

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

VINÍCIUS DE OLIVEIRA ESTEVES

**REVESTIMENTO DE TiO₂ EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430 PELO MÉTODO
SOL-GEL PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS**

BELO HORIZONTE

2017

VINÍCIUS DE OLIVEIRA ESTEVES

REVESTIMENTO DE TiO₂ EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430 PELO MÉTODO SOL-GEL
PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito principal para a obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2017

VINÍCIUS DE OLIVEIRA ESTEVES

REVESTIMENTO DE TiO₂ EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430 PELO MÉTODO SOL-GEL PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito principal para a obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont - Orientador

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Prof^a. Dr^a. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que fizeram parte desta jornada em minha vida, nem que seja pelo mínimo intervalo de convivência, as quais foram importantes para eu chegar até aqui e seguir em frente com meus sonhos e objetivos de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

A minha família, a qual esteve presente em cada momento desta tão sonhada conquista.

Aos meus amigos, os quais foram fundamentais durante todo este tempo da graduação, tanto nos estudos quanto na diversão.

Ao Maxime Roussigné, o qual me ajudou neste trabalho desenvolvendo o dispositivo para execução do processo de *dip-coating*.

Aos professores do CEFET-MG, os quais me proporcionaram toda gama de aprendizado adquirido e em especial ao Marcello Rosa Dumont, o qual me instruiu, me apoiou e me acompanhou na execução deste trabalho.

RESUMO

Todos os anos, milhões de pessoas sofrem com problemas de saúde ocasionados pela degeneração tecidual, comprometimento de órgãos por lesões ou traumas e outras patologias diversas. Atualmente, alternativas viáveis para o restabelecimento das funções normais de determinada parte do organismo de um indivíduo envolvem transplantes ou mesmo a implantação de biomateriais. Os implantes ortopédicos são constantemente utilizados para essas operações, porém muitas vezes ocorrem dificuldades de fixação dos mesmos nos tecidos adjacentes e também rejeições do próprio corpo ao biomaterial. A aplicação de um revestimento bioativo nestes implantes para melhorar a aceitação do organismo ao biomaterial surge como uma alternativa promissora. No presente trabalho buscou-se sintetizar, por meio do processo sol-gel, a titânia (TiO_2), um material cerâmico bioativo. Os reagentes utilizados no procedimento de síntese foram o precursor Isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), o solvente Álcool Etílico Absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e o Ácido Nítrico (HNO_3). A partir desta síntese, corpos de prova em aço inox ferrítico AISI 430, foram submetidos ao processo de *dip-coating* no gel formado, à velocidade constante de $22 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, variando o número de imersões entre eles. Realizado o revestimento, o material foi calcinado e levado à caracterização. Foi mostrado nas análises morfológicas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), uma redução da estrutura granular do filme a medida que aumenta-se o número de camadas no revestimento. As técnicas de Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) e Fluorescência de Raios-X (FRX), foram utilizadas para confirmar a presença da titânia nos revestimentos realizados. A presença da fase cristalina anatase da titânia, foi verificada no revestimento formado pela técnica de Difração de Raios-X (DRX). A síntese da titânia e a adesão do revestimento no substrato se mostraram eficientes pelos processos sol-gel e *dip-coating*, respectivamente. Os elementos químicos Ti e O encontrados na técnica de EDS bem como o TiO_2 encontrado na FRX confirmaram que o filme formado era de titânia.

Palavras chave: Biomateriais, Sol-gel, Titânia, Óxido de Titânio, *Dip-Coating*.

ABSTRACT

Every year, millions of people suffer from health problems stemming from tissue degeneration, organ damage from injuries or trauma and others pathologies. Currently, viable alternatives for restoring normal functions of a particular part of an individual's body involve transplantation or even implantation of biomaterials. Orthopedic implants are constantly used for these operations, but they often have difficulties in attaching them to adjacent tissues and even rejections of the body itself to the biomaterial. The application of a bioactive coating on these implants, in order to improve the body's acceptance of the biomaterial, appears as a promising alternative. In the present work, we tried to synthesize, through the sol-gel process, the titania (TiO_2), a bioactive ceramic material. The reagents used in the synthesis were the precursor Titanium Isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), the solvent Absolute Ethyl Alcohol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) and Nitric Acid (HNO_3). After the synthesis, AISI 430 ferritic stainless steel proof body were subjected to the dip-coating process in the formed gel, at a constant speed of $22 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, varying the number of immersions between them. Once the coating was done, the material was calcined and brought to characterization. It was shown in the morphological analyzes by Scanning Electron Microscopy (SEM), a reduction of the granular structure of the film as the number of layers in the coating increases. The techniques of X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (DES) and X-Ray Fluorescence (XRF) were used to confirm the presence of titania in the coatings performed. The presence of the anatase crystalline phase of the titania was verified in the coating formed by the X-ray Diffraction (XRD) technique. The synthesis of titania and the adhesion of the coating to the substrate were shown to be efficient by sol-gel and dip-coating processes, respectively. The Ti and O chemical elements found in the DES technique as well as the TiO_2 found in the XRF confirmed that the formed film was titania.

Keywords: Biomaterials, Sol-gel, Titania, Titanium Oxide, Dip-Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas das fases da titânia: (a) anatase, (b) rutilo, (c) brookite.	21
Figura 2 – Processo de gelatinização para sistemas: (a) coloidais e (b) poliméricos.	23
Figura 3 – Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel.	25
Figura 4 – Esquema do método de revestimento dip-coating.	28
Figura 5 – Adição dos reagentes durante o processo sol-gel.	31
Figura 6 – Adição dos reagentes durante o processo sol-gel.	31
Figura 7 – Equipamento utilizado durante o processo de dip-coating.	32
Figura 8 – Processo sol-gel por rota alcoólica: (a) solubilização do álcool com o ácido e (b) todos os reagentes em agitação.	36
Figura 9 – Processo sol-gel por rota aquosa: (a) todos os reagentes em agitação e (b) solução após as 8 horas de agitação.	37
Figura 10 – Corpos de prova: (a) CP Puro, (b) CP 01, (c) CP 02 e (d) CP 03.	37
Figura 11 – Amostras para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.	38
Figura 12 – Corpo de prova puro: (a) ampliação de 200 vezes e (b) ampliação de 1000 vezes (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).	38
Figura 13 – Corpo de prova 01: (a) ampliação de 200 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 10000 vezes e (d) região de interface (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).	39
Figura 14 – Corpo de prova 02: (a) ampliação de 200 vezes e (b) ampliação de 1000 vezes (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).	40
Figura 15 – Corpo de prova 03: (a) ampliação de 200 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 10000 vezes e (d) região de interface (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).	41
Figura 16 – Mapa de EDS: (a) Ferro, (b) Oxigênio, (c) Cromo, (d) Níquel e (e) Titânio.	42
Figura 18 - Difratoograma da amostra pura.	44
Figura 19 – Difratoograma da amostra 03.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430.	22
Tabela 2 – Número de imersões por corpo de prova.....	33
Tabela 3 – Ampliações analisadas em MEV por corpo de prova.....	34
Tabela 4 – Resultado da análise de fluorescência de raios-x (erro estimado em 5 %).	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVOS	13
2.1.	Objetivo Geral.....	13
2.2.	Objetivos Específicos	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1.	Biomateriais na História	14
3.2.	Biomateriais na Aplicação Ortopédica	18
3.3.	O Titânio (Ti) e o Dióxido de Titânio (TiO ₂)	19
3.4.	O aço inoxidável ferrítico AISI 430.....	22
3.5.	O processo sol-gel	22
3.5.1.	Formação do sol.....	25
3.5.2.	Gelificação.....	26
3.5.3.	Envelhecimento	26
3.5.4.	Secagem	27
3.5.5.	Densificação ou Calcinação	27
3.6.	Obtenção de Filmes Finos por dip-coating.....	27
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1.	Materiais utilizados	30
4.2.	Síntese do dióxido de titânio (TiO ₂)	30
4.3.	Preparação dos corpos de prova.....	32
4.4.	Etapa de dip-coating	32
4.5.	Caracterização morfológica e química do TiO ₂	34
4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.5.2.	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)	34
4.5.3.	Espectroscopia por Difração de Raios-X (DRX)	35
4.5.4.	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1.	Síntese do TiO ₂	36

5.2.	Análise morfológica dos filmes de titânia	38
5.3.	Análise dos grupos químicos presentes no material formado.....	41
5.4.	Determinação das fases cristalinas presentes no filme de titânia.....	43
6.	CONCLUSÃO	45
7.	TRABALHOS FUTUROS	46
	REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

Os implantes ortopédicos, tais como fixações de fraturas, ombros artificiais, implantes de quadril, implantes de joelho, implantes de coluna vertebral e implantes dentários, desempenham um papel importante na melhoria da qualidade de vida dos indivíduos acidentados ou com idade avançada ^[1]. Aproximadamente 2,9 milhões de cirurgias para a substituição de articulações são realizadas anualmente, sendo mais de 1,4 milhões de quadril, 1,1 milhões de joelho, e mais de 100.000 em substituição de ombros ^[2].

A superfície destes implantes tem um papel essencial na definição de suas características, sendo que ela pode ser modificada para que o mesmo apresente melhorias no desempenho. A interação entre o biomaterial e os tecidos circundantes, de fato, realiza-se em correspondência com a sua superfície. Por conseguinte, há um grande interesse nas técnicas usadas de tal forma que favoreça seu processo de integração. Dessa forma, a modificação da superfície de implantes para facilitar o processo de integração destes biomateriais com o sistema biológico é uma estratégia que tem atraído cada vez mais atenção ^[3].

Materiais à base de titânio (Ti) se tornaram os principais escolhidos para a fabricação dos implantes ortopédicos, devido principalmente à performance superior no que diz respeito a biocompatibilidade e a resistência à corrosão ^[1]. Não obstante, a excelente resistência à corrosão apresentada por materiais à base de titânio é resultado da própria natureza passivadora deste elemento ^[4]. O titânio é um metal de transição do grupo quatro da tabela periódica, sendo um elemento bastante ativo com um potencial de redução padrão de -1,63 V. Quando exposto à ambientes atmosféricos ou determinadas soluções, uma fina camada de dióxido de titânio (titânia) se forma espontaneamente e rapidamente sobre a superfície do metal, atuando como uma barreira para as reações de corrosão. Além disso, as propriedades da camada de titânia são decisivas para promover um bom contato de determinado material com o tecido circundante, logo, o controle de propriedades e design dos revestimentos de titânia é importante para expandir o seu uso conveniente em dispositivos implantáveis ^[5]. Por essas e outras características muitas cerâmicas em geral, especialmente a titânia, e dispositivos revestidos de cerâmicas, estão sendo utilizados como próteses de fixação óssea ou dispositivos de articulação ^[6].

Uma técnica comum e útil para obter revestimentos vítreos sobre uma vasta gama de substratos, mesmo com formas complexas, é o processo de revestimento por imersão (*dip-coating*) a partir de materiais obtidos pela rota sol-gel ^[7]. O método sol-gel é utilizado

comumente para sintetizar materiais cerâmicos e/ou vítreos a uma temperatura relativamente baixa. Basicamente, o processo envolve a transição de um sistema a partir de um líquido na maior parte coloidal (sol), para um sólido (gel) ^[3].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, por meio da rota sol-gel, o dióxido de titânio depositado via *dip-coating* sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 430.

2.2. Objetivos Específicos

Obter uma solução estável de TiO_2 , pela rota sol-gel, a partir do Isopropóxido de titânio;

Revestir com TiO_2 os corpos de prova de aço inoxidável ferrítico AISI 430 por meio da técnica de *dip-coating*;

Caracterizar morfologicamente e quimicamente o revestimento realizado nos corpos de prova;

Comparar morfologicamente os filmes obtidos ao variar o número de camadas de recobrimento realizadas por *dip-coating*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomateriais na História

Os biomateriais possuem uma longa história de uso na medicina, os quais têm sido vistos de forma diferente em diferentes momentos. A primeira definição de biomateriais foi dada por Williams (1987), o qual disse que “um biomaterial é um material não viável utilizado como um dispositivo médico destinado a interagir com sistemas biológicos”. Com o passar do tempo as aplicações dos biomateriais e suas composições foram se desenvolvendo, o que foi conseqüentemente alterando as definições para acompanhar tal desenvolvimento. Dessa forma novas definições sobre os biomateriais foram surgindo ^[8]:

- “material sintético usado para substituir parte de um sistema vivo ou para funcionar em íntimo contato com o tecido vivo”;
- “uma substância farmacologicamente e sistemicamente inerte concebida para implantação no interior de um sistema vivo ou incorporação em sistemas vivos”;
- “materiais sintéticos ou de origem natural, os quais se encontram em contato com o tecido, sangue e fluidos biológicos, destinados a aplicações terapêuticas, de diagnóstico e de armazenamento protéticos sem prejudicar o organismo vivo e seus componentes”;
- “qualquer substância ou combinação de substâncias de origem sintética ou natural (exceto medicamentos) que pode ser usada por qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema, a qual trata, aumenta ou substitui qualquer órgão, tecido ou função do corpo”.

Observando mais atentamente a evolução do conceito de biomateriais, percebe-se que inicialmente eles foram definidos apenas como materiais de origem natural ou sintética, sendo considerados viáveis ou não. Na definição mais recente, incluiu-se que os mesmos seriam qualquer substância, com exceção de fármacos ativos, as quais podem entrar em contato com os sistemas biológicos dos seres humanos ou de animais ^[9].

Historicamente falando, a palavra “biomaterial” foi criada na segunda metade do século XX, porém a ideia sobre os biomateriais já havia sendo utilizada desde muito tempo. Os primeiros relatos sobre o uso de biomateriais são de 3000 anos a.C., onde povos egípcios utilizavam suturas de linho para fechar ferimentos e também próteses em madeira para a

reconstituição de membros corporais. Existem relatos, por volta do ano 600 d.C., da utilização de conchas para a criação de dentes artificiais ^[8].

Durante os séculos XVIII e XIX, surgiram grandes desenvolvimentos na área dos biomateriais. Implantes médicos pioneiros, os quais raramente eram bem-sucedidos, passaram a ter uma considerável margem de sucesso, resultados estes que foram alcançados devido ao entendimento sobre biocompatibilidade. Neste período, os pesquisadores da área começaram a perceber que a biocompatibilidade dos materiais possuía um papel fundamental para que os mesmos fossem inseridos em um sistema biológico, o que maximizava suas chances de sucesso ^[8].

A partir da segunda metade do século XIX até a primeira metade do século XX, ocorreram uma série de marcos importantes no que diz respeito ao desenvolvimento e pesquisa de biomateriais. As importantes datas da história dos biomateriais foram ^[8]:

- 1860: técnica cirúrgica *Aseptic* introduzida por Joseph Lister, cirurgião britânico;
- 1900: as primeiras placas ósseas e parafusos são usados para tratar fraturas ósseas;
- 1930's: introdução de novos biomateriais adequados para aplicações ortopédicas, como o aço inoxidável, ligas de aço, titânio, cobalto e cromo;
- 1938: P. Wiles desenvolve o primeiro conceito de prótese total do quadril;
- 1976: emenda ao *Food and Drug Administration (FDA)* e regulamentos subsequentes descrevendo requisitos de ensaio e produção de dispositivos médicos.

Em relação ao desenvolvimento, evolução e descoberta de novos biomateriais, têm-se as seguintes datas importantes ^[8]:

- 1886: H. Hansmann em Hamburgo, Alemanha, foi o primeiro cirurgião a utilizar placas metálicas internas de fixação óssea em humanos;
- 1931: Smith Peterson, um cirurgião de Boston, introduziu um corpo de metal para a substituição parcial do quadril;
- 1940: polímeros foram tornando-se disponíveis como biomateriais. Poli (metacrilato de metila) (PMMA) foi introduzido para o reparo de defeito ósseo, a celulose foi introduzida como um material de filtração de diálise e cordas de nylon foram utilizadas como suturas;
- 1947: Ingraham et al. publicaram o primeiro artigo relacionando o polietileno (PE) como um material para implante;
- 1952: primeira válvula cardíaca mecânica concebida, feita de metais e polímeros;

- 1953: próteses de enxerto vascular fabricadas de Dacron;
- 1958: combinação de polímeros e metais foi utilizada para fabricar substitutos de articulação;
- 1960: introdução das primeiras válvulas cardíacas em um ambiente clínico;
- 1970: desenvolvimento de películas finas para serem utilizadas como revestimento em implantes, principalmente com materiais cerâmicos.

No final da Segunda Guerra Mundial, ocorreu uma expansão na utilização dos biomateriais devido ao emprego de novas classes de materiais para a função médica. Metais de alto desempenho, materiais cerâmicos e também materiais poliméricos tiveram um aumento de disponibilidade, o que fez crescer consideravelmente as possibilidades para a utilização destes na medicina. Este momento na história ficou conhecido como “A Era do Cirurgião Herói”. O crescimento nessa área ainda se manteve no período após a Segunda Guerra Mundial e dessa forma mais materiais tornaram-se disponíveis para o emprego na medicina, mas o trabalho ainda era individualmente realizado por cirurgiões, sem a colaboração de cientistas e engenheiros^[8].

A era do cirurgião herói levou a grandes descobertas e desenvolvimentos para a área de biomateriais. Próteses de articulação, implantes dentários e mamários, próteses vasculares, *stents* e válvulas cardíacas foram algumas das inovações provenientes deste período. Alguns grandes nomes da época são: Harold Ridley, que inventou as lentes intra-articulares; Charnley, o qual foi pioneiro em endoprótese; Vorhees, que introduziu o enxerto vascular; Kolff, que desenvolveu e implementou processos melhorados de diálise renal e Hufnagel, o qual inventou a válvula cardíaca através da construção de um sistema que ficou conhecido popularmente como “bola-gaiola”^[8].

No entanto, os chamados cirurgiões heróis assumiam procedimentos em seus pacientes com base na tentativa e erro, ao invés de uma pesquisa bem elaborada para posterior execução cirúrgica. Isso ocasionava uma série de insucessos nos procedimentos que eram realizados. Para mudar isso, no final da década de 1960, novos requisitos regulamentares, bem como a inserção de outros profissionais, colaboraram com a comunidade médica para formalizar os requisitos de projeto e estratégia de desenvolvimento de novos biomateriais. Dentre os profissionais, se encontravam além dos médicos, os engenheiros, os químicos e os biólogos^[8].

Na década de 1980 começou uma nova era na história dos biomateriais, conhecida como “A Era dos Biomateriais Projetados”. Neste período, os biomateriais passaram a ser projetados para aplicações específicas. Alguns exemplos dos biomateriais desenvolvidos nesta

era são: silicone, teflon, hidrogéis, poliuretano, poli (etileno-glicol) e a hidroxiapatita. A grande propriedade existente em muitos dos biomateriais dessa nova era é a capacidade de serem reabsorvíveis pelo sistema biológico. O marco para o alcance dessa e de outras propriedades fundamentais foram os investimentos em tecnologias e em pesquisas laboratoriais, os quais levaram a uma melhor compreensão sobre biocompatibilidade a nível celular e molecular, permitindo assim o desenvolvimento de biomateriais mais sofisticados. Conhecimentos em engenharia de superfície e engenharia de tecidos também se mostraram essenciais para a busca de melhorias nas propriedades dos biomateriais ^[9].

Atualmente estamos na era contemporânea dos biomateriais, ou também conhecida como “Terceira Geração”. Nesta era preocupa-se especificamente com o incentivo de respostas do sistema imune aos biomateriais, em níveis celulares e moleculares ^[8]. Novos horizontes para o projeto de biomateriais que irão integrar o corpo humano em um nível celular estão agora se abrindo e empregando novos conceitos de biologia molecular e de entendimento da resposta do hospedeiro. O conjunto de tais conhecimentos ajuda a melhorar o desempenho de futuros biomateriais ^[9].

Dois fatores são importantes para o sucesso de um biomaterial. O primeiro fator consiste em, ao menos, o material ter biocompatibilidade. A biocompatibilidade trata-se da habilidade de um material apresentar um desempenho satisfatório, com resposta adequada do tecido hospedeiro, para uma dada aplicação. Já o segundo fator consiste na biofuncionalidade. A biofuncionalidade trata-se da capacidade do material desempenhar de maneira apropriada a função para a qual ele foi projetado, pelo tempo necessário, o qual pode ser longo para implantes permanente ou curto para implantes temporários ^[10].

Não obstante, cada biomaterial possuiu uma determinada classificação que varia de acordo com o seu comportamento fisiológico. Tal classificação agrupa os biomateriais em inertes, os biocompatíveis, os bioativos e os reabsorvíveis ^[10].

Os biomateriais inertes são os materiais considerados tolerados pelo organismo. Eles são isolados dos tecidos adjacentes pelo próprio organismo através da construção de uma camada fibrosa, onde quanto maior for a espessura dessa camada de tecido fibroso, menor é a aceitação do tecido a este biomaterial. Alguns polímeros sintéticos, poucos metais, a alumina e a zircônia consistem nos principais biomateriais inertes ^[10]. Vale a pena ressaltar que os termos “inerte” e “bioinerte” atualmente encontram-se em desuso no campo dos biomateriais, isso porque tais tipos de materiais promovem de fato uma resposta inflamatória do organismo para gerar a cápsula fibrosa, não condizendo então em nomeá-los de inertes.

Os biomateriais biocompatíveis consistem nos materiais que a aceitação do tecido adjacente é boa e não causa muitos danos ao organismo. Eles geram resposta inflamatória de ordem pequena e de fácil controle quando implantados no corpo ^[10].

Os biomateriais bioativos são materiais que em sua superfície ocorrem ligações químicas com o tecido adjacente. Isso favorece o reconhecimento daquele biomaterial pelo corpo humano e também a fixação do mesmo na região em que fora implantado, levando a quase nenhuma resposta inflamatória. Os mais conhecidos tipos de biomateriais bioativos são os vidros, as vitrocerâmicas a base de fosfato de cálcio e alguns óxidos metálicos ^[10].

Por fim, os biomateriais reabsorvíveis são materiais que atuam por um período de tempo controlado dentro do sistema biológico de um indivíduo, sendo posteriormente degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Os mais conhecidos são o fosfato tri-cálcio e o poli (ácido lático) ^[10].

Pode-se afirmar que o uso de biomateriais está em constante crescimento, e integra o conhecimento interdisciplinar, tais quais como a medicina, a biologia, a química, a física e a ciência e engenharia de materiais. Eles praticamente nunca são utilizados como um produto final, mas são integrados em produtos médicos, fazendo com que a resposta biológica para eles seja muito importante. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o número de dispositivos médicos utilizados a cada ano é substancial, estimado em aproximadamente mais de 2,9 milhões de dispositivos individuais, com cerca de dez mil tipos de grupos de dispositivos genéricos disponíveis em todo o mundo ^[9]. Os biomateriais mostram um crescimento de interesse no uso de substâncias para curar e reparar o corpo humano, assim como o crescimento da capacidade em utilizar cada vez materiais mais sofisticados para esses fins ^[8].

3.2. Biomateriais na Aplicação Ortopédica

Implantes ortopédicos são frequentemente utilizados para alcançar os principais objetivos da cirurgia ortopédica, como aliviar a dor e também restaurar a função de estruturas comprometidas ^[11]. Tais implantes como, fixações de fraturas, ombros artificiais, implantes de quadril, implantes de coluna vertebral e implantes dentários desempenham um papel muito importante na qualidade de vida dos indivíduos feridos ou com idade avançada ^[1]. Os materiais mais aplicados como implantes ortopédicos se dividem em materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos ^[12].

Os materiais metálicos têm sido utilizados como implantes ortopédicos de várias formas. Eles compõem uma classe de materiais em que propriedades como resistência à corrosão e biocompatibilidade são de grande importância. Como eles são implantados no ambiente hostil do corpo humano, os metais estão constantemente sujeitos à corrosão, o que pode promover a perda de material, enfraquecer o implante, e por último, mas não menos importante, os fragmentos destes implantes podem provocar uma série de respostas inflamatórias no organismo do seu receptor ^[12].

Os materiais poliméricos, devido à facilidade de processamento em várias formas, possuem uma grande variedade de aplicações como implantes. Tais formas variam entre fibras, tecidos, filmes, líquidos viscosos e materiais sólidos. Além disso, os polímeros sintéticos exibem certa semelhança com componentes dos tecidos poliméricos naturais como o colágeno, podendo em alguns casos conseguir uma boa interação entre o biomaterial polimérico e o tecido polimérico natural do corpo ^[12].

Se tratando dos materiais compósitos para o uso como implantes, eles oferecem muitas vantagens em comparação com os materiais homogêneos. Entretanto, no contexto de biomaterial, é importante que cada constituinte do compósito apresente biocompatibilidade com o sistema biológico e que a interface entre os constituintes não se degrade no interior do corpo ^[13].

Recentemente, os materiais cerâmicos têm recebido grande atenção como candidatos para implantes, uma vez que eles possuem uma grande quantidade de características desejadas para estas aplicações. No campo da odontologia, os materiais cerâmicos têm sido bastante utilizados na fabricação de coroas dentárias. Isso porque eles apresentam propriedades como, boa inércia com os fluidos corpóreos, alta resistência à compressão e boa aparência estética, as quais são fundamentais para tal aplicação ^[12]. As propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos dependem da sua densidade, a qual está ligada à composição do pó, ao grau de pureza deste pó e também ao tamanho de suas partículas. Dessa forma, pequenos vazios no interior do material podem afetar fortemente a sua vida *in vivo*. Além disso, a dureza típica destes materiais confere boas propriedades tribológicas aos mesmos, principalmente a resistência ao desgaste e a resistência ao risco ^[12].

3.3. O Titânio (Ti) e o Dióxido de Titânio (TiO₂)

A descoberta do titânio deu-se em 1791, quando o inglês Willian Gregor percebeu a presença deste elemento na *ilmenita* (FeTiO₃), um óxido natural de ferro e titânio. Porém, tal

descoberta só recebeu a confirmação em 1795, quando o químico alemão Klaproth analisou o rutilo, um mineral composto de dióxido de titânio (TiO_2), e nomeou o novo elemento com a palavra latina que significa “terra” e que também refere-se a um dos deuses da mitologia grega. A extração do titânio era muito difícil em função das restrições tecnológicas da época e foi somente em 1910 que Matthew Hunter conseguiu desenvolver um processo para obter o titânio metálico com 99,9 % de pureza. Tal processo consiste basicamente no aquecimento do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio (Na) entre 700 °C e 800 °C. Entretanto, a forma comercialmente viável de extração deste metal foi conseguida somente em 1938 por William Justin Kroll, o qual reduziu o TiCl_4 a partir do magnésio e sua descoberta foi implantada apenas em 1946, tornando o processo mais utilizado na atualidade para obtenção do titânio metálico ^[14].

O titânio consiste no nono elemento mais abundante do planeta, sendo encontrado quase sempre em rochas magmáticas ^[15]. Ele constitui em aproximadamente 0,63 % de toda crosta terrestre e seus compostos são muito encontrados em cinzas de carvão, em plantas e no corpo humano. Por apresentar cerca de 60 % da densidade do aço, excelentes propriedades mecânicas como estabilidade térmica, resistência à corrosão e capacidade de ser manufaturado nas mais variadas formas requeridas, o titânio puro e suas ligas vem sendo utilizado tanto nas indústrias aeroespacial e química como para a fabricação de implantes cirúrgicos. Não há indícios que este metal seja tóxico ao ser humano, dessa forma, por ser um material biocompatível, ele e suas variadas ligas são muito empregadas como próteses diversas ^[16].

De acordo com Taylor (1961) o titânio possui elevada afinidade com o oxigênio, formando imediatamente uma camada passiva oxidada sobre a sua superfície quando exposto à atmosfera. Tais óxidos variam em uma longa série estequiométrica, desde TiO até $\text{Ti}_{17}\text{O}_{12}$. A presença destes óxidos tende a aumentar a dureza e a resistência mecânica no material por meio de solução sólida intersticial. A elevada solubilidade do oxigênio causa oxidação superficial, dessa forma ocorre a difusão desse elemento ao longo de uma camada abaixo da superfície, promovendo o seu endurecimento ^[17].

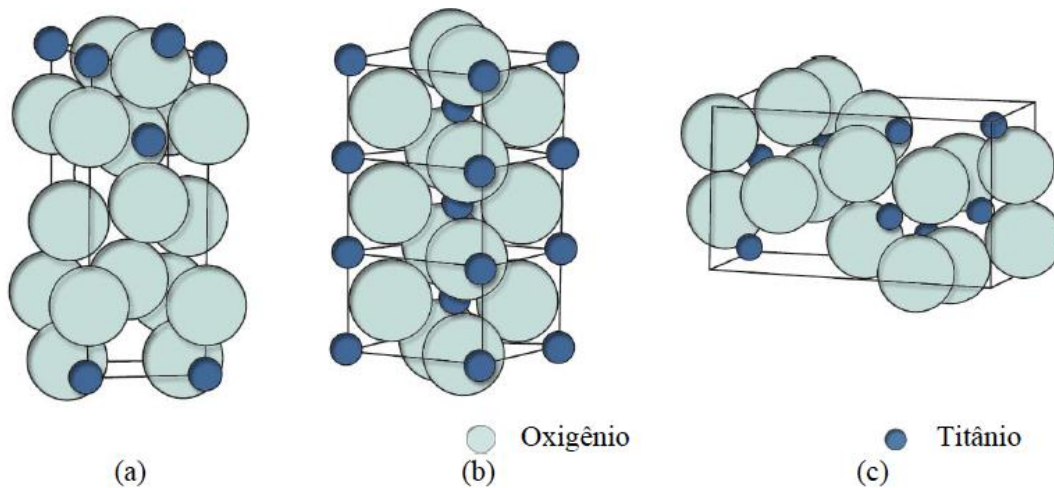
Entre todos os óxidos provindos do titânio, a titânia (TiO_2) tem recebido atenção máxima devido às propriedades como sua estabilidade química, a não toxicidade, o baixo custo, a bioatividade e outras propriedades vantajosas ^[5]. Por ser um material biocompatível, atóxico e quimicamente inerte, ele tem sido pesquisado por uma série de estudiosos na área com focos diferenciados devido ao seu grande potencial não só como biomaterial, mas também como purificador de água e ar, células fotoelétricas, sensores de gás, camadas óticas, bloqueador

solar, tintas, entre outros ^[18]. Se tratando de um material cerâmico, suas propriedades tornam-se superiores quando apresenta elevada área superficial, tamanho de partícula em escala nanométrica ou alta homogeneidade, uma vez que as características dessa classe de materiais dependem, em grande parte, das características originais do pó utilizado em sua fabricação ^[19].

A titânia possuiu três fases distintas. A fase denominada *brookite* ou bruquita, a qual é ortorrômbica e é formada em condições hidrotérmicas. A fase denominada anatase ou anatócio, a qual é tetragonal e é metaestável. E a fase denominada rutilo, a qual também é tetragonal e é termodinamicamente estável. As estruturas destas fases estão representadas na Figura 1. A fase *brookite* não é interessante para estudos e outros fins devido a sua grande instabilidade ^[20]. A transição da fase anatase para a fase rutilo ocorre quando ela é aquecida acima de 900 °C. E por fim, a fase rutilo é a mais comum e a mais conhecida entre as três fases do TiO₂, com boas propriedades de brilho, dureza e densidade ^[21].

Existem vários métodos de obtenção do TiO₂, tais quais como a condensação a gás inerte, a evaporação por plasma, a pirólise *spray* ultrassônico, a deposição química de vapor, o processo aerosol, as técnicas hidrotérmicas, as micelas reversas e o processo sol-gel ^[22].

Figura 1 – Estruturas das fases da titânia: (a) anatase, (b) rutilo, (c) *brookite*.



Fonte: ALVES, 2008.

3.4. O aço inoxidável ferrítico AISI 430

Os aços inoxidáveis ferríticos vêm sendo desenvolvidos e amplamente utilizados em diversos setores industriais, principalmente devido às propriedades como, boa resistência mecânica (ductilidades) e elevada resistência à corrosão. São amplamente utilizados na confecção de baixelas, fogões, geladeiras, entre outros itens. Dentre esta classe de aços, encontra-se o aço inoxidável AISI 430 ^[23]. A composição química presente neste aço está representada na Tabela 01 ^[24].

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Elemento Químico	Teor (%)
C _{máx.}	0,12
Mn _{máx.}	1,00
Si _{máx.}	1,00
P _{máx}	0,04
S _{máx}	0,03
Cr	16,00 a 18,00

Fonte: Próprio autor.

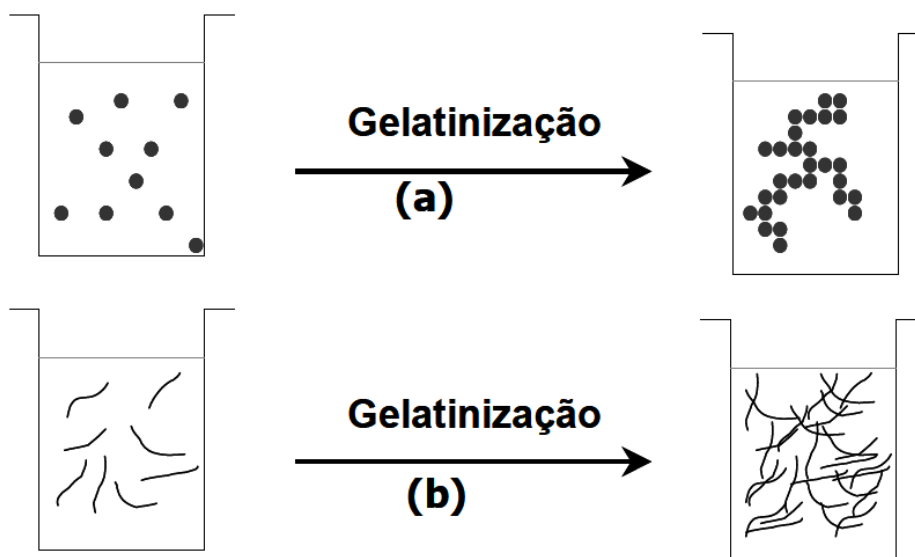
3.5. O processo sol-gel

O processo sol-gel (PSG) foi empregado pela primeira vez na indústria pela empresa Schott Glass em 1939, com o objetivo de realizar a deposição de finas camadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época, o trabalho pioneiro de Kistler mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas ^[25]. Outro pesquisador da área, Dislich, mostrou na década de 60, a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. Desde então, verificou-se uma explosão do uso do PSG nas mais variadas áreas da tecnologia ^[26]. Na década de 80, as inovações tecnológicas provocadas pelo conhecimento do PSG estimularam uma série de novas pesquisas científicas relacionadas à síntese de materiais cerâmicos ^[27]. Do ponto de vista acadêmico, nos últimos 15 anos, um

grande esforço tem sido dedicado ao entendimento dos aspectos fundamentais relacionados ao PSG ^[26].

O termo sol, geralmente é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, as quais possuem dimensão entre (1 e 100) nanômetros. Já o termo gel consiste em um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) responsável por imobilizar a fase líquida em seus interstícios ^[25]. Dessa forma, os géis coloidais, representados na Figura 2-a resultam da agregação linear de partículas primárias, a qual ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos, representados na Figura 2-b, são geralmente preparados a partir de soluções onde é promovida a reação de polimerização, sendo que a gelatinização irá ocorrer pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares ^[26].

Figura 2 – Processo de gelatinização para sistemas: (a) coloidais e (b) poliméricos.



Fonte: MELO,2001.

A transição sol-gel consiste em um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou solução, se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando a formação de uma rede sólida tridimensional. O sistema no estado inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. Após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida, o que caracteriza de fato esta transição como bastante diferente da solidificação clássica de um líquido ^[25].

A evolução do sistema a partir de sol para gel é o resultado da hidrólise e policondensação de reações dos alcóxidos de metal precursor. A hidrólise gera grupos OH que tendem a estabelecer novas ligações (ligações de oxigênio) por meio de reações de policondensação. Seguindo, durante a transformação no processo sol-gel, a viscosidade da solução aumenta gradualmente à medida que as espécies na interconexão sol passam a formar a rede rígida e porosa que é o gel. Secando o gel molhado, podem ser obtidos o aerogel ou o xerogel, vai depender das condições adotadas durante a secagem, supercrítica ou moderada, respectivamente ^[28] ^[29]. Os materiais de partida utilizados na preparação do sol são geralmente compostos orgânicos metálicos, tais como alcóxidos de metais $[M (OR)_n]$, em que M representa um elemento de formação da rede (tal como Si, Ti, Zr, Al, B), e R é geralmente um grupo alquila ^[3].

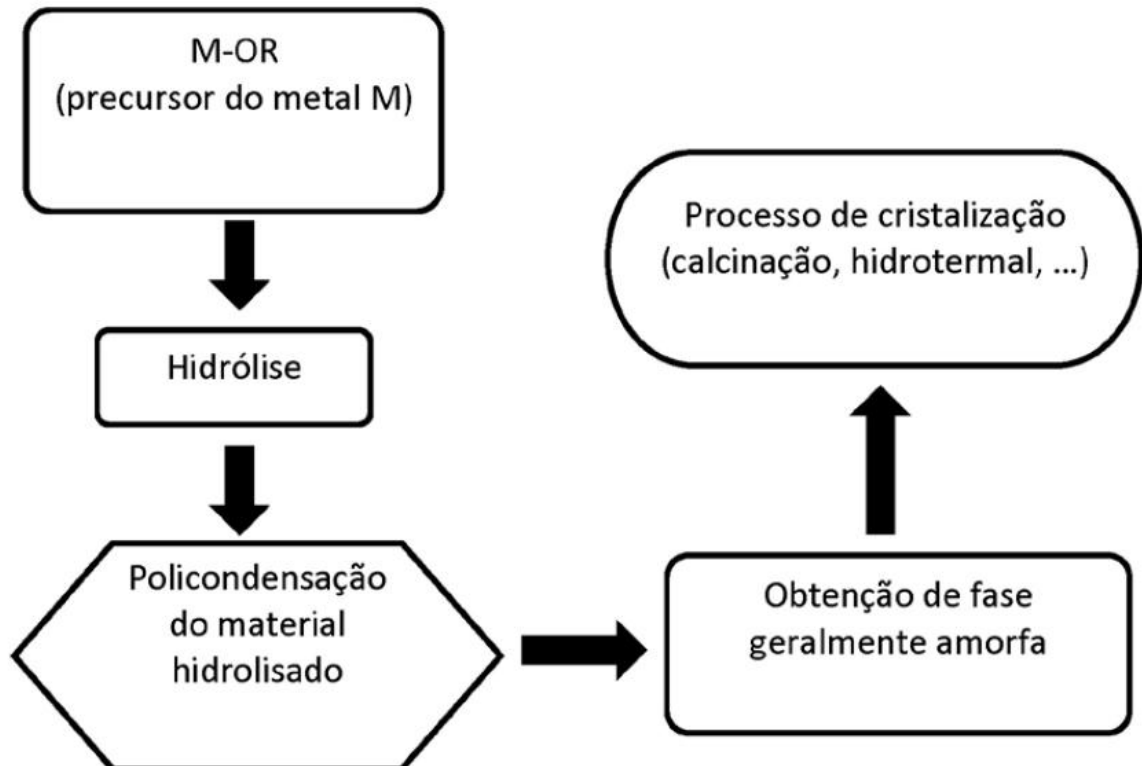
De maneira geral, o processo sol-gel pode ser utilizado para sintetizar materiais com diferentes formas, tais como estruturas porosas, fibras finas ou densas, pós, e filmes bem finos de óxidos metálicos para tratamento superficial de outros materiais ^[30]. A hidrólise de haletos metálicos e outros sais inorgânicos é um método largamente empregado para a obtenção de óxidos nanoparticulados, como é o caso do TiO_2 ^[31]. Existem diferentes parâmetros que afetam o produto final a ser obtido a partir do processo sol-gel, entre eles estão a razão molar dos reagentes, o teor de água empregado no processo, a temperatura utilizada no processo, o tempo de agitação na qual a solução é mantida e o pH do meio ^[30].

O PSG apresenta três partes principais. A primeira consiste na mistura de vários óxidos em solução, muitas vezes com a utilização de compostos orgânicos de metais. A segunda parte diz respeito à formação de uma solução coloidal para fazer o gel consistente no passo chave do processo a fim de manter a homogeneidade durante a dessecação química. Por fim, a terceira parte consiste na moldagem durante ou após a gelificação do material ^[27].

Se tratando de algumas das principais vantagens que o PSG tem para oferecer, pode-se destacar a grande variedade de precursores de fase líquida disponíveis, estruturas complexas ou partículas podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato, os equipamentos utilizados para realizar a deposição são mais simples e mais baratos que os equipamentos análogos para a deposição a partir de precursores gasosos, como por exemplo em Deposição de Vapor Químico (CVD) ^[32].

Na Figura 3 é mostrado um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel com as principais etapas existentes na síntese.

Figura 3 – Fluxograma da rota de síntese pelo método sol-gel.



Fonte: MOURÃO, 2009.

O PSG pode ser dividido basicamente em cinco etapas principais: a formação do sol, a gelificação, o envelhecimento, a secagem e a densificação ou calcinação ^[15].

3.5.1. Formação do sol

A primeira etapa na metodologia sol-gel é a formulação de uma solução (sol), a qual o efeito de espalhamento de luz pode ser observado. Nesta etapa, todos os componentes devem ser misturados de maneira a formar uma solução límpida, sendo que a ocorrência de turvamento ou precipitação pode indicar a segregação de um dos componentes. O sol pode ser obtido em meio aquoso ou não, dependendo do precursor que é utilizado. Após a mistura, os componentes são adicionados e o processo segue para a etapa seguinte ^[15].

3.5.2. Gelificação

Na etapa de gelificação, por meio de uma série de processamentos que podem envolver concentração do sol, adição de determinados reagentes, bem como o controle do pH, temperatura e agitação do sistema, ocorre então a transição de um estado sol para o estado gel. Este fenômeno pode ser observado na prática devido a um aumento significativo de viscosidade no sistema. Nesta etapa, o sistema é constituído basicamente de duas fases, a rede tridimensional do óxido e a fase solvente no interior dos poros ^[15]. Óxidos cerâmicos são formados tradicionalmente a partir de géis poliméricos, os quais são obtidos principalmente por dois tipos de reagentes, as soluções de alcóxidos metálicos ou as soluções de alcóxido de silício com sais inorgânicos ^[33].

O processo de concentração do sol promove uma aproximação das partículas no sistema, levando à segregação e, conseqüentemente, à formação de uma estrutura completamente conectada, denominada gel. Agentes como grupos orgânicos ou alguns sais podem ser adicionados ao sistema para facilitar a gelificação através da atração iônica, de pontes de hidrogênio e da redução da tensão superficial das partículas. Além disso, o controle de pH exerce um papel fundamental nesta etapa. Em determinados pH's, a adição de alguns sais pode causar a ruptura de camadas repulsivas, permitindo a agregação das partículas ^[15].

3.5.3. Envelhecimento

Na etapa de envelhecimento é realizado o repouso do gel antes da secagem. Nela ocorre uma evaporação lenta de solvente no interior dos poros. Além disso, é nela que as propriedades físicas do gel podem ser alteradas como resultado da polimerização, do espessamento e das transformações de fase ^[33]. Durante a formação e o envelhecimento dos géis, ocorre o processo de hidrólise, o qual leva à quebra de cadeias e à diminuição do tamanho médio das mesmas. Se colocadas em ambientes com elevado teor de umidade relativa, amostras envelhecidas tendem a absorver água e isso contribui ainda mais para a ocorrência das reações de hidrólise, tornando-se líquidos viscosos. Por outro lado, as amostras expostas a umidades relativas da ordem de 20 % apresentam cadeias maiores, as quais se mantêm mais estáveis, formando sólidos quebradiços ^[15].

3.5.4. Secagem

A etapa de secagem do gel engloba as principais dificuldades do processo sol-gel. O fenômeno de secagem em corpos cerâmicos tem sido bastante estudado, sendo que uma retração não uniforme durante o processo de secagem produzirá tensões residuais que muitas vezes causam deformações nas peças e trincas ^[34]. A utilização de álcool consiste em uma eficiente maneira de redução do tempo de secagem. A partir do igual emprego das proporções de água e álcool, Chakrabarti *et al.* conseguiu diminuir o tempo de secagem de um gel de praticamente um mês, usando apenas a água, para três a quatro dias, usando água e álcool ^[15].

Outro aspecto a se considerar sobre esta etapa é o seu caráter de definir qual o tipo de produto será obtido. De acordo com diferentes condições de secagem pode-se obter variados tipos de géis como: aerogel, xerogel, sonogel, criogel e vapogel ^[35].

3.5.5. Densificação ou Calcinação

Por fim vem a etapa de densificação. Ela consiste basicamente em realizar um tratamento térmico no gel com o objetivo de obter partículas de óxido do metal no precursor. Este processo é o mais importante para determinar a formação de fases, bem como, as características do pó que será obtido ^[15].

A densificação ocorre em temperaturas elevadas geralmente até se atingir a temperatura responsável pela formação da fase estável do material em questão. Dessa forma, a realização de análises térmicas previamente a esta etapa é interessante para acompanhar o desenvolvimento das fases em função da temperatura. Além disso, há muita perda de massa durante a calcinação, tal fato é devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas que são utilizadas na síntese ^[15].

3.6. Obtenção de Filmes Finos por *dip-coating*

Um grande desafio científico e tecnológico importante dos dias atuais consiste na obtenção de materiais na forma de filmes finos ^[36]. Os filmes podem ser depositados em materiais e substratos a partir de uma enorme variedade de técnicas as quais podem ser classificadas de acordo com a fase do meio contendo o precursor.

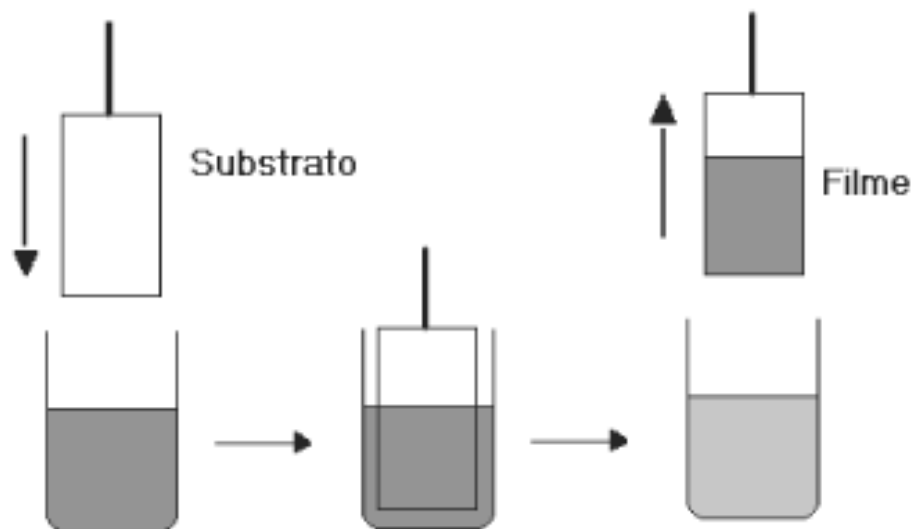
Se tratando do uso de precursores em fase líquida, uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos é a técnica de *dip-coating*. Seu princípio de

funcionamento consiste basicamente em mergulhar perpendicularmente o material ou substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma.

Convém ressaltar que o processo de inserção e retirada do material ou substrato na solução, deve ser realizado com o controle de uma série de variáveis ^[32]. A velocidade de retirada e a viscosidade da solução coloidal são parâmetros muito importantes, uma vez que influenciam na espessura e na morfologia do revestimento ^{[28] [29]}. Assim, a velocidade dessa retirada deve ser controlada e constante e não pode haver nenhum tipo de vibração ou interferência externa, dessa forma irá garantir a deposição de um filme homogêneo sobre a superfície do material ou substrato que se deseja revestir. O tempo de permanência do material ou substrato em contato com a solução antes de realizar a retirada é também um fator de muita importância ^[32].

A técnica de *dip-coating* representa uma nova alternativa com várias vantagens potenciais, tais como alta pureza e homogeneidade do filme obtido, baixas temperaturas de processamento, obtenção de espessuras bem reduzidas e consiste em um método fácil e de baixo custo ^[37]. Na Figura 4 é mostrado um esquema do método de revestimento por *dip-coating*.

Figura 4 – Esquema do método de revestimento *dip-coating*.



Fonte: NASSAR, 2003.

Devido a todas estas vantagens oferecidas por esta técnica de revestimento de materiais e substratos, o seu emprego para revestir próteses ortopédicas com o material bioativo TiO_2 , pode proporcionar a geração de um biomaterial bastante eficiente. O custo baixo, a facilidade de processamento e de obtenção do filme e as boas propriedades desse filme obtido pelo *dip-coating*, aliado às boas propriedades mecânicas e biológicas da titânia, de fato garantirão grandes melhorias e aumento da eficiência nos componentes destinados à implantes ortopédicos. Tais vantagens podem possibilitar uma maior acessibilidade dos pacientes que necessitam algum tipo de transplante, devido às chances de redução de custo dos mesmos^[37].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados foram manuseados da forma como recebidos, sem nenhuma purificação posterior. O precursor utilizado foi o Isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) Sigm-Aldrich, MM = 284,22 g.mol⁻¹ com 97 % de pureza; o solvente foi o Álcool Etílico Absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) Labsynth, MM = 46,07 g.mol⁻¹ com 95 % de pureza; e o Ácido Nítrico (HNO_3) Labsynth, MM = 63,01 g.mol⁻¹ com 63 % massa/volume; água destilada obtida por sistema de destilação simples.

Como substrato foi utilizado o aço inoxidável AISI 430. Foram produzidos corpos de prova nas dimensões aproximadas de (15 x 45 x 03) mm.

4.2. Síntese do dióxido de titânio (TiO_2)

Rota alcoólica:

Foi adicionado em um béquer 34,5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ com auxílio de uma proveta. Posteriormente, seguindo a proporção molar de álcool:isopropóxido:ácido de 16:01:01^[38], foi adicionado 3,9 mL do HNO_3 , com a solução já em agitação. Após 05 minutos de agitação entre o solvente e o ácido, foi realizada a aferição do pH, confirmado acidez na solução, uma vez que o pH aferido ficou entre 0 e 1. Posteriormente, foi adicionado lentamente 12 mL do precursor $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. A solução foi mantida sob agitação durante 8 horas à temperatura ambiente e isolada por um filme fino de polietileno (PE) tampando o béquer. Após as 08 horas, foi interrompida a agitação e a solução foi mantida em repouso durante 48 horas para iniciar a etapa de *dip-coating* nos corpos de prova^[38].

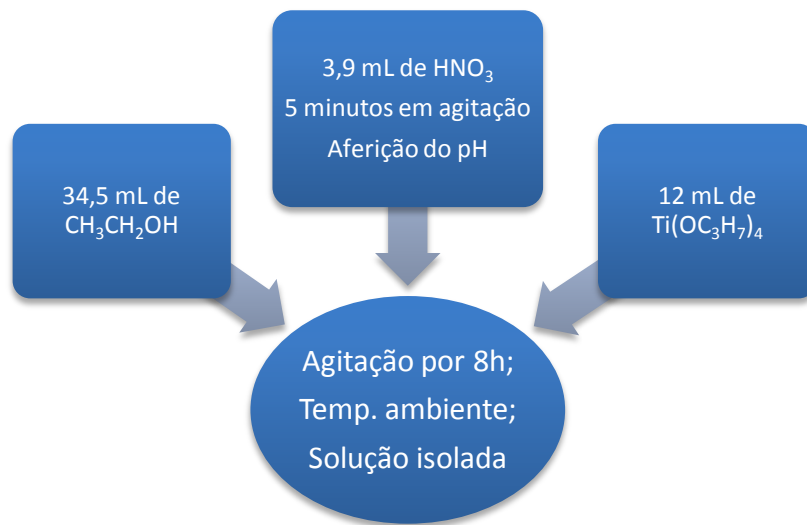
Rota aquosa:

O TiO_2 também foi sintetizado a partir do método sol-gel com excesso de água, utilizando água destilada como solvente. Foi adicionado em um béquer 21,6 mL de H_2O destilada com auxílio de uma proveta. Posteriormente, seguindo a proporção molar de água destilada:isopropóxido:ácido de 16:01:01^[38], foi adicionado 7,4 mL do HNO_3 , com a solução já em agitação. Após 05 minutos de agitação entre o solvente e o ácido, foi realizada a aferição do pH, confirmado acidez na solução, uma vez que o pH aferido ficou entre 0 e 1. Posteriormente, foi adicionado lentamente 24 mL do precursor $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. A solução foi

mantida sob agitação durante 8 horas à temperatura ambiente e isolada por um filme fino de PE tampando o béquer. Após as 08 horas, foi interrompida a agitação e a solução foi mantida em repouso ^[38].

Na Figura 5 são ilustradas as etapas executadas durante o processo sol-gel para a rota alcoólica.

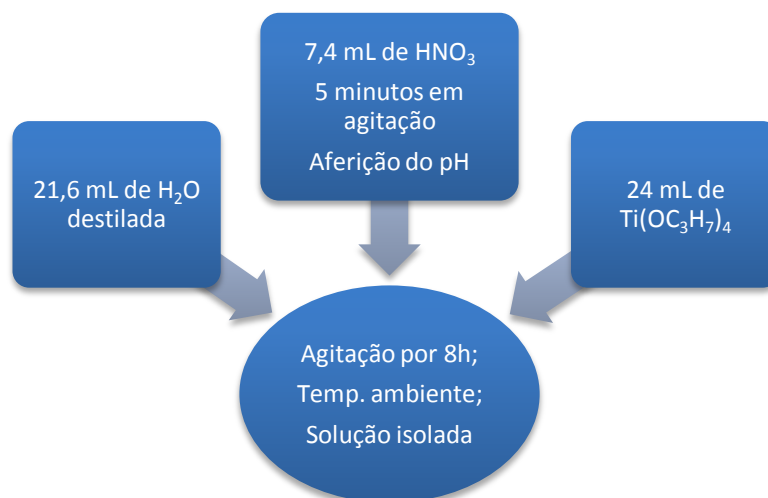
Figura 5 – Adição dos reagentes durante o processo sol-gel.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 6 são ilustradas as etapas executadas durante o processo sol-gel para a rota aquosa.

Figura 6 – Adição dos reagentes durante o processo sol-gel.



Fonte: Próprio autor.

4.3. Preparação dos corpos de prova

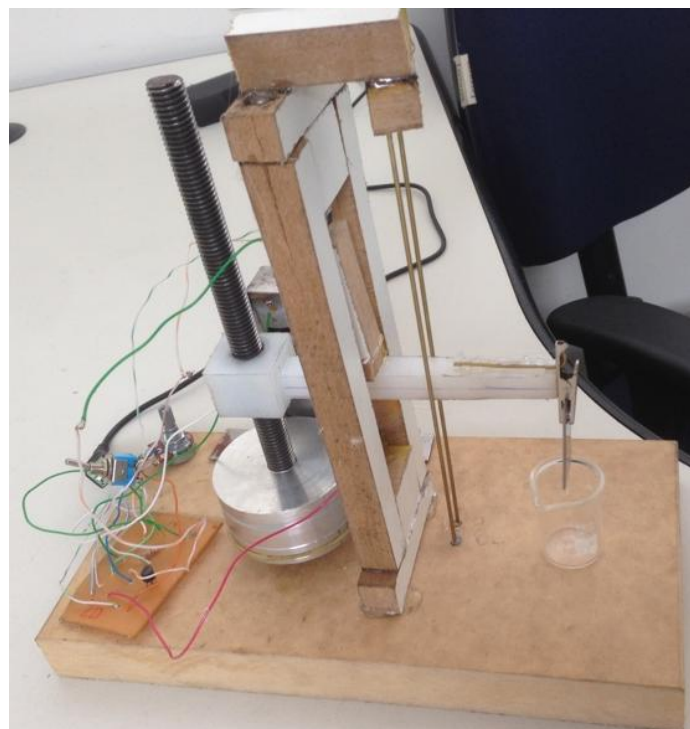
Antes da etapa de *dip-coating*, os corpos de prova em aço inox AISI 430 foram preparados da seguinte forma:

- Limpeza com água destilada;
- Processo manual de lixamento com lixa fina de 600 *mesh*;
- Limpeza das superfícies das placas com etanol absoluto;
- Secagem com papel.

4.4. Etapa de *dip-coating*

Para realizar o processo de *dip-coating*, foi utilizado um dispositivo desenvolvido internamente nas dependências do CEFET-MG. Trata-se de um equipamento que tinha a função subir as placas de aço em uma velocidade lenta e constante. O corpo de prova foi imerso na solução e então retirado com velocidade constante de 22 mm.min⁻¹. O equipamento está representado na Figura 7.

Figura 7 – Equipamento utilizado durante o processo de *dip-coating*.



Fonte: Próprio autor.

O dispositivo foi construído com base em conhecimentos de eletrônica de um estudante francês que realizava intercâmbio no CEFET. Nele estava contida uma chave que determinava se o corpo de prova iria subir ou descer. Os materiais utilizados na construção do dispositivo foram madeira e alguns cabos formando um circuito para possibilitar o acionamento elétrico por meio de um carregador de celular adaptado. A velocidade de 22 mm.min⁻¹ foi a velocidade encontrada a partir dos parâmetros utilizados para a fabricação do dispositivo.

O processo de *dip-coating* foi realizado em 3 corpos de provas variando apenas o número de imersões entre eles. Foram definidos recobrimentos com 1 imersão, 3 imersões e 5 imersões. O corpo de prova 01 recebeu apenas um recobrimento e depois foi seco em estufa com circulação de ar, CienLab, numa temperatura de 150 °C durante 10 minutos. O corpo de prova 02 recebeu três etapas de recobrimento. Após a primeira camada de revestimento, ele foi seco nas mesmas condições do CP 01. Em seguida, ele recebeu uma nova camada de revestimento e foi seco nas mesmas condições do CP 01. Por fim, ele recebeu uma terceira camada de revestimento e novamente foi seco nas mesmas condições do CP 01. O corpo de prova 03 recebeu cinco etapas de recobrimento, seguindo a mesma idéia do executado no CP 02, porém repetindo o processo por cinco vezes. Por fim o material revestido nas placas de aço foi calcinado, forno Magnus, modelo Magnus 447, a 500 °C durante 3 horas ^[38]. Na Tabela 2 é mostrado o número de imersões realizadas por corpo de prova, bem como o tempo e temperatura de secagem do revestimento.

Tabela 2 – Número de imersões por corpo de prova.

Corpo de prova	Nº de recobrimentos	Temperatura de secagem	Tempo de Secagem
01	1	150 °C	10 min
02	3	150 °C	10 min
03	5	150 °C	10 min

Fonte: Próprio autor.

4.5. Caracterização morfológica e química do TiO₂

Para caracterizar o revestimento feito nos corpos de prova, foram utilizadas as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia por Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As três amostras revestidas com a solução preparada por sol-gel mais a amostra de aço AISI 430 pura, foram submetidas ao MEV para analisar as características morfológicas do filme formado. O equipamento utilizado foi o Shimadzu SSX-550. Foram realizadas ampliações (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento) de 200 vezes, 1.000 vezes e 10.000 vezes nas amostras revestidas. Na Tabela 3 são mostradas as ampliações que foram realizadas no MEV para cada amostra. Os corpos de prova foram posicionados diretamente sobre o porta amostra do equipamento sem preparação prévia ou deposição de material condutor.

Tabela 3 – Ampliações analisadas em MEV por corpo de prova.

Corpo de prova / Amostra	200 x	1.000 x	10.000 x
Puro	X	X	
01	X	X	X
02	X	X	
03	X	X	X

Fonte: Próprio autor.

4.5.2. Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

O EDS foi realizado pelo mesmo equipamento do MEV, o Shimadzu SSX-550. A partir desta técnica foi possível identificar os principais componentes químicos presentes no

revestimento. O revestimento foi analisado pontualmente e também foram reconstruídos mapas químicos de uma região aleatória.

4.5.3. Espectroscopia por Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada no equipamento XRD-7000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura igual a $2^\circ.\text{min}^{-1}$. O passo angular utilizado foi de $0,02^\circ$. As amostras submetidas à análise de DRX foram a amostra sem revestimento e a amostra com 5 imersões.

4.5.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

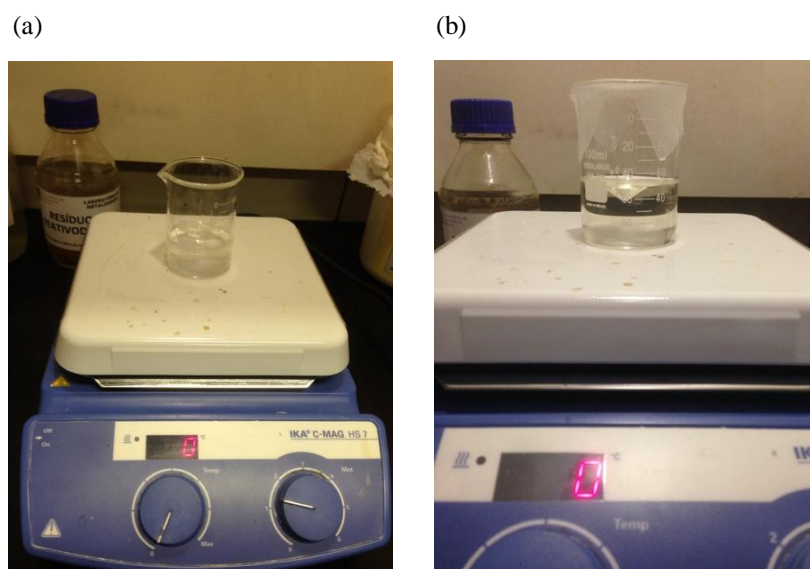
Para a técnica de Fluorescência de Raios-X, foram analisados os corpos de prova sem revestimento e a amostra com 5 imersões. O equipamento utilizado para esta técnica foi o Shimadzu EDX-720.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese do TiO_2

Após a execução do procedimento experimental foi observado um comportamento diferente ao utilizar os solventes etanol e água para a síntese da titânia. No procedimento executado via rota alcoólica foi obtida uma solução transparente, límpida e isenta de precipitados ou aglomerados. Esta solução se manteve estável até o momento do recobrimento. Na Figura 8 é mostrado o aspecto obtido para a solução via rota alcoólica.

Figura 8 – Processo sol-gel por rota alcoólica: (a) solubilização do álcool com o ácido e (b) todos os reagentes em agitação.

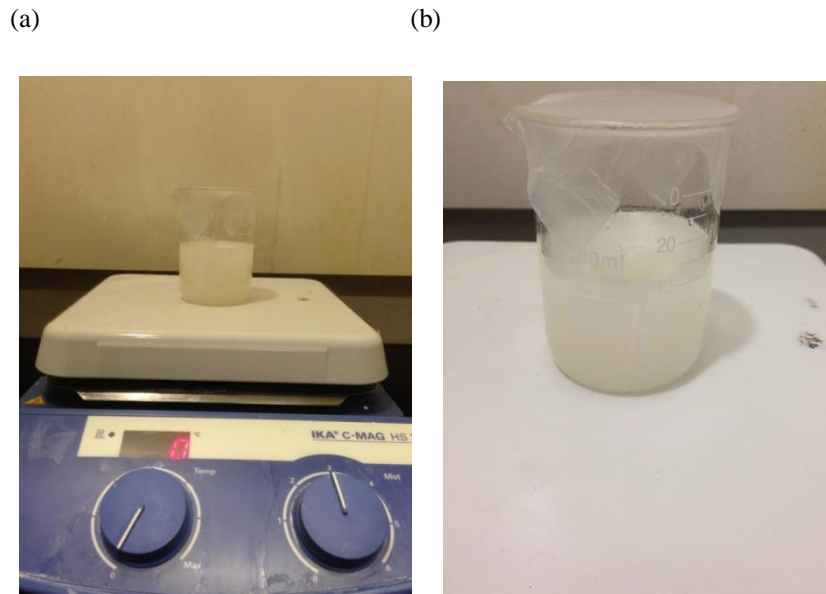


Fonte: Próprio autor

No procedimento executado via rota aquosa, imediatamente após a adição do alcóxido, foi obtida uma solução turva de aspecto branco leitoso. Foi observada a presença de sólidos suspensos durante a agitação. Mesmo após o tempo de 8 horas de agitação esses sólidos não se resolubilizaram. Em repouso parte destes sólidos precipitaram. Na Figura 9 é mostrado o aspecto obtido para a solução. Para o processo sequencial de *dip-coating*, essa solução foi descartada por não se apresentar estável ao longo do tempo.

Após as 48 horas de envelhecimento da solução etanólica o processo *dip-coating* foi realizado. O corpo de prova foi inserido horizontalmente na solução com aproximadamente 50 % do material submerso.

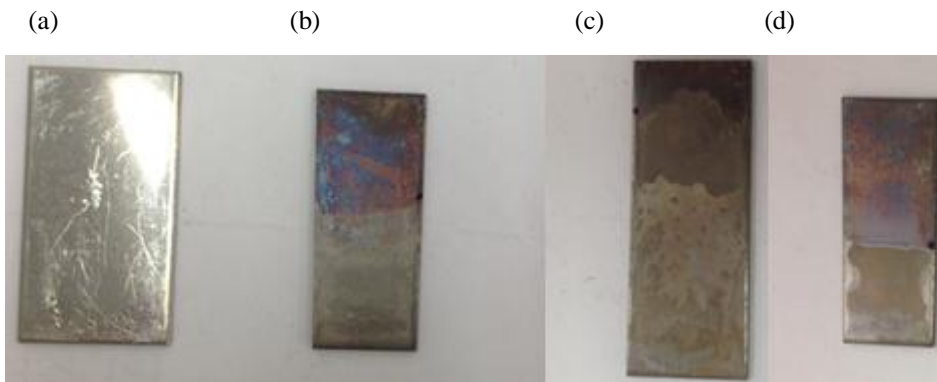
Figura 9 – Processo sol-gel por rota aquosa: (a) todos os reagentes em agitação e (b) solução após as 8 horas de agitação.



Fonte: Próprio autor.

Após a retirada do material da solução, secagem e calcinação o revestimento obtido se apresentou com aspecto de uma fina camada esbranquiçada sobre o aço inox na região que foi imergida. A região superior do corpo de prova que não foi revestida apresentou início de corrosão atmosférica em alta temperatura enquanto que na região revestida houve a preservação do aspecto inicial. Na Figura 10 estão representados o corpo de prova puro e os três corpos de prova revestidos após a calcinação.

Figura 10 – Corpos de prova: (a) CP Puro, (b) CP 01, (c) CP 02 e (d) CP 03.

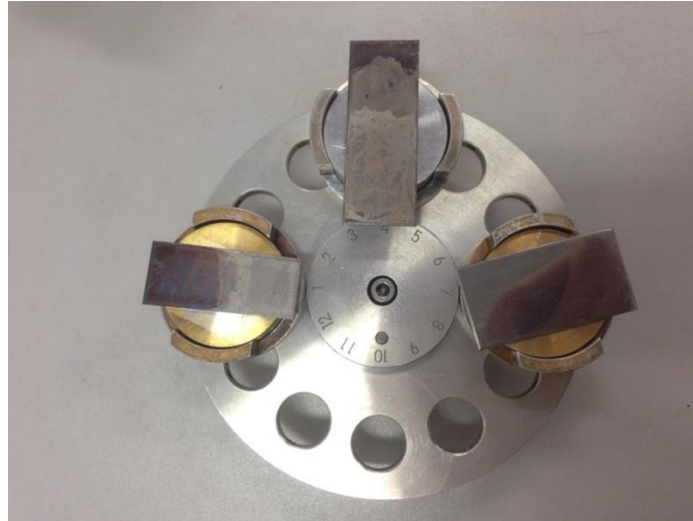


Fonte: Próprio autor.

5.2. Análise morfológica dos filmes de titânia

Na Figura 11, é mostrado os corpos de prova puro, 01 e 02 já preparados para serem analisados no MEV.

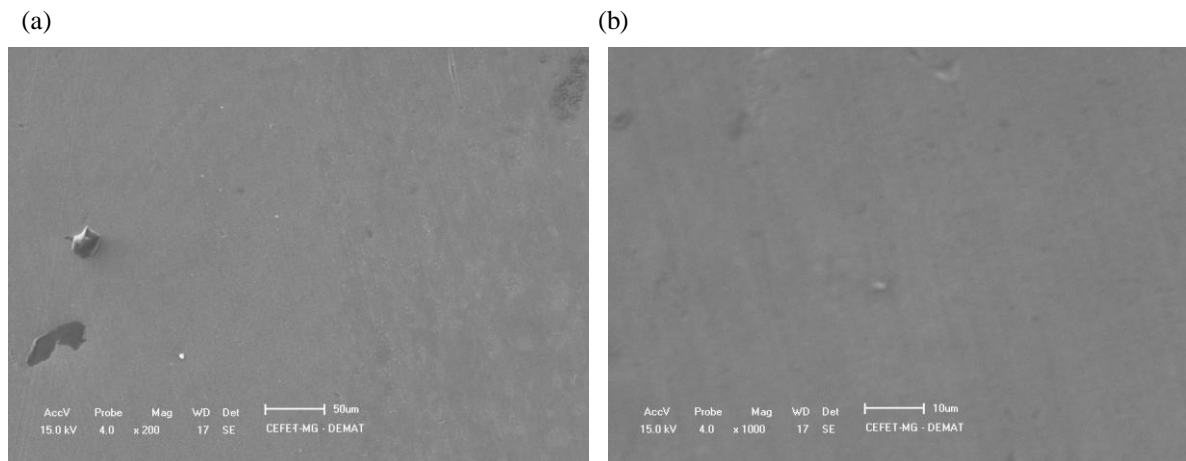
Figura 11 – Amostras para análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 12 está representada a amostra sem a aplicação do revestimento. Percebe-se na imagem que não há material depositado sobre a superfície do substrato.

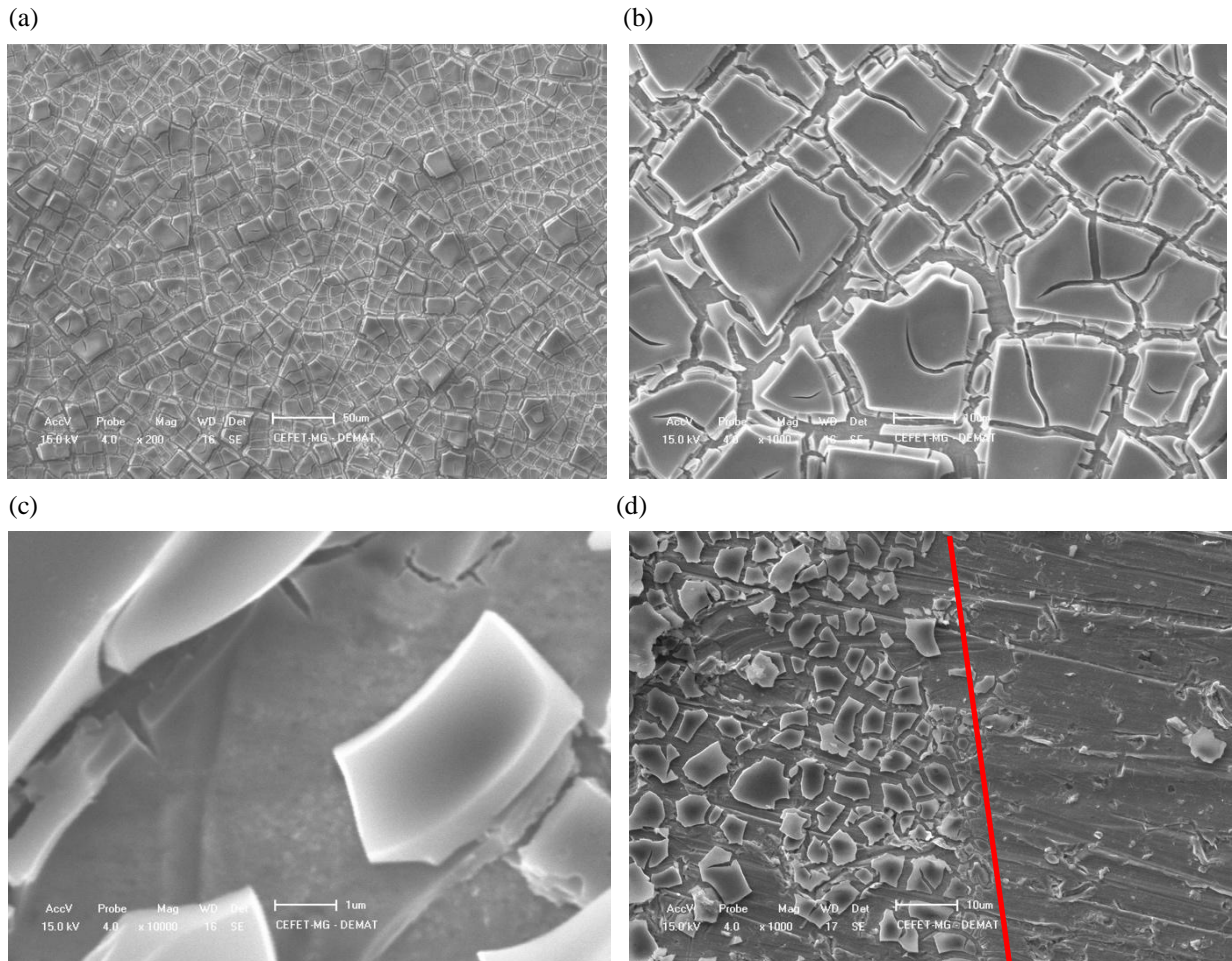
Figura 12 – Corpo de prova puro: (a) ampliação de 200 vezes e (b) ampliação de 1000 vezes (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 13 está representada a amostra 01 com as diferentes ampliações que foram realizadas. Percebe-se a presença de um material depositado quando comparada à amostra pura.

Figura 13 – Corpo de prova 01: (a) ampliação de 200 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 10000 vezes e (d) região de interface (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).

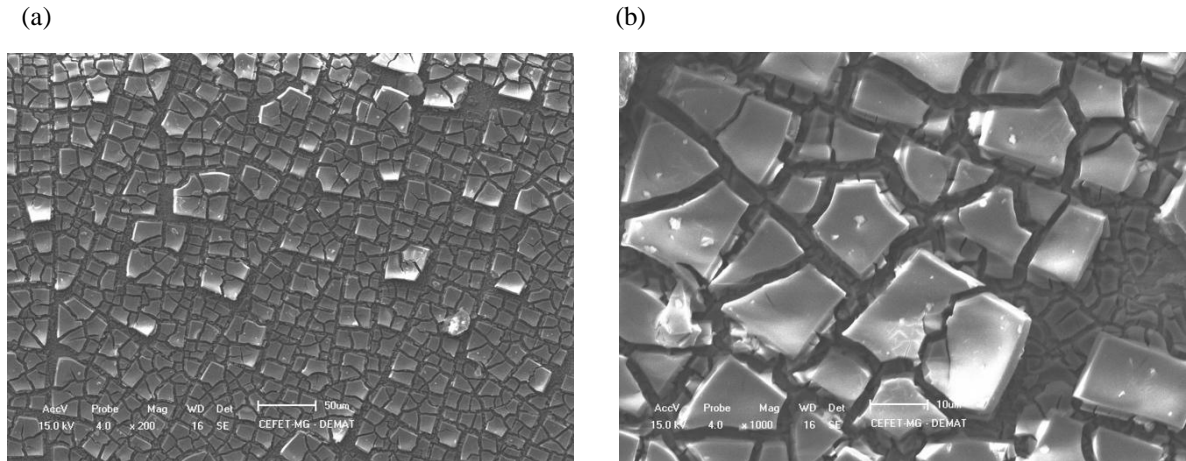


Fonte: Próprio autor.

Este material na superfície do aço inox consiste no filme obtido. Na região de interface (linha vermelha na Figura 13 - d) é possível perceber a diferença entre a superfície do substrato e a região de início do filme. A partir das imagens geradas, é possível identificar que o filme formado se apresenta como pequenas placas descontínuas sugerindo que tal aspecto pode ser explicado pelo processo de secagem do revestimento, o qual pode ter provocado uma elevada contração no material e o surgimento das trincas.

As imagens das diferentes ampliações realizadas na amostra 02 estão representadas na Figura 14.

Figura 14 – Corpo de prova 02: (a) ampliação de 200 vezes e (b) ampliação de 1000 vezes (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).

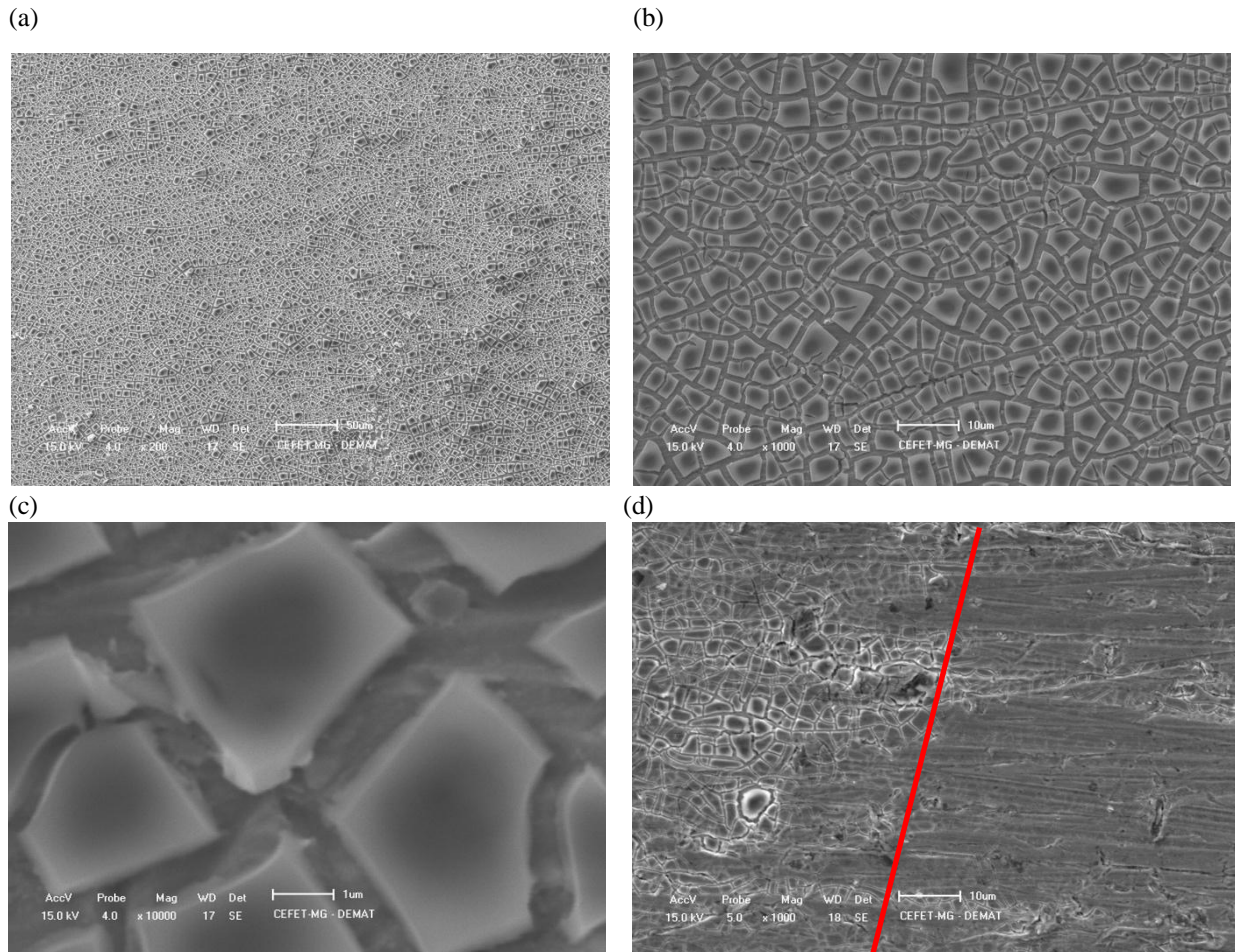


Fonte: Próprio autor.

Ao analisar a amostra 02, percebe-se características similares à amostra 01, porém, com uma maior compactação do revestimento e a sobreposição dos filmes formados. Tal fato pode ser explicado devido ao maior número de imersões sofridas pela amostra durante o processo de *dip-coating*. Além disso, a estrutura granular dos filmes presentes nos CPs 01 e 02 são bem similares.

As imagens das diferentes ampliações realizadas na amostra 03 estão representadas na Figura 15. Ao analisar a amostra 03, referente a cinco processos de imersão por *dip-coating*, percebe-se uma maior compactação do revestimento e a sobreposição dos filmes formados. Da mesma forma, também é percebido que a presença dos fragmentos com menor dimensão tornou-se evidente quando comparada à amostra 02. Isso indica que ao aumentar o número de etapas de revestimento, é possível obter uma estrutura granular cada vez mais fina e homogênea sobre a superfície do material revestido. Outro aspecto observado é que a contração do filme durante cada etapa de secagem também tem papel importante na dispersão e morfologia que o mesmo formará sobre a superfície do substrato. A Figura 15 – d mostra a região de interface (representada pela linha vermelha) entre o filme com cinco camadas de revestimento e a superfície do substrato sem estar revestida.

Figura 15 – Corpo de prova 03: (a) ampliação de 200 vezes, (b) ampliação de 1000 vezes, (c) ampliação de 10000 vezes e (d) região de interface (apenas como referência de ampliação no próprio equipamento).



Fonte: Próprio autor.

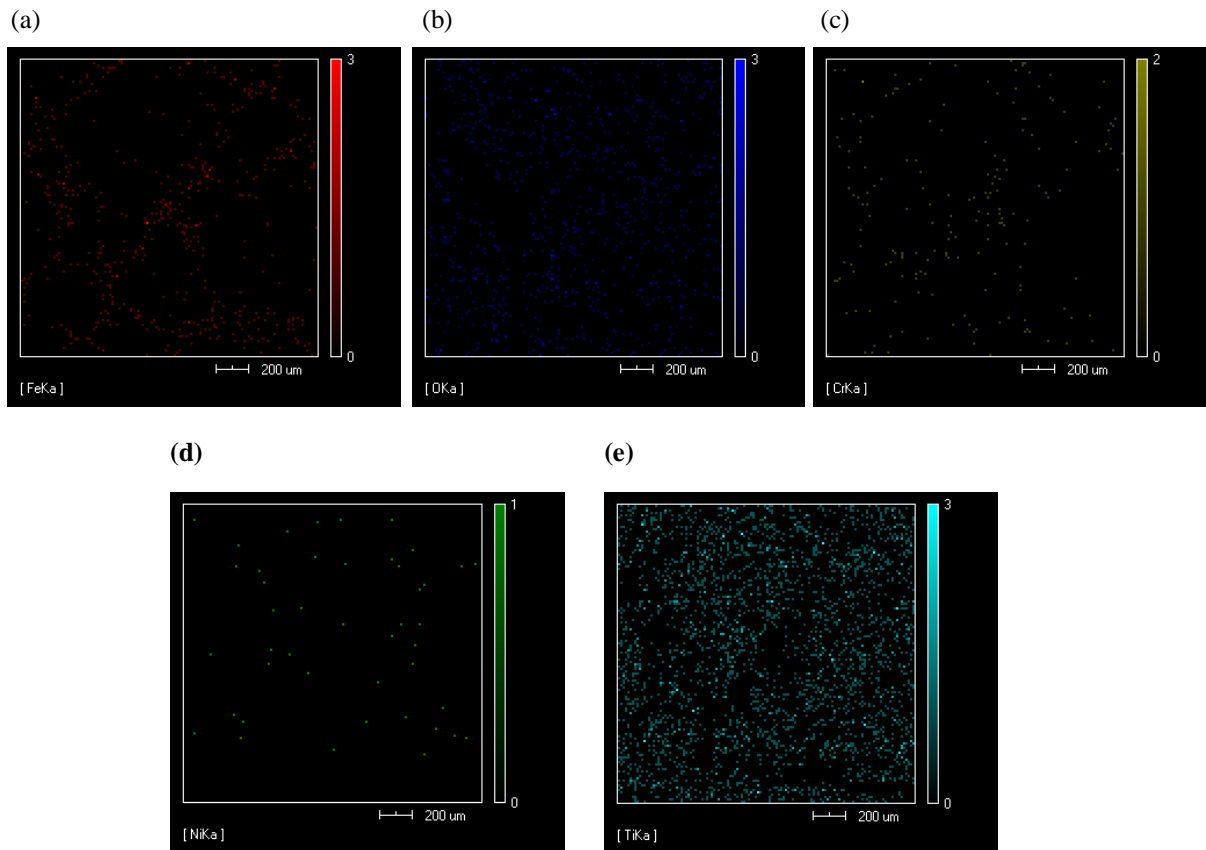
Para todas as variações de recobrimento executadas o filme de titânia obtido no presente trabalho apresentou-se como pequenas placas descontínuas, já o filme de titânia obtido no trabalho de VASCONCELOS. D. *et al* (2011) apresentou-se liso e homogêneo por toda a região recoberta do material. Parâmetros utilizados durante o processo de síntese do material via sol-gel bem como os utilizados durante a etapa de *dip-coating* podem ter sido os responsáveis por esta diferença morfológica.

5.3. Análise dos grupos químicos presentes no material formado

A partir da análise de EDS realizada na amostra 01, foi possível identificar os principais elementos químicos presentes na amostra revestida. Pontualmente foi observada a composição de dióxido de titânio no revestimento, pela predominância dos elementos oxigênio e titânio. Também foi realizado o mapeamento químico em uma região. Na Figura 16 é representado o

mapeamento da amostra para os elementos químicos presentes no substrato (Fe, Ni, Cr) e no revestimento formado.

Figura 16 – Mapa de EDS: (a) Ferro, (b) Oxigênio, (c) Cromo, (d) Níquel e (e) Titânio.



Fonte: Próprio autor.

Os elementos ferro, cromo e níquel, são elementos principais presentes na composição do aço AISI 430. O oxigênio está relacionado com a formação do dióxido de titânio e também ao óxido de ferro e cromo que podem ter sido formados, em maior intensidade, na etapa de calcinação do revestimento. Já o elemento titânio, está presente devido ao dióxido de titânio formado por sol-gel e revestido na amostra via *dip-coating*. O alto teor deste elemento evidência a eficiência na produção da titânia e do processo de revestimento realizado no substrato.

Outra análise para verificar os grupos químicos presentes no material foi realizada por meio da fluorescência de raios-x. Foram encontrados, predominantemente, os elementos químicos ferro, oxigênio e cromo na amostra sem revestimento e ferro, oxigênio, cromo e

titânio na amostra revestida com 5 imersões. Na Tabela 4 são mostrados os resultados encontrados, calculados na forma de seus principais óxidos.

Tabela 4 – Resultado da análise de fluorescência de raios-x (erro estimado em 5 %).

Grupo Químico	% Encontrada no Corpo de prova / Amostra Pura	% Encontrada no Corpo de prova / Amostra 03
Fe ₂ O ₃	83	79
Cr ₂ O ₃	17	17
TiO ₂	-	4
NiO	< 1	< 1

Fonte: Próprio autor.

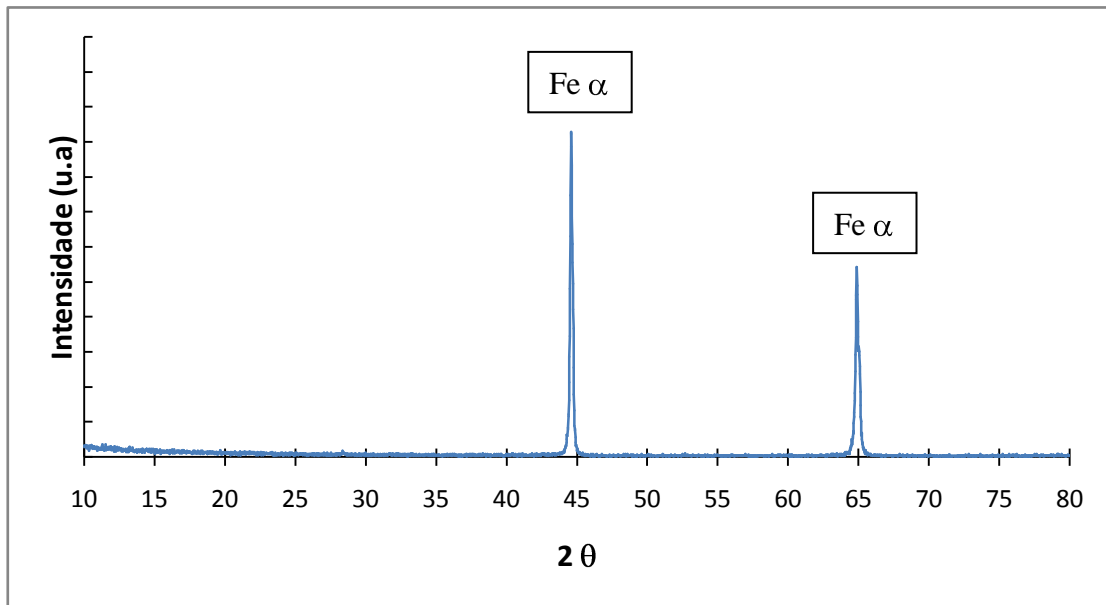
Ao comparar a amostra com cinco imersões de *dip-coating* com a amostra pura, novamente é confirmado a presença da titânia, a qual encontra-se no filme formado.

5.4. Determinação das fases cristalinas presentes no filme de titânia

As fases cristalinas presentes nas amostras pura e 03 foram identificadas pela análise de DRX. Na Figura 17 é mostrado o difratograma obtido para a amostra pura. É possível observar reflexões em 2θ igual a 44,6° e 64,9°. Ambos os sinais referem-se ao Fe α , estrutura cristalina presente no aço utilizado como substrato para o revestimento. As informações sobre os valores de reflexões foram adquiridas pelo *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

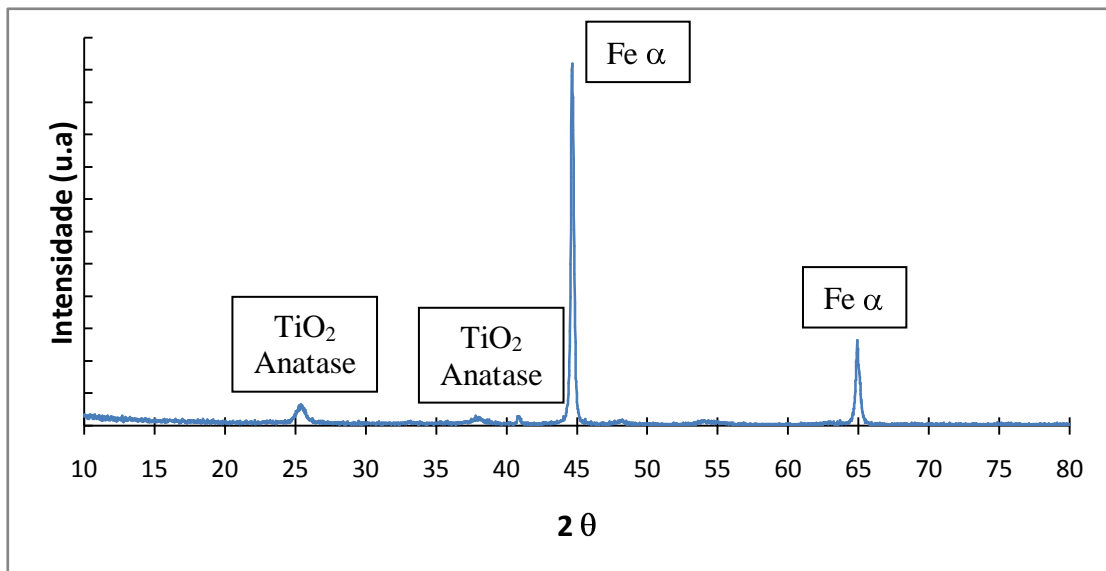
Na figura 18 é mostrado o difratograma obtido para a amostra 03. Além das reflexões referentes ao Fe α , é possível observar uma nova reflexão em 2θ igual a 25,5°. Este sinal refere-se à fase anatase da titânia, o que era esperado, uma vez que a temperatura de calcinação do material foi abaixo da necessária para a fase rutilo de 900 °C [21]. A baixa intensidade do sinal pode ser justificada pelo fato da espessura do filme formado ser muito pequena.

Figura 17 - Difratoograma da amostra pura.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 – Difratoograma da amostra 03.



Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÃO

A síntese da titânia foi realizada de maneira eficiente por meio do processo sol-gel. A técnica *dip-coating*, utilizada para aplicação do revestimento em substrato metálico, promoveu o revestimento e a adesão do material aos corpos de prova. Ao variar o número de imersões em *dip-coating* para fabricação dos filmes, estes apresentaram estruturas morfológicas diferentes entre si. Ficou indicado que quanto maior o número de imersões realizadas durante o *dip-coating*, há uma maior compactação do revestimento e consequentemente os fragmentos formados se apresentam em menores dimensões. Tal fato pode estar atrelado ao maior número de secagens na qual o filme foi submetido.

O revestimento realizado no aço inoxidável ferrítico AISI 430 foi caracterizado morfológicamente e quimicamente com sucesso. O elemento químico Ti encontrado na análise de EDS e o grupo químico TiO_2 encontrado na análise de fluorescência, confirmaram a presença da titânia no filme gerado. Isso evidencia a viabilidade de sintetizar o dióxido de titânio a partir do processo sol-gel e também de realizar o revestimento deste material via *dip-coating* em um tipo de substrato.

Pela análise DRX ficou característico a presença da fase cristalina anatase da titânia. Este resultado era esperado uma vez que a temperatura utilizada para a calcinação do filme foi de 500 °C e a temperatura de transição da fase anatase (metaestável) para a fase rutilo (estável) para a titânia é de 900 °C.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como futuras áreas de estudo, a execução de análise superficial do filme formado é indicado. Além disso, o teste de adesão deste filme seria interessante para saber o quanto ele é aderente, uma vez que a aplicação destinada a princípio, são as conexões ósseas. Outro tipo de estudo eficiente seria a imersão de substratos revestidos com o filme de titânia em fluidos biológicos, dessa forma seria possível quantificar o quão bioativo o filme está sendo para o fluido e averiguar se o filme está bem disperso por toda a superfície do material.

A preocupação em melhorar os parâmetros de síntese do material e do revestimento *dip-coating* para melhorar as características do revestimento formado também tem importância. produzir um filme homogêneo e sem a presença de trincas e uniformidades. Isso é ideal para a ancoragem de células do organismo na superfície do material revestido.

Por fim, a utilização de materiais a serem revestidos, específicos para aplicação no corpo humano, é interessante para melhorar as chances de eficácia da aplicação do revestimento como biomaterial.

REFERÊNCIAS

1. GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, May 2009. 397-425.
2. VETALICE, J. A. Orthopaedic industry annual report - focus on joint replacement. **OrthoKnow**, June 2012. 1-8.
3. CATAURO, M.; PAPALE, F.; BOLLINO, F. Characterization and biological properties of TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating for surface modification of titanium implants. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Roma, May 2015. 9-15.
4. WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, July 2008. 2941-2953.
5. CAO, H.; LIU, X. Activating titanium oxide coatings for orthopedic implants. **Surface & Coatings Technology**, October 2013. 57-64.
6. MCENTIRE, B. J.; BAL, B. S.; RAHAMAN, M. N.; CHEVALIER, J.; PEZZOTTI, G. Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics. **Journal of the European Ceramic Society**, December 2015. 4327-4369.
7. CUI, F. Z.; LUO, Z. S.; FENG, Q. L. Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, July 1997. 403-405.
8. RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: A Introduction to Materials in Medicine**. 3rd. ed. San Diego: Elsevier Academic Press, 2013. 5093 p.
9. KULINETS, I. Biomaterials and their applications in medicine. **Regulatory Affairs for Biomaterials and Medical Devices**, Brookline, May 2015. 1-10.
10. RODRIGUES, L. R. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos**. Campinas: UNICAMP, 2008. 92 p.
11. JONES, L. C.; TSAO, A. K.; TOPOLESKI, L. D. T. Factors contributing to orthopaedic implant wear. **Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints**, June 2013. 310-350.
12. ARAÚJO, T. L.; COUTO, A. A. **Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico**. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2008. 20 p.
13. PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 2nd. ed. New York: Plenum

- Press, 1992. 394 p.
14. SEEBER, A. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**. Florianópolis: UFSC, 2008. 116 p.
 15. ALVES, A. K. **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ por Electrospinning e Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. Rio Grande do Sul: UFRS, 2008. 118 p.
 16. XAVIER, S. P. **Caracterização e Avaliação da Biocompatibilidade do Titânio Submetido a Diferentes Tratamentos de Superfície**. Araçatuba: Universidade Estadual Paulista, 2002. 116 p.
 17. COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006. 646 p.
 18. ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LUSCH, J.; BAI, L. H.; CHEN, Z. H.; LE, Y. K.; ZIEGLER, C.; GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analysed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, 2007. 4390-4394.
 19. CUI, C.; LIU, H.; LI, Y.; SUN, J.; WANG, R.; LIU, S.; GREER, A. L. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials. **Materials Letters**, 59, October 2005. 3144-3148.
 20. COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, 52, 2006. 255-259.
 21. RODRIGUES, L. R.; CERAGIOLI, H. J.; BARANAUSKAS, V.; ZAVAGLIA, C. A. C. Síntese e caracterização de TiO₂ (anatase) nanocristalino. **Cerâmica**, Maio 2010. 101-106.
 22. SHENG, Y.; ZHOU, B.; LIU, Y.; ZHAO, X.; WANG, C.; PAN, Y.; WANG, Z. Close-packed nano-TiO₂ anatase microspheres synthesis and their luminescent properties. **Materials Letters**, 60, July 2007. 1327-1330.
 23. SIQUEIRA, R.; RODRIGUES, C.; SANDIM, H.; BALDAN, C.; OLIVEIRA, T. Recristalização do aço AISI 430 com estrutura colunar de grãos. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 60, Mar 2007.
 24. **Manual Técnico de Aço Inoxidável**. Disponível em: <<http://www.kloecknermetals.com.br/pdf/3.pdf>>.
 25. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, 18, 1995. 171-180.
 26. MELO, L. O. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001. 82 p.

27. ROY, R. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route. **ScienceMag**, 238, 22 April 2013. 1664-1669.
28. BRINKER, C.; SCHERER, G. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1989.
29. KLEIN, L. **Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Especially Shapes**. New Jersey: Noyes Publications, 1988. 407 p.
30. PAZOKIFARD, S.; FARROKHPAY, S.; MIRABEDINI, M.; ESFANDEH, M. Surface treatment of TiO₂ nanoparticles via sol-gel method: Effect of silane type on hydrophobicity of the nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, 87, October 2015. 36-44.
31. MOURÃO, H. A.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 32, Outubro 2009. 2181-2190.
32. OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, 28, 12 Novembro 2005. 141-144.
33. BAHNEMANN, D.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. **Solar Energy Materials**, 24, 1991. 564-583.
34. HSIANG, H. I.; LIN, S. C. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels. **Materials Science and Engineering**, 380, 2004. 67-72.
35. CHAKRABARTI, S.; SAHU, J.; BISWAS, A.; ACHARYA, H. N. Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying. **Journal of Materials Science Letters**, 11, 1992. 763-766.
36. ALVES, O. L.; RONCONI, C. M. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Química Nova**, 25, 2002. 69-77.
37. CALABRIA, J. A.; VASCONCELOS, W. L.; DONI, J. D.; CHATER, R.; MCPHAIL, D.; BOCCACCINI, A. R. Synthesis of sol-gel titania bactericide coatings on adobe brick. **Construction and Building Materials**, 2010. 384-389.
38. VASCONCELOS, D.; COSTA, V.; NUNES, E.; SABINONI, A.; GASPARON, M.; VASCONCELOS, W. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. **Materials Sciences and Applications**, Belo Horizonte, 2011.
39. NASSAR, E.; CIUFFI, K.; R., GONÇALVES.; Y., MESSADDEQ.; S., RIBEIRO. Filmes de Titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". **Química Nova**, São Paulo, 2003.
40. TAYLOR, L. **Metals Handbook, Properties and Selection of Metals**. Ohio: ASM, 1961.