

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Plano de Doutorado

**“ Estudo da corrosão e o desenvolvimento de materiais poliméricos
funcionais para o recobrimento do titânio grau 2 com e sem
tratamento de nitretação”**

Aluna: Monalisa Bandeira Valentim

Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Coorientador: Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza

Lorena/SP, julho de 2022

Resumo

Titânio e suas ligas são materiais estruturais atrativos para diversas aplicações na engenharia devido a elevada resistência específica, boa resistência à corrosão e estabilidade metalúrgica. Em particular, o titânio grau 2 desempenha um papel importante em diferentes setores industriais e na confecção de próteses e implantes. Apesar disso, o titânio sofre corrosão em ambientes agressivos e a baixa resistência ao desgaste, limita as aplicações como material estrutural. A demanda por componentes mais resistentes ao desgaste e à corrosão tem promovido interesse crescente pela engenharia de superfícies, a qual desenvolve processos alternativos de melhoria nas propriedades tribológicas e triboquímicas. Os tratamentos termoquímicos têm sido uma alternativa eficiente para melhorar as condições tribológicas e a resposta eletroquímica. No entanto, uma alternativa promissora refere-se aos revestimentos poliméricos em substratos metálicos para reduzir a taxa de corrosão e adicionar propriedades diversas. Neste trabalho, pretende-se avaliar a resistência à corrosão o titânio grau 2 em solução de Ringer em temperatura ambiente e a 37°C sem tratamentos de superfície, submetido ao tratamento de nitretação e com revestimento de materiais poliméricos produzidos pela técnica conhecida por RAFT. Os trabalhos serão complementados com medidas de dureza e rugosidade, difração de raios X, caracterização por microscopia óptica, de varredura e de força atômica, análise gravimétrica e GPC.

1.1 – Considerações gerais: Qualificação do problema e motivações

Os estudos publicados pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2010) e pela comunidade de cientistas e engenheiros interlocutores no âmbito do Ministério da Ciência e Tecnologia teve como o objetivo, estabelecer as perspectivas de ação em áreas estratégicas sobre materiais avançados de interesse prioritário em diferentes aplicações incluindo saúde médico – odontológica e tribologia. Tais avanços são estratégicos para o futuro da ciência, da economia e do meio ambiente revertendo, portanto, em benefícios sociais para o Brasil.

Uma das principais metas definida como estratégica para o desenvolvimento do país converge para a identificação de novas aplicações

potenciais para o titânio e suas ligas. Neste caso, o aumento na utilização do titânio em componentes estruturais de veículos leves e pesados seria uma alternativa benéfica com o propósito de reduzir emissões de gases, peso, combustível em substituição a outros materiais utilizados atualmente, como aços especiais e a classe de superligas. Entretanto, como evidenciado nos estudos do CGEE (2010), o titânio apresenta grande volume de aplicações nos setores de atividades médico-odontológica e aeroespaciais, permitindo a expansão do mercado e o desenvolvimento de outros ramos da ciência envolvendo operações de tratamentos termomecânicos e engenharia de superfícies aplicadas aos biomateriais para a proteção contra a corrosão. Neste caso, a engenharia de superfície e biotribologia dependem do conhecimento existente em outras áreas e pode ser transferido para melhorar o desempenho de produtos como próteses e materiais dentários. Processamentos a laser ou plasma, tratamentos de superfície em escala micro ou manométrica e recobrimentos bioativos são exemplos de processo relevantes para o setor industrial e para a área da saúde.

Pesquisas na Europa e nos Estados Unidos, revelaram que a redução de custos poderia ser obtida por aplicação do conhecimento científico sobre como gerenciar os fatores que contribuem para falhas estruturais, além das melhorias em segurança e confiabilidade. Neste aspecto, os Estados Unidos e Europa estimam os custos por falhas estruturais em torno de 3 a 4% dos respectivos PIBs a fenômenos associados à corrosão (HALDHAR *et al.*, 2022).

Os custos de corrosão resultam de substituição de equipamento e estruturas, perda de produto, manutenção e reparo, controle de corrosão, suporte técnico, recondução de projetos, custos com seguros patrimoniais e não planejados, estoque de peças e equipamentos, além da possibilidade de acelerar falhas por sobrecarga e a condução de graves acidentes. A estimativa do custo total direto da corrosão nos Estados Unidos representa US\$ 276 bilhões por ano, o que corresponde a 3,1% do produto interno bruto (PIB) do país (KOCH *et al.*, 2005). De acordo com Panossian (2019), o avanço nas pesquisas tecnológicas e de inovação no combate à corrosão é de fundamental importância para melhorar a eficiência dos métodos já estabelecidos e para o desenvolvimento de novos mecanismos de proteção capazes de reduzir as perdas causadas pelo fenômeno da corrosão em meios fisiológicos e

industriais. Desta forma, aproximadamente 30% destes custos poderiam ser reduzidos se os métodos de prevenção da corrosão fossem empregados de forma correta.

Apesar da eficiência dos tratamentos térmicos na condução de microestruturas mais resistentes aos processos de degradação, a elevada reatividade do titânio e suas ligas com o oxigênio e a baixa resistência aos processos de erosão e desgaste, fazem com que esta classe de materiais seja inadequada para diversas aplicações em engenharia. A demanda por componentes mais resistentes ao desgaste e à corrosão tem promovido interesse crescente pela engenharia de superfícies, que desenvolve processos alternativos de melhoria nas propriedades tribológicas e triboquímicas. Desta forma, as técnicas de endurecimento e revestimento superficiais tem se destacado em muitos trabalhos científicos voltados para produção de componentes para alta temperatura, indústria automobilística e para aplicações na área de biomateriais (SATHISH *et al.*, 2010; DENNIES *et al.*, 2014, INAMUDDIN *et al.*, 2020).

As motivações que resultaram na elaboração deste plano de doutorado estão embasadas nos resultados promissores obtidos pelos trabalhos de orientação e pesquisas realizadas pelo respectivo coorientador em conjunto com pesquisadores do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, da Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP e da Universidade Estadual Paulista - UNESP ao longo dos últimos anos com o titânio e suas ligas. Estes estudos com a liga de Ti-6Al-4V submetida a tratamentos termoquímicos de nitretação, carbonetação a plasma e pela deposição de filmes finos pela técnica de PVD assistida por plasma, apresentaram elevadas reduções da taxa estacionária e aumentos significativos no tempo de vida em altas temperaturas sob condições de fluência (REIS, 2011; REIS, 2013; OLIVEIRA, 2015; OLIVEIRA, 2016). Além disso, os tratamentos superficiais contribuíram para aumentar a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V em soluções aquosas de NaCl, HCl e NaOH (OLIVEIRA, 2014; OLIVEIRA, 2015A; OLIVEIRA, 2017), da liga de alumínio AA7050 (SAVONOV *et al.*, 2019) e da resistência à fadiga por implantação iônica de nitrogênio por imersão em plasma (OLIVEIRA, 2018; VELLOSO, 2018). Em 2022 foram concluídas duas dissertações envolvendo tratamentos superficiais a laser em titânio comercialmente puro envolvendo

estudos em fadiga e corrosão (VALENTIM, 2022; SANTOS, 2022) as quais desencadearam motivações adicionais de investigação quanto aos efeitos positivos e deletérios que a técnica utilizada para nitretação pode induzir no comportamento mecânico e eletroquímico de metais e ligas.

Com base nos conceitos científicos estabelecidos pela Engenharia de Superfície, o desenvolvimento de um campo de pesquisa, até certo ponto pouco explorado, refere-se aos revestimentos de polímeros em substratos metálicos que podem atuar como uma barreira física para proteger a superfície da corrosão. A pesquisa sobre revestimentos à base polímeros vem prosperando, e tem levado a um aumento no número de artigos, revisões e patentes publicadas. Os estudos abrangem a área de transportes, as atividades domésticas, o importante setor de medicamentos e cosméticos, indústrias e energia além do desenvolvimento e aprimoramento de biomateriais. Em última análise, as vantagens significativas do uso de revestimentos poliméricos funcionais são necessárias para melhorar as propriedades do material, contribuindo para melhor qualidade do produto final, redução de perdas industriais, minimizar os efeitos deletérios ao meio ambiente e agregar sustentabilidade aos materiais e dispositivos. Portanto, a função de tais revestimentos inclui a proteção do substrato contra aspectos externos como umidade, luz, fungos, ar, bactérias, produtos químicos, impacto, desgaste, abrasão e a corrosão (INAMUDDIN *et al.*, 2020).

Neste contexto, os primeiros estudos no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL vinculados à utilização de revestimentos poliméricos em substratos metálicos foram idealizados pelo Prof. Fábio Herbst Florenzano, orientador desta proposta de doutorado. Desta forma, copolímeros de PMMA e PMAA foram sintetizados e usados como revestimento do Mg puro e apresentaram melhores desempenhos como controladores de corrosão em uma solução aquosa de 0,9% NaCl (GONSALVES *et al.*, 2021). O estudo em questão motivou a necessidade de investigações inéditas para o titânio comercialmente puro.

Com base na experiência obtida pelos docentes em questão ao longo dos anos na área de polímeros, tratamentos termoquímicos, revestimentos superficiais e corrosão, os objetivos e metas desta proposta são apresentados no item I. 2

I.2. Objetivos e Justificativas

Polímeros funcionais com capacidade de adsorção a superfícies metálicas podem formar barreiras protetoras contra corrosão, além da possibilidade de evitar a adesão de substâncias, células ou organismos indesejados (*anti fouling*). Desta forma, outras funções estão agregadas à superfície, como melhor biocompatibilidade, propriedades antimicrobianas ou a capacidade de liberação de fármacos. Portanto, o tema é de interesse nacional e apresenta uma linha de pesquisa promissora no DEMAR- EEL. Com base nestas considerações e na experiência adquirida pelo desenvolvimento dos projetos e publicações citados no item I.1, a proposta em questão consiste nos seguintes objetivos:

a) Objetiva-se neste projeto buscar a otimização da adesão de uma camada fina de material polimérico e estudar as variações provocadas em relação à adesão a superfície do titânio grau 2 sem tratamento e com tratamento de nitretação a gás. A quantidade de (co)polímero adsorvido por área de metal será determinado, assim como a influência do recobrimento no comportamento do material quanto a experimentos de corrosão. Desta forma, pretende-se avaliar os efeitos da nitretação à gás e do revestimento polimérico na corrosão do titânio grau 2 em solução fisiológica de Ringer em temperatura ambiente e a 37 °C

b) As análises serão complementadas com medidas de dureza e rugosidade, difração de raios X, caracterização por microscopia óptica, de varredura e de força atômica, análise gravimétrica e GPC.

II – Revisão Bibliográfica

II.1. Principais características, aplicações do titânio e a importância da corrosão

O titânio comercialmente puro e algumas de suas ligas vem sendo desenvolvidos e trabalhados desde a década de 1950 para aplicações aeroespaciais, devido a excelente relação entre propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão em ambientes ácidos e salinos. Embora o titânio e suas ligas ainda sejam vitais para a indústria aeroespacial, a redução de custos e à crescente disponibilidade do titânio ampliaram as aplicações para diversos setores industriais. Portanto, constituem uma importante classe de metais com muitas aplicações comerciais, como na indústria aeroespacial, automobilística,

em indústrias químicas, no setor petroquímico, ambientes marinhos e na composição de biomateriais. As principais aplicações industriais concentram-se no titânio grau 2 devido a sua boa ductilidade, resistência à corrosão e resistência mecânica comparada aos aços inoxidáveis austeníticos (ASM, 1990).

A resistência à corrosão das ligas de titânio resulta da formação de filmes de óxido estáveis, contínuos, altamente aderentes e protetores em superfícies metálicas. Como o metal de titânio e suas ligas são altamente reativos e possuem afinidade extremamente elevada pelo oxigênio, os filmes de óxido se formam de forma espontânea e instantânea quando expostas ao ar ou à umidade. A natureza, composição e espessura dos óxidos protetores da superfície dependem das condições ambientais. Na maioria dos ambientes aquosos, o óxido mais comum é o TiO_2 . No entanto, a camada pode ser composta por outros óxidos, incluindo TiO_2 , Ti_2O_3 e TiO . Embora esses filmes formados naturalmente tenham aproximadamente de 1,5 nm a 10 nm de espessura, são quimicamente resistentes. Apesar disso, o titânio sofre corrosão em ambientes agressivos, incluindo soluções aquosas ácidas e salinas e tende a sofrer corrosão uniforme e localizada, fragilização por hidrogênio, corrosão sob tensão, por *fretting* e erosão (PRANDO *et al.*, 2017; BODUNRIN *et al.*, 2020). No entanto, a resistência à corrosão do titânio em muitos ambientes potencialmente agressivos pode ser aprimorada. Os métodos utilizados envolvem, por exemplo, alterações na espessura e morfologia do filme óxido por anodização ou oxidação térmica, adição de elementos de liga, aplicação de revestimentos superficiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e pela utilização de técnicas de processamento térmicos e mecânicos. Nos estudos recentes efetuados por Bodunrin (BODUNRIN *et al.*, 2020) foi apresentada uma visão detalhada sobre a corrosão do titânio e ligas de titânio em soluções ácidas e salinas. A evolução destes estudos desde a década de 1950 até hoje são discutidos nesta revisão. As soluções aquosas destacadas neste trabalho são essencialmente os eletrólitos típicos aplicados em condições de serviço em componentes produzidos com titânio e suas ligas. Embora apresentem boa resistência à corrosão, esta revisão identifica fortes soluções ácidas, salinas e soluções contendo flúor como eletrólitos que corroem esta classe de materiais. Com base nisso, foram destacados os

diferentes fatores que influenciam o comportamento à corrosão e discutidas as diferentes frentes de pesquisa para melhorar a resistência à corrosão em soluções aquosas salinas e ácidas. A técnica eletroquímica continua sendo a mais adotada para avaliar o desempenho das ligas em diferentes soluções, abrangendo análises de potencial em circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Com base nesta revisão (BODUNRIN *et al.*, 2020), observou-se que o filme de óxido exerce um papel fundamental na resistência à corrosão exibida pelas ligas de titânio. A estabilidade do filme de óxido depende do tipo de solução corrosiva e de outros fatores, como temperatura, pH e elementos de liga. O óxido se dissolve em ácidos redutores fortes, como H_2SO_4 e HCl , enquanto é estável em soluções ácidas e salinas oxidantes. De forma objetiva, este estudo demonstrou mudanças na rota das pesquisas ao longo do tempo, inicialmente embasada na compreensão dos mecanismos e, posteriormente, na avaliação de desempenho, nos estudos mais recentes. Apesar das conclusões de que o óxido formado era responsável pela resistência à corrosão, alguns pesquisadores argumentaram que a espessura do óxido seria o fator mais crucial para o controle da corrosão, enquanto outros reportaram que a estrutura da camada de óxido (TiO_2 , Ti_2O_3 ou TiO) era o fator mais crítico na determinação da resistência à corrosão. Portanto, torna-se de extrema importância que a estrutura e a espessura do filme de óxido sejam consideradas ao conceber propostas para prevenir ou controlar a corrosão das ligas em titânio.

Bodunrin *et al.* (2020) destaca que quanto a utilização de tratamentos superficiais, devem ser concentrados esforços e atenção à viabilidade comercial desses procedimentos. Além disso, ressaltam a importância de se reproduzir resultados consistentes em diferentes escalas. Desta forma, as informações sobre a viabilidade comercial dessas pesquisas básicas ou de foco tecnológico podem conduzir a passos importantes sobre a economia, prevenção e controle da corrosão. Assim, conclusões importantes foram estabelecidas por Bodunrin (BODUNRIN *et al.*, 2020), e devem ser plenamente exploradas:

a) O desempenho do titânio e suas ligas em corrosão é reduzido com aumento da concentração e/ou com o aumento da temperatura das soluções.

b) O comportamento em corrosão do titânio e suas ligas depende de composição química, composição de fases, da presença de inibidores e principalmente de características superficiais.

Como resultado do esforço científico, é de primordial importância estudos abrangentes sobre questões diretamente relacionadas à qualidade de vida humana. Entre o grande número de metais e ligas produzidos na indústria, as produções biocompatíveis são mais importantes nos levantamentos realizados em biomateriais metálicos. A necessidade de tal atenção aos biomateriais metálicos refere-se à sua aplicação prevista a longo prazo em contato íntimo com um corpo vivo. Hoje, os implantes são considerados um dos dispositivos médicos biometálicos mais comuns, compensando problemas de saúde e ajudando os pacientes a ter uma vida mais fácil. O ambiente interno do corpo humano é constituído por diferentes elementos e, portanto, um implante está exposto a diversas condições biológicas, químicas, térmicas e mecânicas. Assim, as interações entre os componentes ambientais e os materiais de implantação são inevitáveis e devem ser investigadas sob diferentes abordagens experimentais (ANSARI *et al.*, 2017).

Portanto, um dos objetivos deste trabalho citado no item 1.2 atende as perspectivas definidas por Ansari (2017) e Bodunrin (2020), onde pretende-se avaliar a resistência à corrosão do titânio grau 2 na condição como recebida, nitretada e com revestimento polimérico em solução salina de Ringer em temperatura ambiente e a 37°C.

II.2 O titânio e os tratamentos de nitretação

A área de Engenharia de Superfícies tem apresentado um grande desenvolvimento nos últimos anos devido aos avanços nos estudos dos tratamentos convencionais e à combinação de várias outras técnicas de deposição de filmes de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos para modificações de superfícies. Atualmente, é possível se obter superfícies de materiais modificadas por filmes, utilizando combinações de técnicas que resultam em uma excelente homogeneidade química e física, adequada aderência do filme ao substrato e excelente controle de espessura da camada modificada. Muitas ligas metálicas com superfícies modificadas são utilizadas em uma grande variedade de aplicações tecnológicas importantes incluindo, componentes de máquinas submetidos a meios agressivos, ferramentas de

corde, moldes para estampagem, dispositivos mecânicos em que as superfícies são submetidas a grandes esforços de contato, erosões químicas e os biomateriais. Os metais são os materiais mais utilizados para aplicações médicas. As aplicações variam desde simples fios e parafusos até placas de fixação de fratura e próteses para substituição total de articulações para o quadril, joelhos, ombros, tornozelos, entre outros. Implantes metálicos são utilizados em cirurgias maxilofaciais, cardiovasculares e aplicações odontológicas. Apesar de muitos metais e ligas serem utilizados especificamente nestas aplicações, os mais comumente empregados são os aços inoxidáveis, ligas a base de cobalto, titânio comercialmente puro e ligas de titânio. Esses materiais têm sido selecionados principalmente nos campos da ortopedia e odontologia em função da relativa facilidade de processamento, em formas simples ou complexas, usando técnicas de fabricação disponíveis como fundição, forjamento, usinagem, entre outras características importantes (ASM, 2003; INAMUDDIN *et al.*, 2020).

Neste caso, os tratamentos de superfície têm como objetivo o estabelecimento de uma ligação química e mecânica do osso com a superfície do implante. As propriedades de superfície devem incluir tanto aspectos estruturais quanto químicos, desde a escala macroscópica até o nível atômico, e são fatores essenciais na formação da base necessária para uma resposta biológica adequada dos biomateriais (INAMUDDIN *et al.*, 2020)

A tradicional nitretação gasosa é considerada um importante método disponível para aplicações em engenharia devido à facilidade em formar uma dura camada na superfície dos materiais. Os valores de microdureza obtidos estão na faixa de 450-1800 HV para o titânio e suas ligas e atinge espessuras de camadas em torno de 2 μm a 15 μm com aumento da rugosidade devido a formação de nitretos e óxidos de titânio de morfologia grosseira na superfície dos materiais (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

Para o titânio em um meio contendo nitrogênio em alta temperatura, o elemento nitrogênio é difundido formando uma solução intersticial de nitrogênio na fase α . A camada superficial pode ser composta de Ti_2N e/ou TiN . A Figura 1 mostra o diagrama de fases do Ti e N e as fases presentes em função da temperatura. A qualidade e espessura da camada superficial formada durante o

processo de nitretação depende principalmente da temperatura, tempo e do método utilizado para a nitretação (ZHECHEVA *et al.*, 2005).

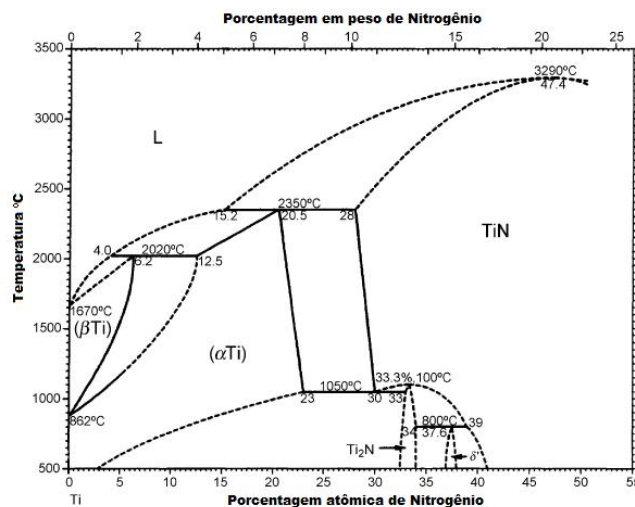


Fig. 1- Diagrama de fases do Ti e N (ZHECHEVA *et al.*, 2005)

A técnica simples e de baixo custo desenvolvida nos laboratórios do DEMAR para nitretação do titânio grau 2 pelo Prof. Miguel Barboza e aplicada recentemente a trabalhos de mestrado e Iniciação Científica (PALMA 2016; PERINA, 2016) permitiu a coleta de um conjunto de informações importantes para o desenvolvimento desta atual proposta de trabalho. Após a nitretação na temperatura de 850°C por 9 h, foram detectadas por difração de raios X a presença das fases TiN e Ti₂N na formação da camada superficial com espessura média de 4,5 µm, uma zona de difusão de 35,5 µm e um substrato com tamanho de grão em torno de 30,25 µm. O tratamento aumentou a dureza superficial para 1125,14 ± 82,26 HV quando comparada as amostras sem tratamento com 300 HV (Figura 2) e promoveu um aumento de 60 % na rugosidade média. Neste contexto, os resultados de diferentes experimentos realizados por Rahman e colaboradores (RAHMAN *et al.*, 2007) entre 500 a 900°C por 4h de tratamento revelaram que os valores de microdureza variam de 600 a 1600HV (Figura 3) demonstrando compatibilidade dos resultados com a técnica desenvolvida e forte dependência do meio utilizado e da temperatura de tratamento.

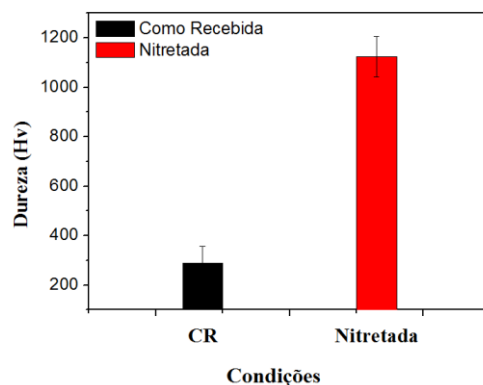


Fig. 2- Diagrama de dureza para as amostras nas condições CR e nitretada (PALMA, 2016)

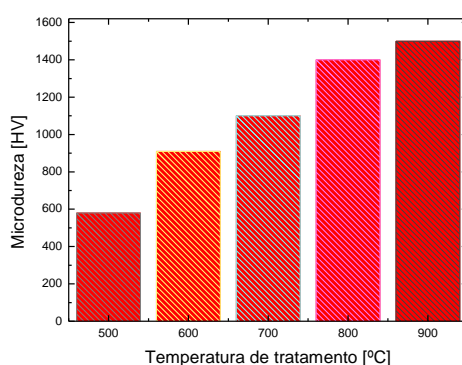


Fig. 3- Variação da microdureza com a temperatura de tratamento (RAHMAN *et al.*, 2007)

II. 3 Aspectos do fenômeno da corrosão no titânio grau 2

A utilização de revestimentos e tratamentos superficiais no titânio e suas ligas têm recebido atenção considerável por agirem como barreiras para a difusão de elementos metálicos. A liberação de produtos de corrosão de ligas metálicas em um ambiente biológico, por exemplo, pode causar toxicidade, alergia e mutagenicidade (SUBRAMANIAN *et al.*, 2010). A maioria dos metais de transição forma nitretos binários ou ternários com boas propriedades mecânicas, tribológicas, anticorrosivas e biocompatibilidade. Nos últimos anos, nitretos metálicos como TiN, ZrN, TiAlN, NbN, TaN e VN foram usados como camadas protetoras contra desgaste e corrosão com a finalidade de aumentar o tempo de vida de próteses e implantes (SUBRAMANIAN *et al.*, 2011).

Os trabalhos de Oliveira (OLIVEIRA, 2014; OLIVEIRA 2015A; OLIVEIRA, 2017) demonstraram a efetividade contra a corrosão e oxidação das camadas obtidas por filmes de TiN e TiAlN/TiAlCrN depositados por PVD

assistida por plasma em ligas de titânio em diferentes soluções como NaCl, NaOH e HCl. As medidas do potencial em circuito aberto e polarização anódica mostraram que a liga Ti-6Al-4V apresentou comportamento ativo com transição ativo-passiva em solução HCl e comportamento passivo em solução NaCl a 25, 60 e 80°C. As amostras recobertas por TiN e TiAlN/TiAlCrN apresentaram comportamento passivo nas duas soluções corrosivas e em todas as temperaturas estudadas. Segundo as análises de impedância, a resistência à corrosão das amostras estudadas em solução HCl a 25, 60 e 80°C pode ser representada da seguinte forma: liga sem revestimento < recoberta por TiAlN/TiAlCrN \approx recoberta por TiN. Em solução NaCl a 25, 60 e 80 °C obteve-se: liga sem revestimento < recoberta por TiN \approx recoberta por TiAlN/TiAlCrN. A liga revestida por TiN foi a que apresentou melhor comportamento em corrosão, pois aumentou a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V nas duas soluções estudadas e manteve sua integridade estrutural e aderência à superfície. O revestimento duro de TiN mostrou uma resistência superior à corrosão, o que foi evidenciado por menores densidades de corrente de corrosão e maiores valores de impedância. O aumento da temperatura reduziu a resistência à corrosão das amostras não revestidas e revestidas.

Uma importante avaliação foi proposta por Çaha (ÇAHA *et al.*, 2019) utilizando diferentes tempos de deposição de TiN de 30 e 80 min em Ti-CP. O comportamento da corrosão foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl. O melhor comportamento à corrosão foi associado aos revestimentos de TiN quando comparado ao material sem revestimento. No entanto, a amostra com deposição por 80 min apresentou maior resistência a corrosão. O aumento no potencial e a redução na densidade de corrente foram relacionados às diferenças na espessura do revestimento de TiN, parâmetros de rede e com o aumento na quantidade da fase Ti₂N na formação da camada.

A técnica proposta para a nitretação neste trabalho não altera de forma significativa o tamanho médio de grão. De acordo com os estudos propostos por Ansari (2017) o tamanho médio de grão exerce um papel importante na resistência à corrosão. Em seus estudos com o titânio comercialmente puro na condição recozida e com titânio com grãos nanométricos em solução de Ringer revelaram que o refinamento de grãos fornece densidades de corrente de

corrosão reduzidas. As respostas eletroquímicas observadas do titânio puro foram notavelmente melhoradas. Os dados obtidos demonstraram a formação de camadas passivas menos defeituosas e mais espessas como resultado do refinamento do grão.

Com base nos objetivos apresentados no item 1.2, pretende-se correlacionar a nitretação do titânio grau 2 e os efeitos da corrosão em solução de Ringer e variações causadas por aumento de temperatura da solução.

II.4 A utilização do revestimento polimérico no titânio grau 2

Os revestimentos poliméricos têm como objetivo proteger uma infinidade de superfícies, entre elas as metálicas. De uma forma geral, as aplicações têm se diversificado ao longo dos anos e abrangem os setores de transporte, atividades domésticas, medicamentos, industrial, cosméticos e energia e médico- odontológicas. A função de proteção inclui a proteção do substrato contra aspectos externos, como umidade, luz, fungos, ar, bactérias, produtos químicos, impacto, desgaste, abrasão e o fenômeno da corrosão. Em última análise, as vantagens significativas do uso de revestimentos poliméricos funcionais na engenharia de superfícies aplicadas aos biomateriais são necessárias para melhorar as propriedades do material, contribuindo para melhor qualidade do produto final, redução de perdas e agregar sustentabilidade aos materiais e dispositivos (INAMUDDIN *et al.*, 2020).

Dentre a gama de materiais metálicos existentes, a disponibilidade de materiais para implantes na utilização de longa duração em interação com fluídos corpóreos ainda é limitada. Além disso, pode-se destacar que a taxa global de falhas em cirurgias ortopédicas com implantes que varia de 2 a 5 % (LIU *et al.*, 2020; PENG *et al.*, 2021).

Como destacado no item 1.1, o titânio e suas ligas ocupam uma posição de destaque para essas aplicações (PRANDO *et al.*, 2018). Recobrimentos poliméricos podem trazer benefícios a aplicações já desempenhadas pelo titânio, melhorando desempenho em corrosão para meios específicos, promovendo uma atuação com maior durabilidade como biomaterial e evitando formação de biofilmes causados por bactérias (PENG *et al.*, 2021, ZHANG *et al.*, 2022).

Com o aprimoramento das técnicas de polimerização, estas permitem o controle de muitos parâmetros moleculares do material, possibilitando desenvolver materiais poliméricos com funções específicas, que além de proteção contra agentes químicos, podem apresentar outras funções como capacidade autolimpante, aumento da biocompatibilidade, incorporação de substâncias bioativas e atividade antimicrobiana. Para todas as funções citadas, os materiais poliméricos podem ser especificamente planejados, e também beneficiar um material metálico com essas mesmas funções quando aderido à sua superfície (GUO *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2018; CHOUDHURY *et al.*, 2018).

Há diversas formas para realização do recobrimento polimérico de uma superfície metálica. Dentre as mais utilizadas estão a técnica de imersão (*dip coating*), o *spin coating* e o *casting*. O *dip coating* consiste na imersão da peça a ser recoberta em uma solução composta pelo polímero em um solvente adequado, geralmente volátil. Para possibilitar a utilização da técnica com sucesso, principalmente com soluções diluídas de polímero, deve haver na cadeia polimérica grupos funcionais que garantam a interação com a superfície metálica, esteja ela oxidada (interação com óxido), modificada (interação com o agente modificador) ou sem qualquer modificação (interação com o metal) (KAUSAR *et al.*, 2018; HALDHA *et al.*, 2022).

As técnicas de Polimerização por Desativação Reversível de Radicais – PDRR desenvolvidas nas últimas décadas apresentam vantagens sobre a clássica polimerização via radicais livres que as fazem melhores para o planejamento e síntese de materiais poliméricos para aplicações específicas como a aqui proposta. A PDRR se faz adequada para este projeto por apresentar características como possibilitar a geração de diferentes morfologias moleculares como copolímeros dibloco e tribloco, além de gerar materiais com homogeneidade composicional (CORRIGAN *et al.*, 2020).

É virtualmente impossível gerar arquiteturas complexas como copolímeros dibloco e tribloco utilizando-se de técnicas clássicas de polimerização. Isso ocorre porque, nesse caso, a propagação e a terminação (definitiva) das cadeias se dá em frações de segundos, sendo impossível controlar a ordem de adição de monômeros, a qual é determinada apenas pela reatividade relativa (HALDHAR *et al.*, 2022). Gerar diferentes arquiteturas se

torna uma proposta deste trabalho para otimizar o recobrimento e suas propriedades em relação ao titânio grau 2 com e sem tratamento de nitretação a gás.

Em relação a materiais com homogeneidade composicional utilizando-se de técnicas clássicas e reações em batelada, a composição relativa das cadeias, no caso de copolimerização, varia com o tempo reacional, pois reflete a concentração instantânea dos comonômeros, de acordo com a equação de Mayo-Lewis (MAYO; LEWIS, 1944). Já na PDRR, como as cadeias propagam concomitantemente, apesar da adição relativa de monômeros se modificar com o tempo, isso se reflete da mesma forma em todas elas, assim o material é homogêneo no que diz respeito à composição intercadeias. Portanto essas características citadas são de grande importância quando se busca relações entre o comportamento de um material polimérico e sua composição. Em um material em que haja grande heterogeneidade, não será possível identificar com precisão, por exemplo, qual a composição que apresenta melhor desempenho, pois ela estará combinada com um sem número de outras composições no mesmo material.

Segundo Chao-Wei Huang *et al.* (2017) o óxido de titânio formado naturalmente no material é facilitador na adesão de proteínas a superfície, mas pode apresentar problemas em interações com sangue, causando complicações trombogênicas. A fim da melhoria da superfície quanto a essa característica, os autores recobriram o titânio comercialmente puro com um copolímero composto de 2,2,2-trifluoroetil metacrilato (TFEMA) como monômero hidrofóbico e ácido vanilfosfônico (VPA) atuando como monômero de ligação com o titânio. Ensaios por Ressonância Magnética Magnética (RNM) e Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) confirmaram a síntese adequada dos copolímeros e adesão à superfície. Os estudos visando a variação de concentração de TFEMA e VPA nos copolímeros constataram que quanto maior o teor de TFEMA, menor a adesão plaquetária e menor probabilidade de citotoxicidade.

Szaraniec (2018) estudaram recobrimentos de polímero com finalidade multifuncional aplicados na superfície do titânio grau 2. Foram produzidos poliuretanos por síntese polimérica, acrescido de grafeno de 0,25% a 4% em peso e β -TCP, sendo o grafeno atuante como agente antibacteriano e o β -TCP

como componente bioativo e potencializador na resistência à corrosão. A superfície do titânio grau 2 foi atacada quimicamente antes da realização do recobrimento por *dip coating*, a fim de se criar uma topografia de superfície nanométrica favorável a adesão das camadas poliméricas. Foi avaliada a incubação dos recobrimentos em interação com SBF (Fluído Corporal Simulado) por um tempo de 6 semanas, e a biocompatibilidade foi experimentada em cultura de tecido ósseo. Constatou-se que a presença de um maior teor de grafeno (de até 4%) reduziu a molhabilidade da superfície causando uma má adesão celular. No entanto, o teor mais baixo 0,25% resultou em uma resposta celular positiva. O maior teor de grafeno também aumentou a mineralização de fosfato de cálcio, aumentando a micro dureza após o período de incubação. Os autores afirmam que o recobrimento polimérico melhorou adesão celular, elevando a biocompatibilidade do titânio grau 2, destacando que o estudo de novos recobrimentos ou variações dos já existentes acrescentam a superfície de matérias metálicas melhorias de algumas propriedades e acréscimo de novas funções (SZARANIEC *et al.*, 2018).

Pretende-se aqui gerar copolímeros compostos por meros polares e apolares que possam ser usados como plataforma para a incorporação de funcionalidades à superfície de titânio grau 2 com ou sem nitretação a gás. Entre as possíveis funções a serem incorporadas destaca-se a capacidade microbicida e incorporação de substâncias bioativas. Espera-se também que os materiais recobertos apresentem maior resistência à corrosão e a outros ataques químicos superficiais.

Polímeros funcionais com capacidade de adsorção a superfícies metálicas podem formar barreiras protetoras contra corrosão, além de evitar a adesão de substâncias, células ou organismos indesejados. Além disso, esses materiais podem funcionar como uma plataforma que pode ser modificada para gerar novas propriedades à superfície, como melhor biocompatibilidade, propriedades antimicrobianas ou a capacidade de liberação de fármacos.

Técnicas contemporâneas de síntese de polímeros, como a RAFT, proposta aqui, permitem o planejamento e controle dos parâmetros estruturais de polímeros funcionais, de tal forma que este estudo sistemático, pode permitir a síntese de materiais com melhor desempenho. A junção da

capacidade de síntese avançada de materiais poliméricos com a expertise em processamento e tratamento superficial de titânio, justifica plenamente a proposta por permitirem ajustes tanto na superfície a ser recoberta quanto no material polimérico, levando assim a uma alta probabilidade de desenvolvimento de um ou mais sistemas úteis com alta resistência à corrosão e também com potencial para aplicação futura em diversas áreas como a de Biomateriais.

III – Plano Geral de Trabalho

III.1 – Material e métodos

Para a realização deste trabalho será utilizado o titânio grau 2 na forma de barras cilíndricas com 12 mm de diâmetro adquirido junto a Realum Ind. e Com. de Metais Puros e Ligas Ltda.

III.2 – Caracterização metalográfica

A preparação das amostras do material como recebido seguirá os padrões usuais de metalografia. O polimento será feito com uma suspensão de sílica coloidal (OP-S) e o ataque à base de HF e HNO₃ (Kroll). Para a aquisição e captura de imagens em microscopia óptica será utilizado um microscópio ótico Leica modelo DM IRM e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO modelo 1450-VP. Ambos os equipamentos instalados e disponibilizados na EEL/USP.

III.3 – Nitretação, medidas de rugosidade, dureza e difratometria de raios X

Os tratamentos de nitretação para os testes de corrosão serão realizados nos laboratórios da EEL-USP a 800°C por 9 h. Um conjunto de amostras com 8,0 mm de diâmetro e 3,5 mm de espessura será tratado em conjunto com os corpos de prova para caracterização metalográfica, difração de raios X e medidas de dureza. As medidas de rugosidade serão realizadas nos laboratórios da EEL-USP. As medidas de microdureza Vickers e difratometria de raios X serão realizadas como parte da caracterização do material como recebido e nitretado. Para tanto, serão utilizados um microdurômetro Micromet 2004 da Buehler e um equipamento Shimadzu XRD 6000 disponibilizados na EEL/USP.

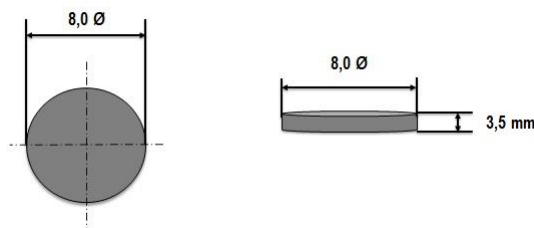


Fig. 4 - Dimensões em mm dos corpos de prova para nitretação e revestimento

III.4– Recobrimento Polimérico

Os materiais poliméricos com a finalidade de recobrimento para o titânio com e sem tratamento superficial serão produzidos pela técnica conhecida por Transferência reversível de cadeia por Adição-Fragmentação (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer - RAFT) para garantir a homogeneidade composicional intercadeias e também para a obtenção de arquiteturas superiores com copolímeros em bloco. Para a confecção dos polímeros serão usados monômeros disponíveis comercialmente, buscando-se gerar materiais com balanços hidrofílicos/hidrofóbicos e arquiteturas diferentes. Entre os monômeros a serem usados podem estar o metacrilato de metila, o estireno, o acrilato de terc-butila (para geração posterior de meros de ácido acrílico), acrilamida, metacrilamida, entre outros. Os meros hidrofílicos serão os responsáveis pelo ancoramento do material na superfície do titânio e os apolares responsáveis pelo efeito de barreira. Outros monômeros funcionais podem vir a ser testados a fim de induzir características com maiores funcionalidades à superfície. Os copolímeros em bloco serão feitos em pelo menos duas etapas, seguindo a estratégia de geração de um macroCTA. Os agentes de transferência de cadeia, adequados aos monômeros utilizados, também serão obtidos de fornecedores tradicionais. A quantificação da adsorção do polímero às superfícies metálicas será realizada pela análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) da solução para imersão antes e depois do contato com o corpo de prova. Será utilizada análise Gravimétrica e análise por Microscópio de força atômica (AFM) no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

III.5–Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão em solução de Ringer em temperatura ambiente e 37°C, serão realizados em amostras no estado como recebido, nitretada e

revestidas. Serão realizados no equipamento potenciostato/galvanostato Autolab, Modelo PGSTAT 302 N, com analisador de respostas, ambos controlados pelo software NOVA 2.2 ®, do laboratório de eletroquímica do Grupo de Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais - MAPA do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE.

IV – Cronograma de atividades

ATIVIDADE / SEMESTRES	1	2	3	4	5	6	8
Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X
Sintetização dos polímeros	X	X					
Confecção dos corpos de prova	X	X					
Caracterização Básica dos Materiais	X	X					
Tratamentos de Nitretação	X	X	X	X	X		
Difração de raios X e Medidas de Rugosidade	X	X	X	X			
Caracterização: MEV, MO, Dureza	X	X	X	X	X		
Caracterização: AFM, GPC e Análise Gravimétrica	X	X	X	X	X	X	
Realização dos testes de Corrosão				X	X	X	
Avaliação e Análise dos Resultados	X	X	X	X	X	X	
Elaboração de Tese e Artigos Científicos			X	X	X	X	X

V – Informações adicionais sobre orientador e o trabalho de coorientação:

O Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano tem experiência na área de Química, Novos Materiais e Bioquímica, com ênfase em Técnicas de Polimerização via Radical Controlada e em Caracterização de Polímeros e Colóides por Espalhamento de Luz. Atualmente orienta dois alunos de doutorado e dois de iniciação científica.

O Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza atua na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase nos seguintes temas: Comportamento Mecânico Materiais Metálicos e Cerâmicos; Metalurgia Física; Tratamentos Térmicos e Termoquímicos; Modelagem e Mecânica do Dano; Análise de Falhas. Apresenta 15 orientações de mestrado e 6 doutorados concluídos envolvendo proteção à corrosão e estudos de correlação entre tratamentos térmicos e termoquímicos e propriedades mecânicas nos temas fadiga e

fluência em superligas, aços especiais, ligas de alumínio e ligas de titânio. Atualmente orienta uma aluna de doutorado no PPGEM e um aluno de mestrado na UNIFESP.

VI – Referências Bibliográficas

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, Handbook of Materials for Medical Devices, ASM, 2003.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, v.2, 1990.

ANSARI, G., ARASH FATTAH-ALHOSSEINI, A. On the passive and semiconducting behavior of severely deformed pure titanium in Ringer's physiological solution at 37 °C: A trial of the point defect model. Materials Science and Engineering C, v.75 p. 64–71, 2017.

BODUNRIN, M.O.H.; CHOWN, L.H.; MERWE, J.W.K.; ALANEME, K.K.; OGANBULE, C.; DESMOND E.P.; KLENAM, D.E.P.; MPHASHA, N. P. Corrosion behavior of titanium alloys in acidic and saline media: role of alloy design, passivation integrity, and electrolyte modification, Corrosion Reviews, v. 38, p. 2-23, 2020.

ÇAHA, I.; ALVES, A.C.; AFFONSO, L.J.; LISBOA FILHO, P.N.; SILVA, J.H.D.; ROCHA, L.A.; PINTO, A.M.B.; TOPTAN, F. Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times. Surface & Coatings Technology, v. 374, p. 878–888, 2019

CHAO-WEI HUANG, S.; CHENG, C-H.; CHIU, Y.; LIN, Y-C.; LIN, J-C. A facile novel fluorocarbon copolymer solution coating process for improving platelet compatibility of titanium. Materials Science and Engineering, v.80, p. 584-593, 2017.

CHOUDHURY, R, R.; GOHIL, J, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. Antifouling, fouling release and antimicrobial materials for surface modification of reverse osmosis and nanofiltration membranes. Journal of Materials Chemistry A, v. 6, n. 2, p. 313–333, 2018.

CORRIGAN, N.; JUNG, K.; MOAD, G.; HAWKER, C, J.; MATYJASZEWSKI, K.; BOYER, C. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. Progress in Polymer Science, v. 111, p. 101311, 2020.

DENNIES, D.P.; KUPKOVITS, R. Room-temperature creep testing of grade 2 cp titanium plate using notch tensile samples. J Fail. Anal. and Preven. v.14, p.437–442, 2014.

GONSALVES, T. C., FREITAS, B. X., NUNES, C. A., FLORENZANO F. H. Reduction of Magnesium Corrosion Rate by PMMA-co-PMAA Films. Materials Research, p. 1 – 7 2021.

GUO, L.L.; FANG, F.; REN, X.; GOPINATH, K.; LU, Z.L.; LI, C.M.; XU, L.Q. Simultaneous deposition of tannic acid and poly(ethylene glycol) to construct the antifouling polymeric coating on Titanium surface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.200, p.111592, 2021.

HALDHAR, R.; ASRAFALI, S.P.; RAORANE, J.C.; PERIYASAMY, T.; KIM, C.S. Performance of cross-linked polymers as a potential anticorrosive coating for low carbon steel in acidic condition: Experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, v.360, p.119384, 2022.

INAMUDDIN, I., AHAMED, M.I., ASIRI, A.M. *Polymers Coatings: Technology and Applications*, Taylor & Francis Group, 480 p., 2020.

KAUSAR, A. Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 55, n. 5, p. 440–448, 4 maio 2018.

KOCH, G.H.; BRONGERS, M.P. H.; THOMPSON, N.G.; VIRMANI Y.P.; PAYER, J. H. Chapter 1 - Cost of corrosion in the United States, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, p. 3-24, 2005.

MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010 – 2022. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, DF, 2010.

MAYO, F.R.; LEWIS, F.M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 9, p. 1594–1601, 1 set. 1944.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; AGUIAR, C.; VASQUEZ, A. M.; ROBIN, A.; BARBOZA, M. J. R. Corrosion Behavior Analysis of Plasma-assited PVD Coated Ti-6Al-4V alloy in 2 M NaOH Solution. *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, v. 20, p. 436-444, 2017.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; AGUIAR, C.; VAZQUEZ, A.M.; ROBIN, A.; BARBOZA, M.J.R. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. *Corrosion Science*, v. 88, p. 317-327, 2014.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; CIOFFI, M.O.H.; BARBOZA, M.J.R.; LANDERS, R.; SCHMITT, B.; TAPIA, D.C.A.R.; VOORWALD, H.J.C. Plasma immersion ion implantation (PIII) influence on Ti-6Al-4V alloy: Frequency effect. *International Journal Fatigue*, v. 109, p. 157-165, 2018.

OLIVEIRA, V. M. C. A.; SILVA, M. C. L.; PINTO, C. G.; SUZUKI, P. A.; MACHADO, J. P. B.; CHAD, V. M.; BARBOZA, M. J. R. Short-term creep properties of Ti-6Al-4V alloy subjected to surface plasma carburizing process. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, p. 359-3669, 2015.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; VAZQUEZ, A.M.; AGUIAR, C.; ROBIN, A.; BARBOZA, M.J.R. Nitride Coatings Improve Ti-6Al-4V Alloy Behavior In Creep Tests. Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, v. 670, p. 357-368, 2016.

OLIVEIRA, V.M.C.A.; VAZQUEZ, A.M.; AGUIAR, C.; ROBIN, A.; BARBOZA, M.J.R. Protective effect of plasma-assisted PVD deposited coatings on Ti-6Al-4V alloy in NaCl solutions. Materials & Design, v. 88, p. 1334-1341, 2015A.

PALMA, K.M.S. Estudo do efeito da nitretação na resistência à fluência do titânio grau 2. Dissertação. EEL- USP, PPGEM, 2016.

PANOSSIAN, Z. Revista Corrosão & Proteção – ABRACO, nº 66, p. 5 – 6, 2019.

PENG, J.; LIU, P.; PENG, W.; SUN, J.; DONG, X.; MA, Z.; GAN, D.; LIU, P.; SHEN, J. Poly (hexamethylene biguanide) (PHMB) as high-efficiency antibacterial coating for titanium substrates. Journal of Hazardous Materials, v. 411, p. 125110, 2021.

PERINA, G. B. Estudo do efeito da nitretação no comportamento em fadiga do titânio grau 2. Iniciação Científica. Escola de Engenharia de Lorena - USP. 2016.

PRANDO, D.; BRENA, A.; DIAMANTI, M.V.; BERETA, S.; BOLZONI, F.; ORMELLESE, M.; PEDEFERI, M. Corrosion of titanium: Part 2: effects of surface treatments, JABFM, v.16, p. 3-13, 2017B.

RAHMAN, M., DUGGAND, R. P. DOWLING, D.P., HUGHES, G. HASHMIA, M.S.J. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. Surface and Coatings Technology, V. 201, p. 4865-4872, 2007.

REIS, A.G.; REIS, D.A.P.; MOURA NETO, C.; BARBOZA, M.J.R.; ONÔRO, J. Creep behavior and surface characterization of a laser surface nitrided Ti-6Al-4V alloy. Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, v. 577, p. 48-53, 2013A.

REIS, A.G.; REIS, D.A.P.; MOURA NETO, C.; BARBOZA, M.J.R.; PIORINO NETO, F.; ONÔRO, J. Creep behavior study at 500°C of laser nitrided Ti-6Al-4V alloy. Journal of Materials Research and Technology, v. 2, p. 48-51, 2013.

REIS, A.G.; REIS, D.A.P.; MOURA NETO, C.; BARBOZA, M. J. R.; SILVA, C.R.M.; PIORINO NETO, F.; ONÔRO, J. Influence of Laser Treatment on the Creep of the Ti-6Al-4V Alloy. Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science, v. 42, p. 3031-3034, 2011.

SANTOS, G.S. Efeito da nitretação a laser na resistência à fadiga de alto ciclo do titânio grau 2. Dissertação. PPGEM, EEL – USP, 2022.

SATHISH, S., GEETHA, M., PANDEY, N.D., RICHARD, C., ASOKAMANI, R. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys, *Materials Science and Engineering C*, v. 30, p.376–382, 2010.

SAVONOV, G.; CAMARINHA, M.G.; ROCHA, L. O.; BARBOZA, M.J.R.; MARTINS, G.V.; REIS, D.A.P. Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy. *Surface & Coating Technology*, v. 374, p. 736-744, 2019.

SUBRAMANIAN, B.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. Microstructural, mechanical, and electrochemical corrosion properties of sputtered titanium-aluminium-nitride films for bio-implants. *Vacuum*, v. 85, p. 601-609, 2010.

SUBRAMANIAN, B.; MURALEEDHARAN, C.V.; ANANTHAKUMAR, R.; JAYACHANDRAN, M. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxide nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface and coatings Technology*, v. 205, p. 5014-5020, 2011.

SZARANIEC, B.; PIELICHOWSKA, K.; PAC, E.; MENASZEK, E. Multifunctional polymer coatings for titanium implants. *Materials Science and Engineering:C*, v.93, p.950-957, 2018.

VALENTIM, M. B. Caracterização e resistência à corrosão do titânio grau 2 submetido a nitretação a laser. Dissertação. PPGEM, EEL – USP, 2022.

VELLOSO, V.; NOZAKI; TAPIA L.; DIEGO; CIOFFI, M.O.; OLIVEIRA, R.; BARBOZA, M.J.R.; VOORWALD, H.; HÉNAFF, G. Fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma immersion ion implantation: temperature effect. *Matec Web of Conferences*, v. 165, p. 14001, 2018.

XU, W.; YAGOSHI, K.; KOGA, Y.; SASAKI, M.; NIIDOME, T. Optimized polymer coating for magnesium alloy-based bioresorbable scaffolds for long-lasting drug release and corrosion resistance. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 163, p. 100–106, 2018.

ZHANG, F.; HU, Q.; WEI, Y.; MENG, W.; WANG, R.; LIU, J.; NIE, Y.; LUO, R.; WANG, W.; SHEN, B. Surface modification of titanium implants by pH-Responsive coating designed for Self-Adaptive antibacterial and promoted osseointegration. *Chemical Engineering Journal*, v.435, p.134802, 2022.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings Technology*, v.200, 2192-2207, 2005.