

**UNESP**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DO CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**GUARATINGUETÁ**

**2013**

**JORGE LUIZ ROSA**

**OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OBTENÇÃO DE NANOTUBOS EM Ti-  
Cp POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E APLICAÇÃO NA LIGA  
EXPERIMENTAL Ti-35Nb-7Zr**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do  
*Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Roberto Zenhei Nakazato  
Co-orientador: Alain Laurent Marie Robin

GUARATINGUETÁ

2013

Rosa, Jorge Luiz  
R788o Otimização dos parâmetros para obtenção de nanotubos em Ti-Cp por anodização eletroquímica e aplicação na liga experimental Ti-35Nb-7Zr / Jorge Luiz Rosa - Guaratinguetá : [s.n.], 2013.  
100 f. : il.  
Bibliografia: f. 92-100

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013.  
Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato  
Coorientador: Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin

1. Nanotubos 2. Ligas de titânio 3. Titânio I. Título


CDU 620.1(043)

*JORGE LUIZ ROSA*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

  
Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO  
Orientador / Unesp-Feg

  
Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. MESSIAS BORGES SILVA  
Unesp-Feg

  
Prof. Dr. GILBERT SILVA  
UNIFEI

  
Prof. Dr. JEFFERSON FABRICIO CARDOSO LINS  
UFF/VMT

Junho de 2013

## DADOS CURRICULARES

### JORGE LUIZ ROSA

NASCIMENTO	18.11.1968 – Piquete /SP
FILIAÇÃO	Jorge Rosa Maria Antônia dos Santos Rosa
1991/1994	Graduação em Tecnologia Mecânica – Faculdades Integradas de Cruzeiro – Cruzeiro-SP.
1997/1999	Especialização em Engenharia da Qualidade, <i>Lato Sensu</i> , Escola de Engenharia de Lorena - USP – Lorena-SP.
2002/2004	Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado na Faculdade de Engenharia do <i>Campus</i> de Guaratinguetá da UNESP - São Paulo.
2009/2012	Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado na Faculdade de Engenharia do <i>Campus</i> de Guaratinguetá da UNESP - São Paulo.

## **DEDICATÓRIA**

À minha esposa, Geórgia Francis da Silva Rosa, pela compreensão e superação dos períodos difíceis e quando a pesquisa e o trabalho tomaram conta de nossas vidas.

Aos meus queridos filhos Geovana Mara e Thiago Luiz, pelo carinho, alegria e o brilho dos seus sorrisos e dos seus olhares, uma fonte de energia para seguir o caminho.

À minha mãe Maria Antônia, pela vida e pela missão da criação dos 07 filhos, com o falecimento do meu pai, Jorge Rosa aos seus 40 anos, a quem dedico e agradeço in-memoria...

Aos meus irmãos e familiares pelo incentivo.

Em especial ao Prof. Dr. Alain Robin, pela amizade, paciência, orientação e a confiança...

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela luz que ilumina o meu caminho e me dá força para lutar e continuar minha missão aqui na terra...

Ao Prof. Dr. Roberto Nakazato que aceitou e apoiou neste desafio, pela orientação do trabalho, pela sua paciência, sabedoria e educação.

Ao Prof. Alain Robin, pela amizade, paciência, orientação e a confiança.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação da FEG/UNESP, Regina Célia Galvão Faria Alves, Sidney Eustáquio Ramos Rabelo, Maria Cristina Silva de Oliva pela atenção no atendimento.

À UNESP - Campus de Guaratinguetá, pela oportunidade de realizar o curso de pós-graduação.

À EEL-USP, pelo apoio e disponibilidade do uso da infraestrutura dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais.

Ao LNLS- Campinas-SP, pela disponibilidade do Laboratório de Nanotecnologia do LME/LNano/CNPEM, pelo uso do Laboratório de Nanotecnologia, em especial os técnicos Paulo e Sidney.

À empresa SIN – Sistema Nacional de implantes, pelo apoio dado à pesquisa, na pessoa do Sr. Márcio Bortolli.

Ao amigo e pesquisador M.Sc. Bento Ferreira, pelo apoio técnico e troca de informações do trabalho.

À aluna de IC Michelle Ribeiro, pela competência e colaboração na execução do trabalho.

À minha amiga Dra. Paula Soares, pelo incentivo, colaboração e sua amizade.

À minha amiga Dra. Conceição da FEG/UNESP, pelo incentivo e colaboração.

Ao amigo da Robécio aluno de IC do Demar-USP, pelo apoio na realização dos análises de Raio X.

Aos professores do Departamento de Química da FEG/UNESP.

Aos meus amigos técnicos de Demar-USP.



Nas conquistas os sábios sabem que não existe perda sem ganho e tampouco ganho sem perda. Quando se ganha algo, é porque algo foi perdido. No entanto, quando se perde, mas se aprende com a perda, isto representa um ganho. Eis a vida..... “*André Prado*”

ROSA, J.L.- Otimização dos parâmetros para obtenção de nanotubos em Ti-Cp por anodização eletroquímica e aplicação na liga experimental Ti-35Nb-7Zr. 100f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. SP, 2013.

## **RESUMO**

Este estudo tem com objetivo principal buscar a otimização do processo de obtenção de nanotubos auto-organizados na superfície plana do Ti-Cp pela técnica de anodização eletroquímica e a aplicação da condição experimental otimizada nas superfícies da liga experimental Ti-35Nb-7Zr e de um implante comercial de Ti. No estudo de otimização dos principais fatores do processo (eletrólito, tempo e potencial) foi utilizada a ferramenta de planejamento de experimento - DOE. A formação da camada de titânia foi observada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução-SEM/FEG e espectroscopia de energia de raios X. O tratamento térmico para estabilização da fase cristalina dos óxidos, realizado a 300, 400 e 500°C, revelou a formação de anatase a partir de 400°C, porém acima desta temperatura ocorre o fechamento e coalescência dos nanotubos. Ensaio eletroquímico realizados em solução de Ringer mostraram que superfícies de titânio recobertas com nanotubos de TiO<sub>2</sub> são menos resistentes à corrosão do que o titânio como recebido. Através do emprego do DOE foi possível verificar que a melhor condição de ajuste experimental na obtenção de nanotubos auto-organizados para o Ti-Cp foi o meio glicerol-H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>F, e com controle dos fatores potencial, tempo e concentração de NH<sub>4</sub>F obteve-se o óxido com as características desejadas. O potencial foi o fator que apresentou maior influência no processo. A aplicação da melhor condição experimental sobre o implante comercial de Ti possibilitou a formação de nanotubos com pequena alteração na morfologia. Já, sobre a superfície da liga Ti-35Nb-7Zr foram observados nanotubos com alterações significativas na morfologia e dimensões diferentes da observada sobre o Ti-Cp.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotubo, Titânio, Liga de titânio, DOE, Anodização eletroquímica e Biomateriais.

ROSA, J.L.- Optimization of parameters in obtaining nanotubes on Ti-Cp by electrochemical anodization and application of the Ti-35Nb-7Zr experimental alloy. 100f. Thesis (Ph.D. in Mechanical Engineering) - College of Engineering Campus of Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. SP, 2013.

#### ABSTRACT

This study has as its main objective the optimization of the process of obtaining nanotubes self-assembled on the Ti-Cp flat surface by electrochemical anodization technique and application of this experimental condition on the surfaces of the Ti-35Nb-7Zr experimental alloy and commercial Ti implant. In the optimization study of main factors of the process (electrolyte, anodization time and potential) was used the method Design of Experiments - DOE. The formation of the layer of titania was observed by Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The heat treatment used to stabilize the crystalline phase of the oxides conducted at 300, 400 and 500°C revealed the formation of anatase from 400°C, but above this temperature occurs closing and coalescence of the nanotubes. Electrochemical tests performed in Ringer's solution showed that titanium surfaces coated with TiO<sub>2</sub> nanotubes are less corrosion resistant than titanium as received. By employing the DOE was possible to verify that the best experimental setting condition in obtaining self-organized nanotubes for Ti-Cp was the glycerol-H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>F electrolyte, and controlling the factors, potential, anodization time and concentration of NH<sub>4</sub>F, was obtained the oxide with the desired characteristics. The potential was the factor that most influenced the process. The application of the best experimental condition on commercial Ti implant enabled the formation of nanotubes with small change in morphology. But on the Ti-35Nb-7Zr alloy surface were observed significant changes in nanotubes morphology and different dimensions from that observed for Ti-Cp.

**KEYWORDS:** Nanotube, Titanium, Titanium alloy, DOE, Electrochemical anodization, Biomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- Representação esquemática do crescimento de nanotubos: (a) reação catódica; (b) reação anódica; (c) estado de transição da camada de TiO <sub>2</sub> (d) início da formação dos nanotubos de titânia e (e) formação dos nanotubos (MINAGAR <i>et al.</i> , 2012).....	21
FIGURA 2	- Morfologia de nanotubos obtidos para Ti-Cp após anodização em eletrólito formado por H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1mol/L + HF 0,3% (g.L) (10 V) (a) vista superficial; (b) vista longitudinal (BAUER <i>et al.</i> , 2006).....	21
FIGURA 3	- Representações das estruturas cristalinas dos três formas alotrópicas do dióxido de titânio, TiO <sub>2</sub> : (a) rutilo, (b) anatase, e (c) broquita apud ESCADA, 2012. (Adaptado de <a href="http://www.acesscience.com/content/Titanium-xides/801320">http://www.acesscience.com/content/Titanium-xides/801320</a> ).....	26
FIGURA 4	- Diagrama de fase esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β (adaptada de LAHEURTE et al, 2005 apud SCHNEIDER 2010).....	27
FIGURA 5	- Representação dos valores experimentais e teóricos da variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para os sistemas Ti-Nb-Zr-(Ta) (ELIAS et al, 2006) e binários Ti-MT, respectivamente (adaptado de HAO <i>et al.</i> , 2007).....	28
FIGURA 6	- Micrografias ópticas da liga Ti-35Nb-7Zr: (A) solubilizada a 1000°C/2h WQ, (B) recristalizadas a 1000°C/2h WQ. (ELIAS <i>et al.</i> , 2006).....	29
FIGURA 7	- Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h-WQ (ELIAS et al., 2006).....	29
FIGURA 8	- Representação do processo de anodização eletroquímica e possíveis morfologias da camada de óxidos (Adaptado de ROY <i>et al.</i> , 2011 apud ESCADA, 2012).....	33
FIGURA 9	- Estrutura da camada de óxido de titânio obtida pela anodização (Adaptado de CHICOV <i>et al.</i> , 2009 apud ESCADA, 2012).....	35
FIGURA 10	- Representação esquemática da estrutura óssea (MINAGAR <i>et al.</i> , 2012).....	36

FIGURA 11	- Modelo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) a uma interface simples metal/solução.....	42
FIGURA 12	- Fluxograma de materiais e métodos.....	43
FIGURA 13	- Preparação das amostras para anodização eletroquímica.....	44
FIGURA 14	- Montagem experimental para anodização eletroquímica.....	45
FIGURA 15	- Microscópio Eletrônico de Varredura – SEM/FEG. Laboratório de Nanotecnologia do LME/LNano/CNPEM em Campinas-SP, Brasil.....	47
FIGURA 16	- Equipamento de difração de raios X da PANalytical e detalhe do porta-amostra, EEL-USP.....	50
FIGURA 17	Equipamentos e célula eletroquímica empregados nos ensaios de corrosão.....	51
FIGURA 18	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 2 ( $H_3PO_4$ 1M+ HF 0,5%, em massa).....	53
FIGURA 19	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 7 ( $H_2SO_4$ 1M+ HF 0,5%, em massa).....	53
FIGURA 20	- Imagens da superfície da amostra do experimento 8 ( $H_2SO_4$ 1M+ HF 0,5%, em massa).....	53
FIGURA 21	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 9 ( $H_2SO_4$ 1M+ HF 0,5%, em massa).....	54
FIGURA 22	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 4 glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 1% (em massa) 10V/2h.....	54
FIGURA 23	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5 Glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 1% (em massa), 10V/3h.....	55
FIGURA 24	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5, glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 1% (em massa), 20V/3h, com as dimensões dos nanotubos.....	55
FIGURA 25	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 6 glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 1% (em massa) 30V/1h.....	55
FIGURA 26	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 3, glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 0,5% (em massa), 30V/1h).....	57
FIGURA 27	- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 4, glicerol- $H_2O$ + $NH_4F$ 1,5% (em massa), 30V/1h).....	58

FIGURA 28	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 7, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 0,5% (em massa), 30V/3h).....	58
FIGURA 29	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 8, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,5% (em massa), 30V/3h).....	59
FIGURA 30	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 1, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 0,5% (em massa), 30V/1h).....	60
FIGURA 31	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 2, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,5% (em massa), 10V/1h).....	60
FIGURA 32	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 0,5% (em massa), 10V/3h).....	60
FIGURA 33	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 6, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,5% (em massa), 10V/3h).....	61
FIGURA 34	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h.....	61
FIGURA 35	-	Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 1, glicerol-H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> F 0,5% (em massa), 10V/1h.....	62
FIGURA 36	-	Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 2, glicerol-H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> F 1,5% (em massa), 10V/1h.....	62
FIGURA 37	-	Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 5, glicerol-H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> F 0,5% (em massa), 10V/3h.....	63
FIGURA 38	-	Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h.....	63
FIGURA 39	-	Espectro de EDS da camada lateral de óxido realizada no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0%, em massa, 20V/2h.....	64
FIGURA 40	-	Espectro de EDS da camada superior de óxido realizada no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0%, em massa, 20V/2h.....	64
FIGURA 41	-	Gráfico do efeito dos fatores da “fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em meio glicerol. ....	66
FIGURA 42	-	Gráfico de Pareto da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em meio glicerol.....	66

FIGURA 43	- Gráfico de superfície de resposta da “fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função do Potencial x $\text{NH}_4\text{F}$ em meio glicerol.....	67
FIGURA 44	- Gráfico de superfície de resposta da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função do Potencial x Tempo em meio glicerol.....	67
FIGURA 45	- Gráfico de superfície de resposta da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função do $\text{NH}_4\text{F}$ x Tempo em meio glicerol.....	68
FIGURA 46	- Gráfico do efeito dos fatores na resposta “Qualidade superficial dos nanotubos ( $\text{R}_2$ )” em meio glicerol.....	69
FIGURA 47	- Gráfico de Pareto da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $\text{R}_2$ )” em meio glicerol.....	70
FIGURA 48	- Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $\text{R}_2$ )” em função do Potencial x $\text{NH}_4\text{F}$ em meio glicerol.....	70
FIGURA 49	- Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $\text{R}_2$ )” em função do Tempo x $\text{NH}_4\text{F}$ em meio glicerol.....	71
FIGURA 50	- Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $\text{R}_2$ )” em função do Tempo x $\text{NH}_4\text{F}$ em meio glicerol.....	71
FIGURA 51	- Morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico de $300^\circ\text{C}$ .....	72
FIGURA 52	- Morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico de $400^\circ\text{C}$ .....	73
FIGURA 53	- Morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico de $500^\circ\text{C}$ .....	73
FIGURA 54	- Difrátogramas de raios X das superfícies modificadas do Ti-Cp sem tratamento térmico e tratados a $300$ , $400$ e $500^\circ\text{C}$ .....	74
FIGURA 55	- Difrátogramas de raios X das superfícies do Ti-Cp (branco) e do suporte de PVC.....	75
FIGURA 56	- Curvas de potencial em circuito aberto do Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.....	78

FIGURA 57	- Curvas de polarização do Ti-CP, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.....	78
FIGURA 58	- Diagramas de impedância: (a) Nyquist e (b) Body do Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.....	80
FIGURA 59	- Imagens de SEM/FEG da superfície da liga Ti35Nb7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h.....	81
FIGURA 60	- Imagens de SEM/FEG da superfície da liga Ti35Nb7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h, na região compacta.....	81
FIGURA 61	- Imagens de SEM/FEG da superfície da liga Ti35Nb7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h.....	82
FIGURA 62	- Espectro de EDS da camada de óxido de nanotubos da liga Ti-35Nb-7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> F 1,0% (em massa), 20V/2h.....	82
FIGURA 63	- Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido compacta da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (30.000x).....	83
FIGURA 64	- Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido compacta da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (60.000x).....	83
FIGURA 65	- Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido compacta da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (100.000x).....	84
FIGURA 66	- DRX da liga experimental Ti-35Nb-7Zr.....	84
FIGURA 67	- Imagem por SEM-FEG: (a) do implante de Ti-Cp 32x. Região do vértice do filete: (b) 100x, (c) 30.000x, (d) 60.000x, (e) 100.000x, (f) 200.000x.....	86
FIGURA 68	- Imagem por SEM-FEG da região lateral do filete do implante de Ti-Cp: (a) 100x; (b) 10.000x; (c) 30.000x; (d) 60.000x; (e) 100.000x. (f) dimensões dos nanotubos no implante, 400.000x.....	87



## LISTA DE TABELAS E QUADROS

QUADRO 1	- Alguns meios (eletrólitos) empregados na anodização do Ti.....	22
TABELA 1	- Propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio (VELTEN <i>et al.</i> , 2002).....	26
TABELA 2	- Composição química do titânio comercial adaptado da Norma ASTM F-67 (Composição máxima em % p/p).....	29
TABELA 3	- Valores médios das propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr, nas condições forjada e recristalizada 1200°C/2h - WQ.....	26
QUADRO 2	- Métodos de modificação de superfície empregados para titânio e suas ligas (adaptado de SOBIESZCZYK <i>et al.</i> , 2010).....	31
TABELA 4	- Fatores de controle e seus respectivos níveis da L <sub>9</sub> de Taguchi.....	45
TABELA 5	- Arranjo ortogonal do tipo L <sub>9</sub> de Taguchi com 3 fatores (meio, tensão e tempo) a 3 níveis de controle cada.....	46
TABELA 6	- Fatores de controle e seus níveis da matriz L <sub>8</sub> com quaduplicata ponto central.....	46
TABELA 7	- Matriz experimental de L <sub>8</sub> com ponto central com os fatores de controle e seus respectivos níveis.....	47
TABELA 8	- Composição volumétrica da solução utilizada para decapagem do Ti, Nb e Zr.....	48
TABELA 9	- Matriz experimental de L <sub>8</sub> com quaduplicata ponto central e valores das variáveis respostas R <sub>1</sub> Fração da área superficial ocupada por nanotubos (quantitativo) e R <sub>2</sub> qualidade dos nanotubos (qualitativo).....	57
TABELA 10	- Dimensional dos nanotubos nos experimentos da L <sub>8</sub> com quaduplicata ponto central.....	63
TABELA 11	- Análise de variância dos resultados da fração superficial (R <sub>1</sub> ) preenchida por nanotubos.....	65
TABELA 12	- Análise de variância dos resultados da “Qualidade superficial dos nanotubos em meio glicerol”.....	69
TABELA 13	- Valores dos parâmetros eletroquímico do Ti-NT-TT, Ti-CP e Ti-NT em meio Ringer.....	77
TABELA 14	- Composição dos elementos da liga Ti-35Nb-7Zr por EDS.....	82

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NT	- Nanotubo
Cp	- Comercialmente puro
DOE	- Planejamento de experiment (Design of experiment)
SEM/FEG	- Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução
WQ	- Resfriamento em água
MT	- Metais de transição
e/a	- Elétron/átomo
PVD	- Deposição química de vapor
V	- Volts
i	- Corrente elétrica
pH	- Potencial de hidrogênio
2 <sup>k</sup>	- Fatorial completo
L <sub>8</sub>	- Matriz experimental
Hz	- Hertz
Z(ω)	- Impedância eletroquímica
OPS	- Solução de suspensão de alumina
CEPENEM	- Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
LME	- Laboratório de Microscopia Eletrônica
RPM	- Rotações por minnuto
OCP	- Potencial em circuito aberto
EDS	- Espectro de energia dispersiva
PVC	- Policloreto de viníla
G.L	- Grau de liberdade
S.Q.F	- Soma Quadrática dos Fatores
S.M.Q	- Soma Média Quadrática
F	- Fator de significancia
P	- Probabilidade

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
3.1	Titânio e ligas do sistema Ti-Nb-Zr.....	25
3.2	Tratamento de superfície para implantes.....	30
3.3	Anodização eletroquímica.....	31
3.4	Biomaterial e implantes ósseos.....	35
3.5	Formação de nanotubo de TiO <sub>2</sub> em titânio e suas ligas.....	37
3.6	Planejamento de experimento – DOE.....	37
3.7	Técnicas de ensaios eletroquímicos.....	40
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODO .....</b>	<b>43</b>
4.1	Definição do meio de anodização do titânio Cp.....	44
4.2	Obtenção de nanotubos sobre a superfície da liga experimental Ti-35Nb-7Zr.....	48
4.3	Obtenção de nanotubos sobre a superfície de implante comercial de Ti.....	49
4.4	Tratamento térmico do TiO <sub>2</sub> .....	49
4.5	Difratometria de raios X (DRX).....	50
4.6	Ensaio eletroquímico.....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
5.1	Fase I – Seleção do meio empregando matriz experimental L <sub>9</sub> pelo método de Taguchi.....	52
5.1.2	Morfologia superficial da camada de anodização do Ti obtida nos experimentos da Tabela 3 do arranjo L <sub>9</sub> .....	52
5.2	Fase II – Planejamento de experimento fatorial completo 2 <sup>k</sup> empregando uma matriz L <sub>8</sub> com quadruplicada no ponto central.....	56
5.2.1	Morfologia da camada de anodização nos experimentos L <sub>8</sub> da Tabela 7.....	56
5.3	Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), da camada anodizada do Ti-Cp em meio glicerol-H <sub>2</sub> O no ponto central.....	64
5.4	Análise estatística dos resultados da fração da área superficial R <sub>1</sub> em meio glicerol-H <sub>2</sub> O.....	65
5.4.1	Análise estatística dos resultados da qualidade superficial dos nanotubos R <sub>2</sub> em meio glicerol-H <sub>2</sub> O.....	68

5.5	Tratamento térmico do Ti-Cp no ponto central.....	72
5.6	Análise por difratometria de Raios X (DRX).....	73
5.7	Ensaio eletroquímico da superfície Ti-Cp.....	76
5.8	FASE III - Obtenção de nanotubo na superfície da liga Ti-35Nb-7Zr.....	80
5.8.1	Tratamento térmico da liga experimental Ti-35Nb-7Zr superfície com nanotubos.....	83
5.8.2	Análise por difratometria de Raio-X (DRX) da liga experimental Ti-35Nb-7Zr superfície plana com nanotubos.....	84
5.9	FASE V - Obtenção de nanotubo na superfície do implante comercial Ti.....	85
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>90</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIA .....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Há pouco mais de uma década, muitos trabalhos de pesquisa vêm sendo dedicados ao estudo da formação e caracterização de nanotubos auto-organizados e altamente ordenados de óxidos de metais. Dentre estes materiais se destacam os nanotubos de titânia, devido ao seu extenso campo de aplicações, como em fotocatalise, material fotovoltaico em células solares, sensores e principalmente como modificação de superfície em material metálico para implantes. Nanotubos crescidos sobre superfície de materiais para aplicações em implantes ortopédicos e ortodônticos têm se mostrado eficientes na melhoria do processo de interação osso/metal (KANECO; WESTERHOFF; CRITTENDEN, 2007).

De acordo com Lim e Oshida (2001) o estudo da ligação das células ao titânio é de suma importância na área que envolve o entendimento do comportamento de implantes dentários. Para que os implantes dentários produzam resultados positivos, é necessário que a superfície promova resposta desejável das células e dos tecidos em contato com o implante. Os comportamentos celulares, tais como adesão, mudança morfológica, alteração funcional e proliferação são extremamente afetadas pelas propriedades da superfície tais como morfologia, rugosidade e energia livre (Coutinho, 2007).

De acordo com Deligianni et al (2001), a produção de superfícies que possibilitem respostas plausíveis das células que estão em contato com o implante, têm sido um dos objetivos primordiais no que tange ao planejamento de um sistema de implantes. O autor enfatiza ainda que a composição e a estrutura dos óxidos da superfície do biomaterial exercem uma função de suma importância nos fenômenos que ocorrem na interface durante a resposta biológica, como a energia de superfície.

Nanotubos de titânia podem ser obtidos por diferentes métodos, sendo que a maioria dos estudos utiliza o processo de anodização de chapas finas de titânio metálico (KANECO; WESTERHOFF; CRITTENDEN, 2007, MAN; DEMETRESCU, 2008), apesar de outros métodos também terem sido utilizados, como o processo sol-gel e a síntese hidrotérmica a partir de pós de óxidos de titânio (WANG et al., 2002).

A anodização consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o material a ser anodizado (anodo) e um catodo, muitas vezes constituído de platina, ambos imersos num eletrólito específico. É um método relativamente simples que permite um melhor controle do diâmetro, da espessura e do comprimento dos nanotubos, conforme ilustrado na Figura 1 (MACAK et al., 2006).

Basicamente, o crescimento do filme anódico é determinado por um balanço entre a taxa de formação e taxa de dissolução do filme de óxido dada pela natureza do eletrólito, principalmente pela presença do íon flúor, que está intimamente ligada a outros parâmetros de processamento como, por exemplo, concentração do eletrólito, potencial aplicado, densidade da corrente, tempo e pH. A partir da otimização desses parâmetros é possível a obtenção de superfícies contendo nanotubos conforme ilustrado na Figura 2.

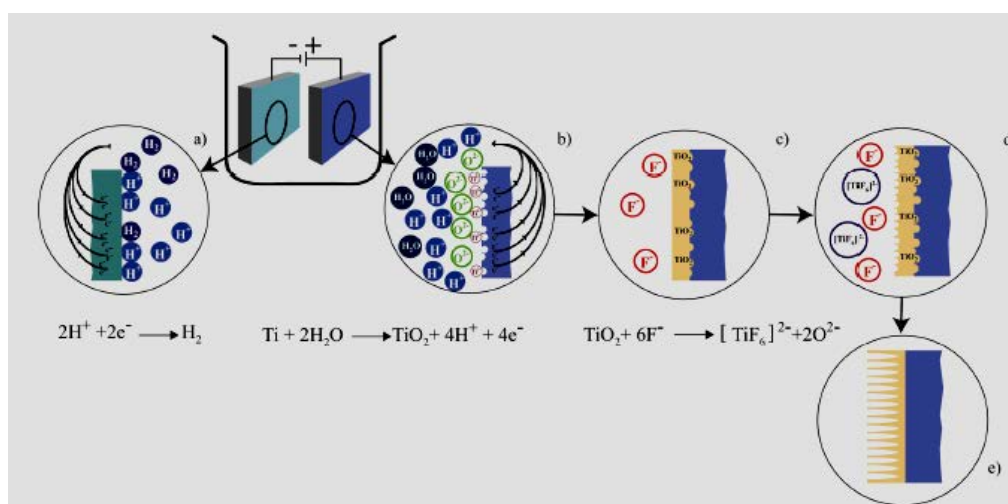


Figura 1 - Representação esquemática do crescimento de nanotubos: (a) reação catódica; (b) reação anódica; (c) estado de transição da camada de TiO<sub>2</sub> (d) início da formação dos nanotubos de titânia e (e) a formação dos nanotubos (MINAGAR et al., 2012).

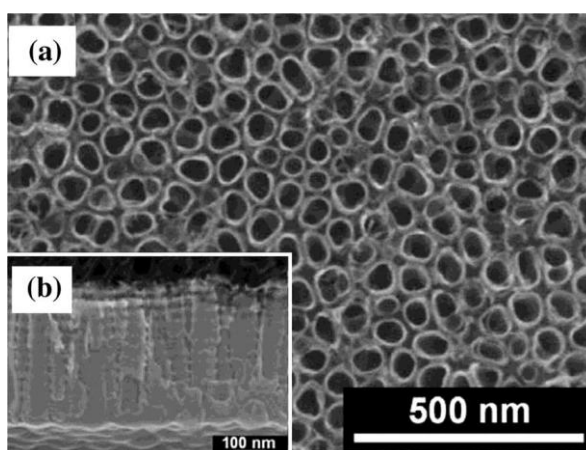


Figura 2 - Morfologia de nanotubos obtidos para Ti-Cp após anodização em eletrólito formado por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1mol/L + HF 0,3% (g/L) (10 V) (a) vista superficial; (b) vista longitudinal (BAUER et al., 2006).

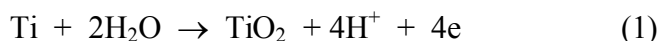
Os eletrólitos empregados para a anodização do titânio são diversos: meio aquoso, mistura água-solvente orgânico ou solvente orgânico contendo reagentes fluoretados. A relação dos meios empregados é extensa, podendo-se citar alguns, conforme mostrado no Quadro 1:

Quadro 1 – Alguns meios (eletrólitos) empregados na anodização do Ti.

H <sub>2</sub> O-HF	-KANECO; WESTERHOFF; CRITTENDEN, 2007; LEE; SMYRL, 2008;
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HF	- PRIDA, et al., 2007;
H <sub>2</sub> O-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -HF	- GHICOV et al., 2005, ZHAO et al., 2007;
H <sub>2</sub> O-metanol-HF	- KANECO; WESTERHOFF; CRITTENDEN, 2007;
H <sub>2</sub> O-glicerol-NH <sub>4</sub> F ou NaF e H <sub>2</sub> O-etilenoglicol-NH <sub>4</sub> F ou NaF	- YU; WANG, 2010

Os nanotubos de titânia crescem devido a duas reações competitivas:

a) formação do óxido devido à anodização:



b) dissolução química do óxido pelos íons fluoretos:



Alguns trabalhos recentes mostraram que o íon fluoreto não é o único elemento que pode prover a formação de nanotubos e que estes podem ser obtidos também com sucesso em meios contendo cloretos e brometos (NGUYEN; BHARGAVA; DEVINE, 2008).

Os nanotubos de titânia são geralmente caracterizados quanto à morfologia, diâmetro, espessura, comprimento, distribuição e homogeneidade dos tubos (KANECO; WESTERHOFF; CRITTENDEN, 2007; NGUYEN; BHARGAVA; DEVINE, 2008), também a cristalinidade e fases presentes antes e após tratamentos térmicos (AWITOR, 2008; LEE; SMYRL, 2008; ZHAO, 2007; ZLAMAL, 2007; LAI, 2010; YU; WANG, 2010), e dependendo da aplicação, algumas propriedades relacionadas são caracterizadas, como, fotocatalíticas (fotodegradação) (ZHAO, 2007; ZLAMAL, 2007; WANG, 2010),

características fotoeletroquímicas (fotocorrente) (LAI, 2010; YU; WANG, 2010), biocompatibilidade (crescimento de células osteoblásticas) (OH; JIN, 2006) e resistência à corrosão (PIRVU, DEMETRESCU et al., 2008). Os estudos realizados mostram que os principais parâmetros que afetam as propriedades dos nanotubos são: meio de anodização, diferença de potencial anodo-catodo ou potencial do anodo *versus* eletrodo de referência, tempo de anodização e tratamentos térmicos pós-anodização.

Foi mostrado mais recentemente que camadas de nanotubos podiam também ser obtidas por anodização sobre ligas de titânio, como Ti-6Al-4V (MACAK et al., 2005), ligas dos sistemas Ti-Nb (JANG et al., 2009), Ti-Zr (KIM et al., 2009), Ti-Hf (PARK et al., 2009), Ti-Nb-Zr (SAJI; CHOE, 2009), Ti-Nb-Ta-Zr (SAJI; CHOE; BRANTLEY, 2009) e Ti-Ta (TSUSCHIYA et al., 2009). Os nanotubos nestes casos são formados de óxidos mistos dos elementos constituintes do metal base. Eletrólitos a base de  $H_3PO_4$  (LUO et al., 2008; SAJI; CHOE, 2009; LAI, 2010; YU; WANG, 2010), de  $H_2SO_4$  (TSUSCHIYA et al., 2009) e de glicerol contendo NaF,  $NH_4F$  ou HF (BAI et al., 2010) foram utilizados. Foi reportada que a homogeneidade dos nanotubos depende da microestrutura das ligas, e que uma maior dificuldade é encontrada para se obter camada uniforme de nanotubos sobre ligas bifásicas (LUO et al., 2008; BAI et al., 2010; TSUSCHIYA et al., 2009). Bai et al. (2010), usando soluções de anodização contendo glicerol, mais viscosos do que os aquosos, conseguiu obter camadas homogêneas de nanotubos sobre a liga bifásica Ti-35Nb-5Zr.

A liga do sistema Ti-Nb-Zr, desenvolvida e caracterizada especificamente para aplicações biomédicas, apresenta excelentes propriedades mecânicas (principalmente baixo módulo de elasticidade), boa biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão (SCHNEIDER, 2001). A liga experimental Ti-35Nb-7Zr foi projetada segundo valores favoráveis da razão elétron/átomo ( $e/a$ ) para obter baixo módulo de elasticidade, até 33 GPa (SCHNEIDER et al., 2010).

Neste trabalho, o estudo dos principais fatores do processo de anodização eletroquímica do Ti-Cp, que têm influência significativa na formação de nanotubos auto-organizados, foi empregada a ferramenta estatística de planejamento de experimentos “Design of Experiments – DOE”, para ordenação e otimização dos principais fatores: potencial, eletrólito e tempo (BRUNS et al., 1994). Posteriormente, a condição de melhor ajuste experimental foi aplicada sobre a superfície da liga experimental Ti-35Nb-7Zr e de implante comercial de Ti.



## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Aplicação do DOE na otimização dos principais fatores do processo de anodização eletroquímica para obtenção de nanotubos auto-organizados na superfície do Ti-Cp;
- Caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos sobre o Ti-Cp;
- Realização de tratamento térmico para avaliação da cristalinidade do óxido no Ti-Cp;
- Realização do estudo eletroquímico para comparação das diferentes superfícies testadas no Ti-Cp;
- Aplicação da melhor condição de ajuste experimental sobre a superfície plana da liga experimental Ti-35Nb-7Zr e sobre a superfície de implante comercial de Ti.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Titânio e ligas do sistema Ti-Nb-Zr

Os materiais metálicos vêm sendo a melhor opção para substituição de tecido duro (osso) em longo prazo, devido as suas excelentes propriedades mecânicas e química. O titânio e suas ligas  $\beta$ , devido a sua capacidade de formação de uma camada de óxido auto-organizado, sob condições controladas, além de proteger a superfície da corrosão, impede a liberação de íons, e são amplamente aceitos como implantes metálicos biocompatíveis. A modificação da superfície, com a formação de nanotubos em implantes é essencial para promoção da osseointegração desses biomateriais e estão recebendo cada vez mais atenção para as técnicas de modificação de superfície (MINAGAR et al., 2012).

Dentre os biomateriais metálicos utilizados em aplicações biomédicas, o titânio é o mais empregado na fabricação de implantes dentários devido suas propriedades mecânicas e químicas, principalmente pela formação de uma camada passiva de  $\text{TiO}_2$  (ELIAS et al., 2008). A resistência à corrosão é resultado desse filme de óxido formado naturalmente sobre o substrato de titânio, que possui um baixo nível de condutibilidade elétrica e elevada resistência à corrosão em meio fisiológico (SPRIANO et al., 2005).

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) presente na superfície do titânio e suas ligas é termodinamicamente estável e existe em três formas alotrópicas: rutilo, broquita e anatase, como é observado na Figura 3. As fases anatase e rutilo são tetragonais, enquanto a broquita possui estrutura cristalina ortorrômbica. Dentre essas três formas alotrópicas, a mais estável é o rutilo (TANG et al., 1994), o qual quando comparado à anatase possui menor energia de superfície (SCHARNWEBER et al., 2002). LIM et al., (2001) prepararam diversas modificações na superfície do titânio puro e por meio de medidas do ângulo de contato, potencial eletroquímico da superfície e rugosidade, observaram que a superfície formada apenas por rutilo é hidrofóbica, enquanto a superfície coberta por uma mistura de rutilo e anatase é hidrofílica. Shibata e Zhu (1995), usando microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Raman e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) relataram que filmes formados em temperatura ambiente e potenciais menores do que 6 V são amorfos, entretanto, o filme cristaliza em temperaturas maiores de 60°C, e em potenciais maiores que 7 V. Na Tabela 1 podem ser verificadas algumas propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio.

O titânio comercial apresenta uma classificação de acordo com a norma ASTM F-67, com as diferentes composições químicas, conforme é mostrado na tabela 2.

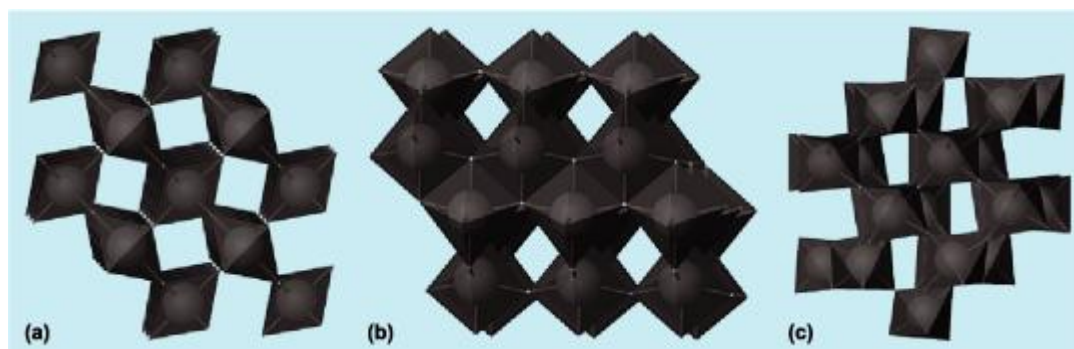


Figura 3 - Representações das estruturas cristalinas dos três formas alotrópicas do dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$  : (a) rutilo, (b) anatase, e (c) bruquita. (Adaptado de <http://www.acesscience.com/content/Titanium-oxides/801320> apud ESCADA, 2012).

Tabela 1- Propriedades físicas das formas alotrópicas do dióxido de titânio (VELTEN et al., 2002)

Propriedades físicas	Rutilo	Bruquita	Anatase
Célula unitária	Tetragonal	Ortorrômbica	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	$a_o = 4,58$ $c_o = 2,98$	$a_o = 9,17$ $b_o = 5,43$ $c_o = 5,13$	$a_o = 3,78$ $c_o = 9,50$
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	4,245	4,119	3,893
Volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	18,817	19,393	20,519
Energia de formação (kJ/mol)	945	942	939
Constante dielétrica ( $\epsilon$ )	110	78	48

Tabela 2- Composição química do titânio comercial adaptado da Norma ASTM F-67 (Composição máxima em % p/p)

Classificação	Nitrogênio	Hidrogênio	Oxigênio	Carbono	Ferro
Grau 1	0,3	0,0125	0,18	0,10	0,2
Grau 2	0,3	0,0125	0,25	0,10	0,3
Grau 3	0,5	0,0125	0,35	0,10	0,3
Grau 4	0,5	0,0125	0,40	0,10	0,5

Durante as últimas décadas, ligas de Ti- $\beta$  contendo elementos não tóxicos (Mo, Zr, Nb, Ta e Fe) foram desenvolvidas com objetivo de possuírem alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade juntamente com outros requisitos necessários para uma bioliga ideal. O módulo de elasticidade, propriedade intrínseca do material, está relacionado às forças e à densidade de ligações entre os átomos. Essas forças de ligação não são relacionadas apenas à

estrutura cristalina, mas também com as distâncias entre os átomos, e podem ser afetadas por adição de elementos de liga, tratamento térmico e deformação plástica, mas não são sensíveis ao tamanho de grão nem à morfologia dos materiais (ZHOU et al, 2004).

A adição de elementos de liga ao titânio visa basicamente a manutenção da fase  $\alpha$  ou  $\beta$ . A manipulação microestrutural das ligas de titânio por meio de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  a partir da fase  $\beta$  ao se resfriar o material (MURAKAMI, 1980). Resultados apresentados na literatura por Zhou et al. (2004) e Li et al. (2008), descrevem que nas ligas de titânio, tanto a fase  $\alpha$  quanto a fase  $\beta$  são estáveis, e que existem três fases fora do equilíbrio (metaestáveis) conhecidas como  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ .

Ao contrário das ligas de titânio  $\alpha+\beta$ , as ligas  $\beta$  podem ser facilmente solubilizadas no campo  $\beta$  e envelhecidas, a fim de se obter uma dispersão uniforme de precipitados. Além disso, processos de deformação a frio ou a quente podem ser utilizados para modificar o comportamento de precipitação na fase  $\beta$  metaestável resultando numa maior densidade de precipitados finos. O mecanismo de deformação em ligas de titânio pode variar muito, dependendo da composição específica da liga e do tamanho do grão (KARASEVSKAYA et. al., 2003).

Tratamentos térmicos e processamentos mecânicos são métodos eficazes para controlar a microestrutura das ligas Ti- $\beta$  (NIINOMI, 1998). O resfriamento em água (Water Quenching - WQ), o envelhecimento e as deformações aplicadas formam fases metaestáveis, tais como a martensita hexagonal  $\alpha'$ , a ortorrômbica  $\alpha''$  e a fase  $\omega$  nas ligas de titânio (MANTANI e TAJIMA, 2006). Assim, as ligas Ti- $\beta$  podem ser classificadas como metaestáveis ou estáveis, de acordo com a quantidade de estabilizador, conforme mostra a Figura 4 (LAHEURTE et al., 2005 apud SCHNEIDER, 2010).

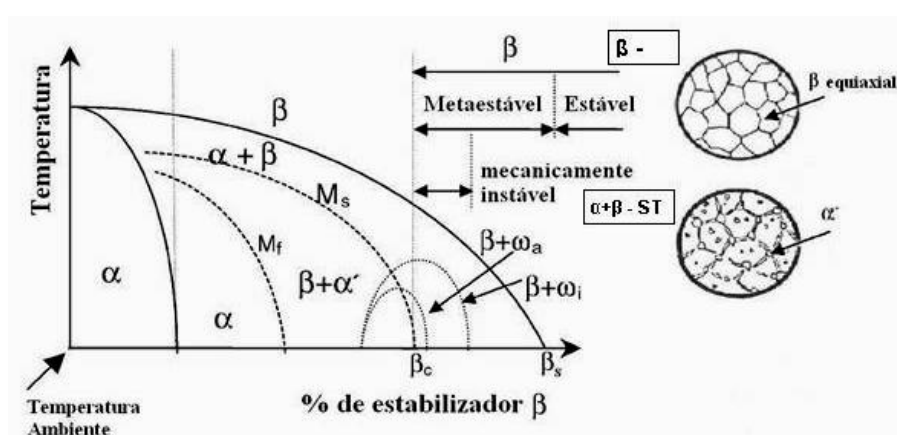


Figura 4 - Diagrama de fase esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase  $\beta$  (adaptada de LAHEURTE et al, 2005 apud SCHNEIDER, 2010).

A estrutura ccc ( $\beta$ ) do titânio, em alta temperatura, pode ser estabilizada a temperatura ambiente pela adição de metais de transição (MT) como elementos de liga resultando em menores módulos de elasticidade. O parâmetro  $e/a$  (razão elétron/átomo) que representa a relação entre as fases e o valor do módulo de elasticidade é usado em projetos de desenvolvimento de novas ligas Ti-MT, e os resultados encontrados apontam aproximadamente 4,15 como valor crítico de  $e/a$ , como mostrado na Figura 5, desde que as fases  $\omega$  e  $\alpha''$  sejam evitadas (HAO et al., 2007).

A Figura 5 mostra também os valores experimentais das ligas Ti-35,3Nb-5,3Ta-7,1Zr e Ti-41,1Nb-7,1Zr publicados por Elias et al. (2006) e a posição teórica para a liga Ti-35Nb-7Zr ( $e/a = 4,22$ ), linha tracejada azul (ELIAS et al., 2006).

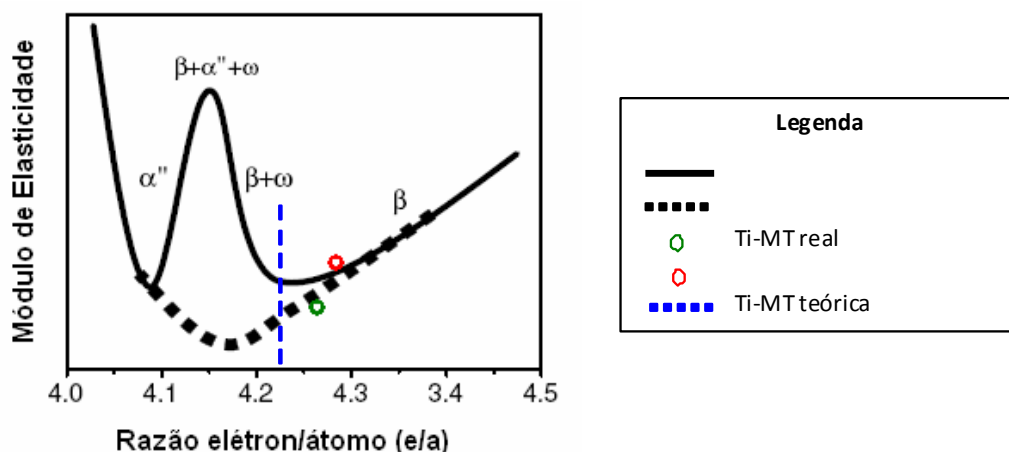


Figura 5 - Representação dos valores experimentais e teóricos da variação do módulo de elasticidade com a razão  $e/a$  para os sistemas Ti-Nb-Zr-Ta) (ELIAS et al., 2006) e binários Ti-MT, respectivamente. (adaptado de HAO et al., 2007).

A liga experimental Ti-35Nb-7Zr foi projetada segundo valores favoráveis da razão elétron/átomo ( $e/a$ ) para obter baixo módulo de elasticidade (ELIAS et al., 2006). A liga foi produzida em forno a arco sob atmosfera de argônio e os lingotes obtidos foram submetidos a tratamento térmico de solubilização, forjamento a frio e tratamento térmico de recristalização. A caracterização microestrutural ocorreu por meio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Análises de difração de raios X e dureza Vickers foram empregadas na caracterização estrutural e das propriedades da liga. As propriedades mecânicas para as condições forjada e recristalizada foram obtidas a partir de ensaios de tração uniaxial. Os resultados mostraram que as propriedades variam consideravelmente em função das condições estudadas. A liga Ti-35Nb-7Zr forjada apresentou uma redução significativa no módulo de elasticidade, 33 GPa,

comparada com o Ti-Cp, que é de 103 GPa., e muito próxima ao valor do módulo do osso natural que varia de 17-30 GPa. Os valores de propriedades mecânicas são apresentados na Tabela 2 (ELIAS et al., 2006).

Tabela 3 – Valores médios das propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr, nas condições forjada e recristalizada 1000°C/2h, WQ (ELIAS et al., 2006).

Propriedades Mecânicas	Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h WQ	Ti-35Nb-7Zr Forjada
Limite de resistência (MPa)	430±4	806±11
Limite de escoamento (MPa)	186±5	806±11
Módulo de elasticidade (GPa)	54±1	33±1
Redução em área (%)	75±3	83±4
Alongamento (%)	40±1	11±1

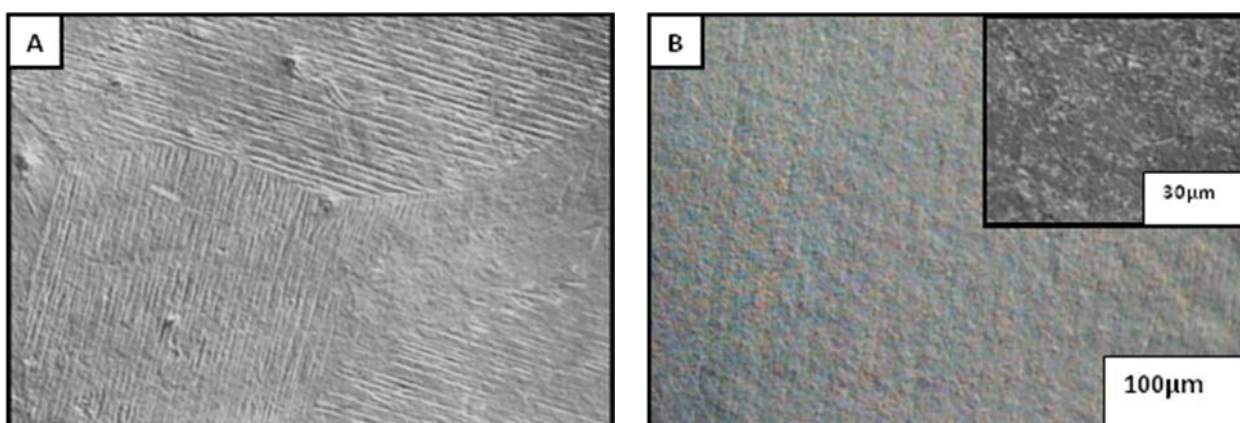


Figura 6 - Micrografias ópticas da liga Ti-35Nb-7Zr: (A) solubilizada a 1000°C/2h, WQ, (B) recristalizada a 1000°C/2h, WQ (ELIAS et al., 2006).

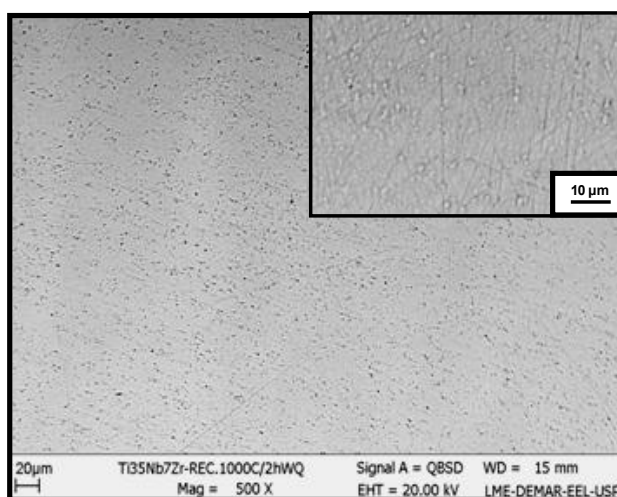


Figura 7 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h, WQ (ELIAS et al., 2006).

### 3.2 Tratamento de superfície para implantes

Uma vez definidas as propriedades mecânicas e químicas do material, o estudo da superfície é de extrema importância, uma vez que ao se inserir o material no corpo humano uma série de interações meio/superfície passa a ocorrer.

Diversas técnicas de modificações de superfície foram estudadas nos últimos anos buscando uma melhor interação osso/metal implantado. A modificação da superfície é fundamental para melhorar e otimizar as propriedades de um implante e maximizar sua bioatividade entre a interface com o tecido natural. As características biológicas de implantes podem ser melhoradas com adição de material com propriedades desejadas, alteração da composição ou remoção de material indesejado. Os métodos são conhecidos como “tratamento de superfície” e podem ser classificados em quatro categorias: mecânica, química, física e bioquímica. A usinagem, retífica, polimento, jateamento, são exemplos de tratamentos mecânicos. A aspersão térmica, deposição física de vapor, implantação de íons, descarga de plasma, são exemplos de tratamento físico. Ataques ácidos, alcalinos, peróxido de hidrogênio, sol-gel, oxidação anódica, são algumas técnicas químicas que são empregadas no tratamento e modificação de superfície de implantes metálicos. Assim, os tratamentos de superfície são necessários para o titânio e suas ligas para conseguir uma melhor e mais rápida ligação ao osso, pela obtenção de uma camada passiva de óxido estável, com características desejadas de rugosidade, molhabilidade e energia de superfície (SOBIESZCZYK et al., 2010).

De acordo com Duan e Wang (2006), os tratamentos de superfícies podem ser divididos em três categorias: a) Modificação por adição de materiais com funções desejáveis, empregando técnicas como deposição física de vapor (PVD) e deposição biomimética; b) Modificação a partir da conversão da superfície existente em composições e /ou topografias mais desejáveis, a partir da utilização de implantação iônica ou oxidação eletroquímica; c) Remoção do material existente para criar uma topografia específica, utilizando lixamento ou ataque químico da superfície.

Outra classificação divide as técnicas de modificação de superfície de acordo com o tratamento aplicado em mecânicas, físicas e químicas (Quadro 2), sendo essa a classificação mais empregada (SOBIESZCZYK et al., 2010 apud ESCADA, 2012).

Quadro 2 – Métodos de modificação de superfície empregados para titânio e suas ligas (adaptado de SOBIESZCZYK et al., 2010)

<b>MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE</b>	<b>EFEITO</b>
<b>Métodos Mecânicos</b>	Aumento da adesão a partir de topografia de superfície específica.
Usinagem	
Lixamento	
Polimento	
Jateamento	
<b>Métodos Químicos</b>	Aumento da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Aumento da resistência à corrosão. Remoção de contaminação.
Tratamento ácido	
Tratamento alcalino	
Tratamento sol-gel	
Oxidação anódica	
Deposição química de vapor (CVD)	
Métodos bioquímicos	Aumento da resistência ao desgaste, corrosão e biocompatibilidade.
<b>Métodos Físicos</b>	
Plasma spray, aspersão térmica	
Deposição física de vapor (PVD)	
Implantação iônica	
Plasma	

No processo de anodização eletroquímica, o titânio e suas ligas apresentam a característica de formação de uma camada passiva, que sob condições controladas, através do processo de oxi-redução, utilizando um sistema simples de eletrodos (anodo-catodo), torna possível obter camadas de óxido orientados na forma de nanotubos, principalmente na presença de íons fluoreto, que promove um mecanismo misto competitivo de crescimento e dissolução da camada óxido, permitindo esta formação. Esta configuração morfológica permite otimizar o encapsulamento das células osteoblastos (LAUSMAA, 1996).

### 3.3 Anodização eletroquímica

A técnica eletroquímica de oxidação anódica tem sido utilizada para crescer camada de óxido com controle da espessura e de forma uniforme sobre a superfície de metais de implantes por mais de uma década e tem desempenhado um excelente papel na propriedade de biocompatibilidade, principalmente no processo de osseointegração devido sua característica hidrofílica. Essa característica na interface das superfícies do implante com o tecido é um fator crucial na adesão celular e melhores resultados foram obtidos em superfície de implantes com camada de óxido anodizados (DEMETRESCU et al., 2010).



Através de estudos da literatura disponíveis nos últimos anos, podemos evidenciar que é possível o crescimento de estruturas de óxidos organizados de  $\text{TiO}_2$  na forma de nanotubos por anodização em eletrólitos aquosos na superfície de titânio comercialmente puro e de suas ligas (MINAGAR et al., 2012). Essa formação pode afetar diretamente o comportamento celular quando esses materiais são empregados em aplicações biomédicas. Superfícies nanofibrosas são similares à estrutura da matriz extracelular, o que viabiliza o crescimento celular, levando a um aumento da adesão de osteoblastos, proliferação e crescimento ósseo tornando viável o seu estudo (CHANG et al., 2012).

A anodização pode ser definida como um processo eletroquímico no qual, a partir da aplicação de um campo elétrico, ocorre a ligação de oxigênio na matriz metálica possibilitando a formação de um filme de óxido sobre a superfície do substrato (BRUNETTE et al., 2001). Esse processo tem sido utilizado com sucesso como um tratamento de superfície em Ti-Cp para implantes odontológicos e ortopédicos (SUL et al., 2001).

Uma célula eletroquímica, na qual ocorre a anodização, é composta por dois eletrodos: um anodo de titânio e um catodo de platina. Quando uma corrente ou tensão constante é aplicada entre o anodo e o catodo, as reações de oxidação e redução, em combinação com a difusão de íons no eletrólito, levam à formação de uma camada de óxido na superfície do anodo. Essa oxidação do anodo pode ser controlada pelo modo galvanostático, no qual é aplicada uma corrente constante; ou potencioestático, quando ocorre a aplicação de uma tensão constante (ASOH et al., 2001).

Na Figura 8 é mostrada uma representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizada para a anodização. Dependendo do eletrólito e dos parâmetros de anodização, três possibilidades de reações podem existir:

- a) os íons  $\text{M}^{n+}$  são dissolvidos no eletrólito continuamente (corrosão);
- b) os íons  $\text{M}^{n+}$  formados reagem com  $\text{O}^{2-}$  (fornecido pela água presente no eletrólito) e formam uma camada de óxido compacta (MO), não solúvel no eletrólito;
- c) sob algumas condições eletroquímicas será estabelecida uma competição entre a dissolução e a formação do óxido, levando à formação de uma camada de óxido porosa. Sob condições experimentais mais específicas ocorrerá a auto-organização dos poros durante o crescimento. Além disso, poderá também ocorrer o crescimento rápido desordenado de nanotubos (IV, na Figura 8) ou ainda a formação de camadas auto-organizadas de mesoporos (V, na Figura 8).

Exemplos de nanotubos altamente ordenados de  $\text{TiO}_2$  (vista de topo) também podem ser observados na Figura 8.

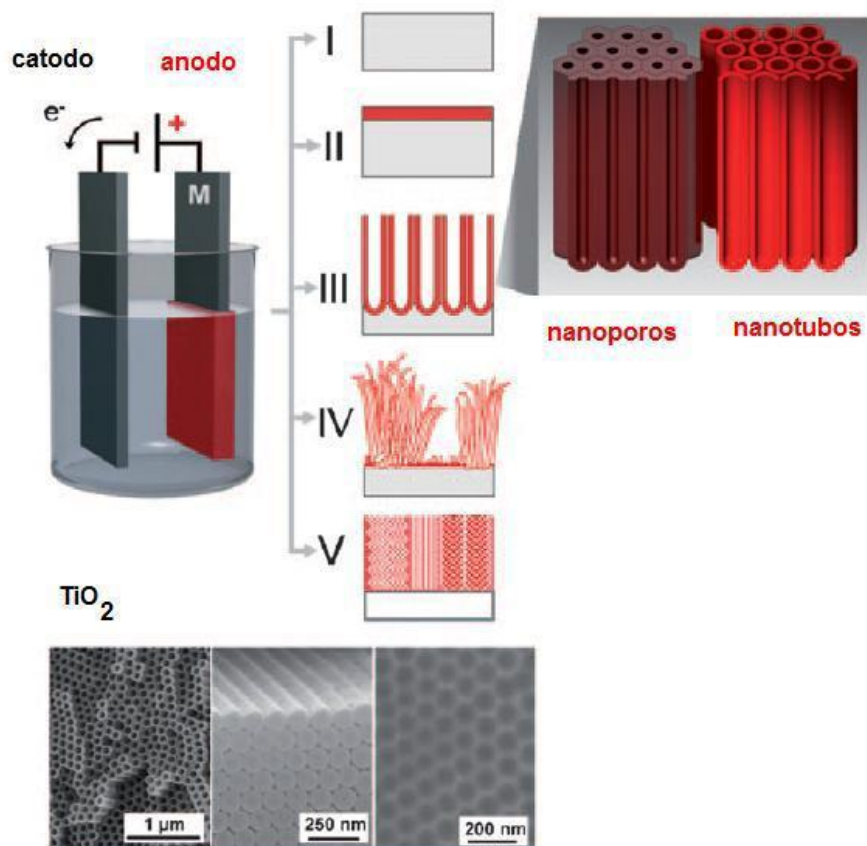
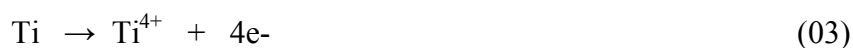


Figura 8 – Representação do processo de anodização eletroquímica e possíveis morfologias da camada de óxidos (Adaptado de ROY et al., 2011 apud ESCADA, 2012).

Para explicar o processo da formação do óxido durante a anodização, Taveira e colaboradores (2005) dividiram a camada anódica em: externa (exposta ao eletrólito e hidratada) e interna (anidra) (TAVEIRA et al., 2005). A camada anódica externa possui excesso de íons hidroxila quando comparada à camada interna, sendo considerada  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , enquanto a camada anódica interna, é representada por  $\text{TiO}_2$ . As reações que ocorrem no anodo podem ser representadas de acordo com as seguintes etapas:

(I) oxidação do metal e formação de íons  $\text{Ti}^{4+}$  e elétrons de acordo com a equação (03):



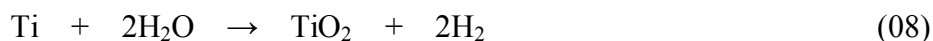
(II) os íons liberados combinam com  $\text{OH}^-$  formando a camada anódica hidratada (equação 04) e  $\text{O}^{2-}$  formando a camada de óxido (equação 05) presentes na água. Finalizando o processo, enquanto a camada hidratada formada libera água o óxido é produzido (equação 06).



No catodo, os elétrons liberados durante a oxidação do Ti (equação 03), reagem com íons hidrogênio (equação 07):



Somando-se as equações de (03) a (07), o processo de formação do óxido é dado por:



Após a anodização, as propriedades resultantes do filme óxido (rugosidade superficial, morfologia, composição química) irão variar de acordo com os diferentes parâmetros de processamento como, por exemplo, composição do eletrólito, potencial aplicado, densidade da corrente, pH e temperatura. Baseado nesses parâmetros, a estrutura do óxido de titânio formado pode ser amorfa em baixas tensões (abaixo de 20 V), e cristalina em tensões maiores (SUL et al., 2001(a)). Segundo Berger et al. (2008), essa estrutura cristalina pode ser anatase, uma mistura de anatase e rutilo, ou apenas rutilo. Essa camada de óxido formado também pode ser compacta, porosa desordenada, porosa ordenada ou nanotubular altamente ordenada (CHICOV et al., 2009), como é mostrado na Figura 9.

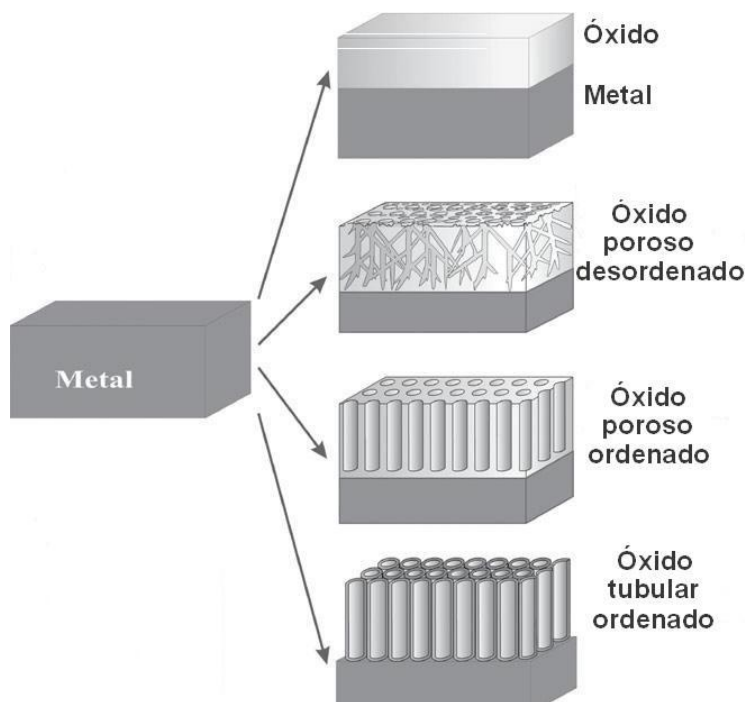


Figura 9 – Estrutura da camada de óxido de titânio obtida pela anodização (Adaptado de CHICOV et al., 2009 apud ESCADA, 2012).

O controle dos principais parâmetros deste processo e dos níveis de ajustes, como composição química e concentração de eletrólito, potencial, tempo, densidade de corrente, pH, agitação, distância dos eletrodos e outros, permite obter camadas de óxidos com espessuras e morfologia desejadas (ROY et al., 2011, SUL et al., 2001).

Alguns metais válvula apresentam uma característica natural e espontânea na formação de uma camada de óxido, como titânio, nióbio, zircônio e tântalo. Estes óxidos sob condições controladas de processo podem crescer de uma forma organizada e com dimensões desejadas, produzindo superfícies porosas e na forma de nanotubos, compactos, aderentes e eletricamente isolantes (ZWILLING, et al., 1999, SIEBER, et al., 2005, TSUCHIYA et al., 2004, OH et al., 2006).

Roy et al (2011), afirma que o diâmetro e a espessura dos nanotubos são determinadas pelo tempo e o potencial aplicado, e que no processo de anodização pode formar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  abertos na parte superior e fechados na parte inferior, e com a variação da natureza e concentração do eletrólito, podem variar o diâmetro e espessura da parede.

### 3.4 Biomaterial e implantes ósseos

Existem diferentes tipos de materiais de implantes, tais como polímeros, cerâmicos, metais, materiais compósitos e materiais naturais. Os implantes metálicos, além das suas

propriedades mecânicas possuem a característica de material bioinerte e estão sendo muito empregados como endopróteses. No entanto, eles precisam ser integrados no organismo humano, tornando-se fixo e estável sendo envolvido pelo tecido ósseo. A Figura 10 mostra as diferentes escalas de uma estrutura óssea (NAVARRO et al, 2008).

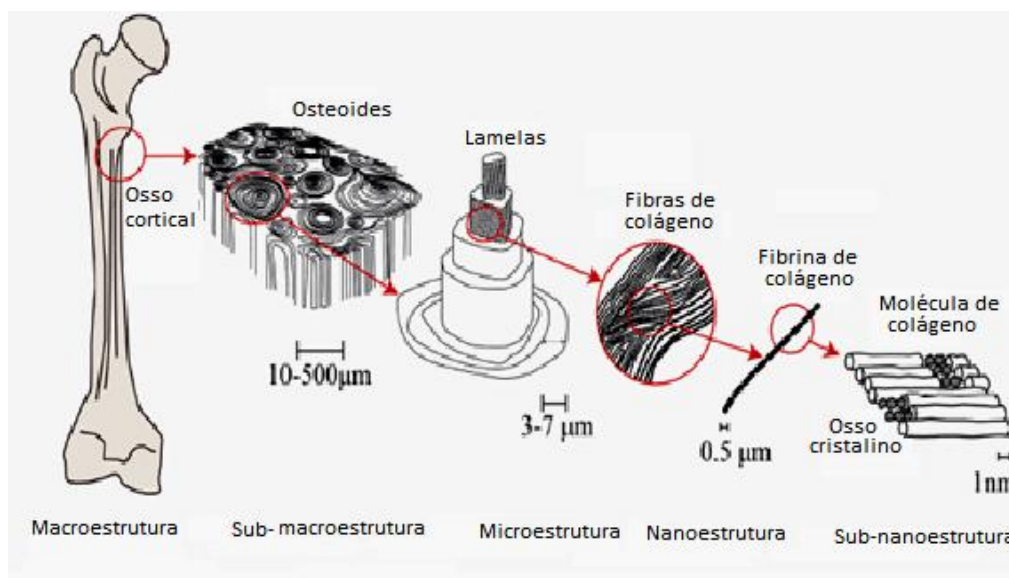


Figura 10 - Representação esquemática da estrutura óssea (MINAGAR et al., 2012).

O aço inoxidável 316L é utilizado como implante ortopédico pela sua biocompatibilidade, e nos sistemas públicos de saúde é muito utilizada, principalmente, devido seu baixo custo. Este material apresenta módulo de elasticidade de 160 GPa, e possui na sua composição elementos como cromo e níquel que são elementos considerados alergênicos, e a possibilidade da liberação de íons no organismo humano podem causar reações indesejadas (NIINOMI, 2008).

Os metais que possuem a característica de formação da camada de óxido estável e compacta, capaz de reconstituir, pode ser descrito como material bioinerte, uma vez que a superfície pode evitar a transferência de íons para o organismo (LUI; CHU; DING, 2004).

Segundo Niinomi (2008), outras propriedades importantes consideradas nos biomateriais metálicos são o módulo de elasticidade, resistência à tração, ductilidade, resistência à fadiga e ao desgaste. Como resultado do carregamento cíclico do implante inserido no osso, a vida em fadiga e o desgaste por *fretting* podem fazer com que o implante se solte do osso causando sua perda. Portanto, a resistência da superfície ao desgaste e a capacidade de absorver a energia do carregamento, o módulo de elasticidade baixo ou o mais próximo do osso (17-30 GPa) é fundamental para a qualidade do implante. O titânio e suas

ligas têm despertado muito a atenção dos pesquisadores, devido suas excelentes propriedades, como a capacidade de suportar carregamento, boa resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, excelente resistência a corrosão e pela sua biocompatibilidade (LONG, et al., 1998, NIESPODZIANA et al., 2008).

As ligas de Ti- $\beta$  formam a classe de materiais mais versáteis com relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Pesquisas recentes mostram consideráveis esforços dedicados à exploração dessas ligas para aplicações biomédicas devido a suas propriedades superiores, tais como, superelasticidade, memória de forma, baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade satisfatória, e melhor capacidade de conformação comparada às ligas de Ti do tipo  $\alpha$  e  $\alpha+\beta$  (ABDEL-HADY et al., 2008).

Em termos biológicos, quanto menor o módulo de elasticidade de um biomaterial, melhor será seu desempenho junto ao osso no que diz respeito a esforços mecânicos sofridos pelo sistema. Este é um fator determinante na estabilização do osso, visto que o problema de incompatibilidade mecânica entre ambos é minimizado. Uma grande diferença entre os módulos de elasticidade dos tecidos vivos e dos implantes faz com que ocorra uma resposta à tensão diferente. Assim as duas estruturas tenderão a se deformar de maneira diferente e, conforme a direção das tensões aplicadas poderá ocorrer movimento relativo entre elas. A influência dos fatores mecânicos na interface se faz sentir de duas maneiras inter-relacionadas: a ação direta das tensões sobre os tecidos e a ação dos movimentos provocados por estas tensões (MARIOLANI et. al., 1994). Portanto, é necessário que o módulo de elasticidade das ligas de titânio seja o mais próximo possível ao do osso para que haja maior compatibilidade mecânica, evitando a probabilidade de falhas do implante devido à excessiva diferença na resposta desses materiais (implante/osso) frente a uma solicitação mecânica.

### **3.5 Formação de nanotubo de TiO<sub>2</sub> em titânio e suas ligas**

Alguns elementos da liga são estabilizadores da fase beta, como por exemplo molibidênio, vanádio, nióbio e tântalo. O ferro, tungstênio, crômio, silício, cobalto, manganês, são elementos que favorecem a formação da fase eutética a baixa temperatura; e o zircônio atua como elemento neutro (solução sólida). Estes elementos proporcionam ao material, principalmente, módulo de elasticidade mais baixo, comparados as ligas alfa e alfa + beta, sendo uma opção de material metálico mais estudado para aplicações ortopédicas e ortodônticas para uso em endoprótese e a anodização de ligas de titânio como Ti-Nb-Ta-Zr, vem sendo estudada. (LIU, et al., 2004, FUKUDA, et al., 2011).

Nakada et al. (2008), sugeriu o uso da liga do sistema Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ), para implantes ortopédicos, devido suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e principalmente pela capacidade de citocompatibilidade e biocompatibilidade. Uma liga de Ti-15Nb-4Ta-4Zr foi comparada com a liga Ti-6Al-4V, no crescimento de célula óssea de densidade mineral-DMO (CHOE et al., 2009). Foi demonstrado que a formação de densidade mineral óssea em torno da liga Ti-15Nb-4Ta-4Zr foi equivalente ou mesmo superior.

A substituição de tecidos duros, especialmente nos joelhos e articulações do quadril, sofre um processo de desgaste por erosão ao longo do tempo, devido principalmente ao movimento. Como resultado, as partículas microscópicas causadas pelo desgaste se alojam na interface entre o implante e tecido, causando um processo inflamatório, infecção osteólise, que potencialmente pode causar a soltura do implante. A resistência ao desgaste da liga do sistema Ti-Nb-Ta-Zr, foi medida após diferentes tipos de tratamentos térmicos e de oxidação e a resistência ao desgaste foi melhorada (LI, et al., 2004).

A oxidação anódica da liga TNTZ apresenta diferentes taxas de reações, por causa dos diferentes potenciais de oxidação eletroquímica dos elementos da liga. Por consequência, a dissolução é mais seletiva e homogênea do que o padrão de auto-organização do titânio e camada anódica dos nanotubos cresce em diferentes tamanhos (TSUCHIYA, et al, 2006; FENG, et al., 2008).

### **3.6 Planejamento de experimento – DOE**

No desenvolvimento de um produto, muitas vezes é necessário obter informações empiricamente. Neste momento, o trabalho envolvido com o problema assemelha-se ao de pesquisadores ou cientistas que precisam projetar experimentos, coletar dados e analisá-los. Experimentos são empregados para resolver problemas de fabricação, decidir entre diferentes processos de manufatura, diferentes conceitos de produto, entender a influência de determinados fatores, etc. Além disso, esta tarefa torna-se cada vez mais importante na medida em que se intensifica a base tecnológica dos produtos e as exigências governamentais e de clientes aumentando a necessidade de emprego de experimentos durante todas as etapas do ciclo de vida do produto.

O Planejamento de Experimentos (Design of Experiments, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, ou seja, para definir quais dados, em que quantidade e em que condições devem ser coletadas durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na

resposta e o menor custo. É, portanto, uma técnica de extrema importância tanto para a indústria, quanto na área da pesquisa, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis economizando dinheiro e tempo. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez (BRUNS et al., 2010, Montgomery, 2012, Silva et al., 2013).

No entanto, deve-se ficar claro que esta ferramenta não substitui o conhecimento técnico do especialista da empresa sobre o assunto e nem mesmo trata-se de uma “receita de bolo” de como realizar um planejamento. O domínio do problema é de fundamental importância. O conhecimento do especialista sobre o problema conjugado com a técnica (em casos especiais somando-se ainda o auxílio de especialistas em planejamentos de experimentos) é que irá permitir bons planejamentos de experimentos, ou seja, planejamentos mais rápidos (menos experimentos), de menor custo e que possibilitem aos seus idealizadores responderem, baseado em inferência estatística, à resposta a seus problemas. Além disso, em estatística, Planejamento de Experimentos designa toda uma área de estudos que desenvolve técnicas de planejamento e análise de experimentos.

Coleman & Montgomery (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos:

- Caracterização do problema;
- Escolha dos fatores de influência e níveis;
- Seleção das variáveis de resposta;
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento;
- Condução do experimento;
- Análise dos dados;
- Conclusões e recomendações.

Neste trabalho de pesquisa foram empregadas duas ferramentas distintas. Na fase inicial optou-se pelo uso do “Método de Taguchi”, que foi desenvolvido por Dr. Genichi Taguchi na década de 1960, no Japão. É uma modalidade que apresenta uma nova dimensão aos experimentos estatisticamente planejados (Experimental Design), que pode ser aplicada em produtos e em processos (ROSS, 1988, Silva et al., 2013, Taguchi, 1987).



Numa segunda fase, foi empregado o planejamento fatorial completo de  $2^k$  com quadruplicata no ponto central, onde 2 corresponde ao número de níveis dos fatores e  $k$  o número de fatores a ser investigado. Foi definido então o uso da matriz  $L_8$ , com realização de 8 experimentos a dois níveis (-1 e +1) e a realização de quatro repetições no ponto central (0) (ROSA et al., 2009).

A seguir, destacam-se alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

### **3.7 Técnicas eletroquímicas**

O uso de técnicas eletroquímicas e meios que simulam os fluidos fisiológicos é uma prática bastante utilizada para avaliação do comportamento à corrosão de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas.

Fluidos corpóreos apresentam uma composição muito complexa e função da presença de ânions de cloreto, bicarbonato e fosfato; cátions de sódio, potássio, cálcio e magnésio; e outros complexos, dependendo do meio específico (ARAGON e HULBERT, 2001).

As técnicas eletroquímicas foram aplicadas para avaliar o comportamento e as possíveis alterações eletroquímicas das diferentes superfícies modificadas do titânio-Cp (grau 2) e da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, em solução de Ringer (GARCIA; ROBIN; ROSA, 2010).

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal ou liga numa solução eletrolítica consiste geralmente em:

- medir o potencial do material em circuito aberto como uma função do tempo;

- perturbar eletricamente (polarizar) o sistema (ou aplicando um potencial diferente do espontâneo, ou fazendo passar através da interface metal/solução uma densidade de corrente controlada) e medir a resposta correspondente (ou densidade de corrente ou potencial).

As técnicas eletroquímicas mais usadas em estudo de corrosão são:

- (1) medida do potencial em circuito aberto versus tempo
- (2) método potencioestático
- (3) método potenciodinâmico
- (4) método da resistência de polarização linear
- (5) método de impedância eletroquímica

As técnicas aplicadas neste trabalho foram medida do potencial em circuito aberto *versus* tempo, método potenciodinâmico e de impedância eletroquímica.

O método potenciodinâmico para uma polarização anódica consiste geralmente em fazer uma varredura de potencial a partir do potencial de corrosão com baixa velocidade (geralmente em torno de 0,1 mV/s) e medir simultaneamente a densidade de corrente correspondente. Para uma polarização catódica, o mesmo procedimento é adotado. Os dados experimentais são apresentados, geralmente, na forma de gráficos potencial *vs.* logaritmo da densidade de corrente (ASIS, 2005).

A técnica de impedância eletroquímica consiste em promover uma perturbação senoidal de um potencial de pequena amplitude  $E(\omega)$  e aplicada ao eletrodo de trabalho para valores discretos de frequência,  $\omega$  sendo igual a  $2\pi f$ , e  $f$  a frequência do sinal. Tipicamente, são usadas amplitudes do sinal em torno de 10 mV e frequências na faixa de 0,01 Hz a 100 kHz. A cada uma das frequências, a resposta em corrente  $i(\omega)$  e também uma onda senoidal com certa defasagem  $\Phi$  em relação à perturbação. A impedância eletroquímica  $Z(\omega)$  é representada pela razão entre a perturbação do potencial e a resposta em corrente, apresentada na equação abaixo:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (8)$$

O conhecimento da evolução da impedância como uma função da frequência permite a determinação de um circuito elétrico equivalente que descreve a interface metal/solução. Uma interface é análoga a um circuito elétrico contendo uma combinação específica de resistores, capacitores e indutores. Na prática se faz uma comparação dos resultados experimentais de impedância com as respostas de impedância de circuitos modelos. Este ajuste permite a

comprovação que qual circuito é representativo da interface e a determinação dos componentes elementares deste circuito.

As equações que representam a impedância de um circuito contendo os elementos, resistor, capacitor e indutor, são:

Resistor (R)	$Z = R$
Capacitor (C)	$Z = -j / \omega C$
Indutor (L)	$Z = j \omega L$

A Figura 11 mostra um exemplo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) muito usado para representar uma interface metal/solução, onde  $R_s$  representa a resistência da solução,  $R_p$  a resistência de polarização e  $C$  a capacitância da interface.

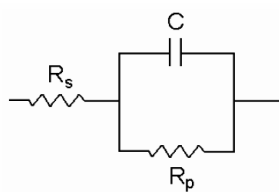


Figura 11 - Modelo de circuito elétrico equivalente (modelo R-C) a uma interface simples metal/solução.

A impedância deste circuito é dada pela equação matemática abaixo:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} - j \frac{\omega C R_p^2}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} \quad (9)$$

#### 4 MATERIAS E MÉTODO

A realização dos experimentos, preparação dos materiais e aplicação das técnicas utilizadas neste trabalho foi executada segundo o fluxograma apresentado na Figura 12:

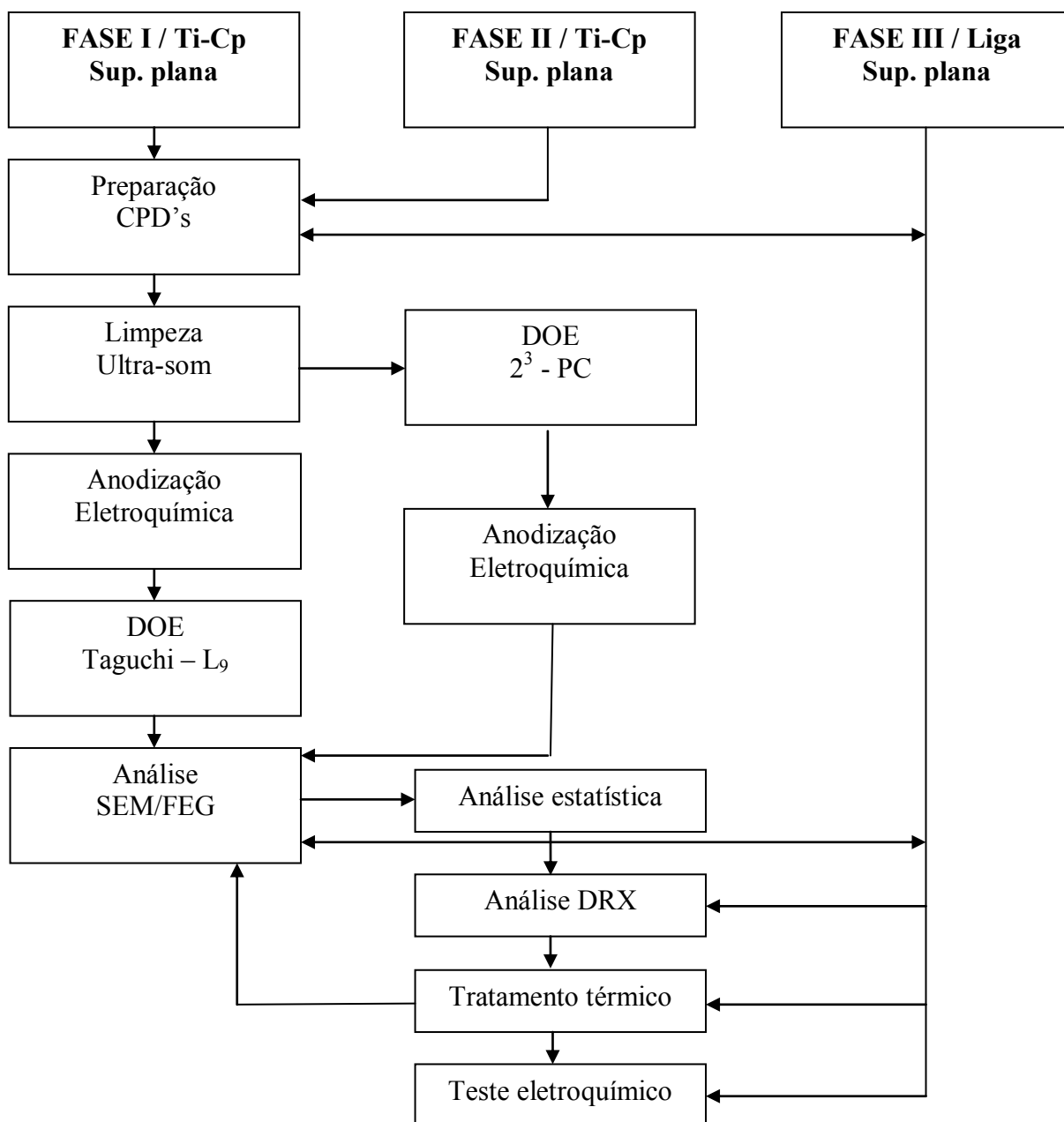


Figura 12 - Fluxograma do procedimento experimental adotado na realização dos experimentos.

#### 4.1 Definição do meio de anodização do titânio-Cp

A definição e seleção do meio de anodização (eletrólito) do titânio-Cp foi feita com base nos estudos da literatura. Na primeira fase, empregou-se a ferramenta estatística de planejamento de experimento, que além dos meios, foi estudado também os fatores tempo e potencial.

Inicialmente foram realizados estudos investigando os seguintes meios:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M + HF 0,5% (em massa) /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + HF 0,5% (em massa) e Glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  50% (v/v) +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa). Foram realizados experimentos com amostras de titânio comercialmente puro (ASTM- F67), com diâmetro 3 mm e comprimento médio de 5 mm.

As amostras foram adaptadas com um sistema de luva e rosca em cobre para a conexão elétrica, embutida em resina acrílica a frio, como mostrado na Figura 13. A superfície foi preparada por lixamento em papel abrasivo (300-3000 mesh) e polidas com suspensão de alumina (OPS).

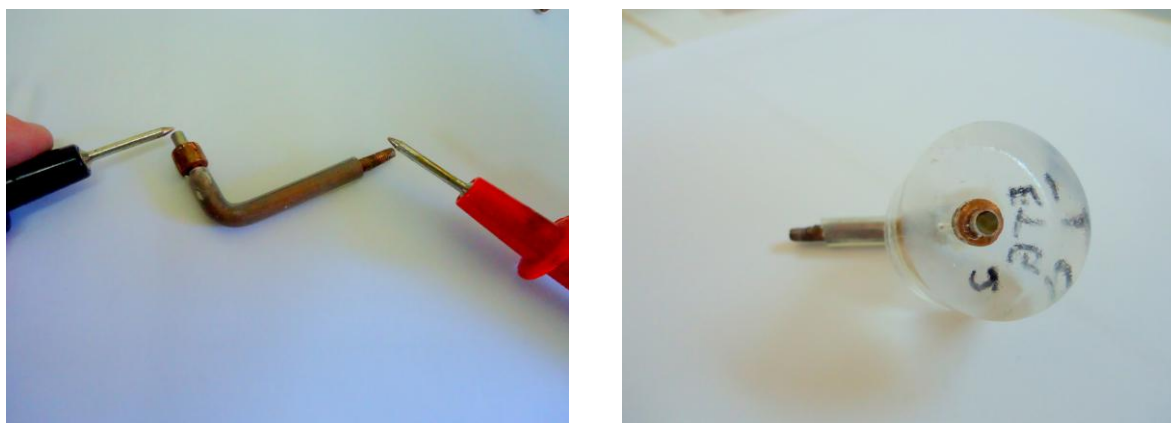


Figura 13 - Preparação das amostras para anodização eletroquímica.

Para a anodização foi empregado um sistema de dois eletrodos (eletrodo de trabalho e um contra eletrodo de platina) em uma célula eletroquímica com um volume de solução de 200 mL. A aplicação do potencial foi feita com auxílio de uma fonte estabilizadora de tensão e corrente contínua e a homogeneização do eletrólito foi realizada através de agitação magnética, conforme mostra a Figura 14.



Figura 14 - Montagem experimental para anodização eletroquímica.

Nesta primeira etapa foram estudados três meios, com as respectivas concentrações para investigar a formação de nanotubos auto-organizados de titânia sobre a superfície plana do titânio-Cp:

- $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M + HF 0,5% (em massa);
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + HF 0,5% (em massa);
- Glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  50% (v/v) +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa).

Os potenciais empregados foram 10, 20 e 30 V, entre o anodo de titânio e o catodo de platina, em intervalos de tempos de anodização de 1, 2 e 3 horas. Para investigação, ordenação e otimização dos experimentos, foi empregado um planejamento de experimentos pelo método de Taguchi, utilizando um arranjo ortogonal do tipo  $L_9$  com 3 fatores principais (meio, potencial e tempo de anodização) a 3 níveis de controle cada, conforme Tabelas 4 e 5 (Taguchi, 1988).

Tabela 4 - Fatores de controle e seus respectivos níveis da  $L_9$

Fatores de variação	Nível 1	Nível 2	Nível 3
<b>A: Meio</b>	X	Y	Z
<b>B: Potencial (V)</b>	10	20	30
<b>C: Tempo (h)</b>	1	2	3

Onde:

X:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M + HF 0,5% (em massa)

Y: Glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  50% (v/v) +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa).

Z: 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + HF 0,5% (em massa)

Tabela 5 - Arranjo ortogonal do tipo  $L_9$  de Taguchi com 3 fatores (meio, potencial e tempo de anodização) a 3 níveis de controle cada.

<b>Experimentos</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

Na primeira fase, com base na qualidade morfológica e quantidade de nanotubos por área indicaram que o melhor meio foi o glicerol- $H_2O$  +  $NH_4F$ .

Foi realizado uma segunda fase de experimentos, na qual foi fixado o meio glicerol- $H_2O$  +  $NH_4F$ , investigou-se a variação e a relação com os fatores tempo de anodização, potencial e concentração do fluoreto ( $NH_4F$ ). Nessa etapa foi empregado o planejamento de experimento fatorial completo de  $2^3$  com quadruplicata no ponto central, com a realização de 12 experimentos, conforme Tabela 6 e 7 (ROSA et al., 2009).

Tabela 6 - Fatores de controle e seus níveis da matriz  $2^3$  com ponto central

<b>Fator de variação</b>	<b>Baixo</b>	<b>Médio</b>	<b>Alto</b>
	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
A: Concentração de $NH_4F$ (% em massa)	0,5	1,0	1,5
B: Potencial de anodização (V)	10	20	30
C: Tempo de anodização (h)	1	2	3

Tabela 7 - Matriz experimental de  $2^3$  com quaduplicata no ponto central com os fatores de controle e seus respectivos níveis.

Número do experimento	Fatores de controle		
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

A análise e caracterização da superfície das amostras anodizadas para verificação ou não da presença de nanotubos foi feita através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo de alta resolução (SEM-FEG) e análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), no LME/LNNano/CNPEM em Campinas - SP, Brasil (Figura 15). Foram realizados tratamentos térmicos com atmosfera controlada de argônio e análise por difratometria de raios X para verificação de cristalinidade do óxido.



Figura 15 - Microscópio Eletrônico de Varredura – SEM/FEG. Laboratório de Nanotecnologia do LME/LNNano/CNPEM em Campinas-SP, Brasil.



#### 4.2 Obtenção de nanotubos sobre a superfície da liga experimental Ti-35Nb-7Zr

A melhor condição experimental obtida na segunda fase do processo de anodização eletroquímica para a formação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> na superfície plana do titânio-Cp para os fatores potencial, tempo e concentração do eletrólito também foi aplicada sobre a superfície plana da liga experimental Ti-35Nb-7Zr.

A liga Ti-35Nb-7Zr foi produzida no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP e cedida pela Prof.<sup>a</sup> Dra. Sandra Schneider.

A liga do sistema Ti-Nb-Zr, desenvolvida e caracterizada especificamente para aplicações biomédicas, apresenta excelentes propriedades mecânicas (principalmente baixo módulo de elasticidade), boa biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão (SCHNEIDER, 2001). A liga experimental Ti-35Nb-7Zr foi projetada segundo valores favoráveis da razão elétron/átomo (e/a) para obter baixo módulo de elasticidade, até 33 GPa (SCHNEIDER et al., 2010).

A liga foi produzida em forno a arco voltaico com atmosfera controlada de argônio (99% de pureza), com eletrodo não consumível de tungstênio, em cadinho de cobre refrigerado a água, de acordo com metodologia preconizada por SCHNEIDER, 2001.

Chapas de Ti, Nb e Zr de pureza comercial, com espessura de 2 a 3 mm, foram utilizadas como material de partida. As chapas foram cortadas em tiras de dimensões apropriadas ao tamanho do cadinho e, em seguida, decapadas em solução ácida apropriada para cada metal, conforme apresentado na Tabela 3 (MACEDO e SCHNEIDER, 2009).

Tabela 8 - Composição volumétrica da solução utilizada para decapagem do Ti, Nb e Zr (ASM Handbook, 1994).

Metal	Proporção em volume		
	HNO <sub>3</sub>	HF	H <sub>2</sub> O
Ti	4	1	-
Nb	2	2	1
Zr	5	0,5	5

O material limpo foi pesado em balança analítica Metler Hk60 (precisão de 0,0001g) nas proporções adequadas à obtenção de lingotes de aproximadamente 65 g.

A fusão do material foi realizada em múltiplas etapas (5 fusões e 8 passes) para garantir a homogeneidade da liga, sob pressão de 150 Torr e uma corrente de aproximadamente 400 A. Além disso, as ligas foram pesadas antes e depois da fusão para apurar possíveis perdas de massa.

Os lingotes obtidos a partir da fusão foram encapsulados a vácuo em tubos de quartzo sendo, em seguida, submetidos a um tratamento térmico de solubilização. Esse tratamento térmico consistiu em realizar uma solubilização das ligas no campo  $\beta$  visando garantir uma melhor homogeneidade e eliminar as possíveis influências da estrutura inicial (bruta de fusão). Em seguida, os lingotes passaram pelo processo de forjamento rotativo a frio (“Swaging”) até o diâmetro de 6 mm, o qual foi feito em um equipamento FENN, de potência de 30 CV e velocidade de 1700 rpm, sendo então submetidos a um tratamento térmico de recozimento para recristalização da microestrutura.

### **4.3 Obtenção de nanotubos sobre a superfície de implantes comerciais de Ti**

A melhor condição de ajuste experimental também foi testada sobre a superfície irregular de implantes comerciais de Ti (ASTM F-67), para avaliar a possível obtenção de nanotubos auto-organizados e a qualidade morfológica e, conseqüentemente, a eficácia do planejamento experimental de otimização.

Implantes do tipo Tryon, plataforma de 4,1-5,0 mm de diâmetro e corpo de 7,0-18,0 mm de comprimento cedidos pela empresa SIN - Sistema de Implante Nacional, uma das maiores fabricante de implantes no Brasil.

Para regularidade e distribuição de forma homogenia das linhas de corrente do campo elétrico, foi empregado como contra eletrodo uma tela de fio de platina na forma cilíndrica com o implante fixado no centro.

### **4.4 Tratamento térmico do TiO<sub>2</sub>**

Os tratamentos térmicos das superfícies modificadas foram feitos para verificar as alterações da cristalinidade dos óxidos formados na superfície plana do Ti-Cp e da liga experimental Ti-35Nb-7Zr.

As amostras, após a anodização, foram encapsuladas em tubos de quartzo, com limpeza e purga a vácuo, com a injeção de argônio, e levada às temperaturas de tratamento de 300, 400 e 500°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto e mantidas nas temperaturas de tratamento por duas horas e resfriadas dentro do próprio forno.

#### 4.5 Difractometria de raios X (DRX)

As análises por DRX das superfícies do Ti-Cp e da liga experimental Ti-35Nb-7Zr (branco) foram realizadas e tomadas como referência em relação às superfícies modificadas com o crescimento de nanotubos e das superfícies tratadas termicamente a 300, 400 e 500°C. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Empyrean da PANalytical, do Laboratório de Caracterização de Materiais da EEL-USP. Foi empregado um “step size” de 30s e passo de 0,02s, no intervalo de  $2\theta$  de 10 a 90°. Os difratogramas são do tipo  $\theta$ - $2\theta$  na geometria Bragg-Bretano. A radiação aplicada foi de Cu( $k\alpha$ ) com comprimento de onda de 1,789Å, e os difratogramas foram indexados com auxílio do programa HighScorePlus da PANalytical. Na Figura 16, são mostradas as fotos do equipamento de raios X e detalhe do porta-amostra empregado.



Figura 16 – Equipamento de difração de raios X da PANalytical e detalhe do porta-amostra, EEL-USP.

#### 4.6 Ensaio eletroquímico

Para avaliação do comportamento eletroquímico das superfícies planas modificadas do Ti-Cp com a formação de nanotubos auto-organizados, com e sem tratamento térmico, foram realizados ensaios de medições de potencial em circuito-aberto durante 3 horas, impedância eletroquímica no modo de potencial de circuito aberto-OCP, no intervalo de frequências de 0,1 Hz a 105 kHz e amplitude de sinal 10 mV. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtida no intervalo de -0,5 V vs. OCP até 2 V/ECS, com uma velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup>). Um potenciostato SOLARTRON 1287 A com analisador de resposta em frequência SOLARTRON 1260 A e software Ecorr/Zplot SOLARTRON 125587S foi empregado nos ensaios eletroquímicos.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com capacidade para 200 mL de solução, à qual foi adaptado um eletrodo de referência de calomelano saturado, ECS ( $E_{ECS} = 0,242 \text{ V/ENH}$ ) e um contra-eletrodo de platina de área 18 cm<sup>2</sup>. O sistema eletroquímico e a célula eletroquímica são mostrados na Figura 17.

A solução eletrolítica foi a de Ringer de composição: 8,6 g NaCl + 0,3 g KCl + 0,33 g CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em 1000 mL de água deionizada (GARCIA; ROBIN; ROSA, 2010).

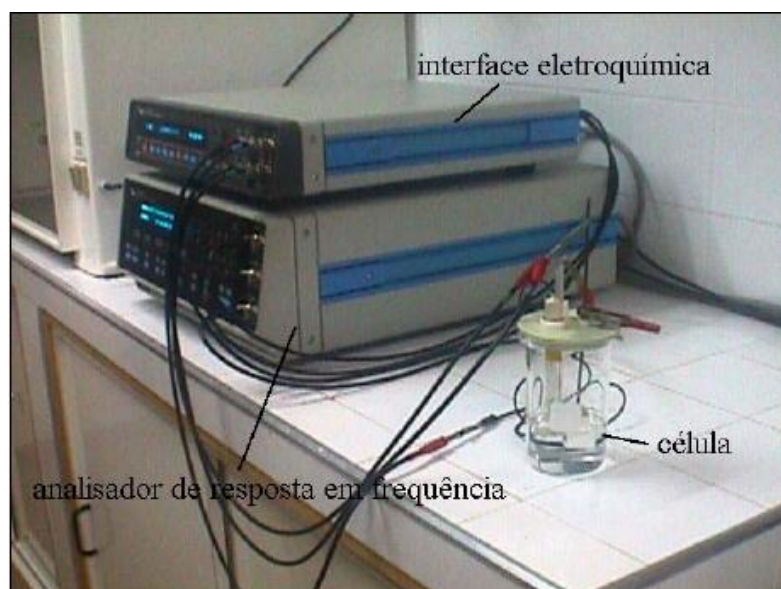


Figura 17 - Equipamentos e célula eletroquímica empregados nos ensaios de corrosão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Fase I – Seleção do meio empregando matriz experimental L<sub>9</sub> pelo método de Taguchi.

Conforme foi citado neste trabalho, a parte experimental foi dividida em várias etapas. Na etapa inicial, após a análise dos inúmeros estudos mencionados na literatura envolvendo eletrólitos empregados na anodização de titânio, foram selecionados os tipos de eletrólito a ser investigado na formação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície do titânio-Cp (PRIDA, et al., 2007; LEE, 2008, GHICOV, et al., 2005, ZHAO, et al., 2007, CHANMANEE, et al, 2007, YU, et al., 2008).

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + HF 0,5% (em massa);
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + HF 0,5% (em massa);
- Glicerol-H<sub>2</sub>O 50% (v/v) + NH<sub>4</sub>F 1% (em massa).

Na aplicação do planejamento de experimentos, pelo método de Taguchi, utilizou-se um arranjo ortogonal do tipo L<sub>9</sub> com 3 fatores principais (meio, potencial e tempo de anodização) a 3 níveis de controle cada.

#### 5.1.2 Morfologia da camada de anodização do Ti-Cp obtida nos experimentos da Tabela 5 do arranjo L<sub>9</sub>

Os experimentos realizados usando as soluções H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M+ HF 0,5% (em massa) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + HF 0,5% (em massa) não conduziram à formação de nanotubos, mas foi observada camada de óxido compacta apresentando geralmente fissuras. Roy et al. (2011), observaram este tipo de comportamento em condições semelhantes, principalmente a função da baixa concentração dos íons de fluoretos, diminuindo o processo de dissolução do óxido de titânio. As Figuras 18 a 21 mostram a morfologia das camadas de anodização obtidas nas soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo HF.

Nos meios citados acima e com a concentração de íons fluoretos baixa, levaram a obtenção de camada de óxido com trincas na superfície (Figuras 18 e 19), o que foi observado por Lockman *et al.* (2010).

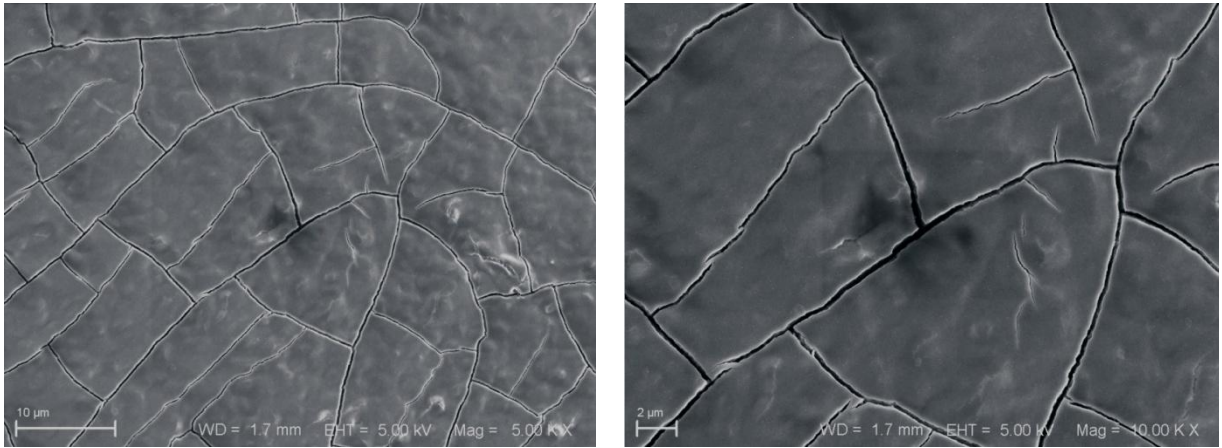


Figura 18 - Imagens em SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M+HF 0,5%, em massa).

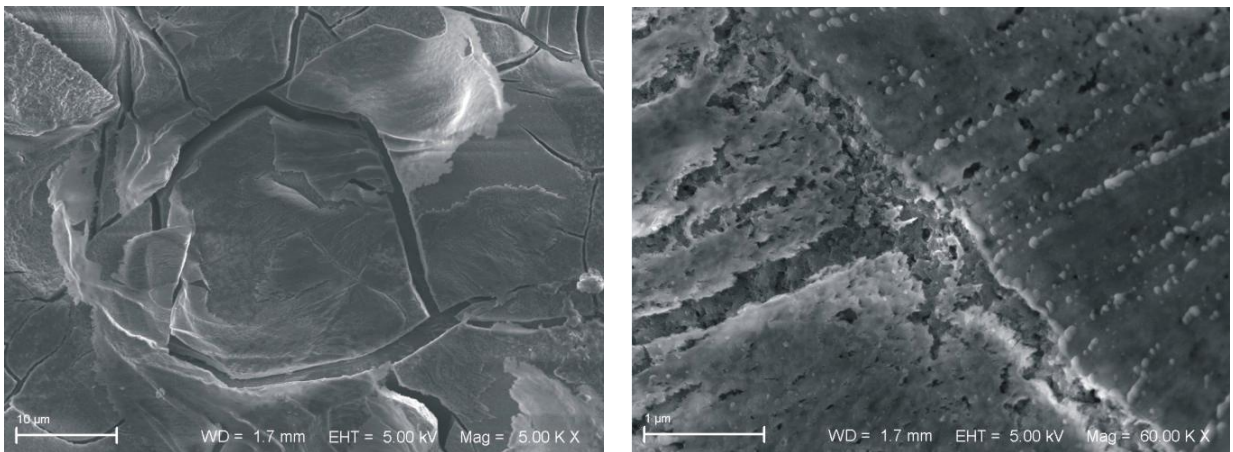


Figura 19 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 7 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M+HF 0,5%, em massa).

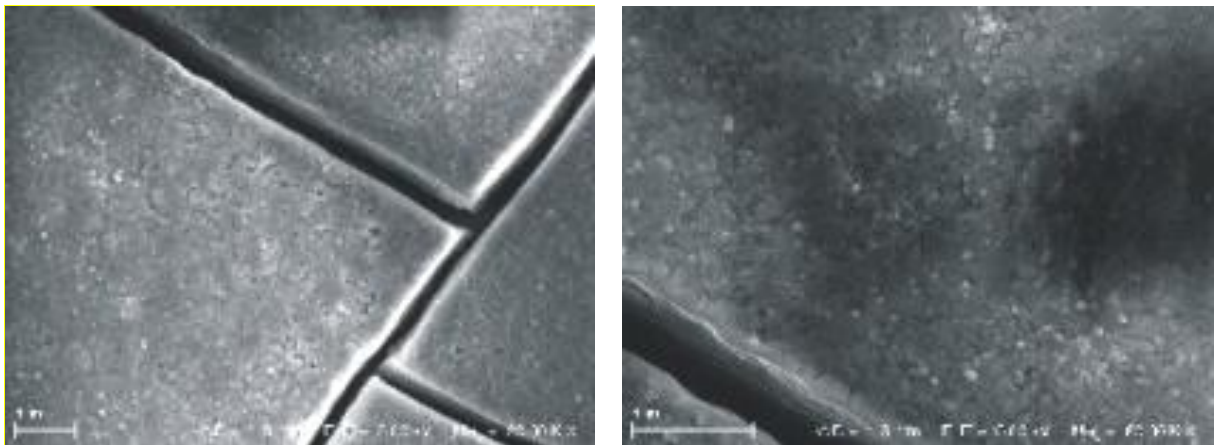


Figura 20 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 8 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M+HF 0,5%, em massa).

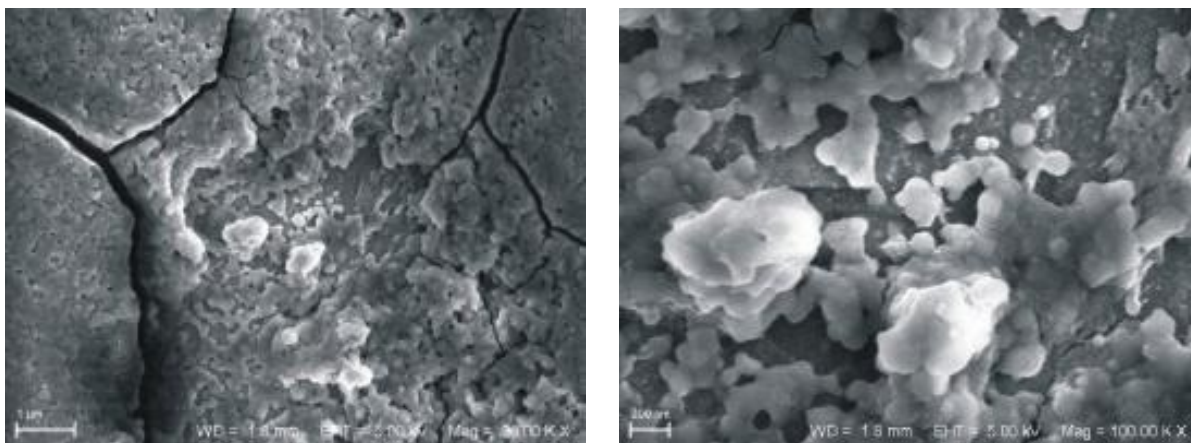


Figura 21- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 9 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M+HF 0,5%, em massa).

Nas condições experimentais (4 e 5), em meio orgânico glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  50% (v/v) +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa), onde a combinação dos níveis dos fatores potencial/tempo foram 10V/2h e 20V/3h, respectivamente, nanotubos de titânia foram observados na superfície do Ti-Cp com uma maior porcentagem em área e com uma melhor qualidade de morfologia superficial, Figuras 22 e 23. As dimensões típicas dos nanotubos observadas foram: diâmetro entre de 60 a 90 nm, comprimento em torno 1000 nm e espessura da parede dos tubos 4 a 8 nm, que podem ser observados na Figura 24.

No entanto, mesmo meio de glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  50% (v/v) +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa) uma camada de óxido extremamente porosa sem presença de nanotubos foi obtida na condição experimental 6, onde o ajuste dos níveis dos fatores potencial/tempo foram 30V/1h. ALBUL et al, (2008), relatou que sob determinadas combinações dos fatores, com a elevação da potencial, mesmo em tempos menores, a camada de óxido torna-se mais compacta e ocorre o fechamento da extremidade superior dos nanotubos da camada de óxido, como pode ser observado na Figura 25.

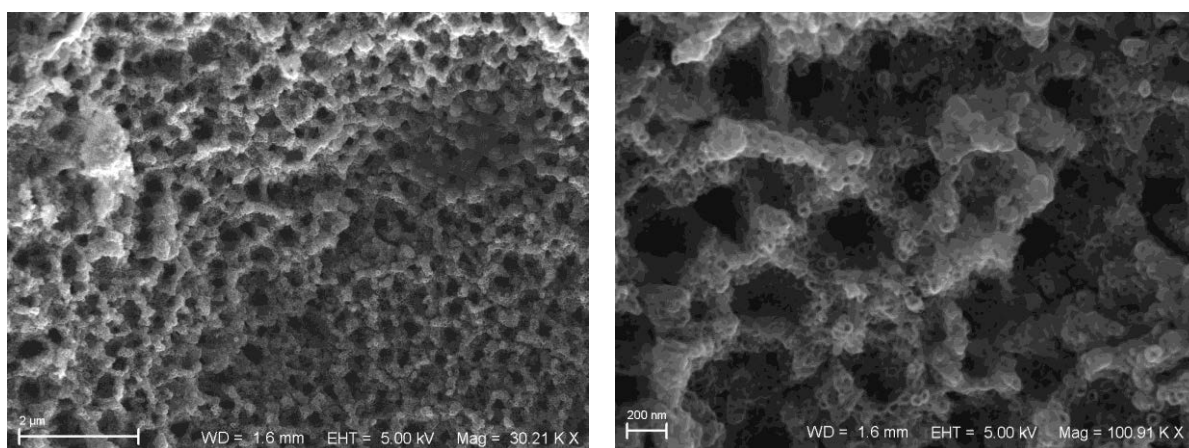


Figura 22 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 4, glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$  1% (em massa), 10V/2h.

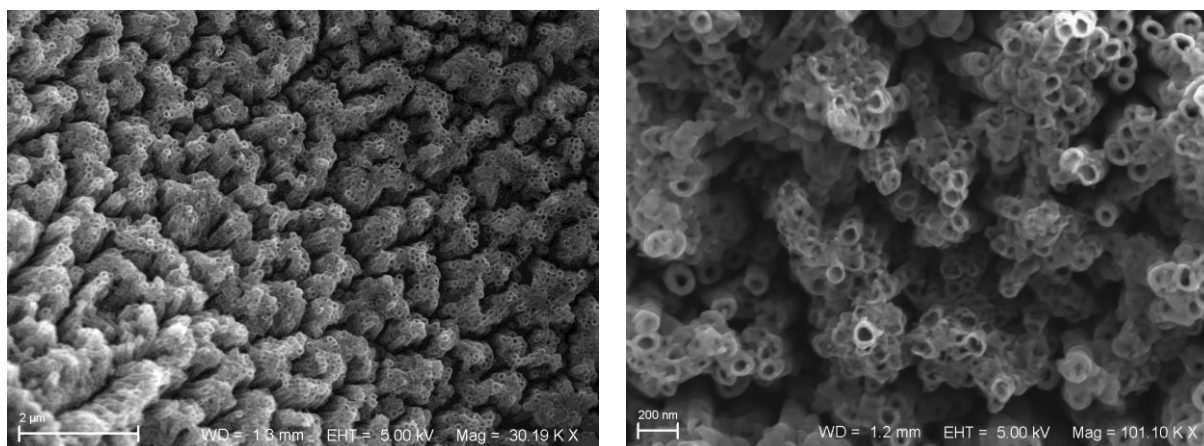


Figura 23 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1% (em massa), 20V/3h.

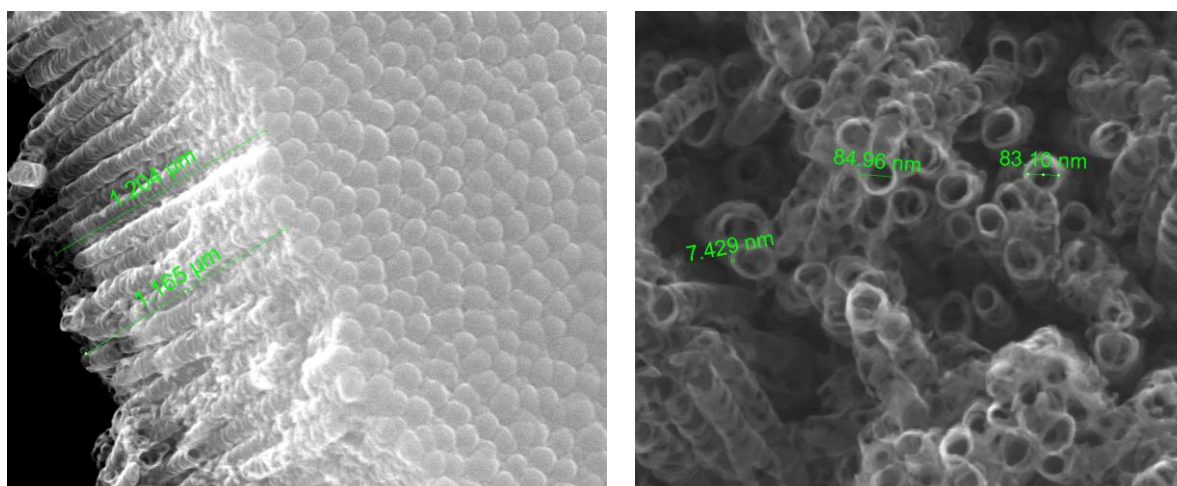


Figura 24 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1% (em massa), 20V/3h, com as dimensões dos nanotubos.

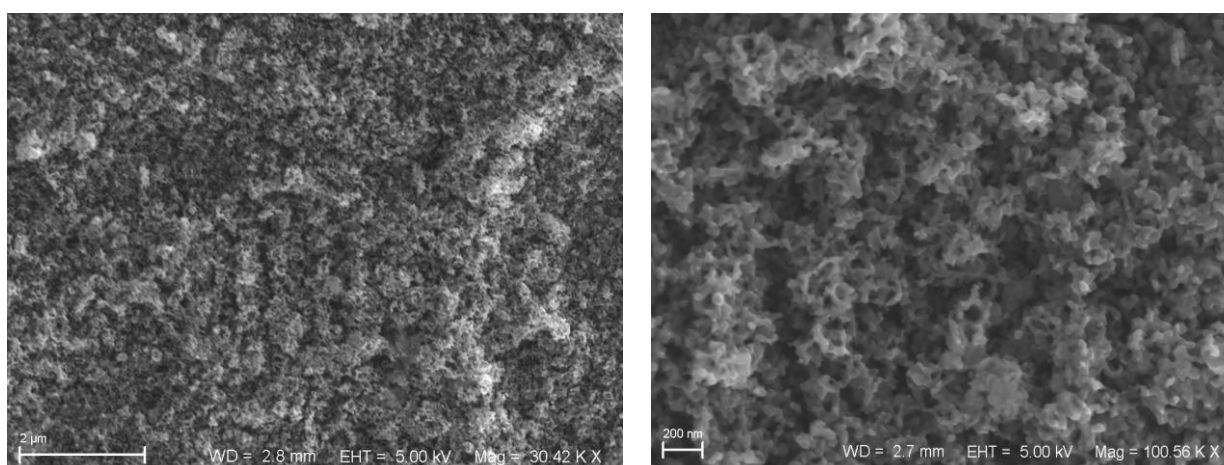


Figura 25 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 6, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1% (em massa), 30V/1h.



## **5.2 Fase II – Planejamento de experimento fatorial completo $2^3$ empregando uma matriz com quadruplicada no ponto central**

Com base nos resultados preliminares obtidos pelos experimentos realizados no arranjo  $L_9$  de Taguchi, onde foi observado que na condição em que foi usado o meio orgânico glicerol- $H_2O$ , uma fração volumétrica em área ocupada pela formação de nanotubos, foi observada, e a melhor qualidade morfológica da camada de óxido de titânio na forma de nanotubos auto-organizado foi obtida. Procedeu-se então, a realização de uma segunda fase experimental, onde o fator meio glicerol- $H_2O$  50% (v/v) foi fixado e investigou-se a influência e o comportamento dos fatores potencial, tempo de anodização e a concentração do fluoreto de amônio,  $NH_4F$ .

Nesta etapa foi empregado o planejamento de experimento fatorial completo de  $2^3$  com quadruplicada no ponto central que, além do nível baixo e alto de ajuste dos fatores, permite avaliar um ajuste intermediário médio, exatamente no ponto central, e o nível de influência das interações entre os fatores estudados, com a realização de 12 experimentos.

### **5.2.1 Morfologia da camada de anodização nos experimentos $2^3$**

Nesta etapa dos experimentos, além das análises por microscopia eletrônica de varredura de ultra-alta resolução – SEM/FEG e análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDS, foi possível realizar uma análise estatística dos resultados, usando o software “Statística 5.0”, de forma quantitativa, medindo o percentual da fração da área superficial recoberta com nanotubos, usando o programa de análise imagem “Image-Tool 2.0”.

Foi realizada também uma análise qualitativa dos nanotubos, adotando como metodologia o valor da média simples de uma avaliação visual de três avaliadores diferentes, classificando a imagem com uma ampliação padrão de 60.000x em uma escala 0-10, sendo 0 (zero) para ausência total de nanotubos e 10 (dez) com toda área da imagem preenchida com nanotubos. Na Tabela 9 são apresentados os fatores respostas com os resultados das avaliações quantitativa e qualitativa, dos experimentos realizados.

Tabela 9 - Matriz experimental de  $2^3$  com com quaduplicata ponto central e valores das variáveis respostas da Fração da área superficial ocupada por nanotubos -  $R_1$  (quantitativo) e Qualidade dos nanotubos -  $R_2$  (qualitativo).

Nº do experimento	Fator de controle			$R_1$ - Fração da área superficial ocupada por nanotubos / %	$R_2$ - Qualidade dos nanotubos / Escala de 0 a 10
	A	B	C		
1	-1	-1	-1	100	9,7
2	+1	-1	-1	100	9,7
3	-1	+1	-1	0	0
4	+1	+1	-1	0	1
5	-1	-1	+1	70,5	5,3
6	+1	-1	+1	100	8,6
7	-1	+1	+1	2,1	2,3
8	+1	+1	+1	0,5	0,6
9	0	0	0	97,2	9
10	0	0	0	96,2	8,3
11	0	0	0	90,4	7,3
12	0	0	0	100	9

Com a realização dos experimentos foi possível observar que mesmo em meio glicerol- $H_2O$  50% (v/v), em algumas combinações experimentais, não foram obtidos nanotubos (experimentos 3 e 4), como pode ser observado nas Figuras 26 e 27.

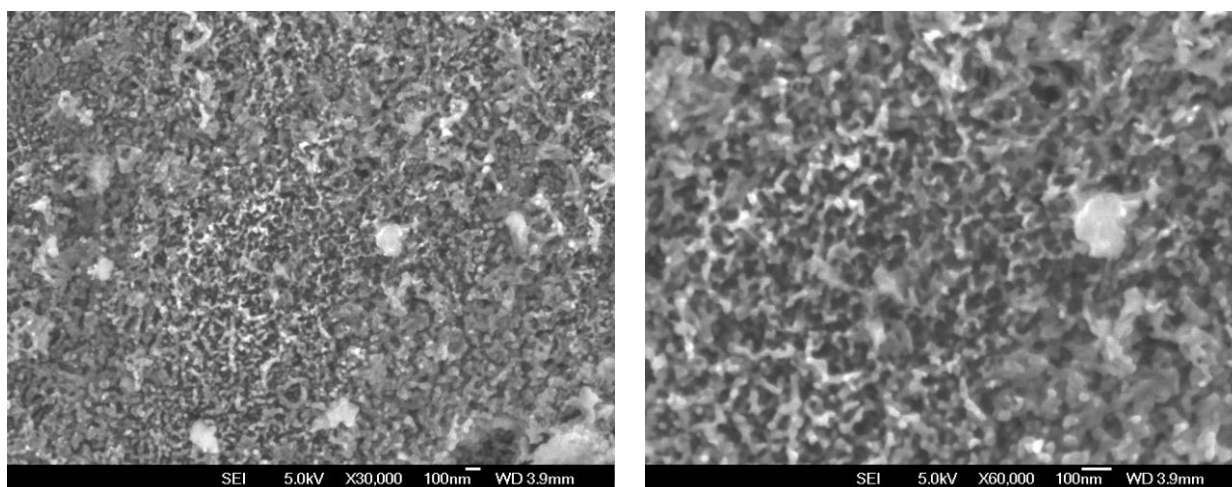


Figura 26 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento3, glicerol- $H_2O$  + $NH_4F$  0,5%, (em massa), 30V/1h.

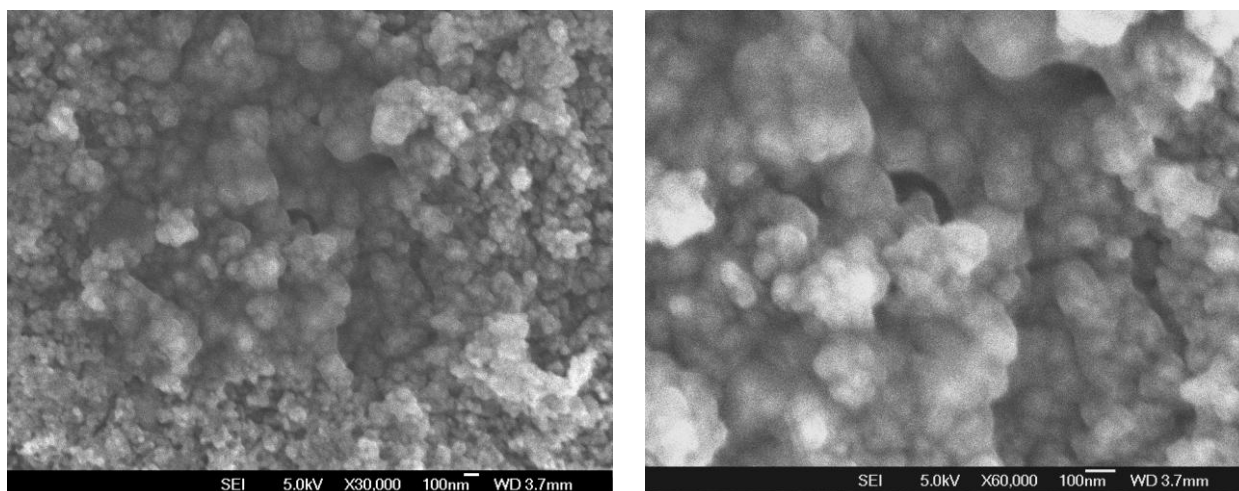


Figura 27 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 4, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 1,5%, (em massa), 30V/1h.

Nos experimentos 7 e 8, tanto na avaliação qualitativa como quantitativa (2,1 e 0,5 %) foi observado alguma formação de nanotubos, mas de qualidade morfológica muito ruim, podendo induzir ao erro de incerteza nas técnicas adotadas para avaliação. As Figuras 28 e 29 mostram as imagens destas superfícies.

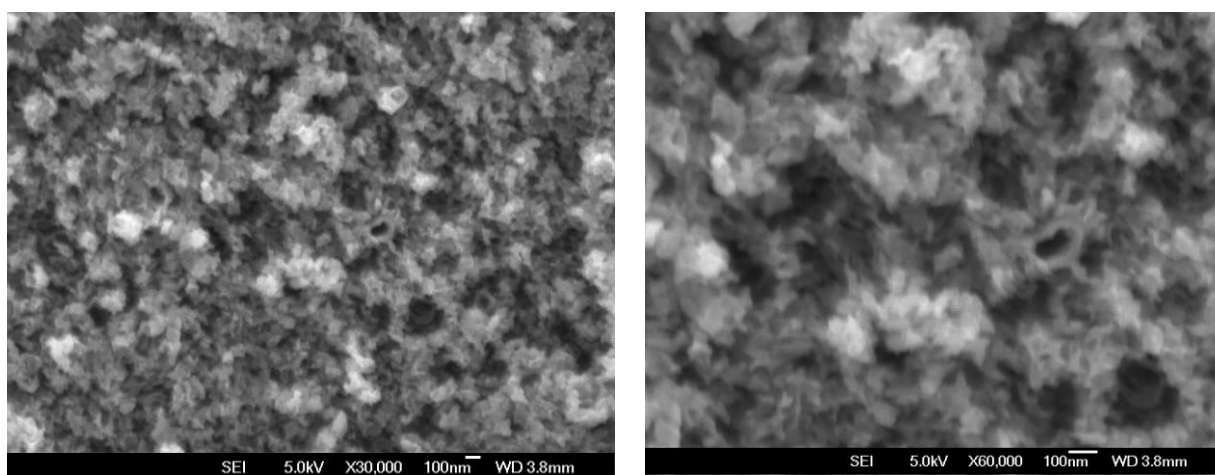


Figura 28 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 7, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 0,5% (em massa), 30V/3h.

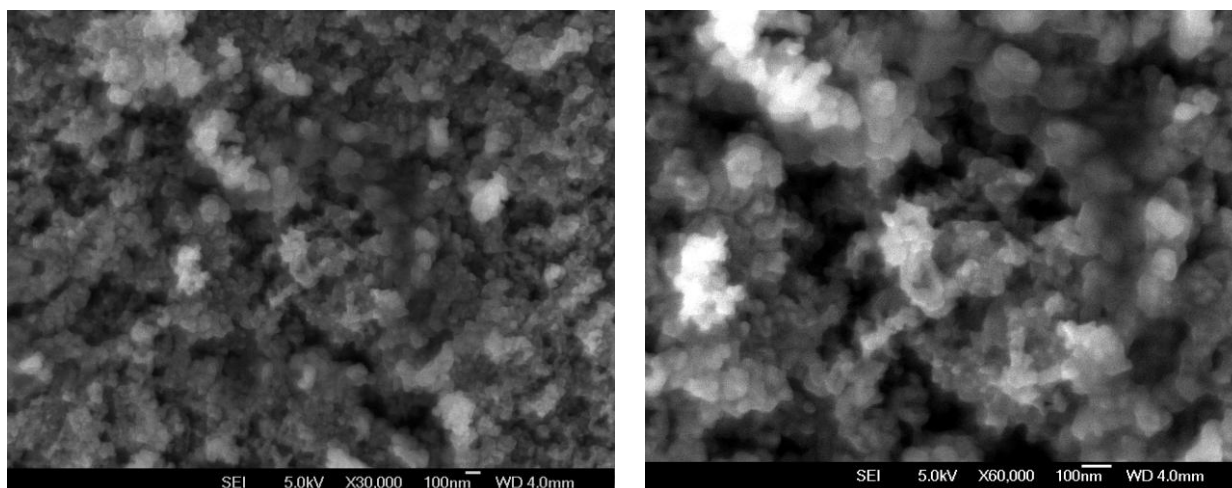


Figura 29: Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 8, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 1,5% (em massa), 30V/3h.

Um fator comum nos experimentos 3, 4, 7 e 8 é que o potencial de anodização estava ajustada no nível alto (30V), o que nos leva a inferir que com o aumento do potencial promove uma alteração na cinética no processo, provocando crescimento da camada de óxido mais rápida do que o processo de dissolução promovida pelo NH<sub>4</sub>F, causando o fechamento da extremidade superior dos nanotubos ou formando apenas uma camada mais compacta. ALBUL et al., (2008), observam esse fenômeno em experimentos similares.

Já, nos experimentos onde o potencial estava ajustado no nível baixo (1, 2, 5 e 6) ou no nível médio no ponto central (9 - 12) o resultado da qualidade morfológica e o percentual de área preenchida foram melhores. No experimento 5, onde a concentração do NH<sub>4</sub>F estava ajustado no nível baixo é possível observar regiões onde camadas compactas de óxido cobrindo os nanotubos, que pode ser causada pela diminuição do processo de dissolução do TiO<sub>2</sub>, impedindo a formação dos nanotubos.

Nos experimentos com ajustes no ponto central (glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1%, em massa, 20V e 2h), com quadruplicada das respostas, os melhores resultados foram obtidos, tanto na qualidade morfológica quanto no recobrimento da superfície de titânio pela formação dos nanotubos, evidenciando a reprodutibilidade do resultado e o melhor ajuste dos parâmetros do processo de obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> por anodização eletroquímica na superfície plana do Ti-Cp em meio glicerol-H<sub>2</sub>O 50% (v/v). Esse comportamento pode ser observado nas imagens das Figuras 30 a 34, com ampliações de 30.000x e 60.000x.

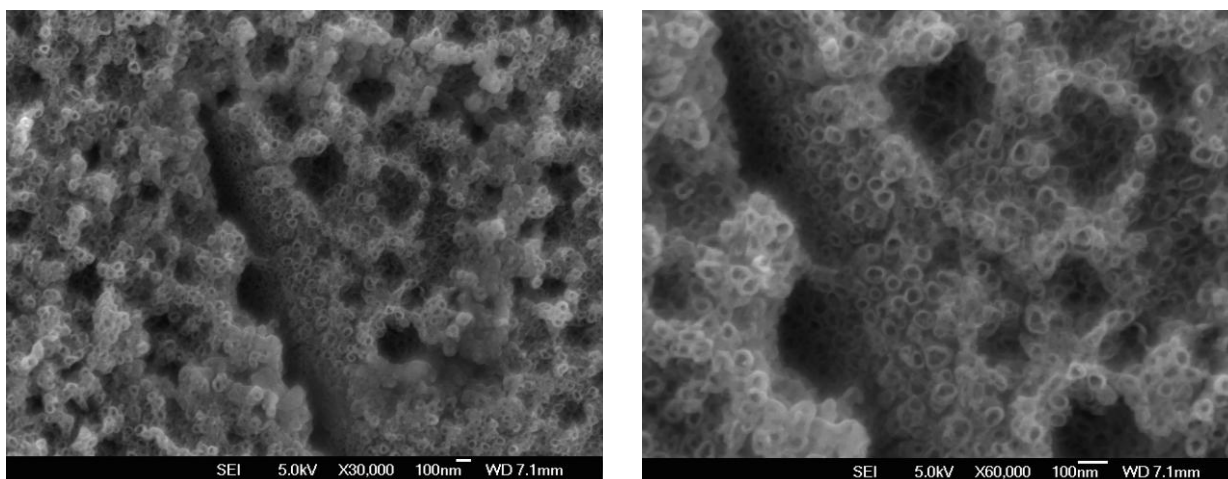


Figura 30 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 1, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 0,5% (em massa), 10V/1h.

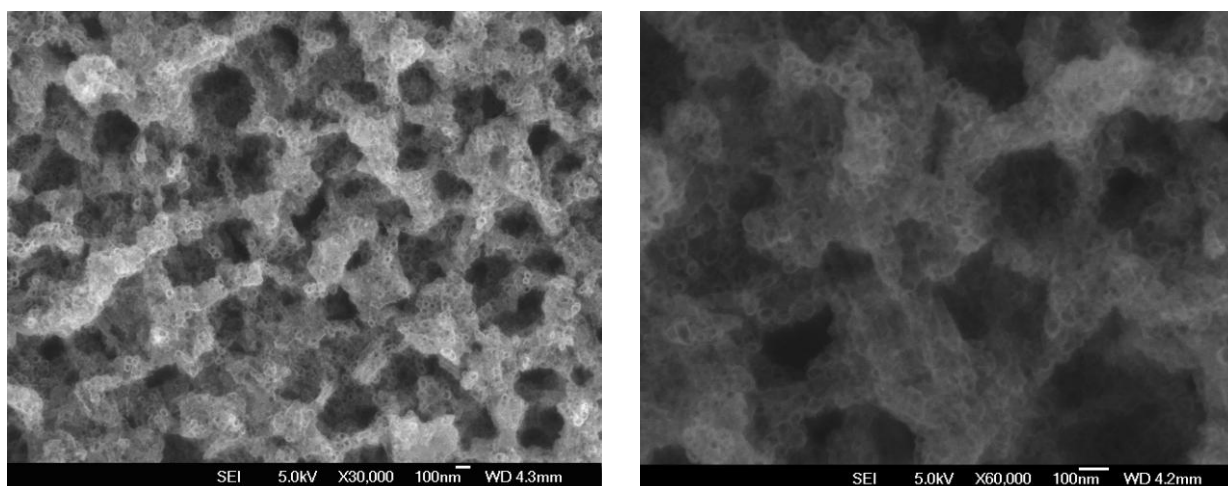


Figura 31- Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 2, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,5% (em massa), 10V/1h.

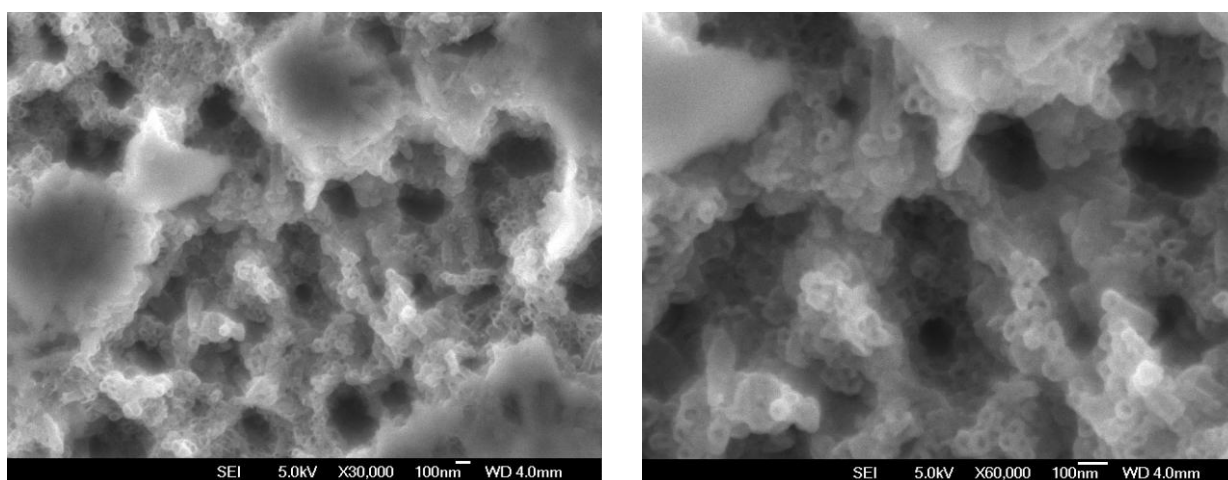


Figura 32 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 5, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 0,5% (em massa), 10V/3h.

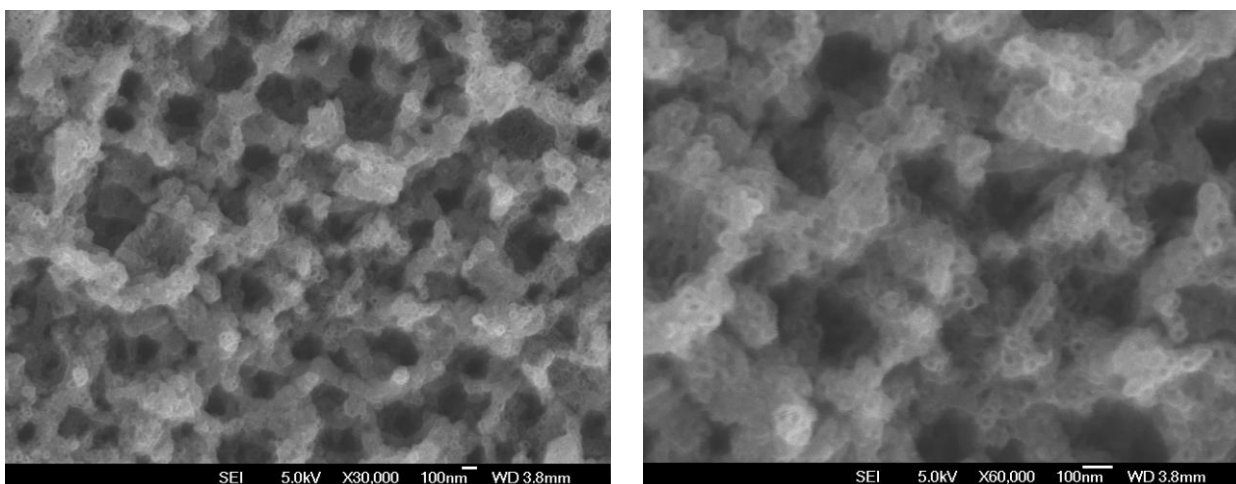


Figura 33 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento 6, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,5% (em massa), 10V/3h.

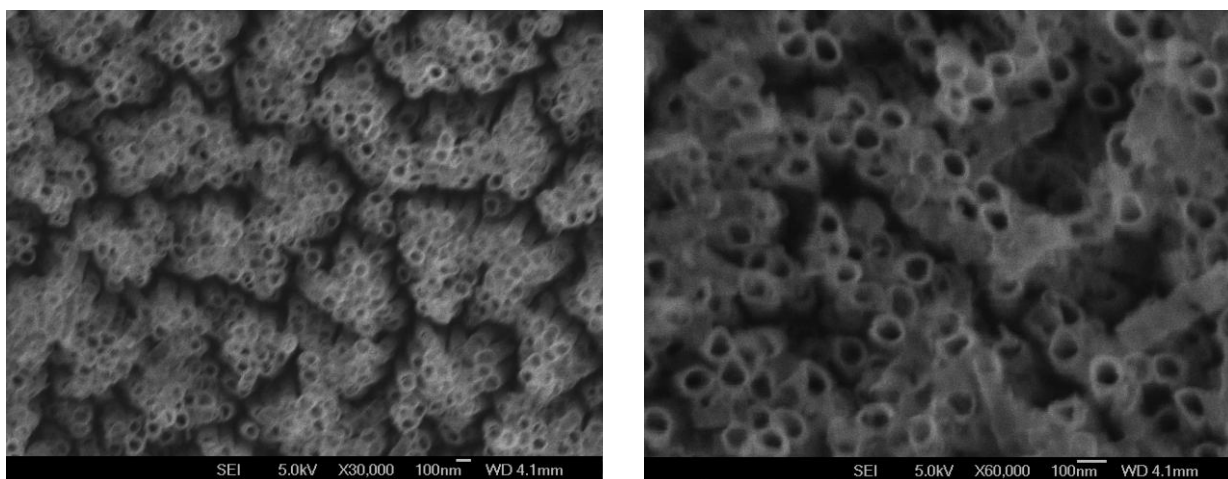


Figura 34 - Imagens de SEM/FEG da superfície da amostra do experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h.

Na determinação das dimensões dos nanotubos pode-se observar pouca variação entre as medidas do diâmetro, espessura da parede e da altura da camada, nos experimentos fora do ponto central (1, 2, 5 e 6), sendo que o diâmetro ficou em torno de 50 nm e altura da camada em torno de 1  $\mu$ m.

Já, na condição experimental no ponto central, maiores dimensões foram observadas, com diâmetro do nanotubo em torno de 80 nm e altura da camada em torno de 2  $\mu$ m, conforme apresentados na Tabela 10. Nas Figuras 35 a 38, são mostrados o dimensionamento dos nanotubos.

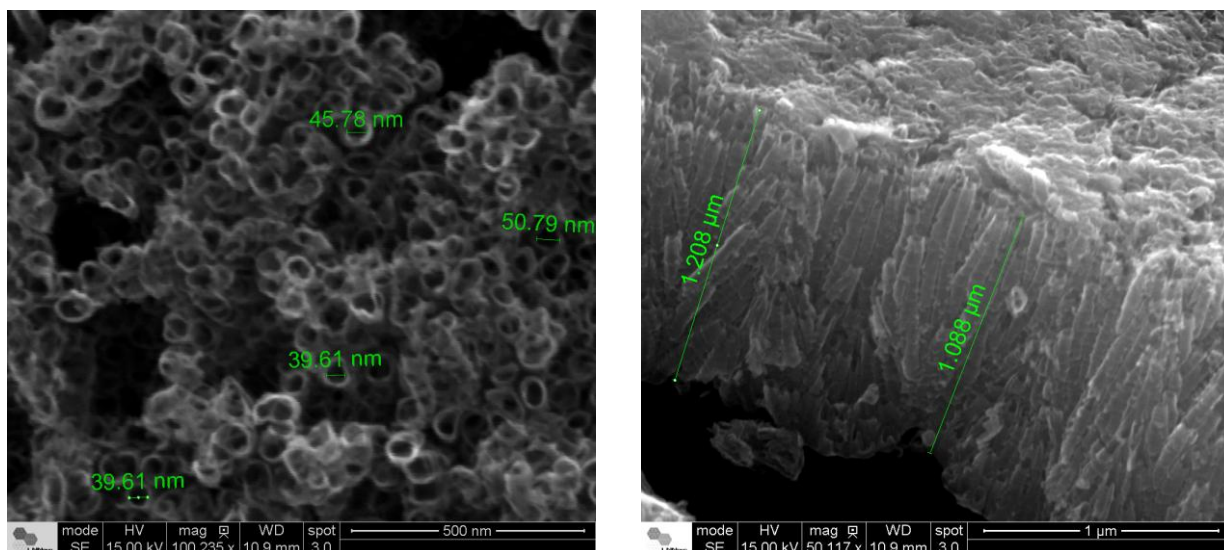


Figura 35 - Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 1, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 0,5% (em massa), 10V/1h.

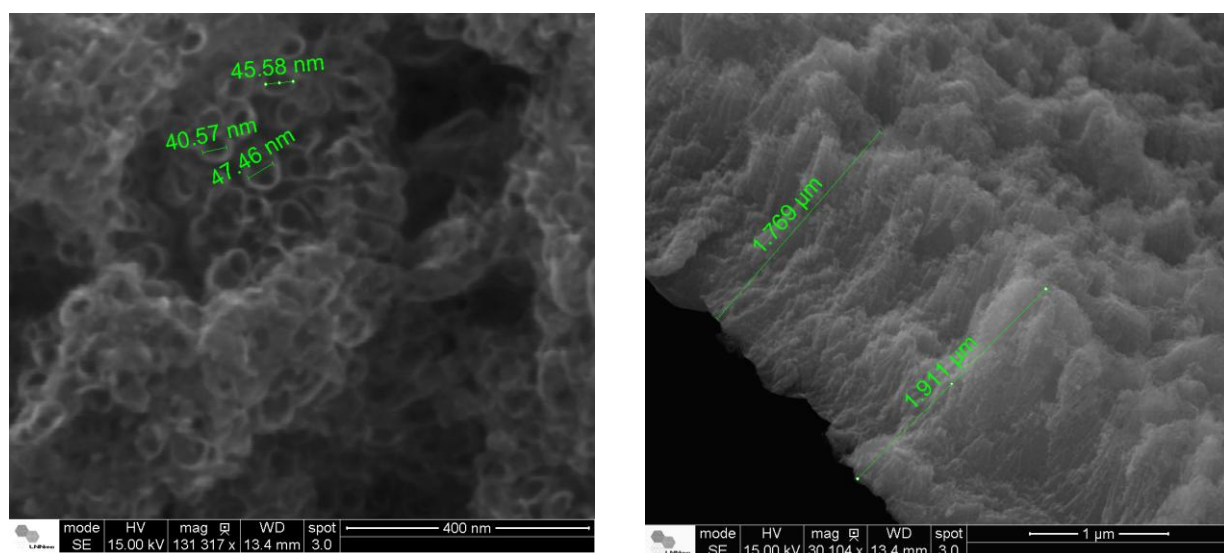


Figura 36 - Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 2, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 1,5% (em massa), 10V/1h.

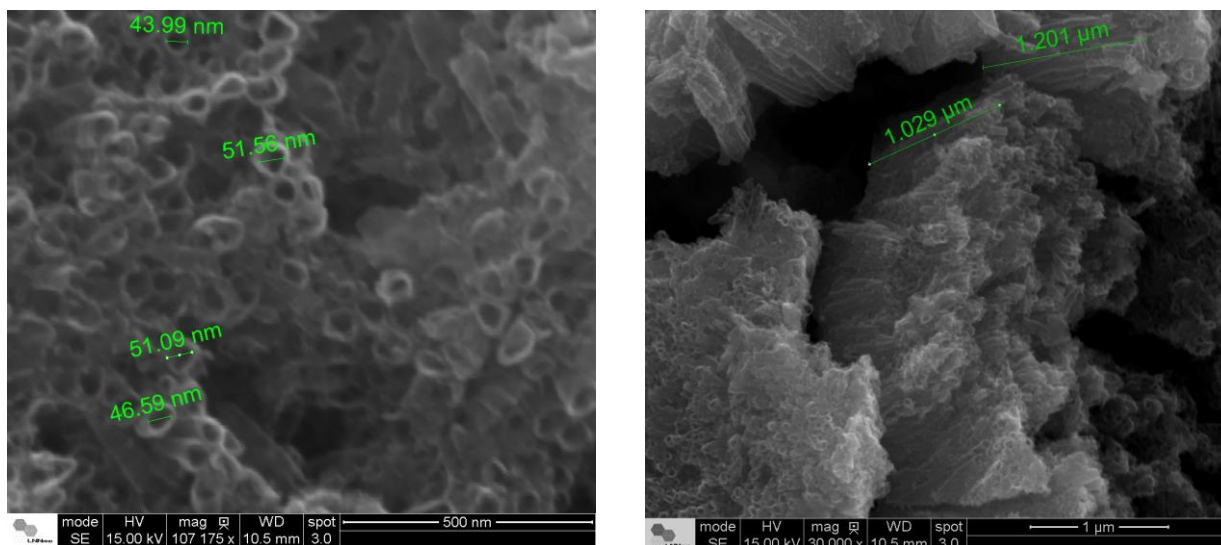


Figura 37 - Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento 5, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 0,5% (em massa), 10V/3h.

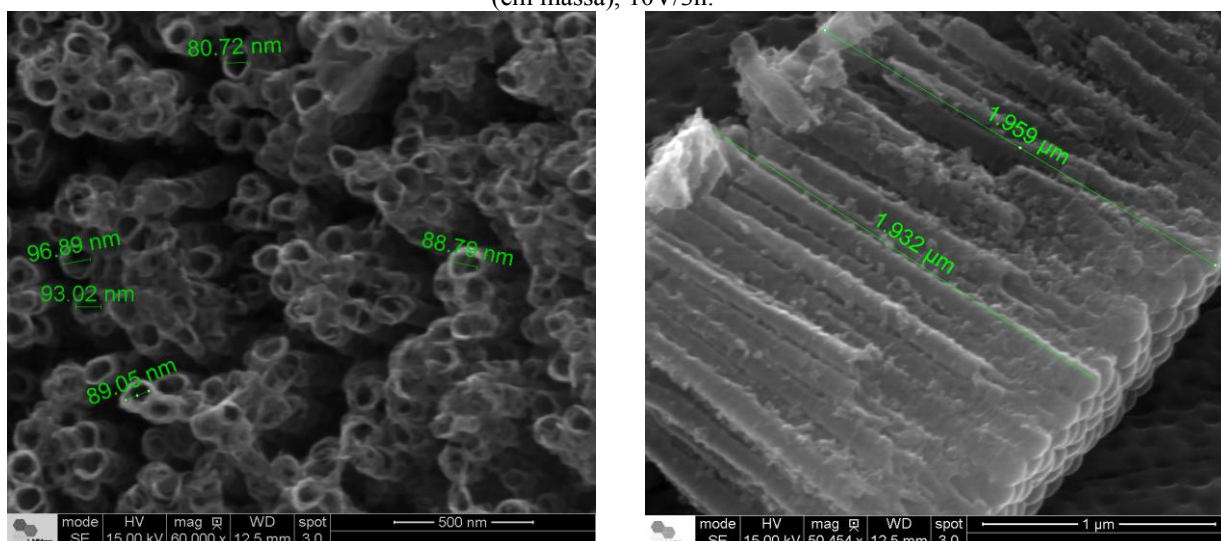


Figura 38 - Imagens de SEM/FEG das dimensões dos nanotubos no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O +NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h.

Tabela 10 - Dimensões dos nanotubos nos experimentos da 2<sup>3</sup> com quadruplicata no ponto central.

Experimento	Diâmetro (nm) (Média)	Altura (nm) (Média)
1 - (NH <sub>4</sub> F 0,5%, em massa, 10V/1h)	43,95±	1.148±
2 - (NH <sub>4</sub> F 1,5% , em massa, 10V/1h)	44,54±	1.840±
5 - (NH <sub>4</sub> F 0,5%, em massa, 10V/3h)	48,31±	1.145±
12 - (NH <sub>4</sub> F 1,0%, em massa, 20V/2h)	89,70±	1.945±



### 5.3 Análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), da camada anodizada do Ti-Cp em meio glicerol-H<sub>2</sub>O no ponto central

As análises por EDS foram realizadas em várias regiões da camada de óxido, aproveitando as amostras realizadas nos experimentos no ponto central, onde os melhores resultados foram obtidos. Nestas análises, além das regiões das extremidades superiores da camada de óxido, onde os tubos apresentavam abertos, foi também realizada análise pontual em regiões laterais, obtidas fraturando a camada de óxido. Em todos os espectros obtidos, ficou evidente a formação do óxido de TiO<sub>2</sub>, com uma composição percentual atômica de 66% O e 34% Ti, caracterizando o composto TiO<sub>2</sub>. Os espectros de EDS e a superfície analisada são mostradas nas Figuras 39 e 40.

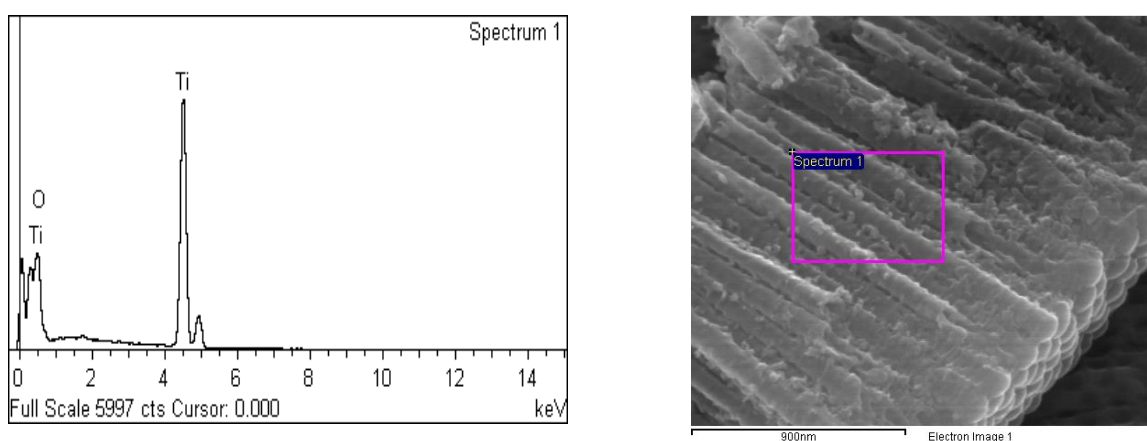


Figura 39 - Espectro de EDS da camada lateral de óxido realizada no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0%, em massa, 20V/2h.

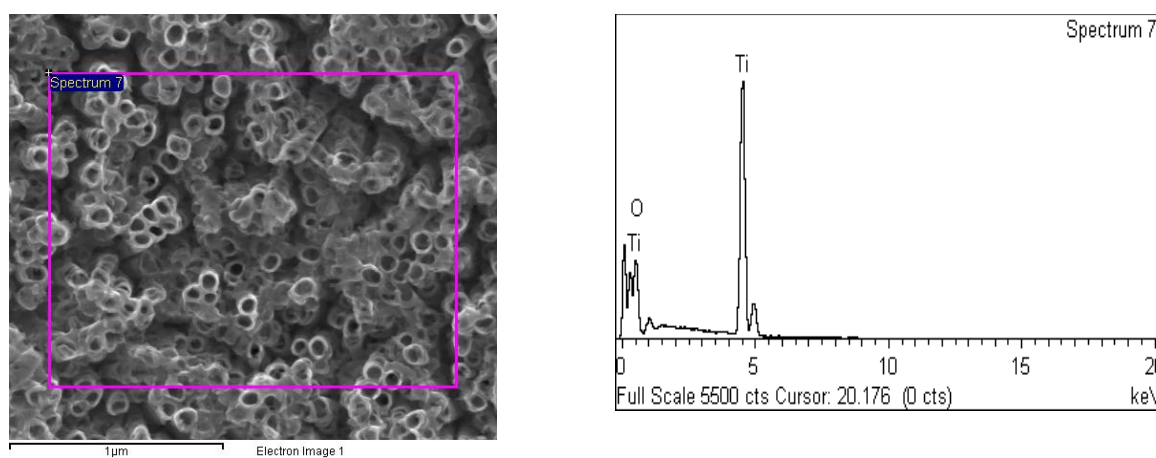


Figura 40 - Espectro de EDS da região superior camada de óxido realizada no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0%, em massa, 20V/2h.

#### 5.4 Análise estatística dos resultados da fração da área superficial $R_1$ em meio glicerol- $H_2O$ .

Nos resultados apresentados na Tabela 8 da análise estatística, onde foi estudado o fator de variável resposta “Fração da área superficial ocupada por nanotubos –  $R_1$ ” foi possível confirmar as observações feitas nas análises de imagens, através da análise de variância - ANOVA, com um grau de confiança de 100%. O fator potencial foi o que apresentou o maior efeito, sendo que os fatores concentração de  $NH_4F$  e tempo de anodização e as interações, apresentaram uma menor influência nos resultados, com valores do fator de significância (F) acima de 4. A Tabela 11 mostra o resultado da análise de variância.

Tabela 11 - Análise de variância dos resultados da fração superficial ( $R_1$ ) preenchida por nanotubos.

Fatores de variação	S.Q.F	G.L	S.M.Q.F	F	P
A- $NH_4F$ (% m/m)	97,30	1	97,30	5,98	0,092
B- Potencial (V)	16918,8	1	16918,8	<b>1039,45</b>	0,000
C- Tempo (h)	90,50	1	90,50	5,55	0,100
A x B	120,90	1	120,90	7,43	0,072
A x C	97,3	1	97,30	5,58	0,092
B x C	128,80	1	128,80	7,91	0,067
A x B x C	120,90	1	120,90	7,43	0,072
Erro puro	48,8	3	16,3	-	-

**Legenda:** G.L = Grau de Liberdade / S.Q.F = Soma Quadrática dos Fatores / S.M.Q.F = Soma Média Quadrática (S.Q.F ÷ G.L) / F = Fator de Significância e P = Probabilidade

O gráfico de efeito dos fatores, Figura 41, mostra que os resultados são maximizados (melhores) quando a concentração de  $NH_4F$  e o tempo de anodização estão ajustados no ponto central. Já, o potencial apresenta um comportamento similar, tanto quando ajustado no nível baixo como no ponto central. Nos gráficos de superfície de resposta e no diagrama de Pareto fica visualmente mais evidente a influência de cada fator e suas interações, como mostrado nas Figuras 41 e 42.

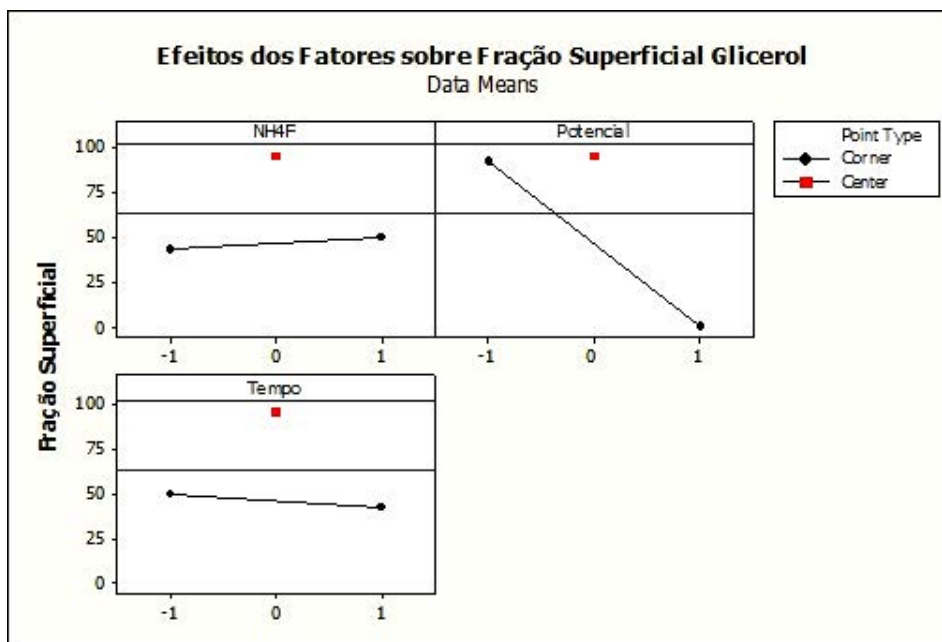


Figura 41- Gráfico do efeito dos fatores da “fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em meio glicérol-H<sub>2</sub>O.

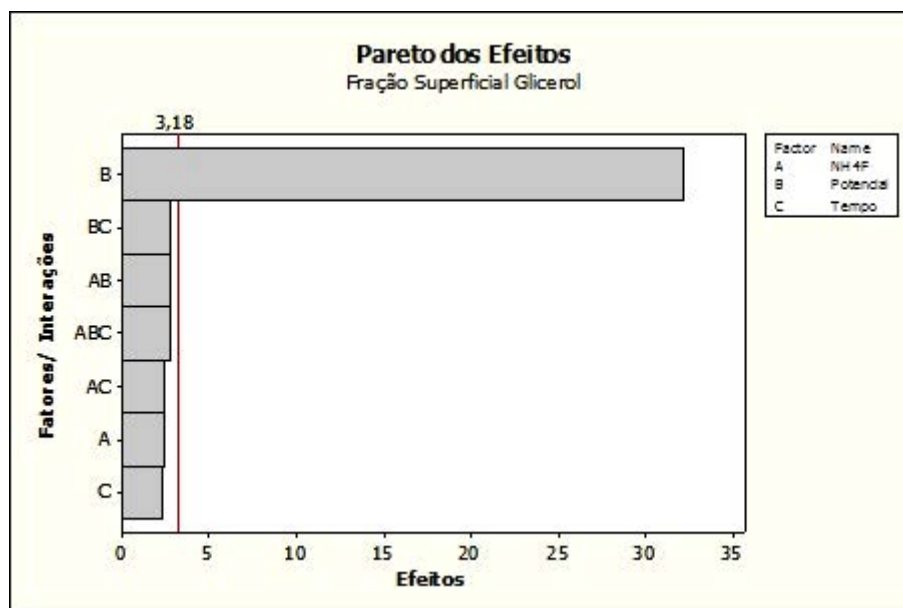


Figura 42 - Gráfico de Pareto da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em meio glicérol-H<sub>2</sub>O.

No gráfico da superfície de resposta, da Figura 43, onde são comparados os comportamentos das interações entre os fatores principais, potencial e concentração de NH<sub>4</sub>F, pode-se observar que o ajuste no nível baixo e médio do potencial está quase no mesmo plano, indicando um comportamento similar deste fator tanto para o nível e outro, para efeito de otimização e tornar o projeto mais robusto, do ponto de vista de produtividade e economia, poderia optar para o ajuste no nível baixo. Já o fator concentração de NH<sub>4</sub>F, o resultado maximizado está quando este fator está ajustado no nível no ponto central.

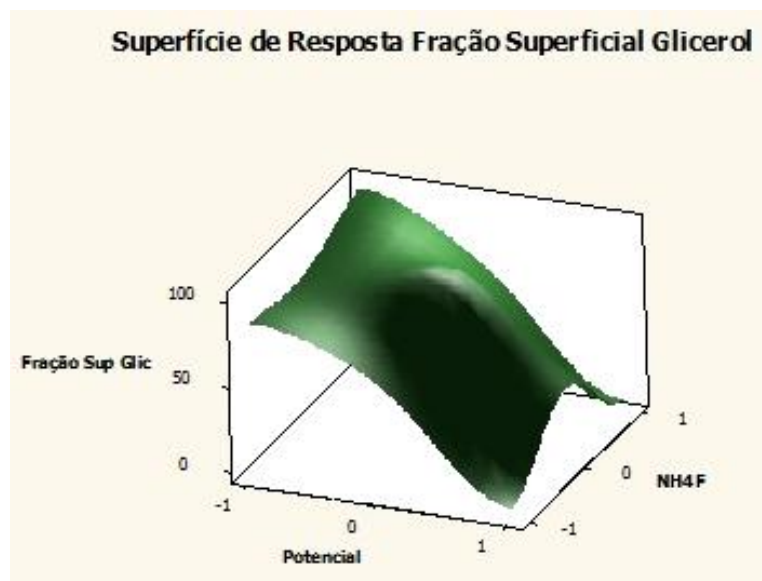


Figura 43 - Gráfico de superfície de resposta da “fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função do Potencial x concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$ , em meio glicerol- $\text{H}_2\text{O}$ .

No gráfico da superfície de resposta, mostrado na Figura 44, onde é comparado o comportamento da interação entre os fatores principais, tempo de anodizaçõ e potencial, a curva tende a uma posição mais central, indicando uma tendência da condição de melhor ajuste.

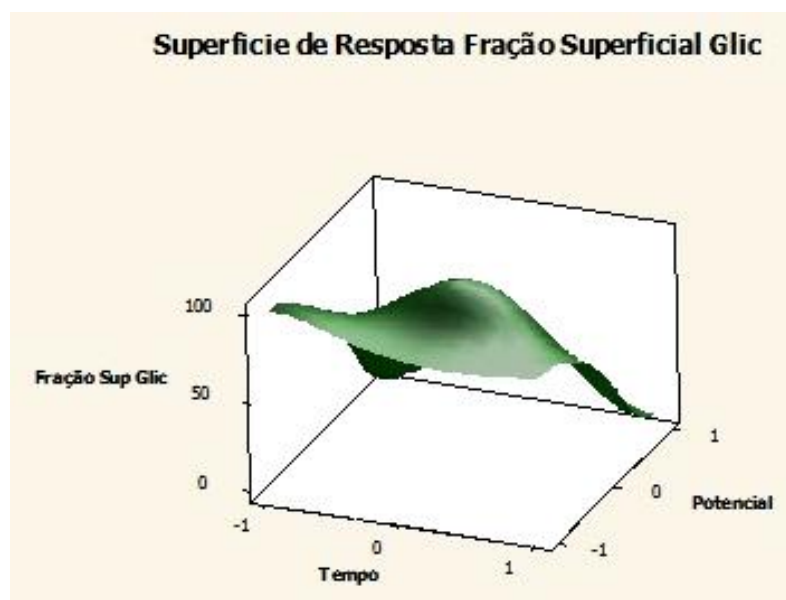


Figura 44 - Gráfico de superfície de resposta da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função do Potencial x Tempo, em meio glicerol- $\text{H}_2\text{O}$ .

No gráfico da superfície de resposta, apresentado na Figura 45, onde é comparado o comportamento da interação entre os fatores principais, Tempo e Concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$ , pode-se observar uma planificação bem centrada da curva, evidenciando a condição de melhor ajuste no ponto central para esses dois fatores.

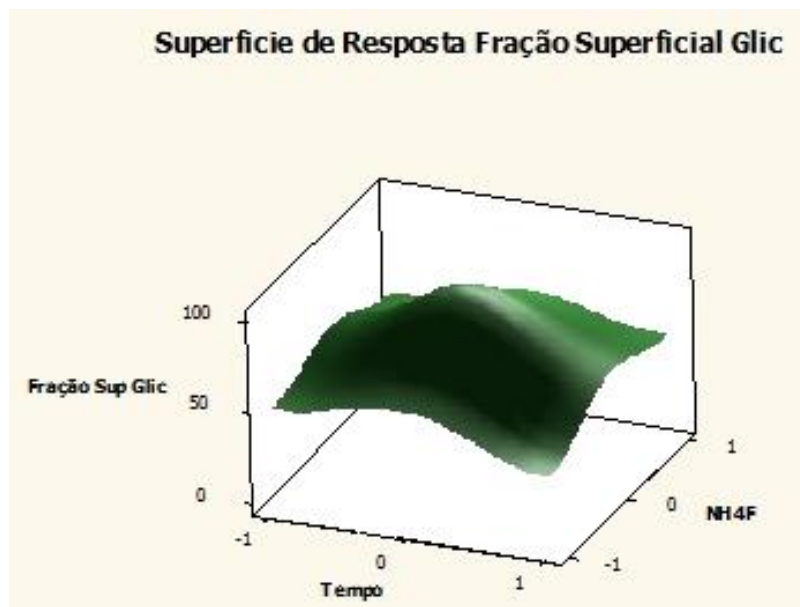


Figura 45 - Gráfico de superfície de resposta da “Fração superficial preenchida por nanotubos (R1)” em função da Concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  x Tempo em meio glicerol  $-\text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.4.1 Análise estatística dos resultados da qualidade superficial dos nanotubos $\text{R}_2$ em meio glicerol- $\text{H}_2\text{O}$ .

Na análise estatística na variável resposta “Qualidade superficial dos nanotubos -  $\text{R}_2$ ”, realizada para complementar a análise quantitativa da medida da fração volumétrica do percentual de área preenchida por nanotubos, os resultados mostraram um comportamento similar, com um grau de confiança de 99%. O fator potencial também foi o que apresentou o maior efeito na variável resposta  $\text{R}_2$ , sendo que os fatores **concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$**  e **tempo de anodização** não apresentaram efeito significativo nos resultados. Já, as interações dos fatores “**potencial x tempo de anodização**” e “**concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  x potencial x tempo de anodização**” sugerem certa influência nos resultados estudados. A Tabela 12 mostra o resultado da análise de variância.

Tabela 12 - Análise de variância dos resultados da “Qualidade superficial dos nanotubos em meio glicerol-H<sub>2</sub>O”.

Fatores de variação	S.Q.F	G.L	S.M.Q.F	F	P
A- NH <sub>4</sub> F (% m/m)	0,845	1	0,845	1,31	0,336
B- Potencial (V)	108,045	1	108,045	<b>167,08</b>	0,001
C- Tempo (h)	1,620	1	1,620	2,51	0,212
A x B	2,00	1	2,00	3,09	0,177
A x C	0,045	1	0,045	0,07	0,809
B x C	6,845	1	6,845	<b>10,59</b>	0,047
A x B x C	4,500	1	4,500	<b>6,96</b>	0,078
Erro puro	1,940	3	-	-	-

**Legenda:** G.L = Grau de Liberdade / S.Q.F = Soma Quadrática dos Fatores / S.M.Q.F = Soma Média Quadrática (S.Q.F ÷ G.L) / F = Fator de Significância e P = Probabilidade

O gráfico dos efeitos dos fatores na “Qualidade superficial dos nanotubos” mostra que a maximização da resposta ocorre quando todos os fatores estão ajustados no ponto central, conforme mostra a Figura 46.

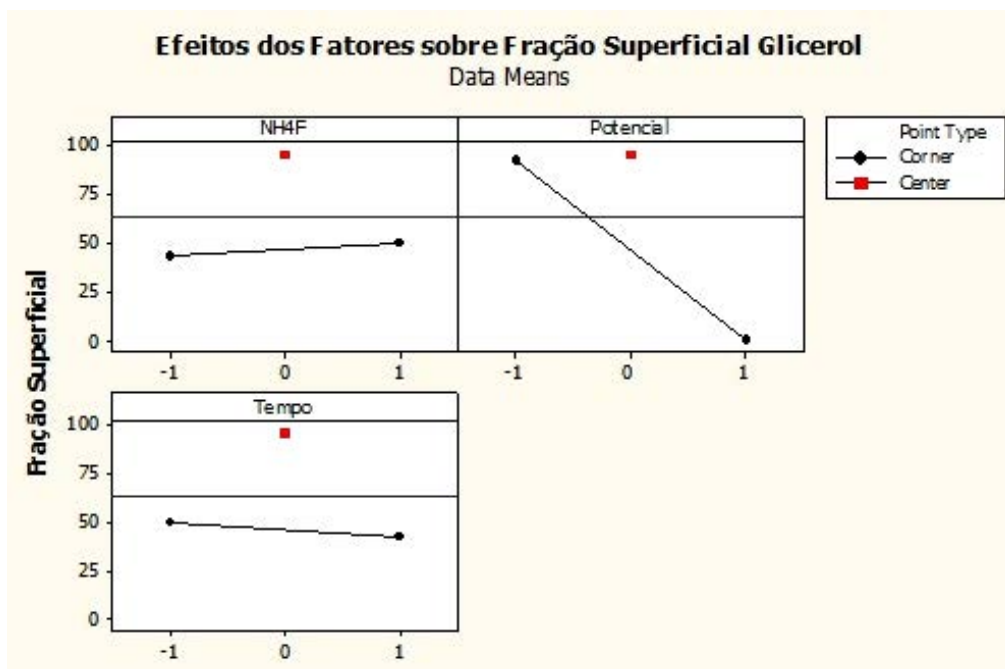


Figura 46 - Gráfico do efeito dos fatores na resposta “Qualidade superficial dos nanotubos (R<sub>2</sub>)” em meio glicerol-H<sub>2</sub>O.

Nos gráficos de Pareto e da superfície de respostas da “Qualidade superficial dos nanotubos”, apresentados nas Figuras 47 a 50, pode-se comprovar visualmente a influência principal do fator potencial (B) e da interação do fator potencial x tempo (BxC).

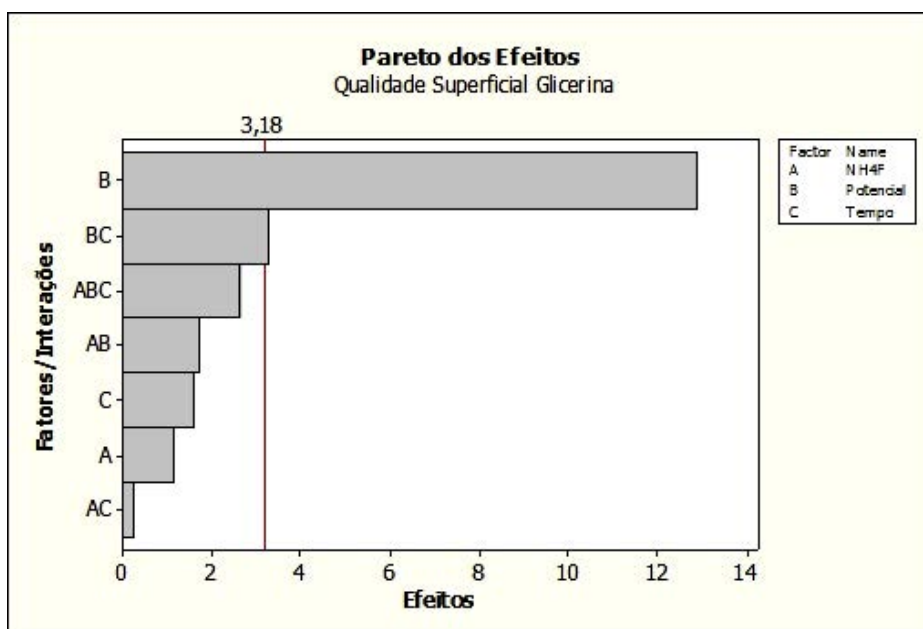


Figura 47 - Gráfico de Pareto da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $R_2$ )” em meio glicerol- $H_2O$ .

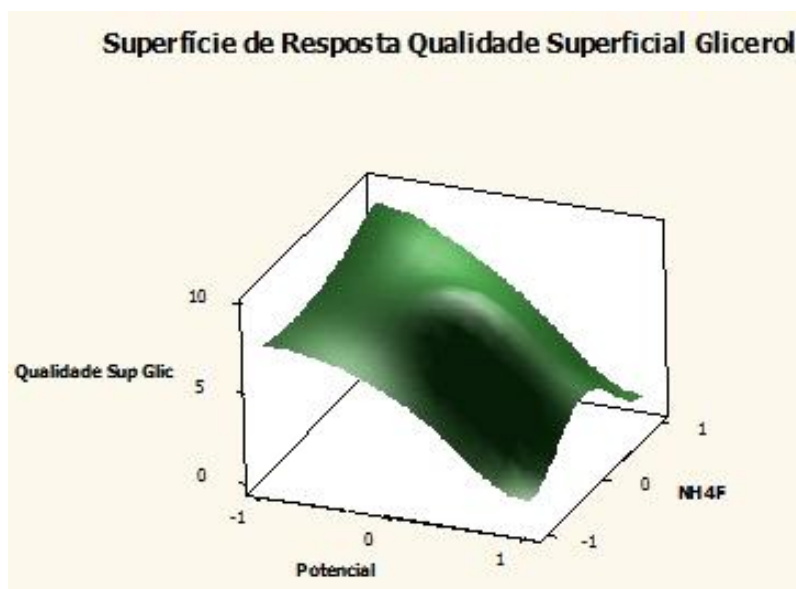


Figura 48 - Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $R_2$ )” em função do Potencial x concentração  $NH_4F$ , em meio glicerol- $H_2O$ .

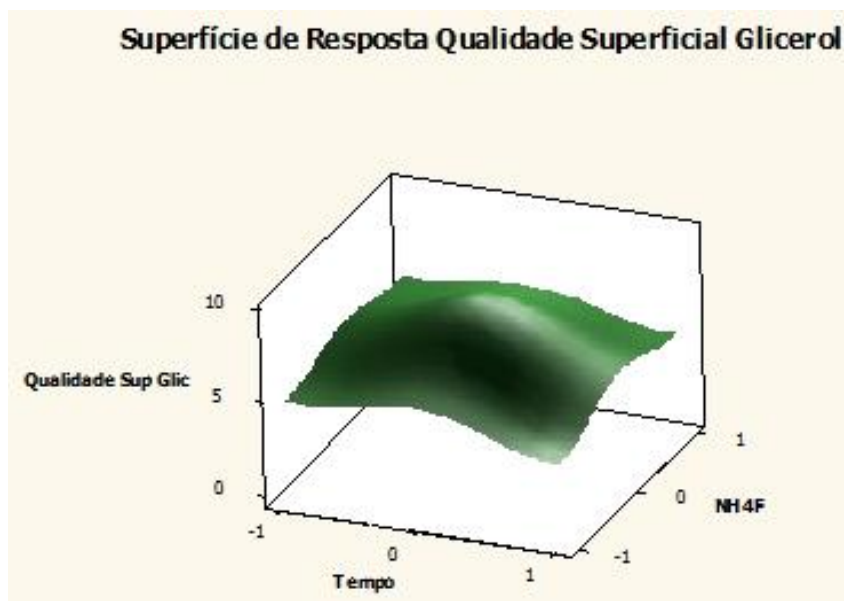


Figura 49 - Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $R_2$ )” em função do Tempo x concentração de  $NH_4F$ , em meio glicerol- $H_2O$ .

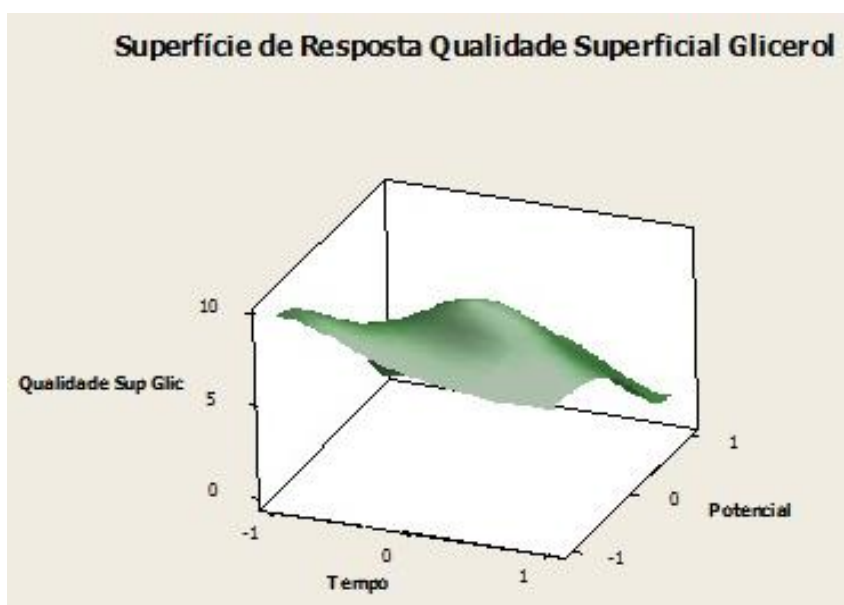


Figura 50 - Gráfico de superfície de resposta da “Qualidade superficial dos nanotubos ( $R_2$ )” em função do Tempo x Potencial, em meio glicerol- $H_2O$ .



## 5.5 Tratamento térmico do Ti-Cp no ponto central

Tratamentos térmicos das superfícies com nanotubos obtidas no experimento com ajuste no ponto central foram realizados para analisar as alterações na morfologia e a variação na estrutura cristalina dos óxidos do titânio e as possíveis alterações no comportamento eletroquímico nas superfícies modificadas.

As amostras de Ti-Cp após a anodização, foram encapsuladas a vácuo em tubos de quartzo sob atmosfera de argônio e levada às temperaturas de tratamento de 300, 400 e 500°C, a uma velocidade de 10°C/minuto e mantidas nas temperaturas de tratamento por 2 horas e resfriadas dentro do próprio forno.

As análises das alterações na morfologia das amostras foram feitas por imagens obtidas por SEM-FEG, sendo possível constatar o efeito da temperatura na morfologia e na dimensão dos nanotubos de Ti-Cp.

Na temperatura de 300°C, foi verificada alteração na morfologia e nas dimensões dos nanotubos, ocorrendo uma perda na simetria e na regularidade do diâmetro, observando-se uma diminuição do diâmetro, com valores em torno de 70 nm e um aumento na espessura da parede, em torno de 16 nm, apresentando um início de coalescência. Nas temperaturas de 400°C e 500°C, as alterações foram ainda maiores, com perda significativa de regularidade nas dimensões dos nanotubos. As Figuras 51 a 53 mostram o efeito do tratamento térmico na morfologia dos nanotubos nas 300, 400 e 500°C, respectivamente.

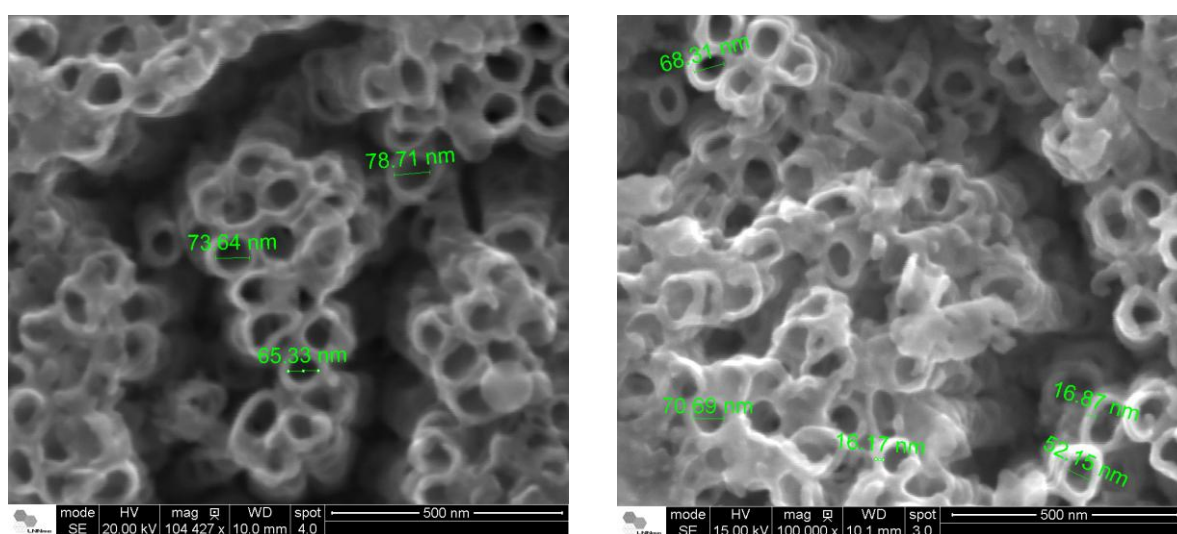


Figura 51 - Imagens de SEM/FEG da morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico a 300°C.

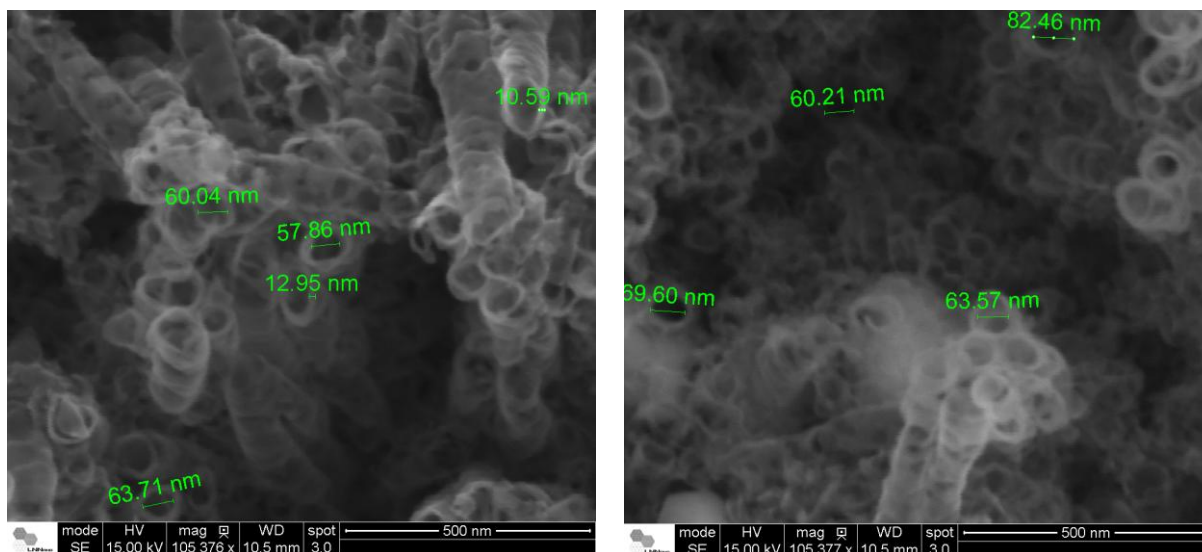


Figura 52 - Imagens de SEM/FEG da morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico a 400°C.

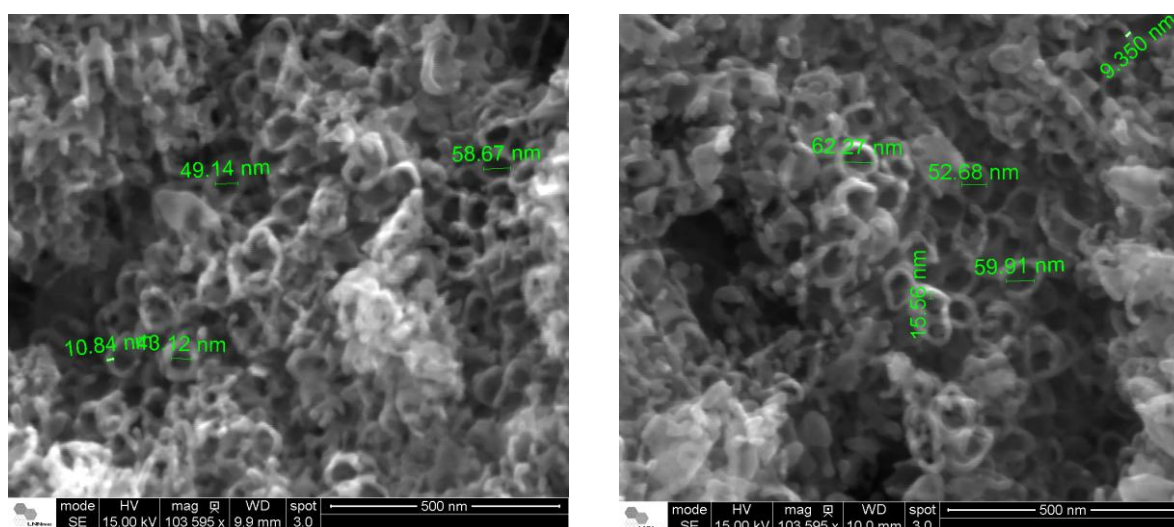


Figura 53 - Imagens de SEM/FEG da morfologia do nanotubo do Ti-Cp com tratamento térmico a 500°C.

## 5.6 Análise por difratometria de raios X (DRX)

Análises de difração de raios X das camadas de óxidos das amostras obtidas no ajuste experimental no ponto central foram realizadas uma radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com “step size” de 30 s e passo de 0,02°, no intervalo de 2 $\theta$  de 10 a 90°. Os difratogramas foram indexados com auxílio do programa HighScorePlus da PANalytical.

Foram feitas análise do Ti-Cp sem anodização eletroquímica (Ti-Branco), Ti-Cp anodizado sem tratamento térmico (Ti-glic-ST) e Ti-Cp anodizado com tratamento térmico a 300, 400 e 500°C (Glic-300-500), respectivamente.

Para a realização das análises de raios X, em função do pequeno diâmetro das amostras de Ti-Cp (3mm), foi utilizado um suporte de PVC (Policloreto de vinila) e, na indexação, foi detectado picos característico deste material, sobrepondo exatamente o pico da fase rutilo. Por esta razão apresentamos também o difratograma do PVC, para efeito de referência de análise. Os difratogramas das superfícies do Ti-Cp com e sem tratamento térmico são apresentados nas Figuras 54 e 55.

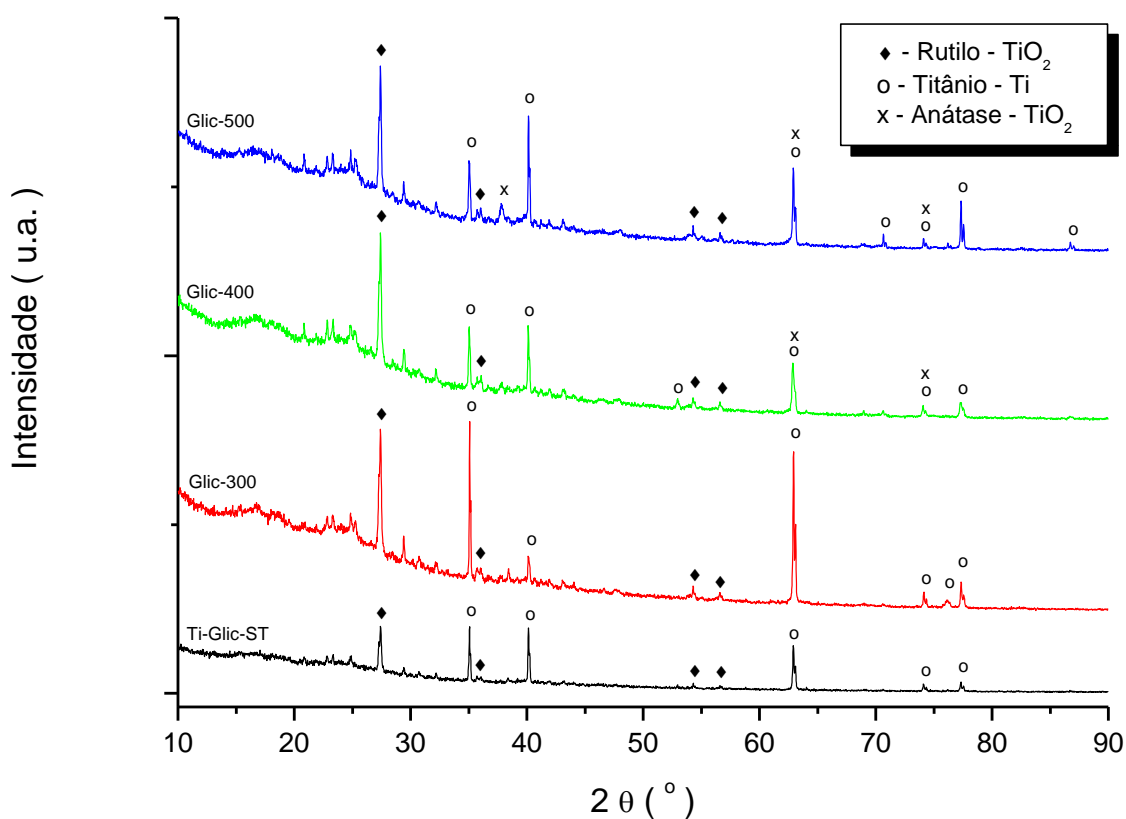


Figura 54 - Difratogramas de raios X das superfícies modificadas do Ti-Cp sem tratamento térmico e tratados a 300, 400 e 500°C.

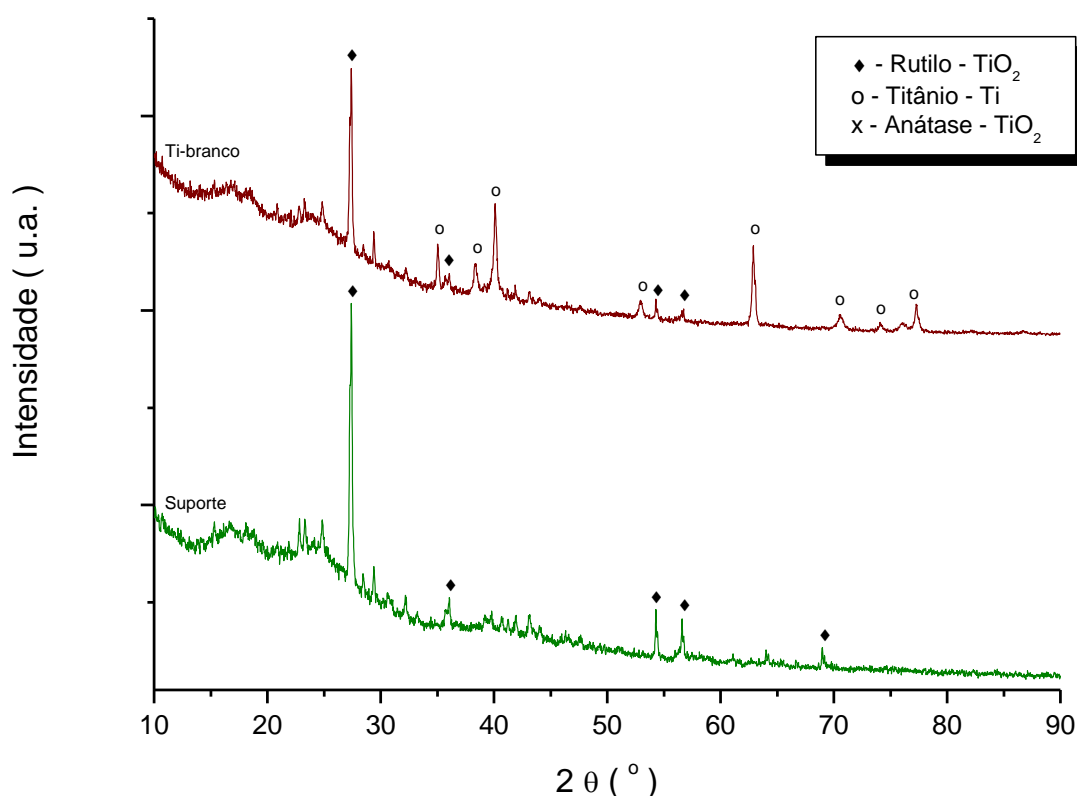


Figura 55 - Difratoogramas de raios X das superfícies do Ti-Cp (branco) e do suporte de PVC.

Pode ser observado que, independente da coincidência dos picos do rutilo e do suporte de PVC (Figura 55), no Ti-Cp com crescimento da camada de óxido por anodização eletroquímica nas condições de ajuste no ponto central, é possível obter o óxido na forma de rutilo, conforme observado por Shibata e Zhu (1995), onde se afirma que sob determinadas condições de crescimento da camada de óxido do Ti-Cp por anodização, é possível obter óxido de titânio na forma de rutilo e anatase.

Com o efeito da temperatura foi observado um aumento na intensidade dos picos do rutilo no difratograma e a partir de 400°C, o aparecimento do óxido na forma anatase, que se torna mais evidente no difratograma da amostra com tratamento térmico a temperatura de 500°C.

Picos de anatase identificados após tratamento térmico a 430 °C, foram relatados por Varghese *et al.*, 2003, que obtiveram anatase e rutilo. No entanto, já os pesquisadores Yu *et al.* 2006 e Yu e Wang 2010 observaram a presença de anatase nas temperaturas entre 300 °C e 600 °C. Essa cristalinidade é importante porque superfícies amorfas podem ser dissolvidas facilmente em fluidos corpóreos. Além disso, a presença de anatase pode induzir a formação de apatita, o que não ocorre na presença de rutilo, conforme verificado por Uchida *et al.*, 2003.

## 5.7 Ensaios eletroquímicos da superfície do Ti-Cp

Os ensaios eletroquímicos foram realizados a fim de comparar a resistência à corrosão das superfícies modificadas das amostras de Ti-Cp com a formação de nanotubos auto-organizados, obtidos nos experimentos ajustados no ponto central (Ti-NT) e após o tratamento térmico a 400°C (Ti-NT-TT), comparadas ao Ti-Cp sem nenhum tipo de modificação na superfície.

As medições de potencial em circuito aberto foram realizados durante 3 horas. Na sequência foi realizado o ensaio de impedância eletroquímica no potencial de circuito aberto-OCP, no intervalo de frequências de 0,1 a 10<sup>5</sup> Hz e amplitude de sinal 10 mV. Finalmente, foi obtida a curva de polarização potenciodinâmica, no intervalo de -0,5 V vs. OCP até 2 V, com velocidade de varredura de potencial de 1 mV s<sup>-1</sup>.

A solução eletrolítica foi a de Ringer de composição: 8,6 g NaCl + 0,3 g KCl + 0,33 g CaCl<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O em 1000 mL de água deionizada (GARCIA; ROBIN; ROSA, 2010).

Na Figura 56, são mostradas as curvas de potencial em circuito aberto (OCP) do Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT em função do tempo. Observa-se que, no instante da imersão os potenciais desses materiais em solução de Ringer são bastante diferentes: Ti-Cp (-0,33 V), Ti-NT (+0,05 V) e Ti-NT-TT (-0,05 V). Após três horas de imersão, os valores de OCP variam pouco, em relação aos valores dos potenciais iniciais de cada material, o que mostra a estabilidade da superfície. Após três horas de imersão os valores de OCP são: Ti-Cp (-0,26 V), Ti-NT (-0,18 V) e Ti-NT-TT (-0,081 V), mostrando que os potenciais convergem para um valor que corresponde à região de estabilidade das fases de TiO<sub>2</sub>, no diagrama de equilíbrio Ti-H<sub>2</sub>O (POURBAIX, 1966). A partir dos valores de OCP ( $E_{\text{corr}}$ ) após 3 horas, pode-se estabelecer a seguinte ordem de nobreza: Ti-Cp < Ti-NT < Ti-NT-TT. Park et al. (2010) obtiveram resultados similares em solução de SBF (simulated bod fluid). Liu et al. (2012) também verificaram comportamento mais nobre para nanotubos de titânia, quando comparado ao titânio polido mecanicamente, em saliva artificial. Os valores de  $E_{\text{corr}}$  são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores dos parâmetros eletroquímicos  $E_{corr}$ ,  $j_{corr}$ ,  $j_{pass}$  e  $E_{i=0}$  do Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.

<b>Parâmetros</b>				
<b>Superfície</b>	<b><math>j_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>j_{pass}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>E_{i=0}</math> (V)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V)</b>
<b>Ti-Cp</b>	$1,0 \times 10^{-6}$	(0,0V) $3,8 \times 10^{-6}$	-0,576	-0,260
		(0,5V) $6,1 \times 10^{-6}$		
		(1,0V) $5,7 \times 10^{-6}$		
<b>Ti-NT</b>	$5,5 \times 10^{-6}$	(0,0V) $2,0 \times 10^{-5}$	-0,503	-0,183
		(0,5V) $2,2 \times 10^{-5}$		
		(1,0V) $3,0 \times 10^{-5}$		
<b>Ti-NT-TT</b>	$2,6 \times 10^{-6}$	(0,0V) $3,1 \times 10^{-6}$	-0,360	-0,081
		(0,5V) $7,1 \times 10^{-6}$		
		(1,0V) $1,1 \times 10^{-5}$		

A Figura 57 mostra as curvas de polarização do Ti-CP, Ti-NT e do Ti-NT-TT em solução de Ringer. Todos os materiais apresentaram curvas com as mesmas características e comportamento típico de materiais passivos na região anódica. Os valores de densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) foram estimados por extrapolação das linhas de Tafel, no potencial de corrente nula ( $E_{i=0}$ ). Todos os materiais apresentaram densidade de corrente de corrosão da ordem de  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>, indicando que estes materiais possuem elevada resistência à corrosão. Analisando os valores de  $j_{corr}$  obtidos para os diferentes foram: Ti-Cp ( $1,0 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>), Ti-NT ( $5,5 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>) e Ti-NT-TT ( $2,6 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>). A partir desses resultados pode-se propor a seguinte ordem de resistência à corrosão: Ti-NT > Ti-NT-TT > Ti-Cp. Os valores de  $j_{corr}$  são apresentados na Tabela 13.

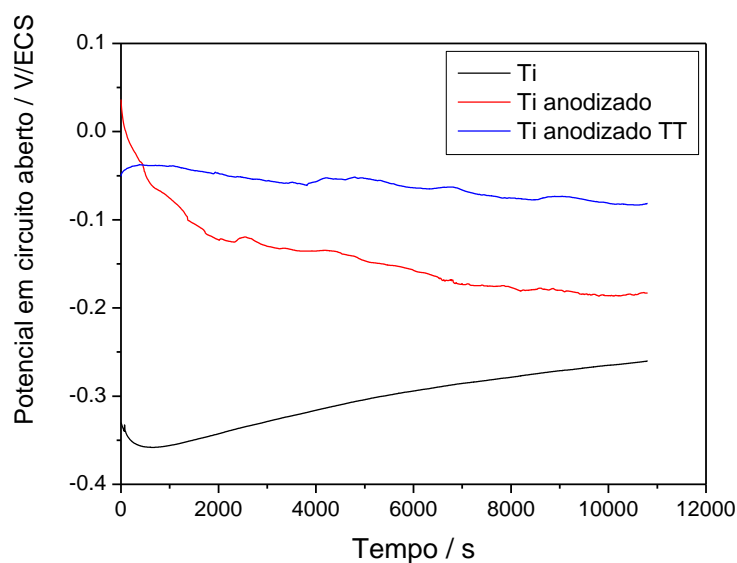


Figura 56 - Curvas de potencial em circuito aberto do Ti-CP, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.

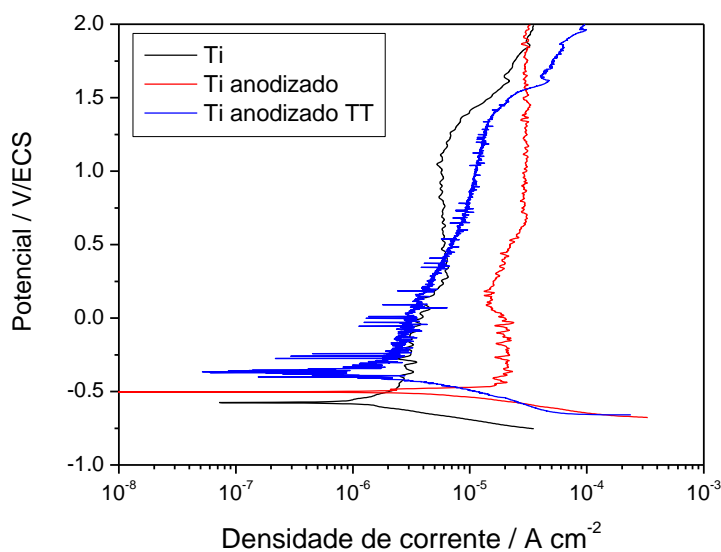


Figura 57 - Curvas de polarização do Ti-CP, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.

A partir das curvas de polarização, na Figura 57, também foram obtidos valores de densidade de corrente de passivação ( $j_{\text{pass}}$ ) em diferentes potenciais anódicos: 0,0 V; 0,5 V e 1,0 V. Os valores são apresentados na Tabela 12. Analisando os valores de  $j_{\text{corr}}$ , obtidos a 1,0 V, observa-se a mesma tendência para os três materiais: Ti-NT > Ti-NT-TT > Ti-Cp. Os valores de  $j_{\text{pass}}$  nesse potencial são: Ti-Cp ( $5,7 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ ), Ti-NT-TT ( $1,1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ), Ti-NT ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ).

Park et al. (2010) pesquisou a influencia dos diferentes estados cristalinos do óxido de titânio. Verificou-se que o titânio anodizado é ligeiramente menos resistente à corrosão do que o titânio sem tratamento de anodização, em solução de SBF. Porém, observaram que o titânio anodizado e tratado termicamente a 500°C por 2 horas apresentam estrutura do óxido de anatase e rutilo, mais estável, torna o material mais resistente à corrosão do que o titânio.

Os estudos através de impedância eletroquímica permitem avaliar a resistência à corrosão dos diferentes materiais através da estimativa dos valores de módulo de impedância medidos a baixas frequências no diagrama de Body.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto-OCP, no intervalo de frequências de 0,1 a 10<sup>5</sup> Hz e amplitude de sinal 10 mV. As curvas obtidas no diagrama de Nyquist, para o Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT, mostradas na Figura 58, apresentam um arco capacitivo a altas frequências, característico de materiais passivos. Os valores de módulo de impedância  $|Z|$  obtidos em 0,01 Hz, da extrapolação das curvas do diagrama de Body resultaram nos seguintes valores: Ti-Cp (124.220  $\Omega \text{ cm}^2$ ), Ti-NT Ti-Cp (15.819  $\Omega \text{ cm}^2$ ) e Ti-NT-TT (25.480  $\Omega \text{ cm}^2$ ). Estes valores concordam com a tendência obtida nos ensaios de polarização potenciodinâmica, ou seja, o aumento da resistência à corrosão foi a seguinte: Ti-NT > Ti-NT-TT > Ti-Cp.



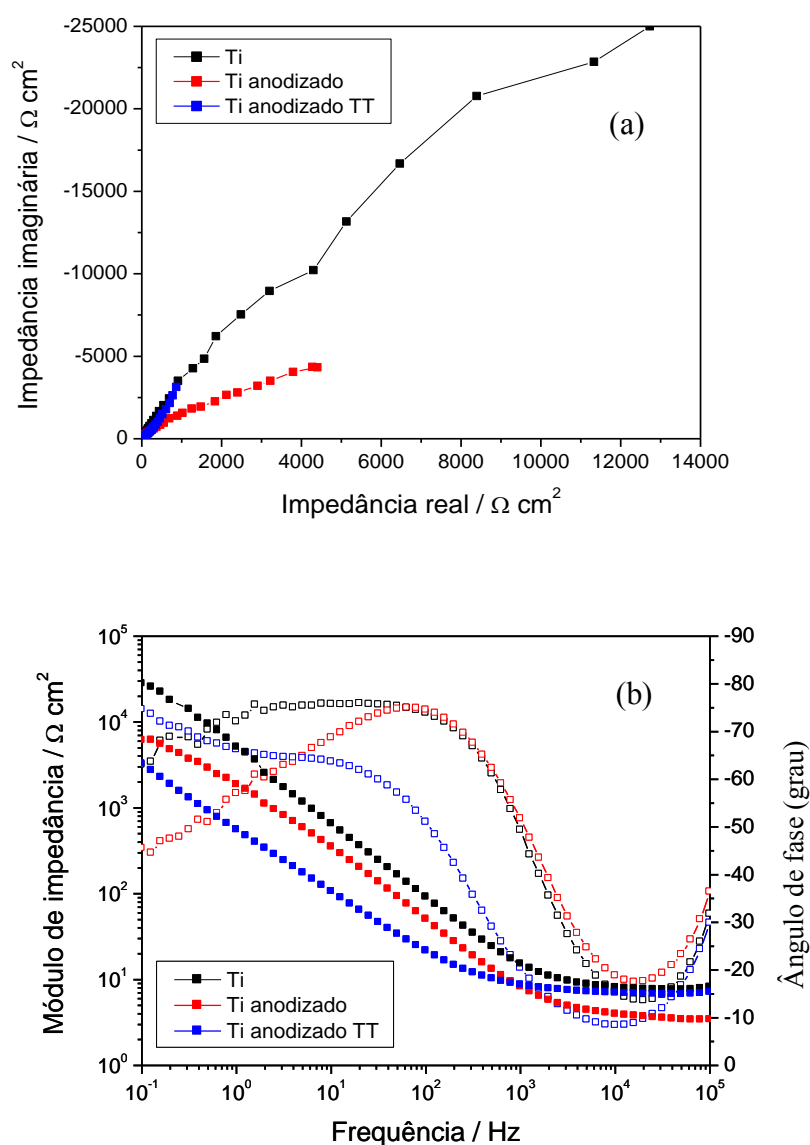


Figura 58 – Diagramas de impedância: (a) Nyquist e (b) Body do Ti-Cp, Ti-NT e Ti-NT-TT, em solução de Ringer.

### 5.8 Fase III - Obtenção de nanotubo na superfície da liga Ti-35Nb-7Zr

De acordo com a proposta do trabalho, a melhor condição de ajuste experimental sobre a superfície plana do Ti-Cp, foi obtida no experimento no ponto central da matriz  $L_8$  (meio glicerol- $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$  1,0%, em massa, 20 V/2h) também foi aplicada para obtenção de nanotubos auto-organizado na superfície da liga experimental Ti-35Nb-7Zr.

Nanotubos foram obtidos na superfície plana da liga, como é mostrado nas Figuras 59 a 62. As análises das imagens obtidas por SEM-FEG, mostram a formação de uma camada de

óxido mais compacta e, em alguns pontos da região da amostra, a parte superior do óxido se mostraram fechadas. Isso se deve, provavelmente, às mudanças ocorridas na cinética das reações de crescimento e dissolução na formação da camada de óxido. Pode-se observar também uma variação nos comprimentos dos nanotubos, o que indica um comportamento distinto dos óxidos de Ti e os óxidos de Nb. Na Figura 62, pode ser verificado pelo resultado das análises de EDS, realizada na superfície anodizada, a presença desses elementos, sendo que o Zr, por apresentar menor concentração, apresentou uma intensidade baixa de energia de espectro, indicando pouca influência na formação da camada de óxido, sendo de difícil identificação por esta técnica, conforme mostrado na Tabela 14.

Observou-se, a partir das dimensões dos nanotubos, uma diminuição no diâmetro médio (50 nm) e um aumento significativo na altura da camada de óxido dos nanotubos (3000 nm).

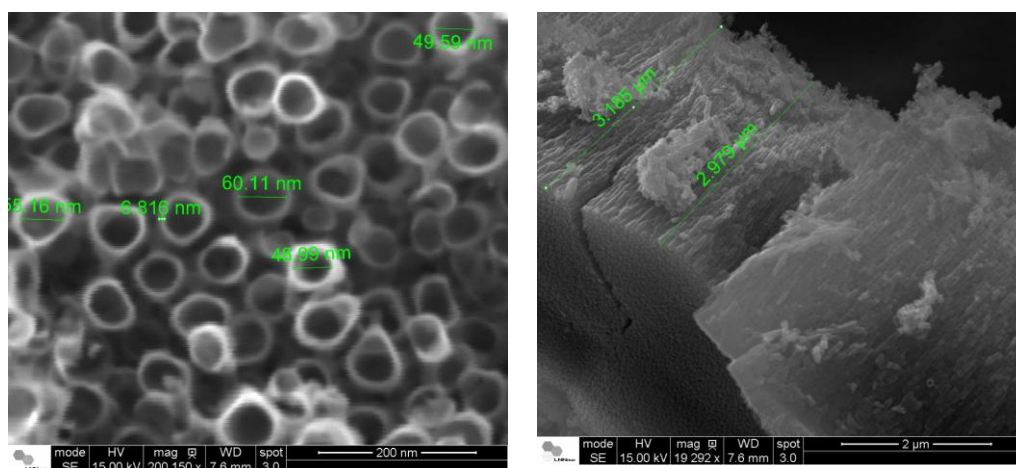


Figura 59 - Imagens de SEM/FEG da superfície da liga Ti35Nb7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h.

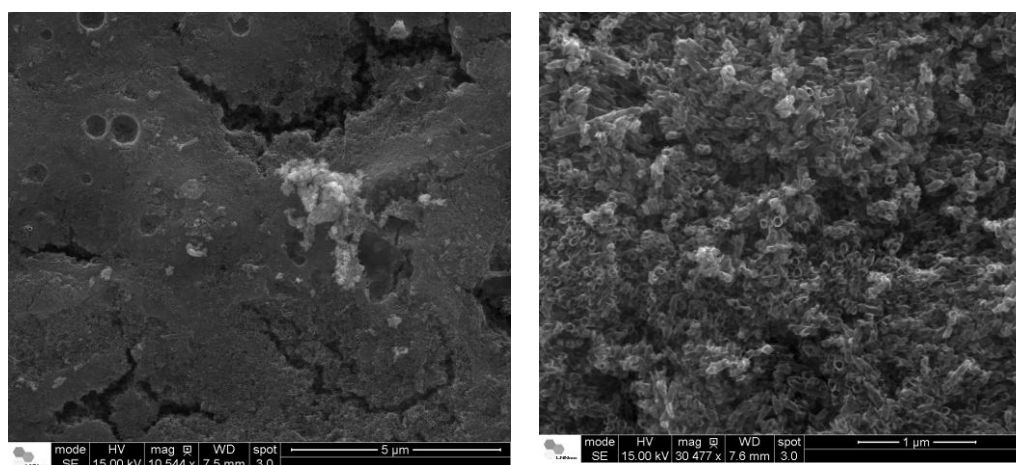


Figura 60 - Imagens de SEM/FEG da superfície da liga Ti-35Nb-7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h, na região compacta.

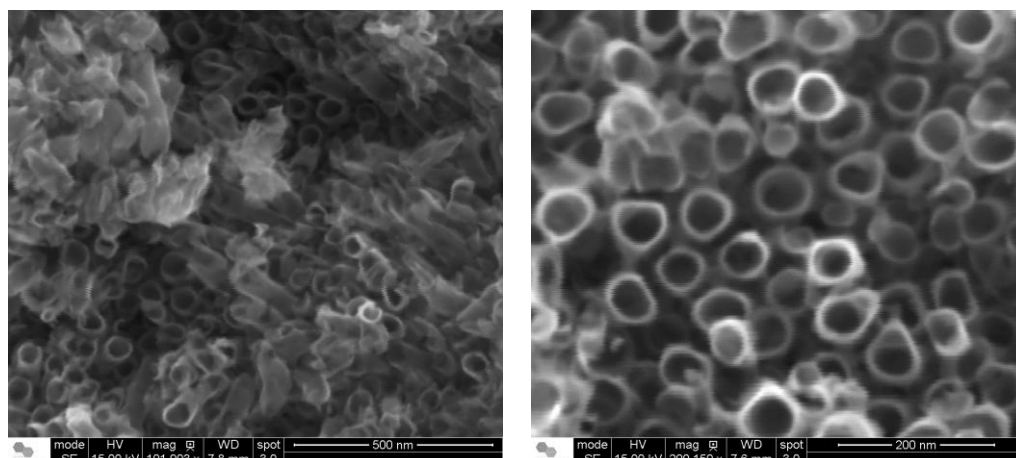


Figura 61 - Imagens de SEM/FEG dos nanotubos da liga Ti-35Nb-7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h.

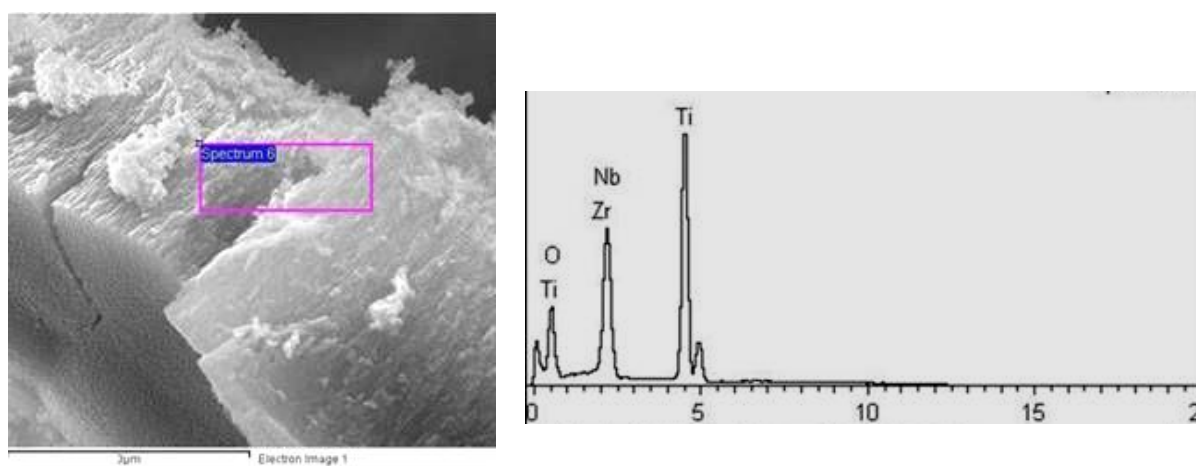


Figura 62 - Espectro de EDS da camada de óxido de nanotubos da liga Ti-35Nb-7Zr no experimento no ponto central, glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0% (em massa), 20V/2h.

Tabela 14 - Composição dos elementos da liga Ti-35Nb-7Zr obtido por EDS.

Elemento	% em massa	% em átomos
O	40,03	61,78
Ti	58,37	30,09
Zr	3,66	0,99
Nb	26,89	7,15

### 5.8.1 Tratamento térmico da liga experimental Ti-35Nb-7Zr com nanotubos

Tratamentos térmicos da superfície da liga experimental Ti-35Nb-7Zr após o crescimento de nanotubos, obtidos no experimento com ajuste no ponto central, foram realizados na temperatura de 400°C, nas mesmas condições das realizadas para o Ti-Cp, a fim de analisar as alterações na morfologia e também as variações na cristalinidade dos óxidos.

Assim como observado no comportamento do Ti-Cp, no tratamento térmico a 400°C, houve uma pequena redução no diâmetro dos nanotubos, mostrando uma perda da regularidade das dimensões, e apresentando regiões com camada de óxido mais compactas. Nas Figuras 63 a 65, são mostradas essas alterações.

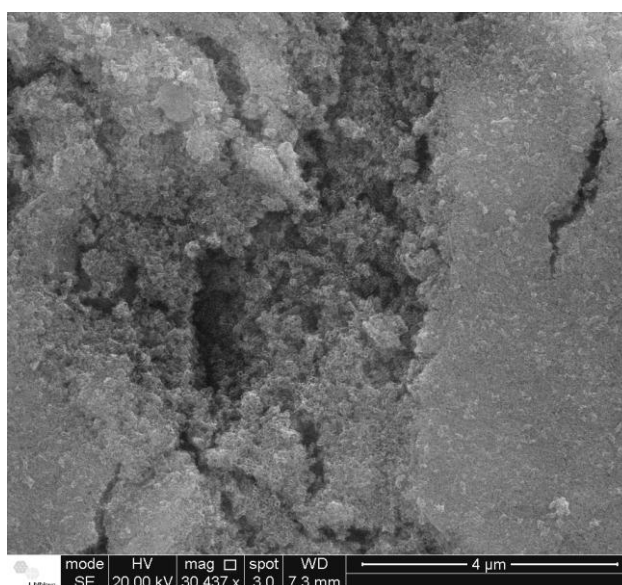


Figura 63 – Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido compacta da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (30.000x).

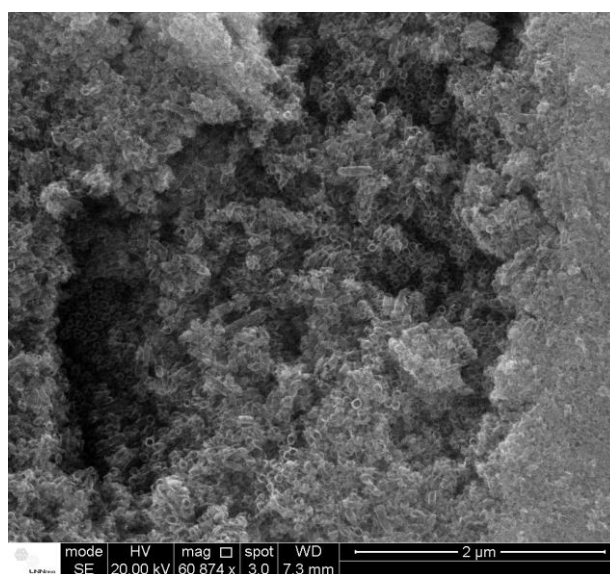


Figura 64 – Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido com nanotubo da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (60.000x).

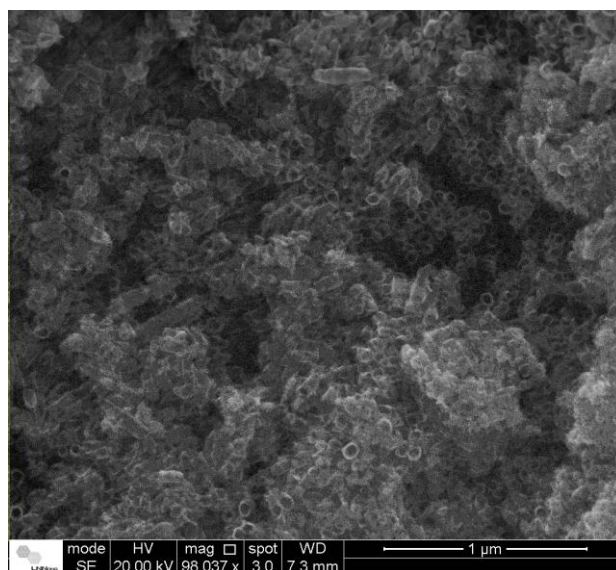


Figura 65 – Imagem de SEM/FEG da região da camada de óxido com nanotubo da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, após tratamento térmico a 400°C (100.000x).

### 5.8.2 Análise por difratometria de raios X (DRX) da liga experimental Ti-35Nb-7Zr com nanotubos

As análises de raios X das camadas de óxidos das amostras da liga experimental Ti-35Nb-7Zr obtidas na condição de melhor ajuste no ponto central da matriz  $L_8$  foram realizadas nas mesmas condições das análises do Ti-Cp. A Figura 66 mostra os difratogramas obtidos da liga experimental sem nenhum tipo de modificação da superfície (Ti-35Nb-7Zr-Branco), após o crescimento de nanotubo, sem tratamento térmico (Ti-35Nb-7Zr-Glic) e com nanotubo e tratamento a 400°C (Ti-35Nb-7Zr-Glic-400).

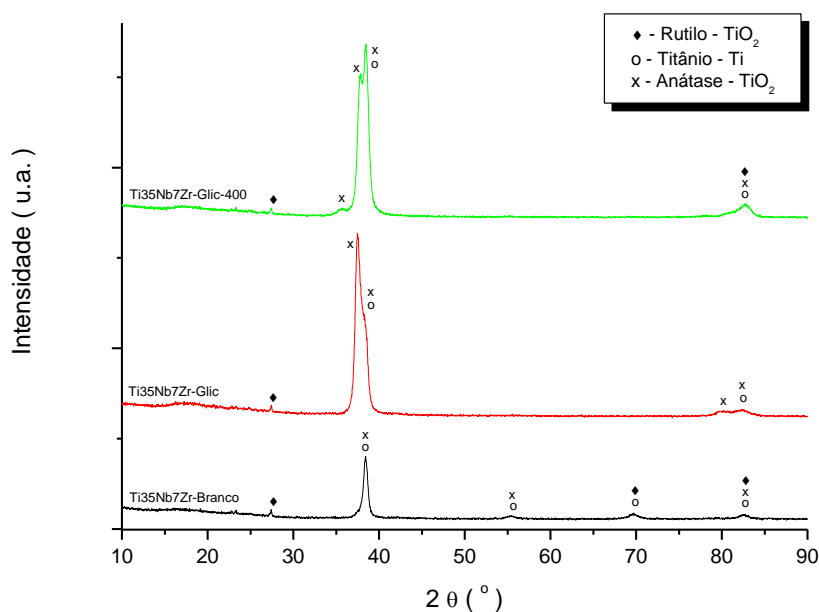


Figura 66: DRX da liga experimental Ti-35Nb-7Zr

Deve-se ressaltar também que o suporte de PVC foi o mesmo utilizado nas análises de difração de raios X Ti-Cp. Como o diâmetro das amostras da liga Ti-35Nb-Zr foi um pouco maior (06 mm) do que o diâmetro da amostra de Ti-Cp (03 mm), o efeito da sobreposição dos picos do suporte de PVC foi minimizado, podendo desconsiderar apenas o pico no ângulo  $\theta$  próximo de  $28^\circ$ , onde o pico do rutilo se sobrepõe e também foi observado nos DRX do Ti-Cp. Isto reforça a possibilidade, como já foi citado por Shibata e Zhu (1995), de que sob determinadas condições de crescimento da camada de óxido do Ti por anodização, que é possível obter óxido de titânio na forma de rutilo e anatase. Na análise dos DRX da liga experimental Ti-35Nb-7Zr, essa evidência ficou mais forte, mostrando que com a indexação dos picos pelo programa HighScorePlus da PANalytical, a presença dos óxidos de rutilo e anatase foi confirmada.

### **5.9 Fase V - Obtenção de nanotubo na superfície do implante comercial de Ti.**

A condição de melhor ajuste dos parâmetros do processo de anodização eletroquímica, obtido no estudo estatístico aplicado para realização deste trabalho (meio glicerol-H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F 1,0%, em massa, 20 V/2h), também foi testada sobre a superfície de implante de titânio comercial (ASTM-F67), para verificação do comportamento e variação do processo em uma superfície irregular específica do *design* deste tipo de produto. Este estudo foi feito com o propósito de verificar a viabilidade de aplicação comercial desta técnica de modificação de superfície para implantes ortodônticos.

A morfologia da superfície dos implantes analisadas através das imagens obtidas no SEM-FEG, após a realização da anodização, com o ajuste dos parâmetros otimizados, mostram a formação de nanotubos auto-organizados, com pouca variação da morfologia e dimensões, quando comparada à superfície plana do Ti-Cp. Nota-se pequenas variações na direção de crescimento, em função dos pontos de concentração de linhas de campo elétrico e plano de orientação, como nos vértices e laterais dos filetes. Nas imagens das Figuras 67 e 68, pode-se observar a superfície recoberta de nanotubos, através de imagens de baixa ampliação (32x) até ampliações em escala nanométrica (400.000x).

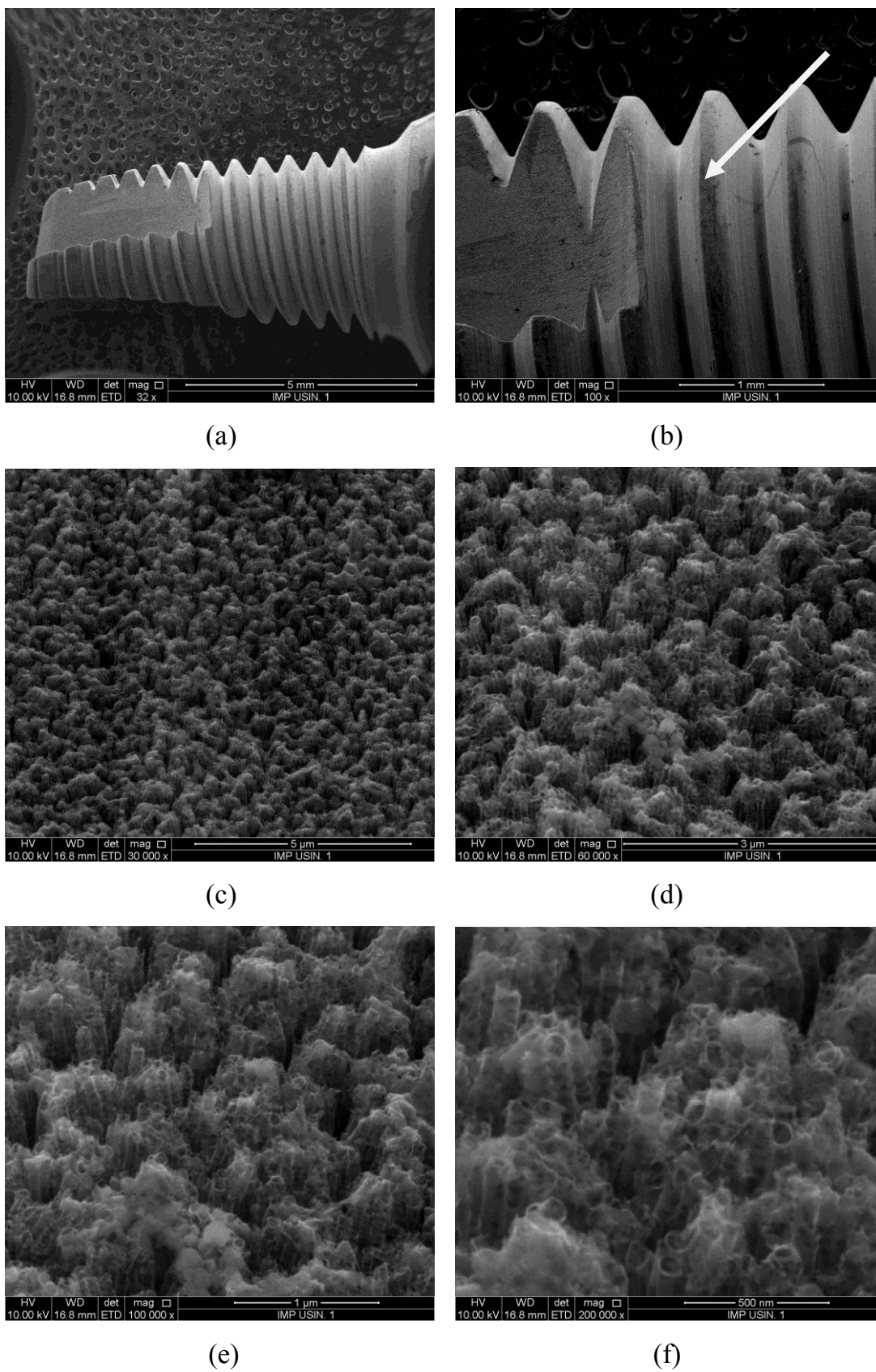


Figura 67 - Imagem por SEM-FEG: (a) do implante de Ti-Cp 32x. Região do vértice do filete: (b) 100x, (c) 30.000x, (d) 60.000x, (e) 100.000x, (f) 200.000x.

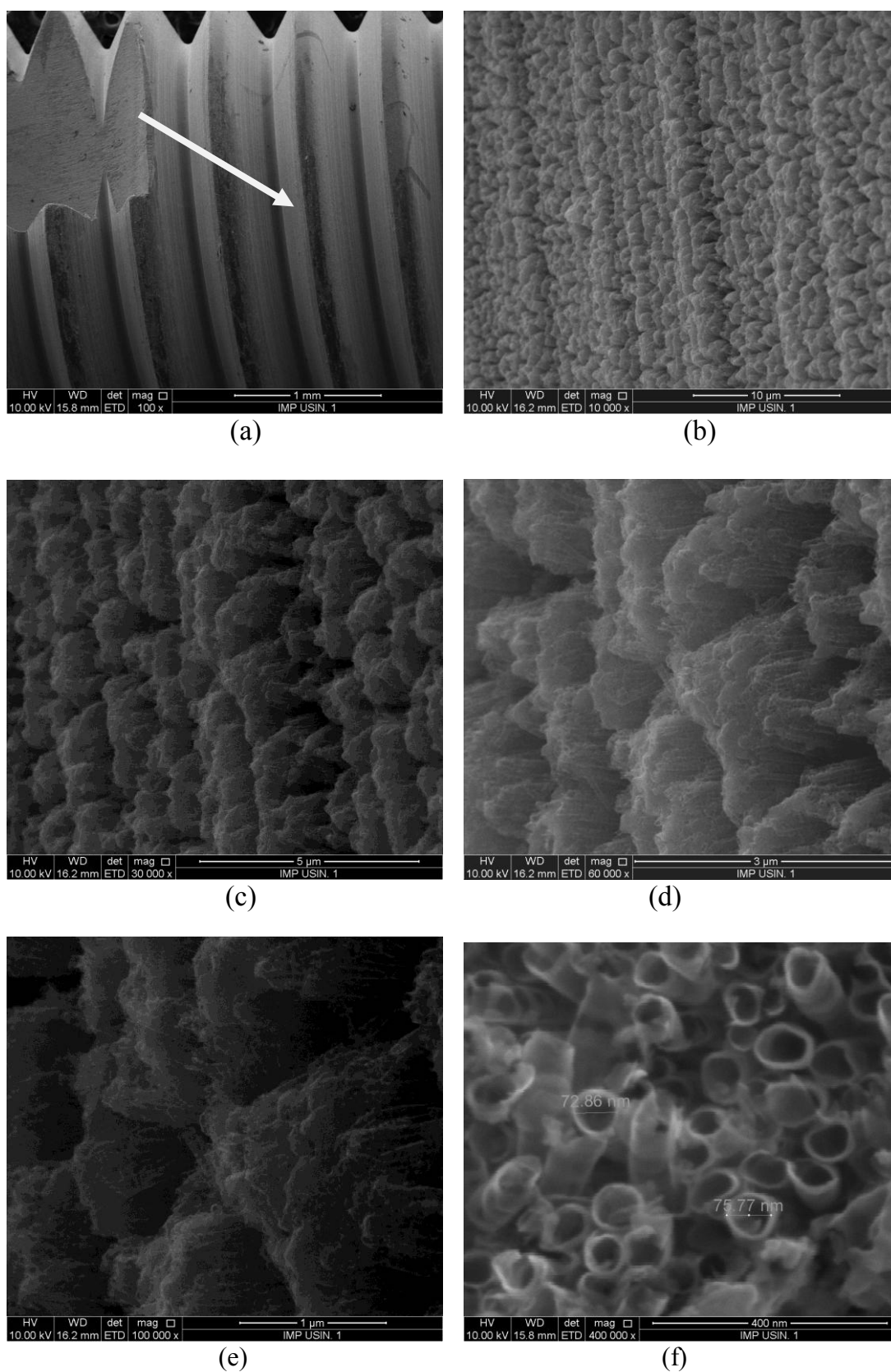


Figura 68 - Imagem por SEM-FEG da região lateral do filete do implante de Ti-Cp: (a) 100x; (b) 10.000x; (c) 30.000x; (d) 60.000x; (e) 100.000x. (f) dimensões dos nanotubos no implante, 400.000x.



## 5 CONCLUSÕES

- Na etapa inicial, a definição do meio foi feita pelo método de Taguchi, através do empregando-se de uma matriz  $L_9$ , na qual o meio glicerol- $H_2O$  50% (v/v) +  $NH_4F$  1% (em massa) (Exp. 4 e 5), apresentou os melhores resultados de qualidade morfológica e preenchimento de um maior percentual de área superficial por nanotubos;
- Na segunda fase, foi empregada uma matriz experimental  $2^3$  com quadruplicata no ponto central, no meio glicerol- $H_2O$  50% (v/v), variando os fatores, potencial, tempo de anodização e concentração de  $NH_4F$ . A avaliação dos resultados de morfologia e porcentagem de área preenchida por nanotubos, com o estudo estatístico, revelou que o aumento do valor de potencial refletiu no aumento da velocidade de crescimento da camada do óxido de  $TiO_2$  mais rápida do que o processo de dissolução promovida pelo  $NH_4F$ , resultando no fechamento da extremidade superior dos nanotubos ou formando apenas uma camada mais compacta;
- Os experimentos ajustados no nível médio no ponto central (9-12) resultaram em maior qualidade morfológica e percentual de área preenchida por nanotubos;
- No dimensionamento dos nanotubos foram observadas poucas variações no diâmetro, espessura da parede e altura da camada, nos experimentos 1, 2, 5 e 6. Os nanotubos apresentaram diâmetro em torno de 50 nm e altura de 1000nm. Na condição experimental no ponto central, maiores dimensões foram observadas, com diâmetro em torno de 80 nm e altura da camada de 2000 nm;
- Nas análises de EDS e difratometria de raios X foi identificada a formação do óxido de titânio, com uma composição percentual atômica de 66% O e 34% Ti, característico do composto  $TiO_2$ ;

- Nas avaliações estatísticas foi possível confirmar as observações feitas nas análises de imagens, das respostas  $R_1$  (Fração da área superficial ocupada por nanotubos) e  $R_2$  (Qualidade superficial dos Nanotubos), que o potencial foi o fator que apresentou o maior efeito na influência e a maximização/otimização da resposta ocorre quando os fatores estão ajustados no ponto central;
- No tratamento térmico foi observada variações na morfologia e nas dimensões dos nanotubos e com a análise por difração de raios X foi observado também mudanças na estrutura da camada de óxido de titânia;
- A condição de melhor ajuste e otimização (meio glicerol-H<sub>2</sub>O 50% (v/v) +NH<sub>4</sub>F 1,0%, em massa, 20V / 2h) aplicado na superfície plana da liga experimental Ti-35Nb-7Zr e do implante comercial de Ti revelaram a formação de nanotubos;
- Os ensaios eletroquímicos realizados em solução Ringer revelaram que tanto o titânio recoberto com nanotubos como a superfície modificada e tratada termicamente a 400°C apresentam menor resistência à corrosão, comparado ao Ti-Cp.

## 6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Modelamento estatístico rotacional em torno do ponto central;
- Estudo específico do tratamento térmico e das estruturas da camada de óxidos da liga experimental Ti-35Nb-7Zr;
- Estudo eletroquímico da liga experimental Ti-35-Nb-7Zr;
- Testes de citotoxicidade da nova superfície do Ti-Cp e liga experimental Ti-35-Nb-7Zr;
- Estudo do crescimento de hidroxiapatita na nova superfície do Ti-Cp e liga experimental Ti-35-Nb-7Zr.
- Testes de aplicação in-vivo da nova superfície do Ti-Cp e liga experimental Ti-35-Nb-7Zr.

**REFERÊNCIAS**

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; FUWA, H.; MURATA, Y.; MORINAGA, M., “Change in anisotropy of mechanical properties with  $\beta$ -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys”. *Materials Science and Engineering A*, 480, 167-174, 2008.

ALBU, S. P., DOOHUN KIM, D., PATRIK SCHMUKI, P. Growth of Aligned TiO<sub>2</sub> Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace. **Angewandte Chemie International Edition**, v.47, n.10, p.1916-1919, Fevereiro 2008.

ARAGON, P. J.; HULBERT, S. F. “Corrosion of Ti-6Al-4V in simulated body fluids and bovine plasma”. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.58, p.727-733, 2001.

ASSIS, S.; L. “Investigação da resistência a corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície” Tese de Doutorado, IPEN, 2006, p. 26-29.

ASOH, H.; NISHIO, K.; NAKAO, M.; TAMAMURA, T.; MASUDA, H. “Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al”. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. B152-B156, 2001.

ASM Handbook, vol.5, Superface Engeneering, ASM International-1994 (p.167-175)

BAUER S.; KLEBER, S.; SCHMUKI, P. “Size-effects in TiO<sub>2</sub> nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization”, *Electrochem. Comm.*, 2011, **13**, 538-541.

BERGER , S., TSUCHIA, H., SCHMUKI, P. “Transition from Nanopores to Nanotubes: Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium-Aluminides”. **Chemical Materials** v.20, p.2345-2347, 2008.

BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, P. “**Titanium in Medicine**”. p. 171, Springer 2001.

COLEMAN, D. E.; MONTEGOMERY, D. C. (1993). "A systematic approach to planning for a designed industrial experiment". *Technometrics*, v.35, n.1.

COUTINHO, M. P. "Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro". Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, p. 18-19, 2007.

CHANG, C.H., LEE, H.C., CHEN, C.C., WU, Y.H., HSU, Y.M., CHANG, Y.P, YANG, T.I., FANG, H.W. "A novel rotating electrochemically anodizing process to fabricate titanium oxide surface nanostructures enhancing the bioactivity of osteoblastic cells. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.100A, n.7, p.1687-1695, 2012.

CHOE H-C.; SAJI, V.S.; KO Y-M. "Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications". *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 2009; 19:862-5.

DELIGIANNI, D.D.; KATSALA, N.; LADAS, S.; SOTIROPOULOU, D.; AMEDEE, J.; MISSIRLIS, Y.F. **Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and protein adsorption**. *Biomaterials*, v.22, n.11, p.1241-1251, 2001.

DEMETRESCU, I.; PIRVU, C.; MITRAN, V. "Effect of nano-topographical features of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva". **Bioelectrochemistry**, v.79, p.122-129, 2010.

DUAN, K.; WANG, R. "Surface modifications of bone implants through wet chemistry". *J. Mater. Chem.* 2006; 16:2309.

ELIAS, C.N.; LIMA, J.H.C.; VALIEV, R.; MEYERS, M.A. "Biomedical applications of titanium and its alloys". **Biological Materials Science JOM**,v.60,n.3, p.46-49, mar.2008.

ELIAS, LUCIANE MONTEIRO; SCHNEIDER, S.G.; SCHNEIDER, SERGIO; SILVA, HELENA MARQUES D.A.; MALVISI, FABIANA. "Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys". *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing* <sup>JCR</sup>, v. 1, p. 1-6, 2006.

ESCADA, A. L. A. "Crescimento de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> na Superfície da Liga Ti-7,5Mo Empregando Oxidação Anódica". 2012, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, São Paulo, Guaratinguetá, 2012.

FENG, X.J., MACAK, J.M., ALBU, S.P., SCHMUKI, P. "Electrochemical formation of self-organized anodic nanotube coating on Ti-28Zr-8Nb biomedical alloy surface". *Acta Biomater.* 2008; 4:318-23.

FOJT, J.; MORAVEC, H.; JOSKA, L. "Nanostructuring of titanium for medical applications". *Nanocon 2010, 2nd International Conference 2010*: 209-13.

FUKUDA, A. et al. "Bone bonding bioactivity of Ti metal and Ti-Zr-Nb-Ta alloys with Ca ions incorporated on their surfaces by simple chemical and heat treatments". *Acta Biomater.* 2011; 7:1379-86.

GARCIA, R.; ROBIN, A.; ROSA, J.L., Comportamento eletroquímico do Ti-Cp e das ligas Ti-Ta em soluções fisiológicas. *ANAIS INTERCORR 2010*, em Fortaleza/CE.

GHICOV, A.; SCHMUKI, P. "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures". *The Royal Society of Chemistry*, p.2791-2808, 2009.

GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; SCHMUKI, P. "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes" *Electrochem. Comm.* v. 7, p. 505-509, 2005.

HAO, L. Y.; LI, S. J.; ZHENG, C. Y. E.; YANG, R., “Elastic deformation behavior of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical application”. *Acta Biomaterialia*, v.3, 277-282, 2007.

KANECO, S.; CHEN, Y.; WESTERHOFF, P.; CRITTENDEN, J.C. ‘Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions’, *Scripta Mater.*, 2007, **56**, 373-376.

MACAK, J.M; TAVEIRA, L.; GHICOV, A.; PATRIK, S.. “Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions. Wiley Periodicals, Inc., 2005. DOI: 10.1002/jbm.a.30501

KARASEVSKAYA, O. P.; IVASISHIN, O. M.; SEMIATIN, S. L.; MATVIYCHUK, Y. V., “Deformation behavior of beta-titanium alloys”. *Materials Science and Engineering A*, 354, 121-132, 2003.

LAI, Y.; ZHUANG, H.; SUN, L.; CHEN, Z.; LIN, C. “Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance” *Electrochim. Acta* v. 54, p. 6536-6542, 2009.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J., “Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metaestable beta titanium alloy”. *Materials Science and Engineering A*, 396, 223– 230, 2005.

LAUSMAA, J. “Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials”. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1996; 81:343-61.

LEE, W.J.; SMYRL, W.H. “Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application”. *Curr. Appl. Phys.* v. 8, p. 818-821, 2008.

LI, S.J.; YANG, R.; LI, S.; HAO, Y.L.; CUI, Y.Y.; NIINOMI, M.; GUO, Z.X. “Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications”. 257:869-76; 2004.

LI, S.J.; CUI, T.C.; HAO, Y.L.; YANG, R., “Fatigue properties of a metastable  $\beta$ -type titanium alloy with reversible phase transformation”. *Acta Biomaterialia*, n.4, 305–317, 2008.

LIM, Y.J. & OSHIDA, Y., Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials, *Bio-medical materials and engineering*, 00: 1-17, 2001

LIM, Y.J.; OSHIDA, Y.; ANDRES, C.J.; BARCO, M.T. “Surface characterizations of variously treated titanium materials”. ***International Journal of Oral Maxillofacial Implants***, v.16, n.3, p.333-342, 2001.

LIU, X.; CHU, P.; DING, C. “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”. *Mater. Sci. Eng.*, R 2004; 47:49-121.

LIU C. L.; WANG, M.; HUANG, W.J.; CHU, P.K. “Electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotube on titanium in artificial saliva containing bovine serum albumin”. *Corr. Eng. Sci. Technol.*, 2012, **47**, 167-169.

LOCKMAN, Z., SREEKANTAN, S., ISMAIL, S., MENDE, L.S., MACMANUS-DRISCOLL, J.L. Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.503, p.359–364, 2010.

LONG, M.; RACK, H.J. “Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective. *Biomaterials*” 1998; 19:1621-39.

MACAK, J.M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. “TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications”. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007; 11:3-18.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M., “Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti–Nb alloys” *Materials Science and Engineering A*, 442, 409–413, 2006.



MARIOLANI, J. R. L.; BELANGERO, W. D.; ARRUDA, A. C. F. "Triage methodology for the evaluation of implant-bone interfaces." *Biomaterials*, 15, 615-620, 1994.

MONTGOMERY DC, RUNGER G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC; 2012.

MINAGAR, S.; BERNDT, C.C.; WANG, J.; IVANOVA, E.; WEN, C. "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces". *Acta Biomaterialia*, n.8, p.2875-2888, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005>.

MURAKAMI, Y. "Critical review phase transformation and heat treatment". In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, May 19-22, Warrendale: Titanium'80 Science and Technology, 4, 153-167, 1980.

NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J.A. Biomaterials in orthopaedics. *J. R. Soc. Interface* 2008; 5:1137-58.

NGUYEN, Q.A.; BHARGAVA, Y.V.; DEVINE, T.M. *Electrochem. Comm.* v. 10, p. 471-475, 2008.

NIESPODZIANA, K.; JURCZYK, K.; JURCZYK, M. "The synthesis of titanium alloys for biomedical applications". *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2008; 18:236-40.

NIINOMI, M. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys". *Materials Science and Engineering A*, 243, 231-236, 1988.

OH, S.H.; FINÕNES, R.R.; DARAIO, C.; CHEN, L.H.; JIN, S. "Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes". *Biomaterials*, Bruxelas, v.26, n.24, p. 4938-4943, Agosto 2005.

PARK, S.R.; JEONG, Y.H.; CHOE, H.C.; KO, Y.M.; BRANTLEY, W. A. "*Thin Solid Films*". v. 517, p. 5365-5369, 2009.

PHADKE, M. S.: “Quality engineering using robust design”, 1<sup>st</sup> edn., 64-93; 1989, New-York, Prentice Hall.

PARK, H. H. et al., “Bioactive and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium via anodic oxidation”. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6109–6114.

PRIDA, V.M; MANOVA, E.; VEGA, V.; HERNANDEZ-VELEZ, M.; ARANDA, P.; PIROTA, K.R.; VÁZQUEZ, M.; RUIZ-HITZKY, E. “Temperature influence on the anodic growth of selfaligned titanium dioxide nanotubes arrays”. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, **316**, 110-113. *J. Magn Mater.* V.316, p.110-113, 2007.

ROSA, J.L. ; ROBIN, A. ; SILVA, M. B. ; C.A. BALDAN ; M. PERES . Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. *Journal of Materials Processing Technology* <sup>JCR</sup>, v. 209, p. 1181-1188, 2009.

ROBIN, A.L.M. e MEIRELIS, J.P Influence of fluoride and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) p. 455-460.

ROSS, P. J. “Aplicações das Técnicas de Taguchi na Engenharia da Qualidade, Mac. Graw Hill-1988.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI P. “TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications”. *Angew. Chem.* 2011; 50:2904-39.

SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER. Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. Tese de Doutorado, IPEN., 2001, p. 24-27.

SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER, BEATRIZ ZULEIKA DE MACEDO, SERGIO SCHNEIDER – The 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials – COLAOB, 2010.

SCHARNWEBER, D.; BEUTNER, R.; RÖBLER, S. “Electrochemical behavior of titanium-based materials – are there relations to biocompatibility?”. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, pp. 1215-1220, 2002.

SHIBATA, T.; ZHU, Y-C. “The effect of film formation conditions temperature on the growth of anodic oxido film on titanium. **Corrosion Science**, v.37. n.2, p.253-270, 1995.

SIEBER, I.; HILDEBRAND, H.; FRIEDRICH, A.; SCHMUKI, P. “Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium”. *Electrochem. Commun.* n.7, 97-100, 2005.

SILVA, MESSIAS. Design of Experiments – Applications. <http://dx.doi.org/10.5772/45728>, 2013.

SOBIESZCZYK, S. “Surface modification of Ti and its alloys”. **Advances in Materials Science**, v.10, n.1, p.29-42, 2010.

SUL, Y. T.; JOHANSSON, C. B.; JEONG, Y.; ALBREKTSSON, T. “The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes”. **Medical Engineering & Physics**, v. 23, n.5, p.329-346, 2001.

SPRIANO, S., BOSETTI, M., BRONZONI, M., VERNE, E., MAINA, G., BERGO, CANNAS, M. Surface properties and cell response of low metal ion release Ti-6Al-7Nb alloy after multi-step chemical and thermal treatments. **Biomaterials**, Bruxelles, v. 26, n. 11, p.1219-1229, 2005.

TAVEIRA, L.V.; MACAK, J.M.; TSUCHIY, A. H.; DICK, L.F.P.; SCHMUKI, P. “Initiation and Growth of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes Anodically Formed in NH<sub>4</sub>F(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolytes”. **Journal of Electrochemical Society** v.152, n.10 p.B405-B410, 2005.

TAGUCHI, G.; KONISHI, S. Taguchi Methods: Orthogonal Arrays and Linear Graphs. American Supplier Institute, 1987.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINÈS, R.; SCHMID, P.E.; LÉVY, F. “Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films”. **Journal of Applied Physics**, v.75, n.4, p.2042-2047, 1994.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; GHICOV, A.; SCHMUKI, P. “Self-organization of anodic nanotubes on two size scales”. *Small* 2006; 2:888-91.

TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; MÜLLER, L.; KUNZE, J.; MÜLLER, F.; GREIL, P.; VIRTANEN S, SCHMUKI, P. “Hydroxyapatite growth on anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Biomed. Mater. Res. A* 2006; 77A:534-41.

VARGHESE, K.O., GONG, D., PAULOSE, M., ONG, K.G., DICKEY, E.C., GRIMES, A.C. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. **Advanced Materials**, v.15, n.7-8, p.624-627, abril. 2003.

VELTEN, D.; BIEHL, V.; AUBERTIN, F.; VALESKE, B.; POSSART, W.; BREME. “Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 59, n.1, p. 18-28, 2002.

WANG, Y.Q.; HU, G.Q.; DUAN, X.F.; SUN, H.L.; XUE, Q.K. *Chem. Phys. Lett.* v. 365, p. 427-431, 2002.

XIAO, X.F.; LIU, R.F.; TIAN, T. “Preparation of bioactive titania nanotube arrays in HF/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**. v.466, n.xx, p.356–362, 2008.

YU, J.; WANG, B. “Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays”. *Appl. Catalysis B: Environmental* v. 94, p.295-302, 2010.

ZHAO, J.; WANG, X.; SUN, T.; LI, L. “Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization”. *J. Alloys Compd.* v. 434-435, p. 792-795, 2007.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T., “Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications”. *Materials Science & Engineering A*, 371, 283-290, 2004.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. “Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media”. An electrochemical approach. *Electrochim. Acta* 1999; 45:921–9.