Na faixa de pH fisiológico, a conversão de resazurina em resorufina está associada a uma mudança no espectro de absorvância ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$, respectivamente). Após a excitação da resorufina no comprimento de onda correspondente ao seu máximo de absorvância, a fluorescência pode ser registrada ($\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$). Em contraste, a resazurina é fracamente fluorescente dentro do espectro visível (Lavogina *et al.*, 2022). A **Figura 23** apresenta um desenho esquemático da conversão de resazurina em resorufina e os comprimentos de onda para quantificação via absorvância e/ou fluorescência. A viabilidade celular foi determinada pela quantificação de fluorescência em $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$ usando um leitor de microplacas (EnSpire, EUA). As manipulações de cultura celular foram realizadas em capela de fluxo laminar e as incubações em incubadora de cultura celular com 5 % CO_2 a uma temperatura de $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 23 – Desenho esquemático da conversão de resazurina em resorufina e os comprimentos de onda para quantificação via absorvância e/ou fluorescência.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.1.3 Atividade de Fosfatase Alcalina

Após serem diferenciadas em osteoblastos (item 4.2), as células foram avaliadas quanto à atividade de fosfatase alcalina. Este ensaio tem como fundamento a transferência do grupo fosfato do *p*-nitrofenilfosfato (*p*NFF) para 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), formando *p*-nitrofenol, que tem uma alta absorvância a 405 nm (Schumann *et al.* 2011). O meio de cultura

celular foi α -MEM contendo 1% de antibióticos e 10% de FBS, e a densidade foi de 1×10^5 células mL⁻¹ em placa de 6 poços. Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ por 7 dias a 37 °C sob 5% de CO₂.

O meio de cultivo foi substituído a cada 2 dias. Posteriormente, a quantificação da atividade da atividade de ALP (Biotécnica, Brasil) foi realizada de acordo com as instruções estabelecidas pelo fabricante. E, por fim, foram realizadas leituras em um analisador semiautomático modelo Bioclina100 (Quibasa-Bioclin, Brasil). O resultado foi expresso em mg dL⁻¹.

5.1.4 Teste de biomíneralização em fluido corporal simulado

O grau de produção de apatita em fluido corporal simulado (FCS) pode ser usado para prever o nível de bioatividade óssea *in vivo* de um material de forma qualitativa e/ou quantitativa. Este método, que pode ser usado para triagem de compostos com bioatividade óssea antes do teste em animais, auxilia na produção eficiente de novos tipos de materiais bioativos. No presente trabalho, o FCS foi preparado de acordo com as recomendações propostas por (Kokubo; Takadama (2006)). A quantidade de reagentes para o preparo de 1 L de solução de FCS e a comparação com a quantidade de íons encontrada no plasma sanguíneo humano são apresentados nas **Tabelas 11 e 12**, respectivamente.

Tabela 11 – Reagentes e suas respectivas quantidades para o preparo de 1 L de FCS.

Reagentes	Qtd.
NaCl	8,035 g
NaHCO ₃	0,355 g
KCl	0,225 g
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,231 g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,311 g
HCl (1.0 mol L ⁻¹)	39 mL
CaCl ₂	0,292 g
Na ₂ SO ₄	0,072 g
Tris	6,118 g
HCl (1.0 mol L ⁻¹)	0-5 mL

Fonte: Adaptado de Kokubo; Takadama (2006).

Tabela 12 – Concentração nominal de íons (mol L^{-1}) do FCS em comparação com o plasma sanguíneo humano.

Íon	Plasma Sanguíneo	FCS
Na^+	142,0	142,0
K^+	5,0	5,0
Mg^{2+}	1,5	1,5
Ca^{2+}	2,5	2,5
Cl^-	103,0	147,8
HCO_3^-	27,0	4,2
HPO_4^{2-}	1,0	1,0
SO_4^{2-}	0,5	0,5
pH	7,2–7,4	7,4

Fonte: Adaptado de Kokubo; Takadama (2006).

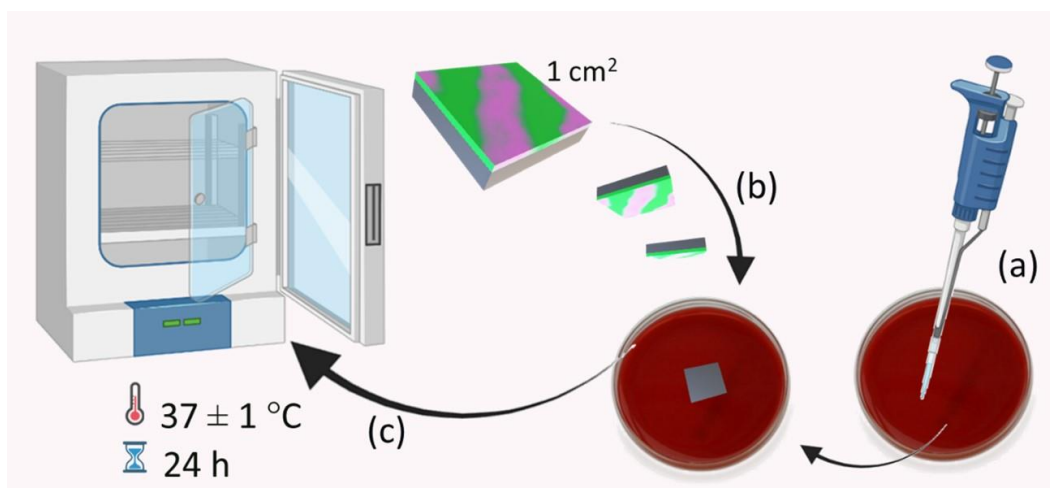
Os espécimes de Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ foram submersos em FCS por um período de 7 dias a uma temperatura de 37 ± 1 °C. Em seguida, foram suavemente lavados com água ultrapura e secos em temperatura ambiente durante 12 h. Após este período, foram avaliados via microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM/EDX). As imagens de SEM e os mapas de EDX do material com e sem revestimento foram obtidas fazendo uso de um microscópio eletrônico analítico FEG-SEM JEOL 7001 F equipado com um detector Oxford de elementos leves EDX no Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

5.1.5 Avaliação de atividade antibacteriana via teste de disco-difusão em ágar

Os testes de disco-difusão em ágar e de contato direto são os mais comuns para avaliar a atividade antimicrobiana de diversos materiais. Como reportado pela literatura (Huang *et al.*, 2012), este teste é fortemente influenciado pela solubilidade e a difusibilidade do agente testado. A hipótese de que poderia ocorrer difusão de algum componente do revestimento de Nb₂O₅ com possível atividade antibacteriana foi testada. Para isso, um volume de 50 mL de suspensão de *S. aureus*, ajustada em 0,5 na escala de McFarland foram transferidos para o meio de cultura ágar-sangue (veja a **Figura 24 (a)**). As amostras foram colocadas na cultura com as superfícies avaliadas voltadas para baixo como mostrado na **Figura 24 (b)**. Em seguida, as

placas foram incubadas por um período de 24 h a uma temperatura de 37 ± 1 °C (**Figura 24 (c)**) (Arash *et al.*, 2016). A atividade antibacteriana é quantificada mediante a área de inibição formada no entorno dos espécimes testados.

Figura 24 – Desenho representativo mostrando as etapas para o ensaio de halo de inibição.

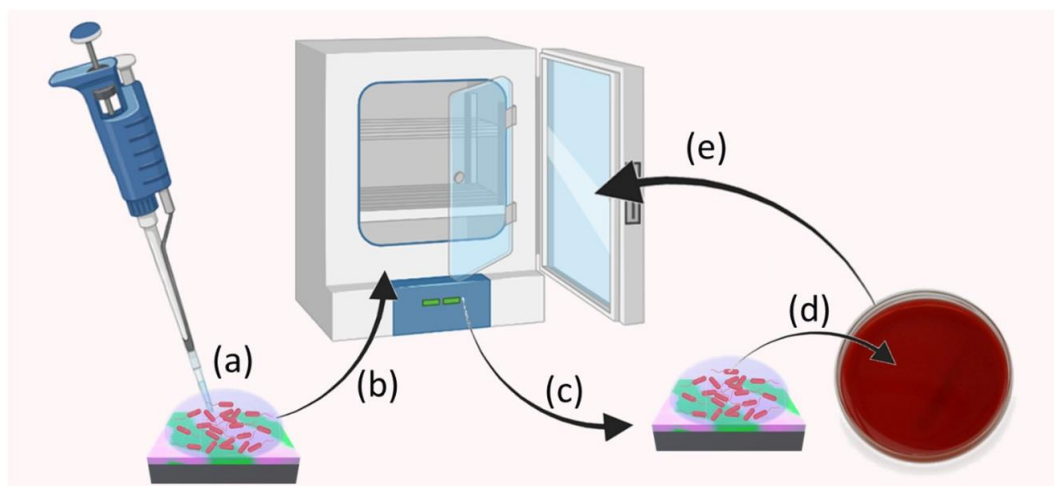


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.1.6 Ensaio de atividade antibacteriana por contato direto

Primeiramente, uma alíquota de suspensão bacteriana com turbidez correspondente a 0.5 da escala de McFarland foi diluída na proporção de 1:10 em solução salina (0,9 % NaCl). Então, 1 μ L desta diluição foi adicionado junto a 200 μ L de Broth Brain-Heart Infusion na superfície das amostras estudadas (**Figura 25 (a)**) e encubadas a uma temperatura de 37 ± 1 °C (**Figura 25 (b)**). Após 3, 6, 24 e 48 h, a quantidade de 10 μ L deste cultivo foi retirado (**Figura 25 (c, d)**) e inoculado em placas de ágar-sangue que em seguida foram incubadas 37 ± 1 °C por 24 h (**Figura 25 (e)**). Neste ensaio, cloranfenicol 100 mg mL⁻¹ foi utilizado como controle positivo para a atividade antibacteriana. Por fim, foram realizadas as contagens das bactérias para verificar a influência do revestimento na proliferação bacteriana na superfície das amostras (ARASH *et al.*, 2016).

Figura 25 – Desenho esquemático mostrando as etapas para o ensaio de atividade antibacteriana por ensaio de contato direto.



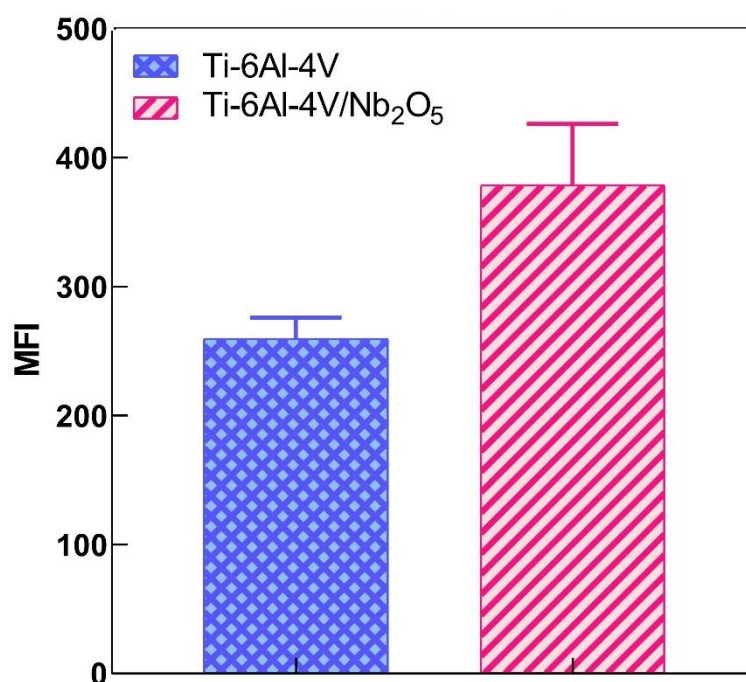
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5.2 RESULTADOS & DISCUSSÕES

A liga de titânio Ti-6Al-4V é um dos principais materiais usados para bioimplantes. Contudo, não é bioativa, não possui atividade antibacteriana e pode liberar íons tóxicos, gerando respostas imunes e inflamatórias indesejáveis (Sun *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2021). A estratégia proposta neste trabalho trata-se da aplicação do Nb₂O₅ para biofuncionalizar a superfície da liga Ti-6Al-4V. Sabe-se que os óxidos em contato direto com o tecido hospedeiro tem um efeito significativo sobre os processos químicos e biológicos que ocorrem nessa interface. Ademais, o arranjo atômico e a estabilidade, por exemplo, podem afetar o processo de adesão celular, a proliferação de osteoblastos, a resposta inflamatória e a biomineralização (Eisenbarth *et al.*, 2006; Pradhan *et al.*, 2016; Ramírez *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2019).

A **Figura 26** apresenta a influência dos filmes finos de Nb₂O₅ na viabilidade de células MC3T3-E1 por um período de 7 dias. Os resultados mostram claramente que a liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ apresentou maior viabilidade celular quando comparada ao material base. Estes achados só confirmam que, além de não liberar íons tóxicos, os revestimentos de Nb₂O₅ obtidos via pulverização catódica induzem uma maior viabilidade das células envolvidas no processo de osseointegração.

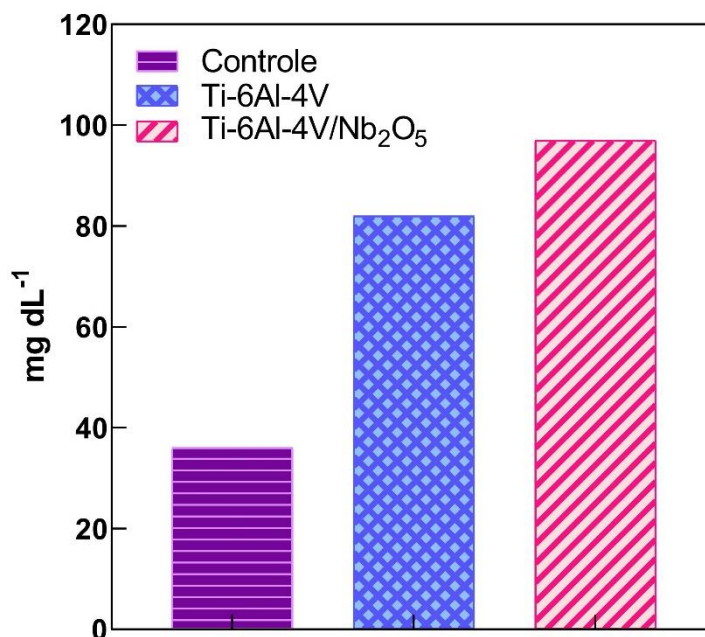
Figura 26 – Viabilidade Celular de Células MC3T3 cultivadas sobre as superfícies avaliadas: Ti-6Al-4V (controle negativo) e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (dada pela Intensidade de Fluorescência Média – MFI).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Uma análise da atividade de ALP foi realizada para avaliar a diferenciação osteogênica dos osteoblastos cultivados sobre as amostras Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ e o material base Ti-6Al-4V. Como pode ser observado na **Figura 27**, os filmes finos de Nb₂O₅ depositados sobre a liga Ti-6Al-4V utilizando a pulverização catódica reativa estimularam a maturação e consequentemente diferenciação osteogênica, demonstraram uma melhor performance para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ quando comparado ao material base. Estes resultados corroboram com os obtidos por Wei *et al.* (2019), em que a presença de Nb cresceu 70 % da atividade de ALP comparado a células depositadas em apenas hidroxiapatita. Estudos realizados por Tan *et al.* (2022), que analisaram sistematicamente ensaios *in vivo* e *ex vivo*, verificaram uma influência positiva do nióbio metálico na performance osteogênica.

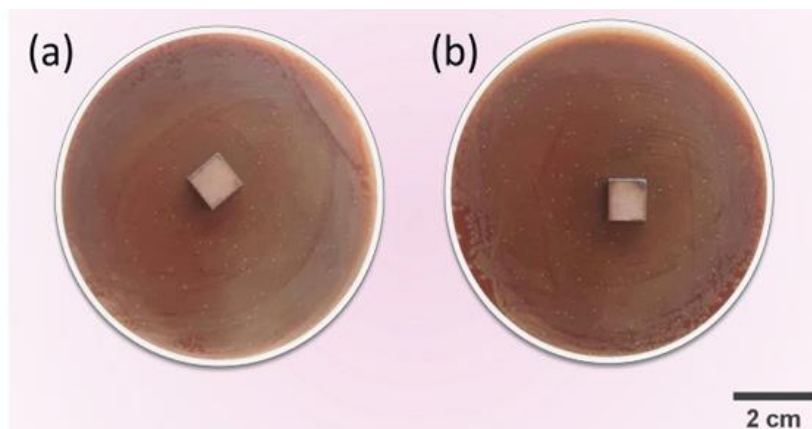
Figura 27 – Testes de Atividade de ALP de células MC3T3 em placas de cultivo (controle), sobre Ti-6Al-4V e sobre o material funcionalizado Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ por 7 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No presente trabalho foram utilizados dois métodos (alo de inibição e contato direto) a fim de verificar o efeito antibacteriano dos filmes finos de Nb₂O₅. Tal efeito não foi observado no ensaio de difusão em ágar como mostrado pela **Figura 28**. Esta observação, provavelmente, se deve à ausência ou impossibilidade da difusão de íons de Nb pelas placas de cultivo. Desta forma, pode-se inferir que os filmes depositados não possuem agentes com capacidade antibacteriana com difusibilidade neste meio de cultivo. Vale ressaltar que um resultado similar também foi observado em liga de titânio-cobre cuja atividade antibacteriana foi constatada a partir da aplicação de outros métodos e maiores informações podem ser verificadas na referência (Zhang *et al.*, 2013).

Figura 28 – Placas com cultivo bacteriano por 24 h em contato (a) com a superfície da liga Ti-6Al-4V sem revestimento e (b) em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V.

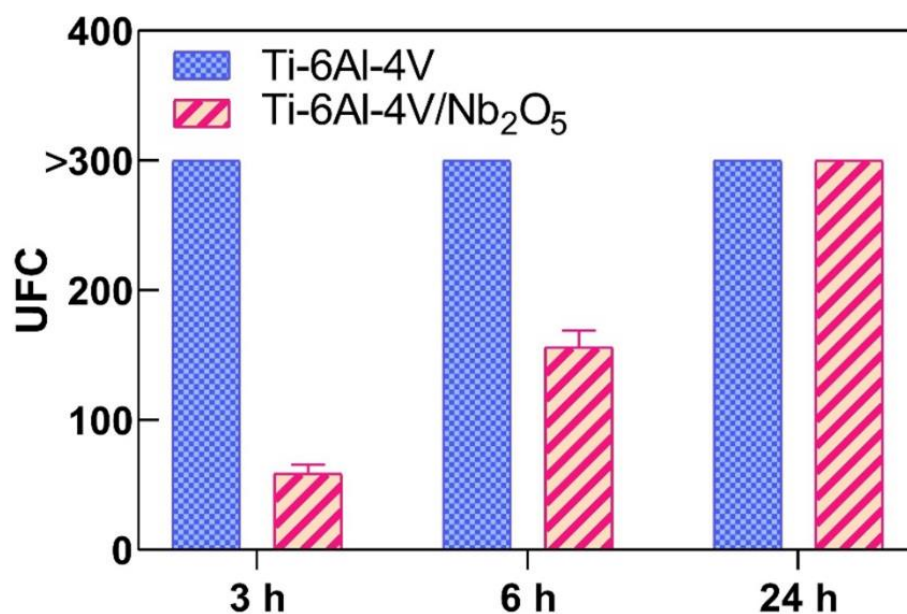


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Por outro lado, os ensaios de contato direto (ver **Figuras 29 e 30**) possibilitaram observar em 3 h e 6 h um efeito negativo sobre o crescimento bacteriano na superfície da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅, demonstrando a capacidade de retardar a proliferação bacteriana nas seis primeiras horas em contato com o microrganismo infectante. Na literatura já fora reportada a propriedade antibacteriana do Nb₂O₅ (Afifi *et al.*, 2022; Madhavi *et al.*, 2021).

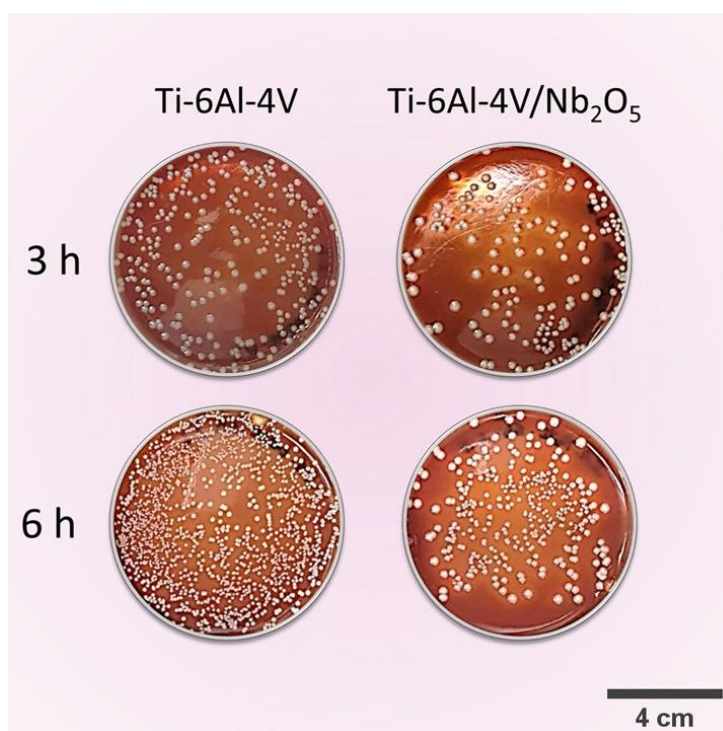
Madhavi e colaboradores (2021), relataram o efeito antibacteriano em vidros bioativos implementados com Nb₂O₅, atribuindo ao fato de que íons Nb⁵⁺ dificultam o crescimento das bactérias pela formação de uma atmosfera hiperosmótica devido a sua grande força iônica. Além disso, também é razoável supor que a carga específica do Nb e seus diferentes óxidos propiciam características superficiais que podem ser hostis a alguns microrganismos infectantes. Este efeito na adesão também pode estar associado à cristalinidade do revestimento (Senocak *et al.*, 2021). O índice de fatalidade das bactérias observado pode estar relacionado a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) e a interferência na replicação genética 16SrRNA (Fowler *et al.* 2019). E, por mais que o mecanismo exato de ação seja indeterminado, os resultados dos testes de atividade antibacteriana são bastante promissores, visto que as bactérias do gênero *Staphylococcus* são a causa de até dois terços das infecções em implantes ortopédicos (RIBEIRO, MONTEIRO E FERRAZ, 2012), tipicamente a causa mais comum de infecções por local cirúrgico em pacientes submetidos à artroplastia do quadril e joelho (LAMAGNI, 2014).

Figura 29 – Contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) de *S. aureus* em contato direto com superfície da liga Ti-6Al-4V (controle negativo) e em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 30 – Resultado qualitativo de *S. aureus* incubado à temperatura de 37 ± 1 °C por 24 h após contato direto por 3 h e 6 h com a superfície da liga Ti-6Al-4V e em contato com a superfície revestida da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

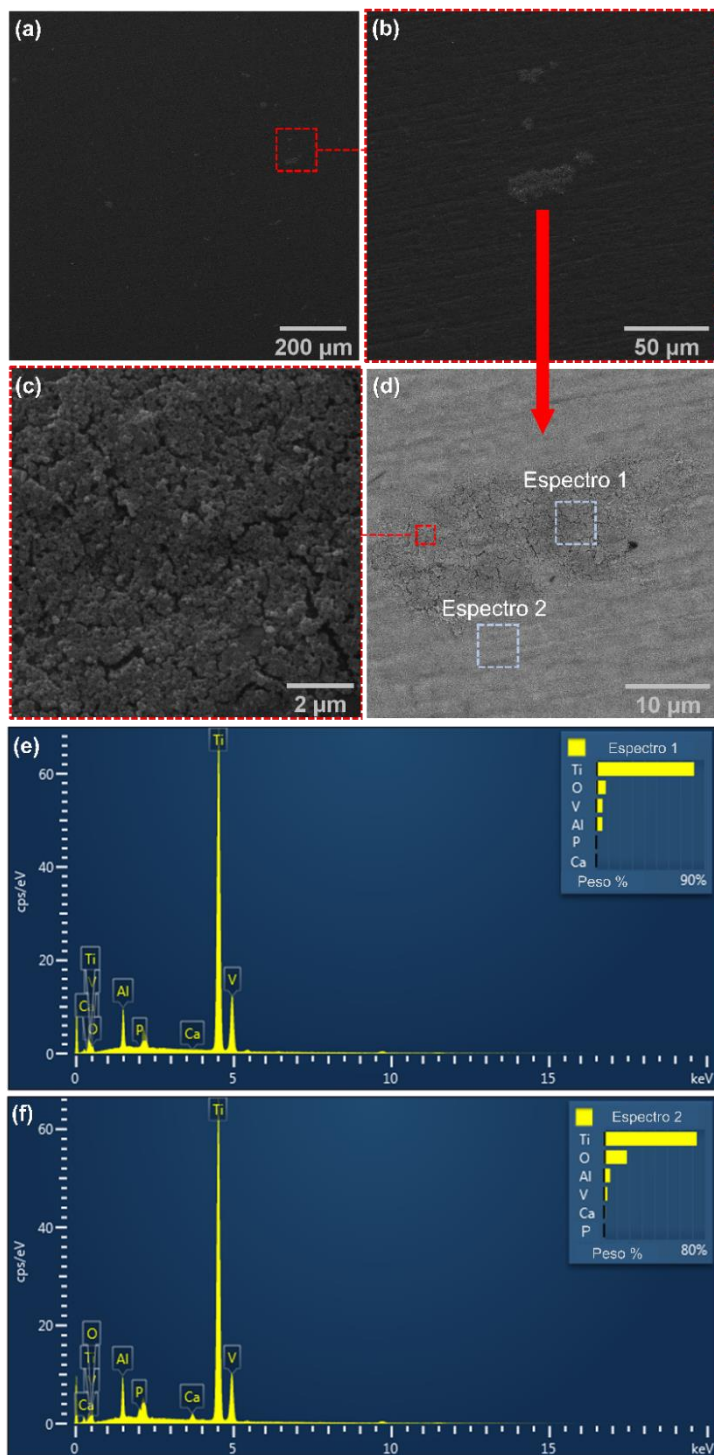
Na engenharia de tecido ósseo é desejável que os biomateriais tenham uma superfície bioativa que promova a formação de um novo osso (osteocondutividade) e a capacidade de induzir diferenciação osteoblástica (osteoindutividade). Testes de imersão em fluido corporal simulado têm sido utilizados com sucesso para prever o desempenho relativo dos biomateriais *in vivo*. O teste de imersão em FCS possui a capacidade de classificar vários biomateriais alternativos de forma rápida (Shin *et al.*, 2017). O sucesso desse tipo de ensaio pode ser verificado em outros trabalhos (Baino e Yamaguchi, 2020; Dai *et al.*, 2020; Kargozar *et al.*, 2022; Morimune-Moriya *et al.*, 2015; Rajan, Das; Arockiarajan, 2022; Ratha *et al.*, 2022), sendo considerado o método *in vitro* mais adequado para investigar a bioatividade dos materiais se o objetivo deste material é promover ligação e regeneração óssea (Baino; Yamaguchi, 2020).

A análise via SEM/EDX da liga de titânio Ti-6Al-4V não revestida é apresentada na **Figura 31**. A **Figura 31 (a)** apresenta uma micrografia adquirida a partir de elétrons secundários (SE), onde é indicada uma pequena área de depósito mineral. Para mais detalhes, a **Figura 31 (b)** apresenta a região indicada em **(a)** e a **Figura 31 (c)** uma micrografia obtida via elétrons retroespalhados (EEB) com detalhes de composição no local com aparente depósito mineral. A **Figura 31 (d)** apresenta uma micrografia obtida via SE e a **Figura 31 (e, f)** mostra um espectro de duas regiões (destacadas na **Figura 31 (d)**) da superfície da amostra analisada. A análise dos espectros obtidos (**Figuras 31 (e, f)**) demonstra uma pequena deposição de cálcio e fósforo.

Os resultados do MEV/EDX mostraram que a superfície do Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (**Figura 32**) apresentou maior bioatividade quando comparada à superfície da liga Ti-6Al-4V não revestida (**Figura 31**). As **Figuras 32 (a, b)** foram obtidas via BSE e SE. Uma grande área de depósitos minerais com diferentes características composicionais pode ser observada superfície revestida por filme fino de Nb₂O₅. A análise semi-quantitativa dos espectros obtidos (**Figuras 32 (c, d)**) demonstra uma deposição de cálcio e fósforo superior aos espectros obtidos para o material não revestido (**Figuras 31 (e, f)**).

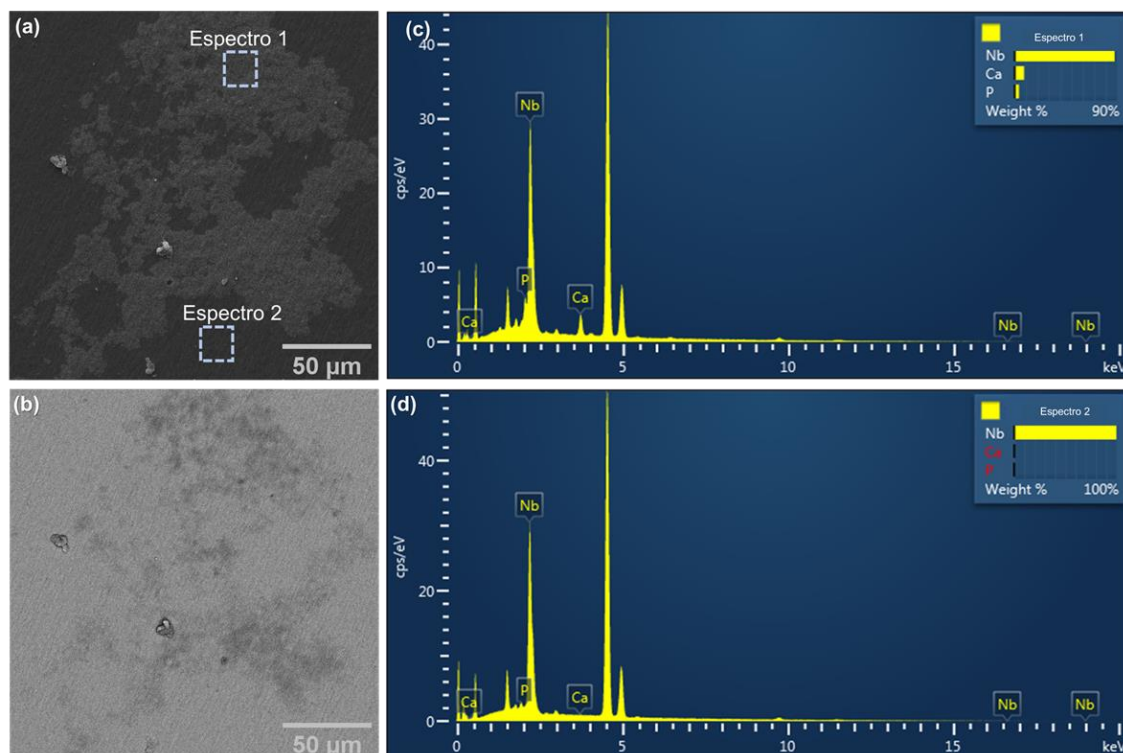
Estes resultados indicam uma rápida formação de apatite amorfa com Ca/P próximo a 1,5 em apenas 7 dias de imersão em SBF. A distribuição de cálcio ao longo da amostra de Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ corrobora a hipótese de que o mecanismo de nucleação heterogêneo da hidroxiapatita começa com íons Ca²⁺ (Morimune-Moriya *et al.*, 2015), ilustrado na **figura 33**.

Figura 31 – Análise via SEM/EDX da superfície da liga Ti-6Al-4V não revestida. (a) micrografia adquirida utilizando SE, (b) a região indicada em (a) com magnificação de 1,0 kx, (c) micrografia obtida via BSE da região indicada em (b), (d) micrografia obtida via SE e (e, f) mostra os espectros das duas regiões destacadas em (d).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Figura 32 – Análise via SEM/EDX da superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V/Nb₂O₅. (a) e (b) micrografia obtida via BSE e SE (c, d) espectros de duas regiões da superfície da amostra analisada.



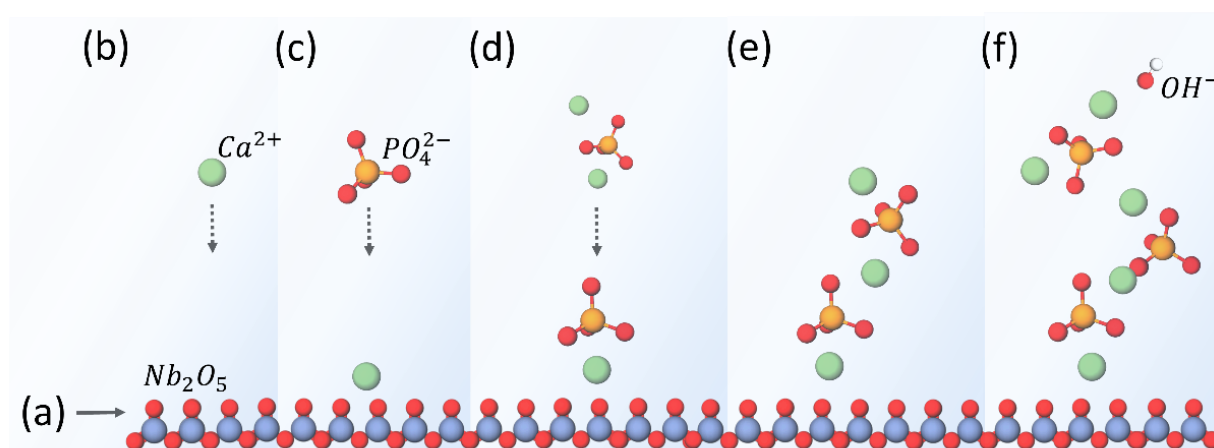
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A **Figura 32** apresenta um modelo esquemático simplificado proposto para explicar o mecanismo de nucleação da hidroxiapatita na superfície do Ti-6Al-4V contendo filmes finos de Nb₂O₅ com base nos resultados obtidos no ensaio de biomineralização. Como pode ser visto na **Figura 33 (a)**, a superfície da liga Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ imersa em SBF torna-se carregada negativamente e atrai íons Ca²⁺ carregados positivamente (**Figura 33 (b)**). Posteriormente, os íons de fosfato que são carregados negativamente se combinam com íons de cálcio (**Figura 33 (c, d)**) e em um ambiente fisiológico se convertem em apatita amorfa com uma relação Ca/P menor que 1,5 (**Figura 33 (e)**). Nas etapas seguintes, em uma proporção de 1,67 ou 10/6, forma-se hidroxiapatita (HA) estequiométrica, usualmente representada pela fórmula molecular (Ca₅(PO₄)₃OH ou Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (**Figura 33 (f)**), com relação Ca/P próxima à encontrada na fase inorgânica do esmalte dos dentes, na dentina e nos ossos, com razões molares de 1,63, 1,61 e 1,71, respectivamente. Além disso, tem sido um dos materiais cerâmicos com fases de fosfato

de cálcio mais utilizados como material de implante (Kim *et al.*, 2004; El-Ghannam e Ducheyne, 2017).

Figura 33 – Modelo esquemático simplificado do mecanismo de nucleação da hidroxiapatita na superfície do Ti-6Al-4V contendo filmes finos de Nb_2O_5 .

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).



Avaliou-se a influência de filmes finos de Nb_2O_5 , que possuem características estruturais e morfológicas únicas, na viabilidade e proliferação de osteoblastos e na bioatividade óssea. Também explorou a influência dos filmes finos na capacidade de inibir o crescimento de bactérias cultivadas na superfície da liga Ti-6Al-4V. Os resultados indicam melhora da bioatividade em todos os testes realizados. A aplicação dos filmes finos de Nb_2O_5 proporcionou atividade antibacteriana contra *S. aureus*, melhor resposta celular na viabilidade e proliferação de osteoblastos MC3T3 e aumento da formação de apatita na superfície modificada, confirmando o potencial para futuras avaliações deste revestimento em testes *in vivo*.

6 CONCLUSÕES

Na presente pesquisa, foram produzidos filmes finos de óxido de nióbio na superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V utilizando a técnica de pulverização catódica reativa, a fim de melhorar a proteção contra corrosão do biomaterial quando exposto a um meio agressivo, bem como suas propriedades biofuncionais.

O método de deposição foi capaz de produzir filmes finos homogêneos nas superfícies da liga Ti-6Al-4V com espessura na faixa de 300 – 450 nm. Os resultados DRX e XPS demonstraram que os filmes finos de óxido de nióbio produzidos nas superfícies da liga Ti são compostos, em sua maioria, por Nb₂O₅.

O revestimento deslocou o potencial de corrosão para valores menos negativos, sugerindo melhor desempenho de corrosão na solução de Hank. Os testes de CPDP evidenciaram que o filme fino de óxido de nióbio aumentou a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V, apresentando menores valores de densidade de corrente quando comparado ao material base e ao Nb puro em solução de Hank. A resistência à corrosão dos substratos revestidos foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados confirmam uma maior resistência à corrosão para Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ em comparação com o Ti-6Al-4V não revestido. Os resultados de SVET apontam que o material revestido apresentou baixos valores de densidade de corrente quando comparado ao material base.

As medidas de capacitância indicam que o filme se comporta como um semicondutor do tipo *n* e que a concentração de doadores é da ordem de 10¹⁶ cm⁻³. Medidas elipsométricas multiangulares *ex-situ* foram realizadas para analisar as constantes ópticas e a espessura do filme depositado e, a partir da combinação destas informações com os dados obtidos via EIE, obteve-se uma constante dielétrica, ϵ , de 183, para o filme fino de Nb₂O₅ à temperatura ambiente. Os resultados dos estudos fotoeletroquímicos estimaram uma energia *band gap* para Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ de 3,39 e 3,27, respectivamente. Além disso, o eletrodo modificado apresentou menor energia de Urbach, indicando menos defeitos no sistema Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ (0,44) em relação ao substrato (0,68).

Ademais, pela primeira vez foi relatado que o revestimento com filmes finos de Nb₂O₅, obtidos via pulverização catódica reativa, proporcionou atividades antibacterianas contra *S. aureus*, bem como melhor resposta celular para osteoblastos MC3T3. Todos esses achados corroboram a hipótese de que o revestimento à base de Nb₂O₅ confere proteção a processos

corrosivos além de aprimorar propriedades bioativas relevantes para a viabilidade, adsorção e proliferação de células cultivadas na superfície da liga de titânioTi-6Al-4V.

Por fim, os resultados apresentados abrem margem para que estudos mais robustos sejam realizados e assim, esclarecer com detalhes os efeitos observados nesta pesquisa.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

No que diz respeito à continuidade desta pesquisa, o sistema Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ pode ser objeto de diversos estudos, a saber:

- Avaliação da expressão gênica de marcadores da diferenciação celular *in vitro* e *in vivo*.
- Aplicação de “pistas biotivas” na superfície deste biomaterial e avaliação de seu efeito em processos regenerativos *in vitro* e *in vivo*.
- Avaliação do processo de deposição em estruturas tridimensionais para aplicações em diversas áreas, incluindo a biomédica.
- Avaliação da influência do revestimento no comportamento de microdesgaste adesivo, nucleação de trinca por fadiga e propagação de trinca por fadiga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. M. et al. Evolution of corrosion behavior for AA7075 aluminum alloy implanted with nitrogen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 442, p. 1–12, mar. 2019.
- AFIFI, M. *et al.* Compositional Adjusting and Antibacterial Improvement of Hydroxyapatite/Nb₂O₅/Graphene Oxide for Medical Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 6, p. 2160–2172, 2022.
- AGGARWAL, D.; KUMAR, V.; SHARMA, S. Drug-loaded biomaterials for orthopedic applications: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 344, p. 113–133, 1 abr. 2022.
- AL-BARADI, A. M. *et al.* Influence of RF sputtering power on structural and optical properties of Nb₂O₅ thin films. **Optik**, v. 168, n. January, p. 853–863, 2018.
- ALFONSO, E.; OLAYA, J.; CUBILLOS, G. Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications. *Em: Crystallization - Science and Technology*. [s.l.] InTech, 2012. .
- ALIYU, A.; SRIVASTAVA, C. Correlation between growth texture, crystallite size, lattice strain and corrosion behavior of copper-carbon nanotube composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 405, p. 126596, 15 jan. 2021.
- AL-KUTUBI, H. *et al.* Electrofluorochromic systems: Molecules and materials exhibiting redox-switchable fluorescence. **European Polymer Journal**, v. 83, p. 478–498, 1 out. 2016.
- AMIGÓ-BORRÁS, V. *et al.* Titanium, Titanium Alloys and Composites. *Em: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.] Elsevier, 2020.
- ARASH, V. *et al.* Evaluation of Antibacterial Effects of Silver-Coated Stainless Steel Orthodontic Brackets. **Journal of Dentistry (Tehran, Iran)**, v. 13, n. 1, p. 49, jan. 2016.
- AROUTIOUNIAN, V. M. *et al.* Photoelectrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solutions in the system Fe₂O₃-Nb₂O₅. **Solar Energy**, v. 80, n. 9, p. 1098–1111, 1 set. 2006.
- ASSIS, S. L. DE; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1815–1819, 2006.
- ASTM. **F2129 19a: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**, 2019. Disponível em: <<https://webstore.ansi.org/Standards/ASTM/ASTMF212904>>. Acesso em: 21 jul. 2021.
- AUFRAY, M. *et al.* New synthesis of nanosized niobium oxides and lithium niobate particles and their characterization by XPS analysis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 8, p. 4780–4785, ago. 2009.

BAINO, F.; YAMAGUCHI, S. The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges. **Biomimetics**, v. 5, n. 4, p. 57, 2020.

BALBINOT, G. DE S. *et al.* Bone healing with niobium-containing bioactive glass composition in rat femur model: A micro-CT study. **Dental Materials**, v. 35, n. 10, p. 1490–1497, 1 out. 2019.

BEKERMANN, D. *et al.* Investigation of niobium nitride and oxy-nitride films grown by MOCVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 4, p. 404–409, 15 Nov. 2009.

BINO, M. C. DE A. *et al.* Structural and morphological characterization of Ti6Al4V alloy surface functionalization based on Nb₂O₅ thin film for biomedical applications. **Applied Surface Science**, v. 557, p. 149739, 15 ago. 2021.

BOCCHETTA, P. *et al.* Passive Layers and Corrosion Resistance of Biomedical Ti-6Al-4V and β -Ti Alloys. **Cotingas 2021, Vol. 11, Page 487**, v. 11, n. 5, p. 487, 21 abr. 2021.

BUNSHAH, R. F. Vapor Deposition Technologies. *Em*: BUNSHAH, R. F. (Ed.). . **Handbook of Hard Coatings**. [s.l.] Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2001. p. 4–76.

BRASIL. **Plano Nacional de Mineração 2030**. Brasília: Brasil, Ministério de Minas e Energia, 2010. v. 1.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects, and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 13 mar. 2003.

CARVALHO, R. C. *et al.* Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and Raman spectra of NbO₂ and Nb₂O₅ from DFT formalism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 163, p. 110549, 1 abr. 2022.

CAVIGLIASSO, G. E.; ESPLANDIU, M. J.; MACAGNO, V. A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study. **Journal of Applied Electrochemistry 1998 28:11**, v. 28, n. 11, p. 1213–1219, 1998.

CHÁVEZ-DÍAZ, M. P. *et al.* XPS and EIS studies to account for the passive behavior of the alloy Ti-6Al-4V in Hank's solution. **Journal of Solid-State Electrochemistry 2019 23:11**, v. 23, n. 11, p. 3187–3196, 31 out. 2019.

CHEN, W. Q.; ZHANG, S. M.; QIU, J. Surface analysis and corrosion behavior of pure titanium under fluoride exposure. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 124, n. 2, p. 239.e1–239.e8, 1 ago. 2020.

CHUDINOVA, E. A. *et al.* Adhesion, proliferation, and osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells on additively manufactured Ti6Al4V alloy scaffolds modified with calcium phosphate nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 176, n. September 2018, p. 130–139, 2019.

CHUKWUIKE, V. I.; RAJALAKSHMI, K.; BARIK, R. C. Surface and electrochemical corrosion analysis of niobium oxide film formed in various wet media. **Applied Surface Science Advances**, v. 4, p. 100079, 1 jun. 2021.

DAI, Y. *et al.* Promoting osteoblasts responses in vitro and improving osteointegration in vivo through bioactive coating of nanosilicon nitride on polyetheretherketone. **Journal of Orthopaedic Translation**, v. 24, p. 198–208, 2020.

DAVOODI, E. *et al.* Additively manufactured metallic biomaterials. **Bioactive Materials**, v. 15, p. 214–249, 2022.

DENG, Y. *et al.* Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18373–18390, 2020.

DO NASCIMENTO, J. P. L. *et al.* A New View of a:C-H-coated Ti-6Al-4V Alloy to be Used as Orthopedic Implants: Influence of Surface Free-energy of Interaction on the Biological Responses. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 13, n. 3, jul. 2021.

EISENBARTH, E. *et al.* Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 79, n. 1, p. 166–175, out. 2006.

EL-GHANNAM, A.; DUCHEYNE, P. Bioactive Ceramics . *Em*: DUCHEYNE, PAUL (Ed.) **Comprehensive Biomaterials II**. [s.l.] Elsevier, 2017. v. 1p. 204–234.

EURÍDICE, W. A. *et al.* a-C:H films produced by PECVD technique onto substrate of Ti6Al4V alloy: Chemical and biological responses. **Applied Surface Science**, v. 503, n. October 2019, 2020.

FOWLER, L. *et al.* Antibacterial investigation of titanium-copper alloys using luminescent *Staphylococcus epidermidis* in a direct contact test. **Materials Science and Engineering: C**, v. 97, p. 707–714, 1 abr. 2019.

FAUCHEUX, N. *et al.* Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies. **Biomaterials**, v. 25, n. 14, p. 2721–2730, 2004.

GAO, F. *et al.* Rheological law and constitutive model for superplastic deformation of Ti-6Al-4V. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, n. 37, p. 177–185, 2017.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GEYAO, L. *et al.* Development and application of physical vapor deposited coatings for medical devices: A review. **Procedia CIRP**, v. 89, p. 250–262, 2020.

GILBERT, J. L. Metals: Basic Principles. *Em*: WAGNER, W. R. *et al.* (Eds.). **Biomaterials Science**. 4. ed. [s.l.] Academic Press, 2020. p. 205–227.

HALLAB, N. J.; JACOBS, J. J. Orthopedic Applications. *Em*: WAGNER, W. R. *et al.* (Eds.). **Biomaterials Science**. 4. ed. [s.l.] Academic Press, 2020. p. 1079–1118.

HE, L. *et al.* Biological effects, applications, and strategies of nanomodification of dental metal surfaces. **Materials & Design**, v. 207, p. 109890, 1 set. 2021.

HOLLINGER, J. O. Consensus Definitions, Fundamental Concepts, and a Standardized Approach to Applied Biomaterials Sciences. Em: HOLLINGER, J. O. (Ed.). **An Introduction to Biomaterials**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2020. p. 21–26.

HOLT, D. J.; CRAINGER, D. W. Host Response to Biomaterials. Em: HOLLINGER, J. O. (Ed.). **An Introduction to Biomaterials**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2020. p. 111–138.

HOQUE, M. E. *et al.* Titanium and titanium alloys in dentistry: current trends, recent developments, and future prospects. **Heliyon**, v. 8, n. 11, p. e11300, 1 nov. 2022.

HOUB-DINE, A.; BAHJE, L.; ZAOUI, F. La corrosion des attaches en titane par le fluor: revue systématique. **International Orthodontics**, v. 16, n. 4, p. 603–612, 1 dez. 2018.

HUANG, T. H. *et al.* Comparison of antibacterial activities of root-end filling materials by an agar diffusion assay and Alamar blue assay. **Journal of Dental Sciences**, v. 7, n. 4, p. 336–341, 1 dez. 2012.

IZUMIYA, M. *et al.* Evaluation of MC3T3-E1 cell osteogenesis in different cell culture media. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 14, p. 7752, 2021.

ISMAIL, R. A.; SALIM, E. T.; HALBOS, H. T. Preparation of Nb₂O₅ nanoflakes by hydrothermal route for photodetection applications: The role of deposition time. **Optik**, v. 245, p. 167778, 1 nov. 2021.

JIA, L.; HAN, F.; WANG, H. Polydopamine-assisted surface modification for orthopaedic implants. **Journal of Orthopaedic Translation**, v. 17, p. 82–95, 2019.

KARGOZAR, S. *et al.* Osteogenic Potential of Magnesium (Mg)-Doped Multicomponent Bioactive Glass: In Vitro and In Vivo Animal Studies. **Materials**, v. 15, n. 1, p. 318, 3 jan. 2022.

KAUR, S.; GHADIRINEJAD, K.; OSKOUEI, R. H. An overview on the tribological performance of titanium alloys with surface modifications for biomedical applications. **Lubricants**, v. 7, n. 8, 2019.

KIM, H.-M. *et al.* The mechanism of biomineralization of bone-like apatite on synthetic hydroxyapatite: an *in vitro* assessment. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 1, n. 1, p. 17–22, 2004.

KIM, T. *et al.* Reactive sputtered Ni-SDC cermet alloy anode for low-temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 924, p. 166332, 30 nov. 2022.

KOHN, D. H.; LEMONS, J. E. Dental Applications. Em: WAGNER, W. R. *et al.* (Eds.). **Biomaterials Science**. 4. ed. [s.l.] Academic Press, 2020. p. 1119–1133.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 1 maio 2006.

LAMAGNI, T. Epidemiology and burden of prosthetic joint infections. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 69, n. suppl 1, p. i5–i10, 2014.

LAVOGINA, D. *et al.* Revisiting the Resazurin-Based Sensing of Cellular Viability: Widening the Application Horizon. **Biosensors**, v. 12, n. 4, p. 196, 1 abr. 2022.

LEE, S.-H. *et al.* Compositional and electrical modulation of niobium oxide thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6580–6584, 2017.

LI, Z.; AIK KHOR, K. **Preparation and Properties of Coatings and Thin Films on Metal Implants** Elsevier, 2019. (Nota técnica).

LOKESHKUMAR, E. *et al.* Fabrication of Ca and P containing niobium oxide ceramic coatings on niobium by PEO coupled EPD process. **Surface and Coatings Technology**, v. 416, p. 127161, 25 jun. 2021.

LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

MACHUNO, L. G. B. *et al.* Desenvolvimento e avaliação de uma fonte DC de alta tensão para utilização em sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica. **Revista Materia**, v. 21, n. 2, p. 492–500, 2016.

MADHAVI, B. *et al.* The impact of Nb₂O₅ on in-vitro bioactivity and antibacterial activity of CaF₂–CaO–B₂O₃–P₂O₅–SrO glass system. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28328–28337, 15 out. 2021.

MAKHLOUF, A. S. H. Current and advanced coating technologies for industrial applications. Em: SALAM, A.; MAKHLOUF, H.; TIGINYANU, I. (Eds.). **Nanocoatings and Ultra-Thin Films**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011. p. 3–23.

MARIN, E.; BOSCHETTO, F.; PEZZOTTI, G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 108, n. 8, p. 1617–1633, 1 ago. 2020.

MARINO, C. E. B. *et al.* On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. **Corrosion Science**, v. 43, n. 8, p. 1465–1476, 2001.

MAZUR, M. *et al.* Determination of structural, mechanical and corrosion properties of Nb₂O₅ and (Nb_yCu_{1-y})O_x thin films deposited on Ti6Al4V alloy substrates for dental implant applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 47, p. 211–221, 2015.

MENZIES, K. L.; JONES, L. The Impact of Contact Angle on the Biocompatibility of Biomaterials. **Optometry and Vision Science**, v. 87, n. 6, p. 387–399, 2010.

METIKO& S-HUKOVI, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p. 3765–3775, 2003.

MODESTOV, A. D.; DAVYDOV, A. D. Capacitance and photocurrent study of electronic properties of anodic oxide films on Nb and Ta. Evaluation of the ionized donor concentration profile in Nb₂O₅ film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 460, n. 1–2, p. 214–225, 18 jan. 1999.

MORETO, J. A. *et al.* New insights of Nb₂O₅-based coatings on the 316L SS surfaces: enhanced biological responses. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine** 2021 **32:3**, v. 32, n. 3, p. 1–6, 6 mar. 2021.

MORIMUNE-MORIYA, S. *et al.* Hydroxyapatite formation on oxidized cellulose nanofibers in a solution mimicking body fluid. **Polymer Journal**, v. 47, n. 2, p. 158–163, 2015.

NAGAY, B. E.; CORDEIRO, J. M.; BARAO, V. A. R. Insight Into Corrosion of Dental Implants: From Biochemical Mechanisms to Designing Corrosion-Resistant Materials. **Current Oral Health Reports**, v. 9, n. 2, p. 7, 1 jun. 2022.

NAKKALA, J. R. *et al.* Immunomodulatory biomaterials and their application in therapies for chronic inflammation-related diseases. **Acta Biomaterialia**, v. 123, p. 1–30, 15 mar. 2021.
NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. **Clinical Applications of Biomaterials**. NIH Consensus Statement Online. **Anais...nov.** 1982. Disponível em: <<https://consensus.nih.gov/1982/1982Biomaterials034html.htm>>. Acesso em: 4 dez. 2022.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 1 jul. 2016.

NORONHA, L. C. *et al.* Ti-Cp: Eletrochemical Behaviour Under Slurry Erosion Wear. v. 7, n. 8, 2021.

OHRING, M. Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films. Em: **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. New Jersey: Elsevier, 2002. p. 203–275.

OLIVER, J. ANNE N. *et al.* Bioactive glass coatings on metallic implants for biomedical applications. **Bioactive Materials**, v. 4, n. September, p. 261–270, 2019.

OLMO, A. *et al.* Characterization and Monitoring of Titanium Bone Implants with Impedance Spectroscopy. **Sensors** 2020, **Vol. 20, Page 4358**, v. 20, n. 16, p. 4358, 5 ago. 2020.

OSHIDA, Y. Materials Classification. Em: **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 9–34.

PANDA, S. *et al.* Rare transition metal doped hydroxyapatite coating prepared via microwave irradiation improved corrosion resistance, biocompatibility and anti-biofilm property of titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165662, 15 out. 2022.

PETROV, I. *et al.* Microstructural evolution during film growth. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 21, n. 5, p. S117–S128, 2003.

PHILIP, J. T.; MATHEW, J.; KURIACHEN, B. Tribology of Ti6Al4V: A review. **Friction**, v. 7, n. 6, p. 497–536, 2019.

PIETROCOLA, G. *et al.* Colonization and Infection of Indwelling Medical Devices by *Staphylococcus aureus* with an Emphasis on Orthopedic Implants. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 11, 1 jun. 2022.

PRABHU, Y. T. *et al.* X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 4, p. 21–28, 2014.

PRADHAN, D. *et al.* Investigating the structure and biocompatibility of niobium and titanium oxides as coatings for orthopedic metallic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 58, p. 918–926, 1 jan. 2016.

RAJAN, S. T.; DAS, M.; AROCKIARAJAN, A. Biocompatibility and corrosion evaluation of niobium oxide coated AZ31B alloy for biodegradable implants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 212, p. 112342, 1 abr. 2022.

RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. **Corrosion**, v. 66, n. 7, p. 075005-075005–13, 1 jul. 2010.

RAMÍREZ, G. *et al.* Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50–51, p. 2714–2721, 1 nov. 2010.

RATHA, I. *et al.* In vivo osteogenesis of plasma sprayed ternary-ion doped hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V for orthopaedic applications. **Ceramics International**, v. 48, n. 8, p. 11475–11488, 2022.

RIBEIRO, M.; MONTEIRO, F. J.; FERRAZ, M. P. Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions. **Biomatter**, v. 2, n. 4, p. 176–194, 2012.

SANJANA, T. *et al.* Studies on DC sputtered cuprous oxide thin films for solar cell absorber layers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 281, p. 125922, abr. 2022.

SARAKINOS, K.; MARTINU, L. Synthesis of thin films and coatings by high power impulse magnetron sputtering. *Em: High Power Impulse Magnetron Sputtering*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 333–374

SARRAF, M. *et al.* A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications. **Bio-Design and Manufacturing 2021 5:2**, v. 5, n. 2, p. 371–395, 26 out. 2021.

SCHÄFER, H.; BERGNER, D.; GRUEHN, R. Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. LXXI. Die thermodynamische Stabilität der sieben zwischen 2,00 und 2,50 O/Nb existierenden Phasen. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 365, n. 1–2, p. 31–50, 1969.

ŚCIBIOR, A. *et al.* Vanadium: Risks and possible benefits in the light of a comprehensive overview of its pharmacotoxicological mechanisms and multi-applications with a summary of

further research trends. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 61, p. 126508, 1 set. 2020.

SENOCAK, T. C. *et al.* Niobium-oxynitride coatings for biomedical applications: Its antibacterial effects and in-vitro cytotoxicity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 120, p. 111662, 1 jan. 2021.

SHI, K. *et al.* Electrochemical Properties of Niobium Coating for Biomedical Application. **Coatings 2019, Vol. 9, Page 546**, v. 9, n. 9, p. 546, 26 ago. 2019.

SHIN, K. *et al.* Biomimetic Mineralization of Biomaterials Using Simulated Body Fluids for Bone Tissue Engineering and Regenerative Medicine. **Tissue Engineering Part A**, v. 23, n. 19–20, p. 1169–1180, 2017.

SCHUMANN, G. *et al.* IFCC primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 °C. Part 9: Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of alkaline phosphatase. **Clinical Chemistry and Laboratory Medicine**, v. 49, n. 9, 1 jan. 2011.

SUN, Y. *et al.* Dual-Functional Implants with Antibacterial and Osteointegration-Promoting Performances. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 40, p. 36449–36457, 2019.

TAN, J. *et al.* Niobium promotes fracture healing in rats by regulating the PI3K-Akt signalling pathway: An in vivo and in vitro study. **Journal of Orthopaedic Translation**, v. 37, p. 113–125, nov. 2022.

USHA, N. *et al.* Niobium pentoxide (Nb₂O₅) thin films: RF Power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik**, v. 126, p. 1945–1950, 2015.

WADULLAH, H. M.; TALIB MOHAMMED, M.; KHALID ABDULRAZZAQ, T. Structure and characteristics of Nb₂O₅ nanocoating thin film for biomedical applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 3076–3080, 1 jan. 2022.

WANG, G. *et al.* In-situ preparation of Nb₂O₅ coated Si nanoparticles with pseudocapacitive effect for high-rate lithium ion batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 904, p. 115945, 1 jan. 2022.

WEI, P. *et al.* Novel niobium and silver toughened hydroxyapatite nanocomposites with enhanced mechanical and biological properties for load-bearing bone implants. **Applied Materials Today**, v. 15, p. 531–542, 1 jun. 2019.

SWIATKOWSKA, I.; MARTIN, N.; HART, A. J. Blood titanium level as a biomarker of orthopaedic implant wear. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 53, p. 120–128, 1 maio 2019.

YANG, Z. *et al.* Covalent grafting of hyperbranched poly-L-lysine on Ti-based implants achieves dual functions of antibacteria and promoted osteointegration in vivo. **Biomaterials**, v. 269, p. 120534, 2021.

YATE, L. *et al.* Nb-C nanocomposite films with enhanced biocompatibility and mechanical properties for hard-tissue implant applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 11, p. 6351–6358, 25 mar. 2015.

YEROKHIN, A. L. *et al.* Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, n. 2–3, p. 195–206, 21 ago. 2000.

ZHANG, E. *et al.* A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 7, p. 4280–4287, 1 out. 2013.

TRABALHOS PUBLICADOS

I – NASCIMENTO, J. P. L. et al. Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127854>

II – MORETO, J. A. et al. Improving the corrosion protection of 2524-T3-Al alloy through reactive sputtering Nb₂O₅ coatings. **Applied Surface Science**, v. 556, p. 149750, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149750>

III – NASCIMENTO, J. P. L. et al. A New View of a:C-H-coated Ti-6Al-4V Alloy to be Used as Orthopedic Implants: Influence of Surface Free-energy of Interaction on the Biological Responses. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, 2021. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v13i3.1622>

IV – M. F. AMARAL, E. et al. Electrochemical Sensors and Biosensors: Their Basic Working Principles and Some Applications. **Revista Virtual de Química**, 2022. <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220112>

V – SILVA, T. I. et al. Development of a Low-Cost Ball-on-Flat Linear Reciprocating Apparatus: Test Validation Using Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V/Nb₂O₅ Coatings. **Jornal of Material Science and Technology Research**, 2022. <https://doi.org/10.31875/2410-4701.2022.09.05>

VI – Teixeira, G. T. L. et al. Strategies for Functionalization of Metallic Surfaces with Bioactive Peptides: a Mini Review. **International Journal of Peptide Research and Therapeutics**, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10989-023-10497-3>

VII – Cintra Neto, L. A. R. et al. The use of reactive sputtering technique for the deposition of Nb₂O₅ on the Ti-6Al-4V alloy surface. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 2023.

VIII – NASCIMENTO, J. P. L. et al. Influence of Reactive Sputtering-Deposited Nb₂O₅ Coating On the Ti-6Al-4V Alloy Surfaces: Biomineralization, Antibacterial Activity, and Cell Viability Tests. **Materials Research**, 2023. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0251>