

GUILHERME ROGERI MOREIRA SANTOS

Modificação da Superfície da Liga Experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn por meio de Oxidação Anódica

Guaratinguetá - SP
2016

Guilherme Rogeri Moreira Santos

Modificação da Superfície da Liga Experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn por meio de Oxidação Anódica

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro
Co-orientadora: Dr^a Patrícia Capellato

Guaratinguetá - SP
2016

S237m	<p>Santos, Guilherme Rogeri Moreira Modificação da superfície da liga experimental Ti25Ta25Nb3Sn por meio de oxidação anódica / Guilherme Rogeri Moreira Santos – Guaratinguetá, 2017. 42 f. : il. Bibliografia: f. 41</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientadora: Profª. Drª. Ana Paula Rosifini Alves Claro Coorientadora: Profª. Drª. Patrícia Capellato</p> <p>1. Titânio. 2. Nanotubos 3. Ligas de Titânio. 4. Materiais biomédicos. I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDU 620.1</p>
-------	--



Ludiana Máximo

Bibliotecária/CRB-S 3595

GUILHERME ROGERI MOREIRA SANTOS


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. ANA LUCIA DO AMARAL ESCADA
UNESP-FEG


JOÃO PEDRO AQUILES CAROBOLANTE
UNESP-FEG

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família,
amigos e todas as pessoas que, de
alguma forma, me apoiaram no
desenvolvimento acadêmico e pessoal.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,

a minha orientadora, *Prof. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro* que jamais deixou de me incentivar e guiar nos trabalhos realizados em todos os meus anos acadêmicos. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

aos meus pais *Maria José Rogeri Santos e Evilasio Moreira Santos*, que apesar das dificuldades enfrentadas durante todos esses anos, sempre incentivaram meus estudos e nunca mediram esforços para alcançar esse objetivo.

aos meus amigos *Guilherme Moresi Sebe e Raphael Miranda*, que me apoiaram e me deram suporte para enfrentar diversas dificuldades acadêmicas e pessoais, e que tive o prazer de compartilhar momentos incríveis durante todos esses anos.

aos meus amigos *Reginaldo Konatu e João Pedro*, que além da amizade, sempre me apoiaram em qualquer dúvida, com disposição e eficiência.

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar,

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

“Três coisas não podem ser escondidas por muito tempo: o sol, a lua e a verdade”

Buda

RESUMO

O desenvolvimento dos tratamentos médicos e o aumento da expectativa de vida da população mundial, levando ao aumento do uso de implantes e próteses nas últimas décadas. Na busca por materiais com compatibilidade e propriedades mecânicas similares ao sistema biológico, as ligas de titânio se destacaram nas últimas duas décadas. O titânio e ligas de titânio apresenta propriedades mecânicas e químicas que favorecem a sua utilização como um biomaterial. Com o objetivo de atingir a interação celular mais adequada para cada aplicação no organismo, tratamentos eletroquímicos e químicos estão sendo empregados na superfície das ligas de titânio. O objetivo deste estudo é a análise do tratamento eletroquímico conhecido como oxidação anódica, na liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn para o crescimento de nanoestruturas na superfície do material. O processo de oxidação anódica tem uma configuração de uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos, sendo um eletrodo a liga em que se deseja realizar o tratamento, e outro eletrodo de platina, imersos em um meio eletrolítico e ligados em uma fonte de energia. Para analisar a influência do tempo, no crescimento dos nanotubos de TiO₂, as amostras foram divididas em 4 grupos para os diferentes tempos (3h, 6h, 12h e 24h). A tensão aplicada de 30V e a solução eletrolítica, contendo fluoreto de amônio, foram os mesmos para os 4 grupos. Após o processo de anodização, as amostras foram calcinadas a 600°C durante 60 min. A caracterização da superfície da liga foi avaliada utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e ângulo de contato. O resultados deste estudo compara a viabilidade do crescimento de nanotubos na camada de TiO₂ da liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn e sua aplicação como um material biomédico no sistema biológico. Para os diferentes tempos analisados, o grupo de 6h se destaca com o menor ângulo de contato, morfologia dos nanotubos e estruturas cristalinas presente no TiO₂.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Nanotubos. Ligas de Titânio. Biomaterial. Tratamentos de Superfície. TiO₂.

ABSTRACT

The development of medical treatments and longer world life expectation lead us to increase the use of implants and prostheses in the last decade. During a search for compatible materials and similar mechanical proprieties to the biological system, titanium alloys have stood out on the last two decades. Titanium and titanium alloys have mechanical and chemical proprieties that favor its uses as a biomaterial. In order to achieve the most appropriate cellular interaction for each application in the body, electrochemical and chemical treatments are being applied on the surface of titanium alloys. The objective of this study is the analysis of the electrochemical treatment known as anodic oxidation, in the experimental alloy Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn for nanostructures growth on the surface of the material. The anodic oxidation process has a configuration of an electrochemical cell composed of two electrodes, being a platinum electrode, and the alloy in which it is desired to perform the treatment. They are immersed in an electrolytic environment and connected in an energy source. To analyze the period influence on the growth of TiO₂ nanotubes, the samples were divided into 4 groups for the different periods (3h, 6h, 12h and 24h). Both, voltage (30V) and the electrolytic solution containing ammonium fluoride were the same for the 4 groups. After the anodizing process, the samples were annealed at 600 ° C during 60 min. The alloy surface characterization was evaluated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and contact angle techniques. The results of this study evaluated the viability of the growth of nanotubes in the TiO₂ layer of the experimental alloy Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn and its application as a biomedical material in the biological system. For the different times analyzed, the 6h group stands out with the lower contact angle, the morphology of the nanotubes and the crystalline structures present in TiO₂.

KEYWORDS: Titanium. Nanotubes. Titanium Alloys. Biomaterial. Surface Treatments. TiO₂.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pirâmide etária brasileira.....	13
Figura 2 – Exemplos de componentes produzidos a partir do TiCP.....	14
Figura 3 – Estrutura cristalina da fase α (esquerda) e da fase β (direita).....	18
Figura 4 – Arranjo de uma célula eletroquímica para a oxidação anódica.....	20
Figura 5 – Estágios da formação do TiO_2 na camada das ligas de titânio. Na esquerda percebemos a formação da camada de TiO_2 seguindo até o crescimento dos nanotubos na direita.....	21
Figura 6 – Fluxograma do processamento da liga $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$	23
Figura 7 – (a) Forno arco-voltaico empregado na preparação das amostras; (b) Cadinho de cobre refrigerado a água contido no interior do forno.	24
Figura 8 – Forno Tubular.....	24
Figura 9 – (a) Barra cilíndrica; (b) discos.....	25
Figura 10 – Diagrama dos grupos de amostras para o processo de anodização	26
Figura 11 – Porta amostra e eletrodo de platina	27
Figura 12 – Células eletroquímicas utilizadas no processo de anodização	28
Figura 13 – Microscópio Eletrônico de Varredura empregado na análise da superfície das amostras.....	29
Figura 14 – Difratometro de Raios-X empregado para caracterização das fases presentes	30
Figura 15 – Goniômetro empregado para análise da molhabilidade da superfície das amostras.....	31
Figura 16 – Micrografia da superfície da liga $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$: tensão de 30V por um período de 3 horas em eletrólito formando por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H_2O . (a)Vista de topo da região mostrando formação de alguns nanotubos de TiO_2 , que não ocorreu de forma homogênea (b) e (c). (d)altura da camada do óxido.	32
Figura 17 – Micrografia da superfície da liga $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$: tensão de 30V por um período de 6 horas em eletrólito formando por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H_2O e calcinado $450^\circ C$. Na vista de topo (a) e (b) verificou-se os nanotubos de TiO_2 com uma espessura média de parede de 40nm, e na vista lateral (c) e (d) a altura média verificada foi de $1,10\mu m$	33
Figura 18 – Micrografia da superfície da liga $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$: tensão de 30V por um período de 12 horas em eletrólito formando por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H_2O e calcinado $450^\circ C$	34

Figura 19 – Micrografia da superfície da liga Ti25Ta25Nb3Sn: tensão de 30V por um período de 24 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H ₂ O e calcinado 450°C.....	35
Figura 20 – Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 1 – (Anodização por 3h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H ₂ O e calcinado a 450°C)	36
Figura 21 – Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 2 – (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H ₂ O e calcinado a 450°C)	37
Figura 22 – Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 3 – (Anodização por 12h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H ₂ O e calcinado a 450°C)	37
Figura 23 – Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 4 – (Anodização por 24h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H ₂ O e calcinado a 450°C).	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores médios para algumas características do tecido ósseo.	16
Tabela 2 – Módulo de elasticidade de ligas de titânio	19
Tabela 3 – Valores do ângulo de contato.....	38

LISTA DE SÍMBOLOS

%	por cento
°C	graus Celsius
Al	alumínio
cm ³	centímetros cúbicos
Co	cobalto
CP	comercialmente puro
Cr	cromo
g	gramas
GPa	Pascal a 10 ⁶
h	horas
keV	kilo eletrovolts
mL	mililitros, 10 ⁻³ litros
mm	milímetros, 10 ⁻³ metros
MPa	Pascal a 10 ³
Nb	níobio
Ni	níquel
O	oxigênio
Sn	estanho
Ta	tântalo
Ti	titânio
V	vanádio
V	Volts

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
2.3	TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	18
2.3	TRATAMENTOS SUPERFICIAIS	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	PROCESSAMENTO DA LIGA.....	23
3.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	25
3.3	OXIDAÇÃO ANÓDICA.....	27
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE	28
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	28
3.4.2	Difração de raios-X	29
3.4.3	Ângulo de contato	30
4	DISCUSSÃO E RESULTADOS	32
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	32
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	36
4.3	ÂNGULO DE CONTATO	39
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS	41

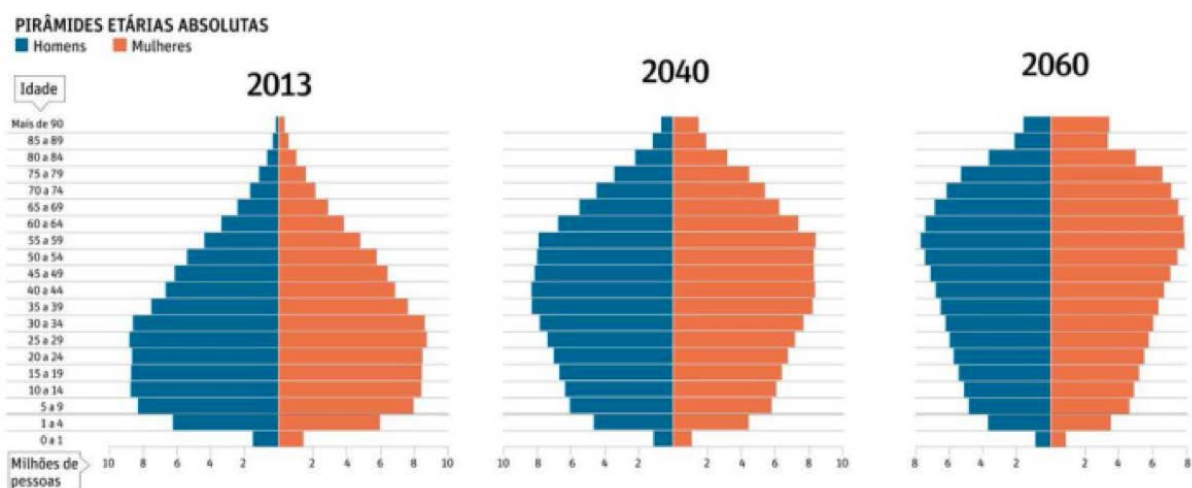
1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da medicina, o aumento da expectativa de vida da população, o melhor prognóstico de traumas devido a acidentes, da prática incorreta de esporte e doenças que degeneram algum tecido, há um aumento na busca de próteses e implantes no mundo (GEETHA, 2009; NIINOMI, 2012).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, na década de 2060, a projeção de pessoas com mais de 65 anos representara cerca de 26,7% da população (figura 1). Com o objetivo de melhorar a qualidade de vida desta e das demais parcelas da sociedade, os estudos de materiais para a aplicação médica (biomateriais) vem aumentando a cada ano.

Os biomateriais podem ser definidos como materiais naturais e/ou artificiais empregados no organismo humano para restaurar uma função biológica danificada ou perdida é uma das classificações para os biomateriais. Eles podem ser metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos, desde que classificados como biocompatíveis e apresentem propriedades mecânicas similares ao tecido a ser substituído ou recuperado. Biomateriais empregados na substituição de tecidos duros deverão exibir elevada resistência à fadiga, ductilidade, baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e desgaste tornando os biomateriais metálicos ideais para essas aplicações (CAPELLATO, 2012; NIINOMI, 2012, GEETHA, 2009).

Figura 1: Pirâmide etária brasileira



Fonte: IBGE (2013)

Dentre os biomateriais metálicos se destacam as ligas Co-Cr, os aços inoxidáveis e o Ti CP. Na década de 1960, a partir da descoberta de Bränemark, o titânio e suas ligas passaram a

ser empregados em aplicações biomédicas. Uma camada de óxido presente na superfície do titânio lhe confere resistência à corrosão, aumentando o foco dos estudos na área médica (Souza, 2015). Na figura 2, é possível observar a variedade de aplicações que o titânio pode ser utilizado na área biomédica.

Figura 2: Exemplos de componentes produzidos a partir do TiCP.



Fonte: Blog Biomateriais UFRJ (2016)

O maior problema encontrado no emprego dos materiais metálicos em aplicações biomédicas é o seu elevado módulo de elasticidade quando comparado ao osso humano (32 GPa). Isso levou ao desenvolvimento de novas ligas de titânio com menor módulo de elasticidade.

A elevada resistência mecânica e o baixo módulo de elasticidade da liga experimental de Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn comparado as ligas como a Ti₆Al₄V e TiNi, torna sua aplicação favorável como um material biomédico (SEIXAS, 2015). As ligas de titânio que apresentam fase β tendem ter módulo de elasticidade menores que ligas de fase α .

Estruturas nanotubulares de TiO₂ na superfície de um material biomédico demonstram favorecer o crescimento de células ósseas, conseqüentemente elevando o tempo de vida do implante.

Nos últimos anos, diversos estudos buscando avaliar a eficiência desses tratamentos em Ti e suas ligas foram realizados.

1.1 OBJETIVOS

Dessa forma a partir do exposto, o trabalho tem como objetivo principal a modificação da superfície da liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$ empregando oxidação anódica, buscando seu emprego em aplicações biomédicas.

Para satisfazer o objetivo principal deste trabalhos, foram realizados os seguintes específicos:

- a) Obtenção da liga experimental $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$;
- b) Processamento da liga para obtenção das amostras em formas de discos;
- c) Crescimento de nanotubos de TiO_2 nas amostras por meio da oxidação anódica;
- d) Caracterização da superfície modificada da liga experimental $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{3}Sn$.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em 1982, na The National Institute of Health Consensus Development Conference se definiu como biomaterial “Qualquer substância, ou a combinação de substâncias, de origem natural, ou sintética, que podem ser usadas por um período de tempo qualquer, como parte ou totalidade de um sistema que trata, adiciona ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo”, já em 1986, a European Society for Biomaterials define como “Material utilizado na área médica com o objetivo de interagir com substâncias biológicas”, e em uma revisão da definição em 1999, o termo biomaterial ficou sendo "um material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo", implicando a definição num campo de saúde, e assim, sustentando o uso do termo material biomédico. (WILLIAMS, 2009).

Os chamados biomateriais ou materiais biomédicos devem apresentar funcionalidades básicas para seu emprego num organismo biológico, como biocompatibilidade e propriedades mecânicas similares ao tecido que será substituído (CAPELLATO, 2012). O corpo humano é composto por 206 ossos, o principal tecido que é substituído por implantes e próteses. O tecido ósseo pode apresentar propriedades mecânicas que variam de acordo com a sua função no corpo. Na tabela 1 podemos observar algumas características do tecido ósseo.

Tabela 1: Valores médios para algumas características do tecido ósseo.

	Densidade, g/cm ³	Módulo de elasticidade, GPa	Limite de resistência a tração, MPa
Tecido ósseo	1,6 a 1,7	32	135

Fonte: adaptado de Konatu (2011)

As propriedades mecânicas do material biomédico devem ser similares ao tecido substituído, como o tecido ósseo, para evitar fenômenos que possam impossibilitar o seu uso, como fenômeno stress shielding, que é a reabsorção do osso natural, e consequente afrouxamento do implante.

O termo biocompatibilidade é usado quando o material utilizado, como prótese e implantes, não apresenta toxicidade e riscos para o organismo biológico, isto é, o organismo não rejeita o material utilizado. Os biomateriais também podem ser classificados como

bioativos, bioinerte, biodegradáveis e bioabsorvíveis. Os materiais bioativos apresentam uma alta interação com os tecidos, os materiais bioinerte são os que não apresentam nenhuma resposta do organismo, os biodegradáveis são eliminados pela atividade química dos fluidos do organismo, e os bioabsorvíveis sofrem absorção pelo tecido autólogo (GEETHA, 2009)

A partir do momento que um material segue todas as definições de um biomaterial, não importa a sua classe, seja metal, polímero, cerâmico ou compósito, ele pode ser utilizado como um material biomédico na correção ou substituição de um tecido biológico, ficando a critério as propriedades mecânicas que melhor atendem e se aproximam do tecido original. Atualmente, cerca de 70 a 80% de todo material biomédico utilizado são materiais metálicos (NIINOMI, 2012).

Na área médica, o titânio despertou interesse a partir da década de 1960, ao se apresentar como um material biocompatível, resistente à corrosão de fluidos biológicos e estimular a osseointegração, fatores estes, importantes para a aplicação como um material biomédico. Sua utilização em conjunto com outros elementos químicos na forma de ligas de titânio visa melhorar as propriedades mecânicas e químicas, já consagradas no titânio puro. A liga de titânio Ti6Al4V é uma das pioneiras na área médica que foi amplamente utilizada como implantes e próteses. Entretanto, a presença do alumínio e do vanádio, se tornou um problema a medida que novos estudos ligam estes elementos a doenças como Alzheimer e irritação do tecido, tornando uma liga com toxicidade maior do que o titânio comercialmente puro (SOUZA, 2015, SEIXAS, 2015)

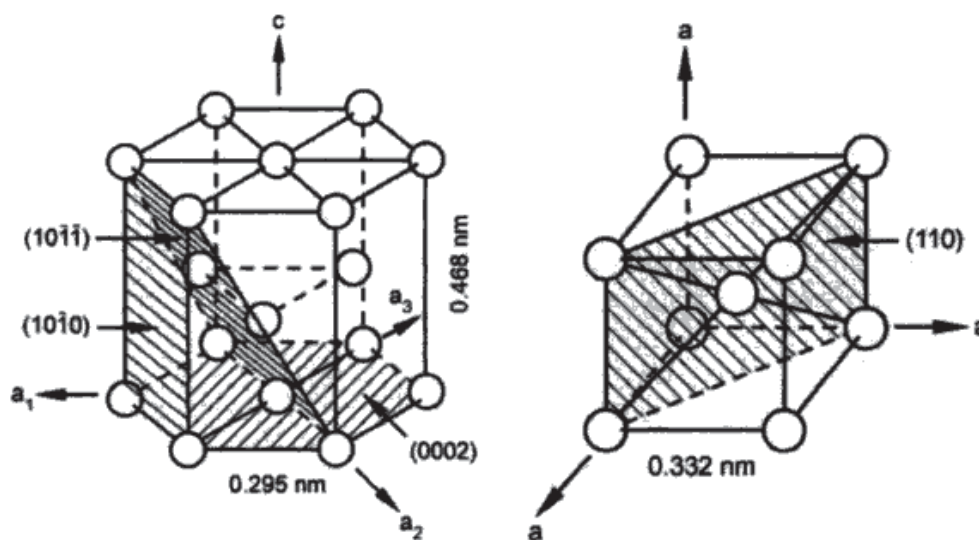
2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

As ligas experimentais de titânio despertam o interesse de pesquisadores e indústrias, devido aplicações catalíticas, sensores de gás e resistência a corrosão, além de excelentes propriedades para uma aplicação biomédica nos campos da osteossíntese, implantologia oral e próteses articulares (TADDEI, 2004, ZHAO, 2005).

O titânio apresenta-se como um material alotrópico, apresentando duas estruturas cristalinas, uma estrutura hexagonal compacta (HCP) conhecida como fase α até 512°C, e uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) conhecida como fase β acima dessa temperatura. As ligas de titânio podem apresentar somente a fase α , somente a fase β , ou as duas fases simultaneamente ($\alpha+\beta$). As adições de alguns elementos podem atuar como α estabilizadores, e outros como β estabilizadores. Elementos como oxigênio, nitrogênio e

alumínio atuam como α estabilizadores, já os elementos como nióbio, ferro, estanho, cobre, níquel e outros, atuam como β estabilizadores. As ligas de titânio com fase β se mostra vantajosa quando comparada às ligas de titânio com fase α , pois além da boa formabilidade, o módulo de elasticidade tende a se menor e mais próximo do módulo de elasticidade do osso, como é mostrado na tabela 2, mostrando se eficaz na diminuição da rejeição e atrofia do osso. (EISENBARTH, 2004; SEIXAS, 2015, NIINOMI, 2012).

Figura 3: Estrutura cristalina da fase α (esquerda) e da fase β (direita).



Fonte: adaptado de Konatu (2011), apud Kidmaid, (2010)

Cada elemento químico adicionado às ligas de titânio tem como objetivo melhorar as propriedades da liga, e assim, reduzir a probabilidade de rejeição do corpo. A presença do Nb diminui a citotoxicidade da liga quando comparamos com outras ligas de titânio e o titânio CP. Elementos como o Ta e o Sn, ajudam a reduzir o módulo de elasticidade e melhorar a interação celular do organismo com o implante ou próteses (FENG, 2008, MCMAHON, 2012).

Tabela 2.2: Módulo de elasticidade de ligas de titânio.

Liga	Módulo de elasticidade, GPa
Ti CP	105
Ti6Al4V	110
Ti25Ta25Nb3Sn	65

Fonte: adaptado de Seixas (2015)

A liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn foi estudado pelo nosso grupo. A liga ternária Ti₂₅Ta₂₅Nb tem como característica apresentar o duplo escoamento quando submetida a esforços de tração.

De acordo com Seixas (2015), a adição de 3% de estanho (Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn) não apresentou o “duplo escoamento” na região elástica, o que torna interessante a sua aplicação na substituição de tecidos duros sujeitos a grandes esforços.

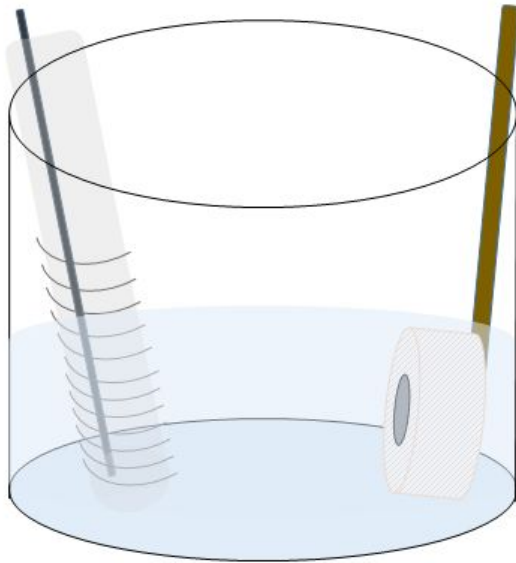
2.3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

O uso dos tratamentos superficiais auxilia na modificação da morfologia na camada superficial dos materiais (ZHAO, 2005). Os tratamentos superficiais podem ser classificados em métodos físicos, químicos e mecânicos. Os métodos físicos, como o uso de plasma spray, deposição física de vapor, implantação iônica e aspersão térmica, têm como objetivo o aumento da resistência ao desgaste, resistência a corrosão e biocompatibilidade. Usinagem, lixamento, polimento e jateamento são métodos mecânicos para os tratamentos superficiais, e aumentam a adesão celular a partir da topografia que é modificada.

Os métodos químicos têm como objetivo o aumento da bioatividade, condutividade óssea, resistência a corrosão e da biocompatibilidade. Os métodos químicos são os tratamentos ácidos, alcalinos, sol-gel, com peróxido de hidrogênio, deposição química de vapor, métodos bioquímicos e a oxidação anódica (ZHAO, 2005, ESCADA, 2012)

A modificação de uma superfície, a partir do uso da oxidação anódica, ocorre ao se aplicar uma tensão em elétrodos submersos em uma solução eletrolítica por um determinado período de tempo como representado na figura 4. Os elétrodos estão configurados de modo que, a amostra esteja no polo positivo (ânodo) e o elétrodo inerte fique no polo negativo (cátodo). Com esse processo é possível obter uma camada muito fina e densa de óxido do material com o intuito de proteger o mesmo, e a depender do meio eletrolítico em que a amostra está submersa, existe a possibilidade da oxidação na superfície da amostra formar estruturas organizadas, como nanoestruturas (REGONINI et al, 2013). A anodização, ou oxidação anódica, se mostra um método efetivo de tratamento superficial para o crescimento de nanotubos, além de ser um método barato e de arranjo simples, quando comparados a outros métodos de tratamentos superficiais (LEE et al, 2009).

Figura 4: Arranjo de uma célula eletroquímica para a oxidação anódica.

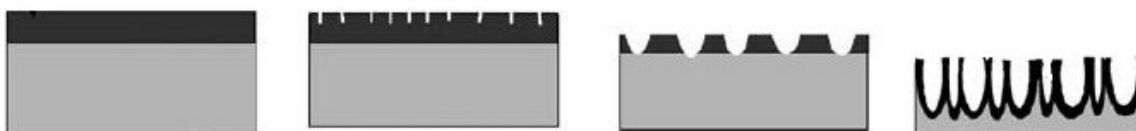


Fonte: Autor

O processo de anodização de alguns metais, como o alumínio, já está bem estabelecido na indústria e meio acadêmico, mas a anodização do titânio é considerada recente. O crescimento das nanoestruturas se baseiam no mecanismo de Dissolução de Óxido por Campo (*FDA – Field-Enhanced Oxide Dissolution*) nas bases dos nanotubos até o equilíbrio na formação dos óxidos na interface metal/metal óxido (M/MO), proporcionando um crescimento dos nanotubos de TiO_2 por meio da oxidação anódica (REGONINI, 2012).

No início do processo de anodização, a formação do óxido e o crescimento de nanotubos na superfície do material, acontece a partir de alguns estágios, figura 5. Ao se aplicar uma tensão nos eletrodos, uma camada de óxido com uma estrutura cristalina densa se forma, com o passar do tempo, observa-se a presença de poros irregulares na superfície do óxido. A uniformidade dos poros se dá ao longo do processo de anodização com o desgaste da camada de óxido e alinhamento das estruturas nanotubulares. Ao chegar ao equilíbrio entre a formação e dissolução da camada de óxido, observamos a formação de tubos ordenados na superfície do material. Contudo, se os parâmetros, como o tempo e a tensão aplicada, foram excessivo ou insuficientes, não haverá a presença de uma estrutura ordenada, ou mesmo, a ausência de uma estrutura. (ZHAO, 2005, CAPELLATO, 2012)

Figura 5: Estágios da formação do TiO_2 na camada das ligas de titânio. Na esquerda percebemos a formação da camada de TiO_2 seguido até o crescimento dos nanotubos na direita.



Fonte: Adaptado de Zhao (2005)

Com o intuito de nanotubos de TiO_2 uniformes, estudos vêm sendo realizados, principalmente, com a modificação dos parâmetros no processo de oxidação anódica, como a voltagem aplicada, o tempo que o material passa pelo processo de oxidação, além do eletrólito que se utilizam no processo de oxidação (ZHAO, 2005, DIAMANTI, 2007).

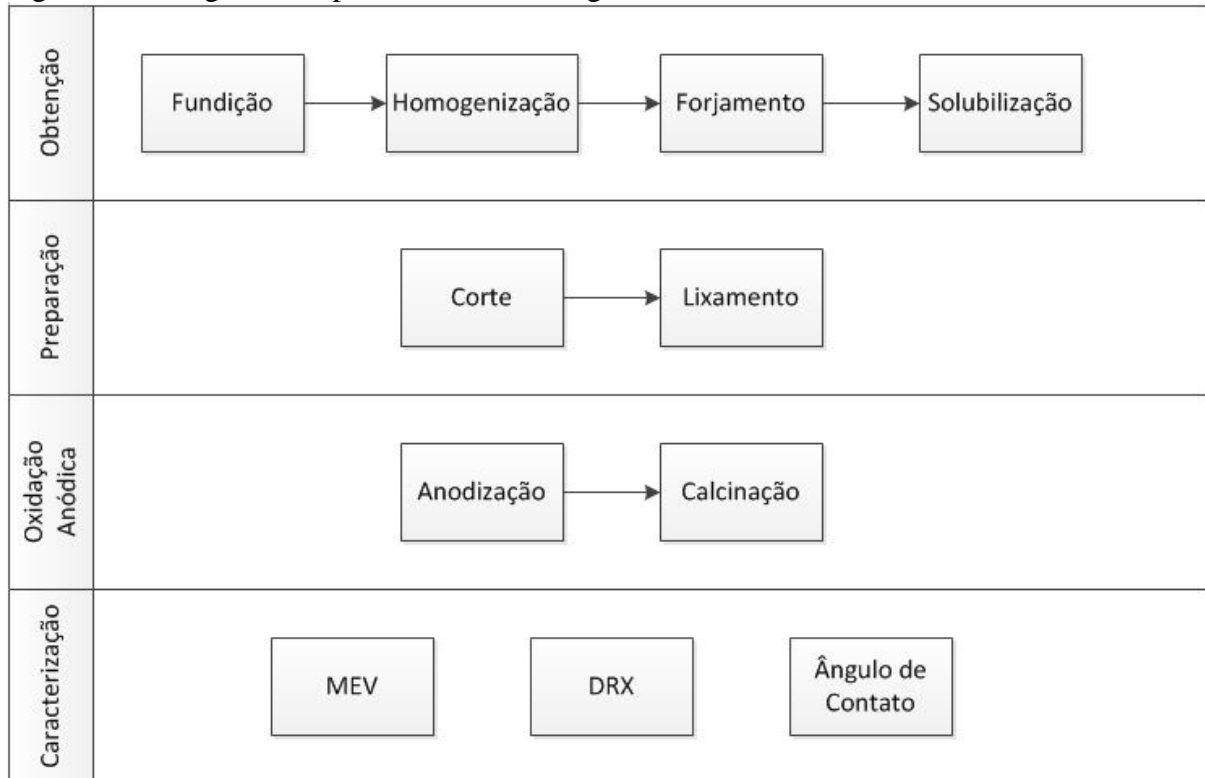
Cada parâmetro tem uma influência diferente para as características da estrutura dos nanotubos. A voltagem aplicada tem uma influência, principalmente, no comprimento dos nanotubos. A solução eletrolítica tem uma influência na espessura e o tempo de exposição do material influência, principalmente, na largura dos nanotubos. (CAPELLATO, 2012). O eletrólito é um parâmetro relevante para a formação e orientação dos nanotubos, as soluções eletrolíticas podem ser de soluções ácidas, soluções neutras e soluções orgânicas (LEE, 2009). Os eletrólitos que contém íons de fluoreto na composição, são especialmente usados nesse método por apresentarem melhores características na morfologia dos nanotubos, quando comparados com os eletrólitos sem fluor. A dissolução do óxido é acelerada com um maior teor de fluor no eletrólito, sendo responsável pela transição da camada de poros para nanotubos de TiO_2 (REGONINI, 2012). O crescimento de nanotubos a partir de eletrólitos aquosos tem como característica, marcas de ondulações em suas paredes, devido ao fato dos íons de F^- serem mais agressivos na dissolução do óxido, o que limita a altura dos nanotubos. Nos eletrólitos orgânicos, a ausência das ondulações, ou se apresentam em um número reduzido, dependendo porcentagem de água presente na solução orgânica (REGONINI, 2013).

Para a estabilização da estrutura amorfa obtida a partir da oxidação anódica, é realizado o processo de calcinação, que cristaliza a estrutura. A temperatura é o principal parâmetro na calcinação, pois pode variar significativamente, de acordo com os elementos presentes na liga de titânio. Para as ligas que contém tântalo, essa temperatura pode variar entre 400°C a 700°C (CAPELLATO, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 6 é possível observar o fluxo de processamento da liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn desde a obtenção das amostras a partir da fundição até a etapa de análise do crescimento da estrutura nanotubular na superfície das amostras.

Figura 6: Fluxograma do processamento da liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn

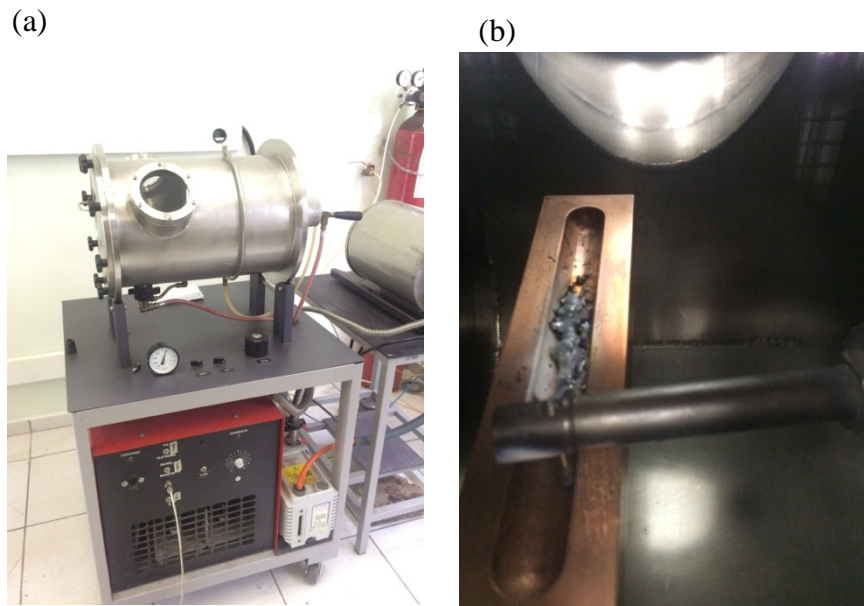


Fonte: Autor

3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

A liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn foi obtida a partir da fusão de pequenos pedaços de titânio, tântalo, nióbio e estanho. Com a proporção em peso de cada material, de acordo com a liga a ser obtida, os materiais foram colocados em um cadinho de cobre resfriado a água, localizado no interior do forno arco voltaico (figura 7 (a)), com eletrodo de tungstênio e atmosfera inerte de argônio, empregado na fusão da liga.

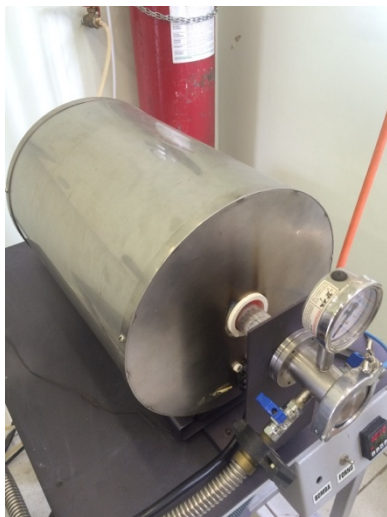
Figura 7: (a) Forno arco-voltaico empregado na preparação das amostras; (b) Cadinho de cobre refrigerado a água contido no interior do forno.



Fonte: Autor

A fusão foi realizada diversas vezes para garantir a completa fusão dos elementos e composição química uniforme da liga. Após a obtenção do lingote, o mesmo passa por um tratamento térmico de homogeneização num forno tubular com atmosfera inerte de argônio a 1000°C por 24 horas (Figura 8). Em seguida então forjado a frio, em uma prensa rotativa, até se obter uma barra cilíndrica de aproximadamente 8 mm de diâmetro. Com a barra cilíndrica forjada, figura 9 (a), foi realizada a solubilização a 950°C por 1 hora seguida da tempera em água no forno tubular.

Figura 8: Forno Tubular



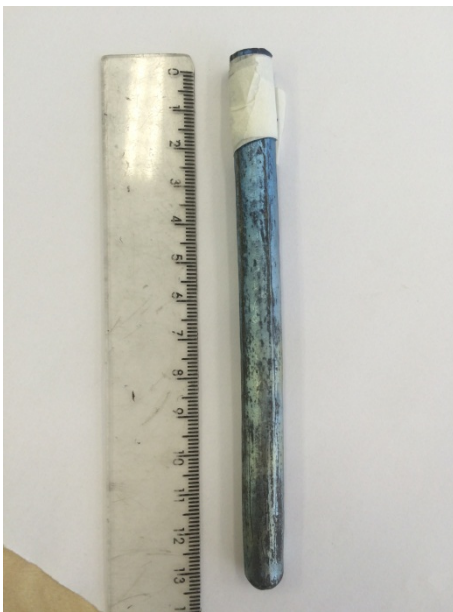
Fonte: Autor

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram obtidas a partir do corte da barra, figura 3.4a, com o corte da barra cilíndrica resultante do processo de obtenção da liga, em discos de aproximadamente 3 mm de espessura, figura 9 (b).

Figura 9: (a) Barra cilíndrica; (b) discos.

(a)



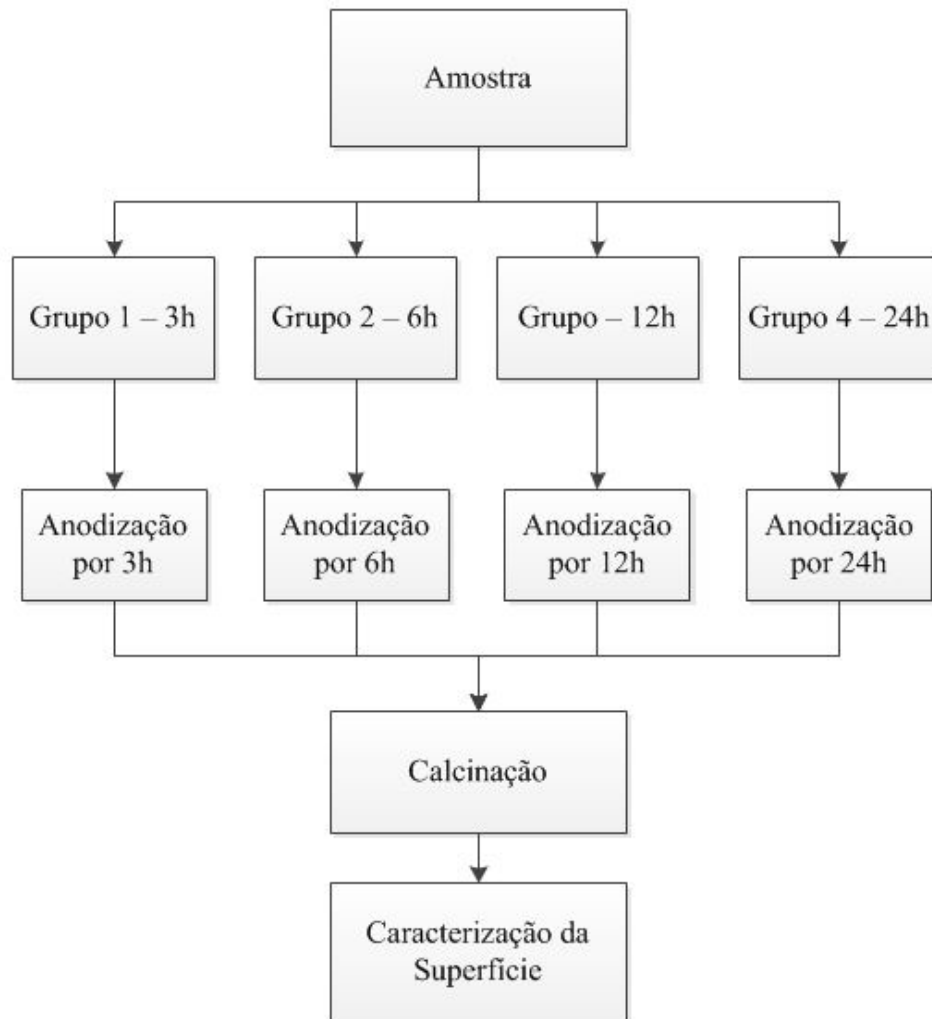
(b)



Fonte: Autor

Antes do tratamento da superfície, os discos foram limpos em água deionizada no ultrassom por 10 minutos antes de serem lixados em lixas d'água com granulometrias de 100, 200, 300, 400 e 600. A cada mudança na granulometria das lixas, as amostras foram giradas em 90°, com o objetivo de obter uma superfície plana. Após o lixamento, todos os discos foram limpos em ultrassom com álcool isopropílico por 6 minutos e posteriormente com água deionizada por 6 minutos. Após a limpeza dos discos, as amostras foram divididas em 4 grupos de acordo como representado no diagrama, figura 10.

Figura 10: Diagrama dos grupos de amostras para o processo de anodização.

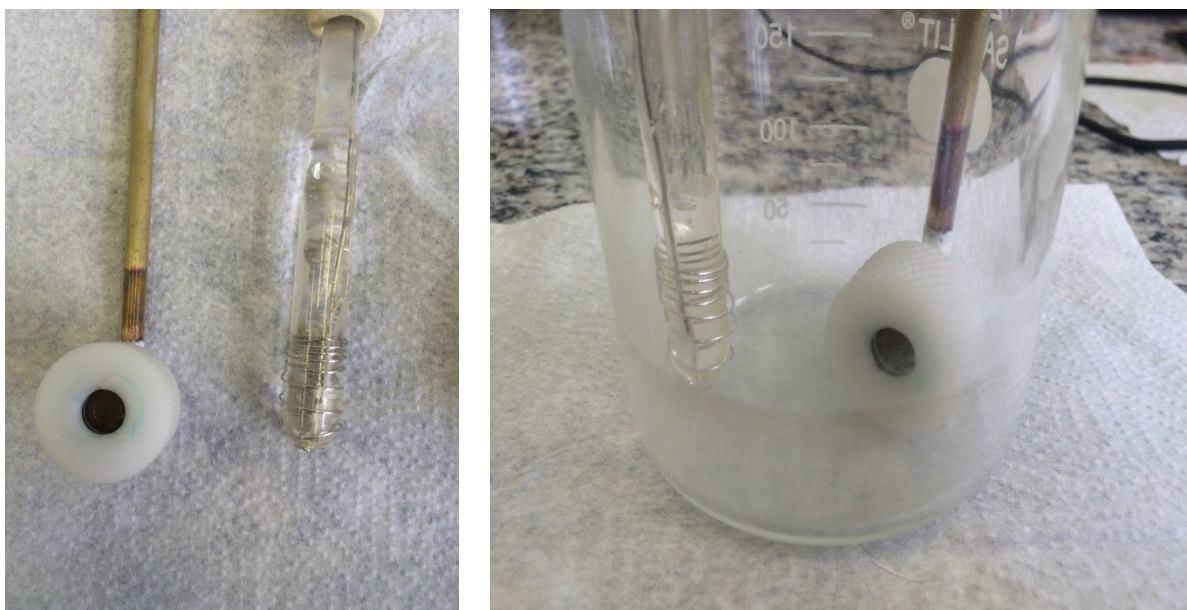


Fonte: Autor

3.3 OXIDAÇÃO ANÓDICA

A oxidação anódica foi executada utilizando um sistema de duplo eletrodos, sendo um liga Ti25Ta25Nb3Sn e outro a platina (Figura 11).

Figura 11: Porta amostra e eletrodo de platina



Fonte: Autor

Para o início do processo de anodização, as amostras e os eletrodos de platina foram mergulhados em um eletrólito formado por 2,5 g de fluoreto de amônio, glicerol 900ml e 100 ml de H₂O. Esse conjunto foi conectado a uma fonte de tensão, formando as células eletroquímicas (figura 12). Após o período determinado para a anodização, as amostras foram limpas em banho de ultrassom durante seis minutos e calcinadas num forno elétrico com atmosfera ambiente a 600 °C durante 1 hora.

Figura 12: Células eletroquímicas utilizadas no processo de anodização.



Fonte: Autor

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A morfologia dos nanotubos de TiO_2 foi avaliada empregando microscopia eletrônica de varredura. A análise de difração de raios-X foi empregada para avaliar os óxidos de titânio formados após a calcinação e a molhabilidade com o ângulo de contato.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies das amostras foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (Figura 13), na UNESP - Instituto de Química, campus de Araraquara. As imagens foram feitas com resolução de 5 keV e uma distância de trabalho de 8.2 mm.

Figura 13: Microscópio Eletrônico de Varredura empregado na análise da superfície das amostras.

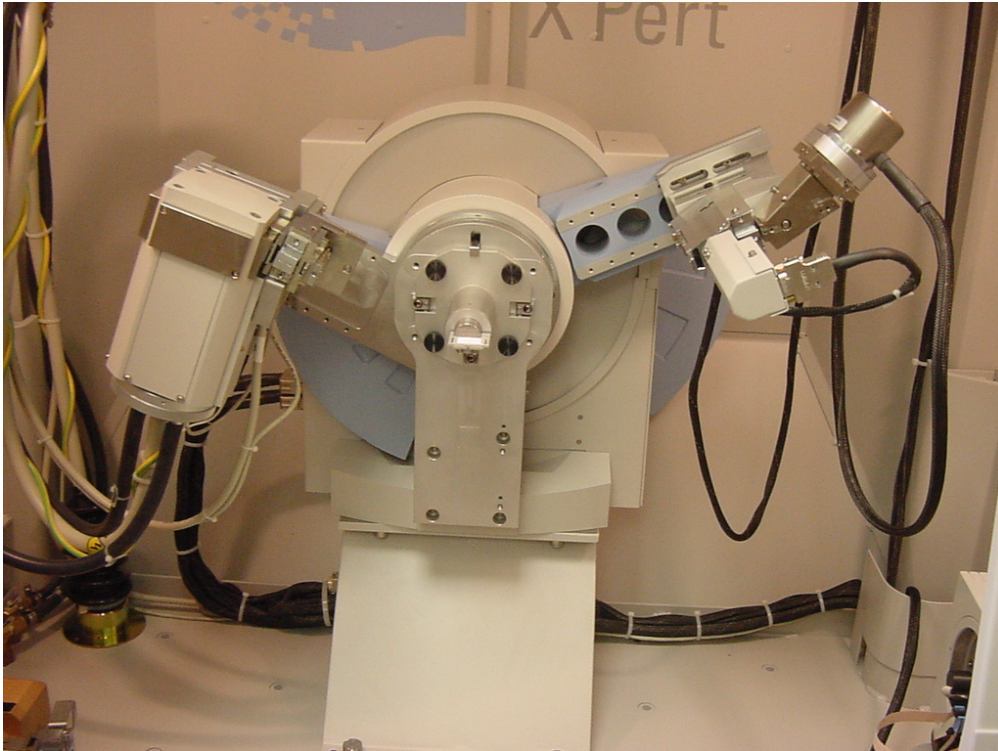


Fonte: Instituto de Química – UNESP (2016)

3.4.2 Difração de Raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas com um comprimento de onda entre 0,01 a 10 nm com uma alta energia, a difração de raios-X consiste em determinar os espaçamentos do plano cristalográfico das amostras a partir da incidência de um comprimento de onda conhecido, que ao sofrer interferência na superfície da amostra, sofre uma reflexão que é capturada um por sensor. De acordo com o ângulo e intensidade dessas reflexões é possível identificar as fases da liga presente nas amostras.

Figura 14: Difratormetro de Raios-X empregado para caracterização das fases presentes.

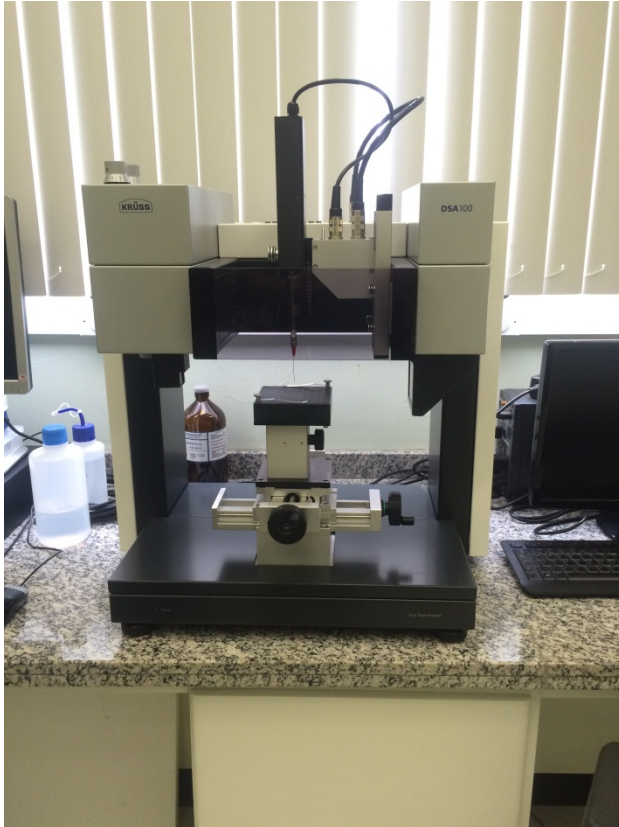


Fonte: adaptado de Konatu (2011)

3.4.3 Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi realizado utilizando um goniômetro (DSA 100 - Krüss) na UNESP, Faculdade de Engenharia campus de Guaratinguetá (Figura 15). O goniômetro tem como objetivo a captura da imagem de uma gota de água deionizada liberada por uma seringa de vidro na superfície das amostras. Por meio dos perfis de cada amostra, um software calcula os valores do ângulo de contato entre a gota e a superfície, determinando assim, se uma amostra tem características hidrofóbicas ou hidrofílicas.

Figura 15: Goniômetro empregado para análise da molhabilidade da superfície das amostras.



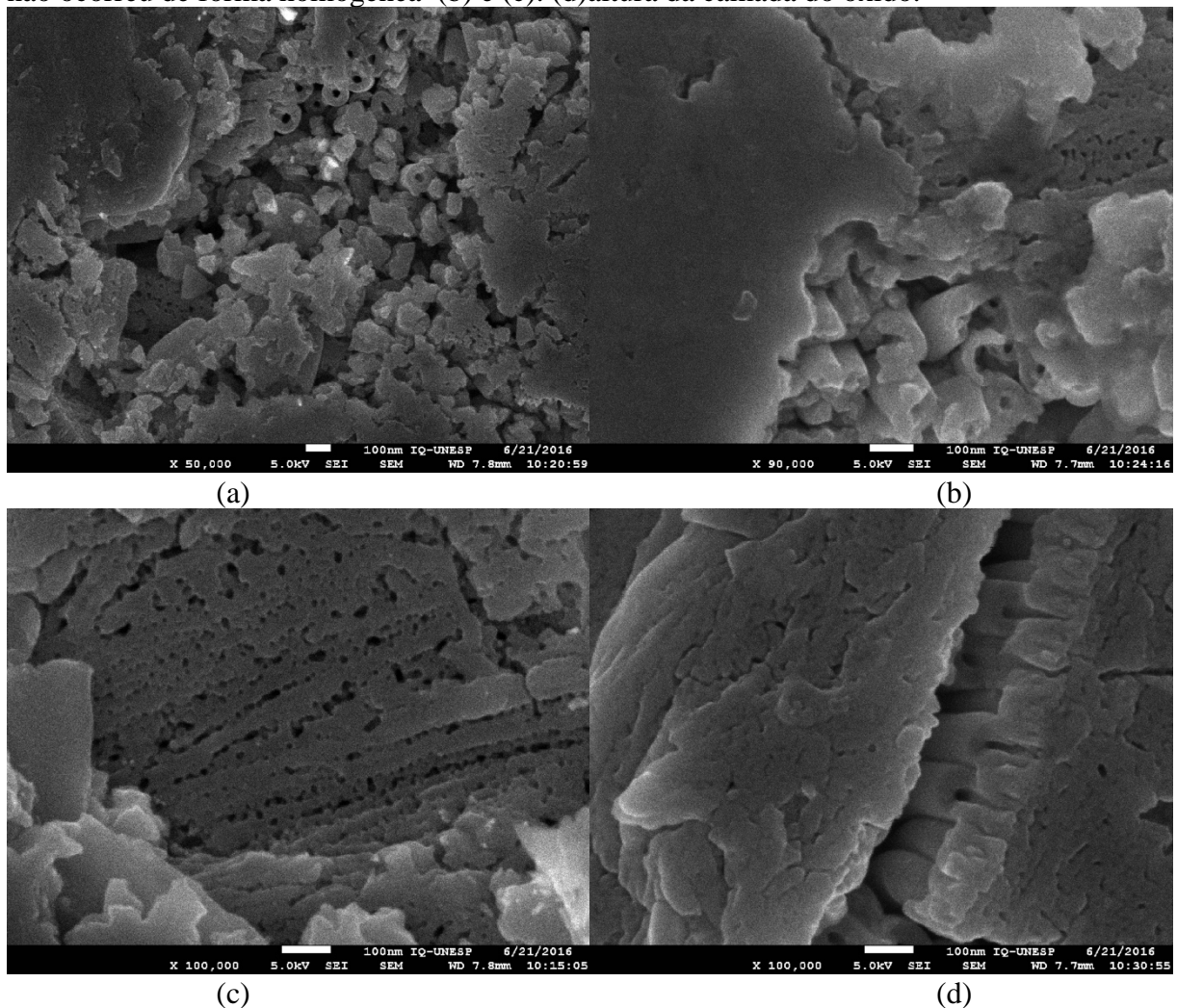
Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

Na figura 16 é possível observar a superfície da liga Ti25Ta25Nb3Sn após a anodização por 3 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e tensão de 30V.

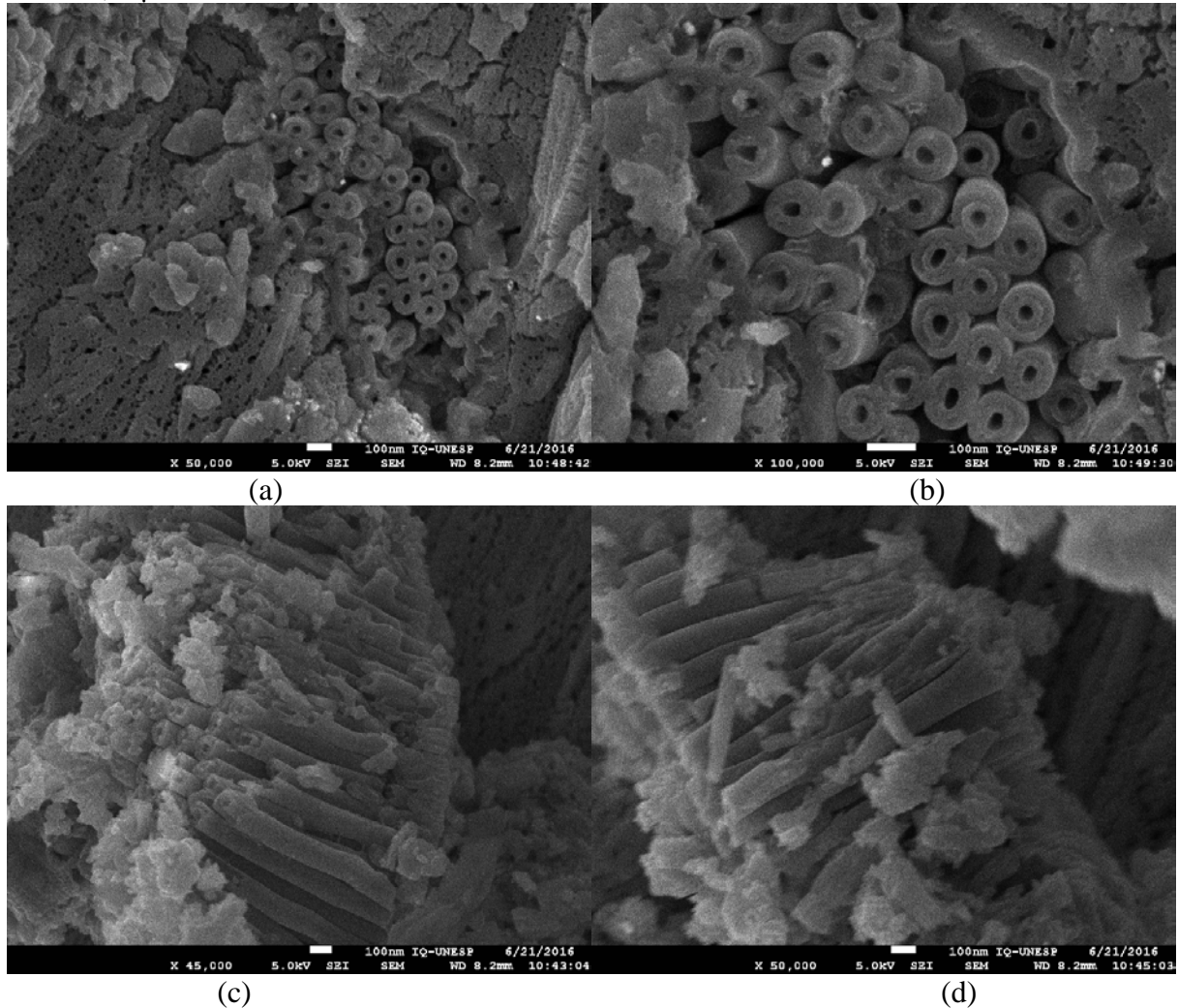
Figura 16: Micrografia da superfície da liga Ti25Ta25Nb3Sn: tensão de 30V por um período de 3 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O. (a)Vista de topo da região mostrando formação de alguns nanotubos de TiO₂, que não ocorreu de forma homogênea (b) e (c). (d)altura da camada do óxido.



Fonte: Autor

O aumento do tempo de anodização para 6 horas levou a formação dos nanotubo de TiO₂ porém ainda de maneira desorganizada (Figura 17).

Figura 17: Micrografia da superfície da liga Ti25Ta25Nb3Sn: tensão de 30V por um período de 6 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado 450°C. Na vista de topo (a) e (b) verificou-se os nanotubos de TiO₂ com uma espessura média de parede de 40nm, e na vista lateral (c) e (d) a altura média verificada foi de 1,10µm

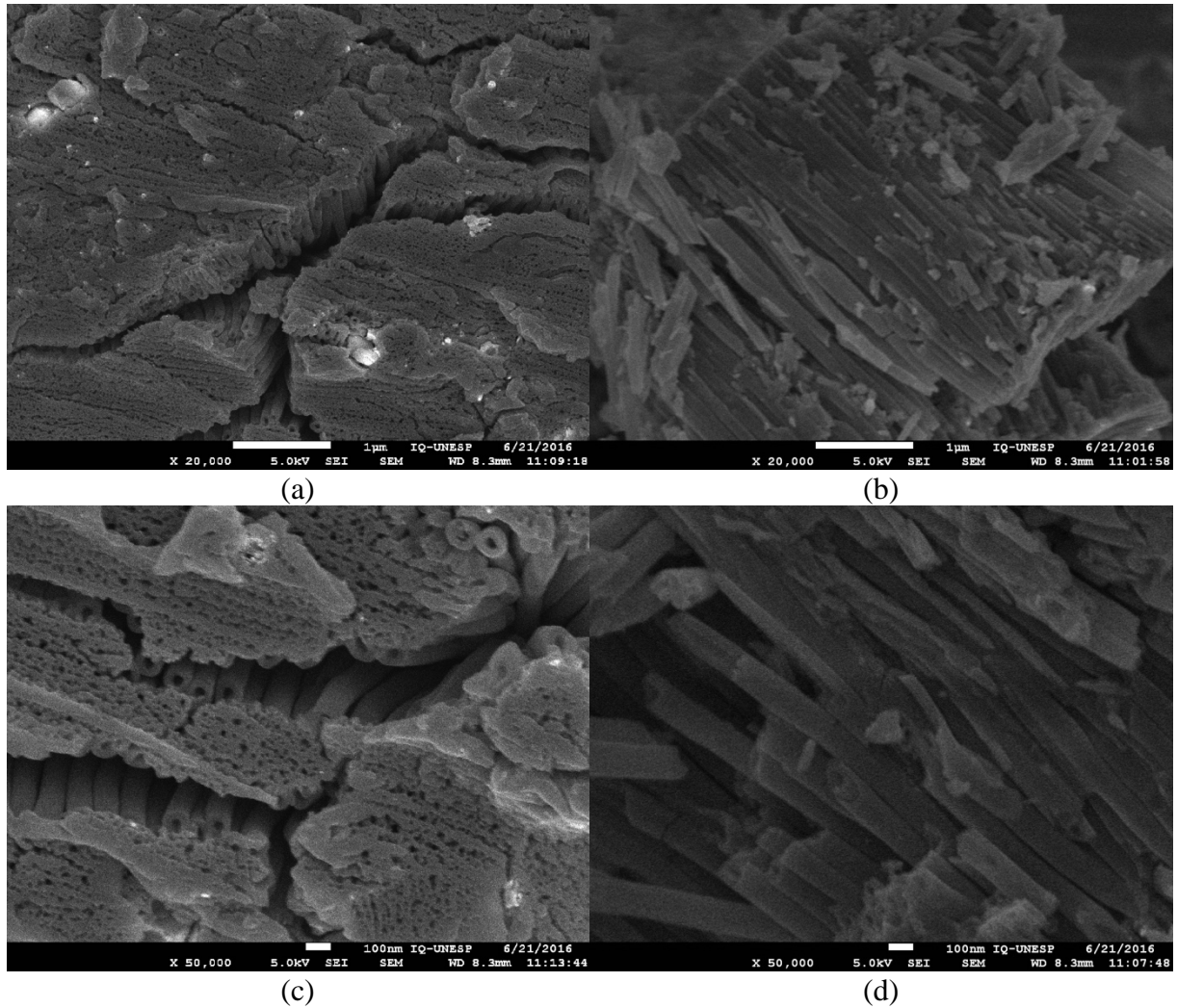


Fonte: Autor

Essa tendência de formação de nanotubos de TiO₂ não se manteve com o aumento dos tempos de anodização.

As micrografias do grupo 3 – 12 horas, apresentam uma superfície irregular e com as aberturas dos nanotubos parcialmente fechadas pela camada de TiO₂. Ao analisar o comprimento dos nanotubos, a estrutura se apresenta desordenada e longa, figura 18, e também com a quebra da camada de óxido.

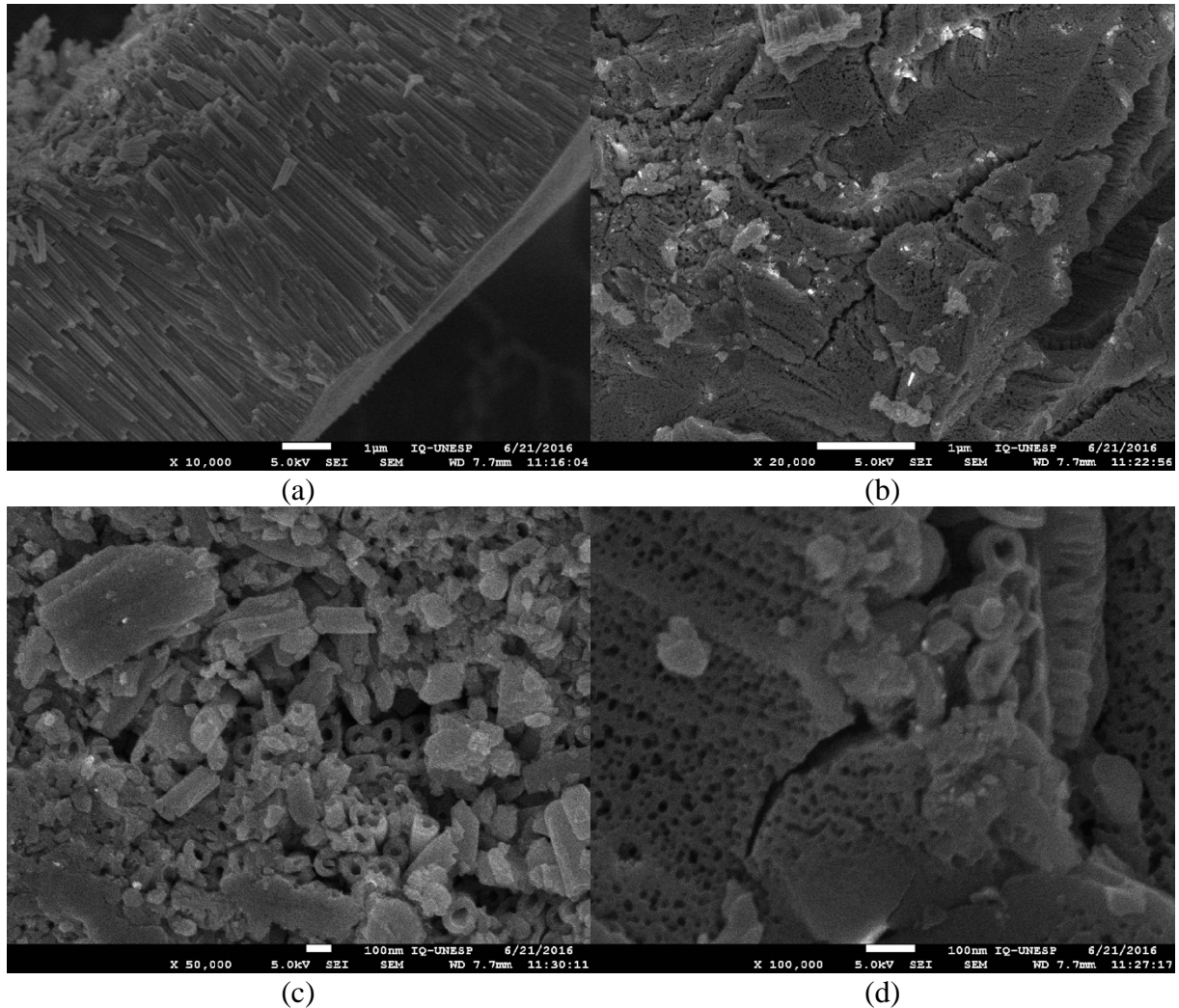
Figura 18: Micrografia da superfície da liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn: tensão de 30V por um período de 12 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado 450°C.



Fonte: Autor

Essa tendência foi verificada para o tempo de 24 horas com a formação de estruturas irregulares. É possível observar na figura 19, que a superfície das amostras apresenta nanotubos TiO₂ decorrido do desequilíbrio entre a velocidade de crescimento do nanotubos e dissolução da camada formada.

Figura 19: Micrografia da superfície da liga Ti25Ta25Nb3Sn: tensão de 30V por um período de 24 horas em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado 450°C.



Fonte: Autor

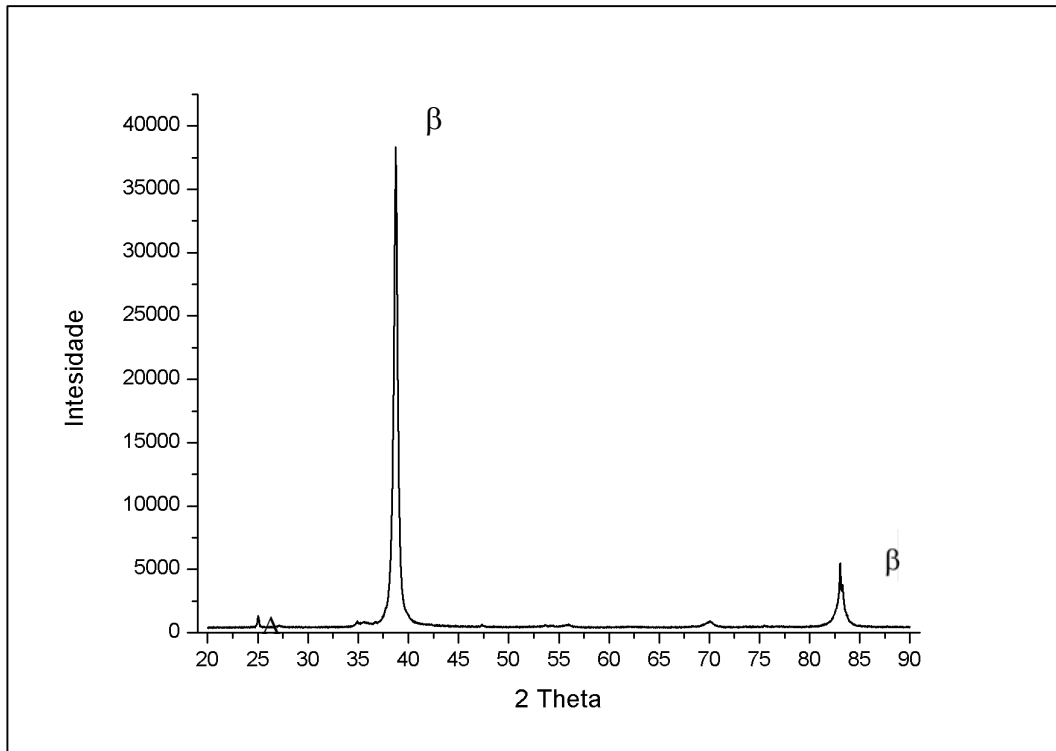
À partir das análises dos resultados foi possível concluir que as amostras do grupo 2 – (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C) apresentaram o melhor resultado no que se diz respeito a morfologia. As estruturas dos nanotubos formados não se apresentaram estáveis, aparentemente, devido a voltagem de 30 volts que não foi suficiente para dissolver a camada de óxido natural da liga e reorganizá-la em uma camada de óxido porosa auto-organizada, nanotubos, ou o tempo do processo de anodização se mostrou elevado.

Estudos anteriores com esse mesmo eletrólito, no entanto, para ligas Ti-Mo, mostraram resultados satisfatórios (ESCADA, 2012).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

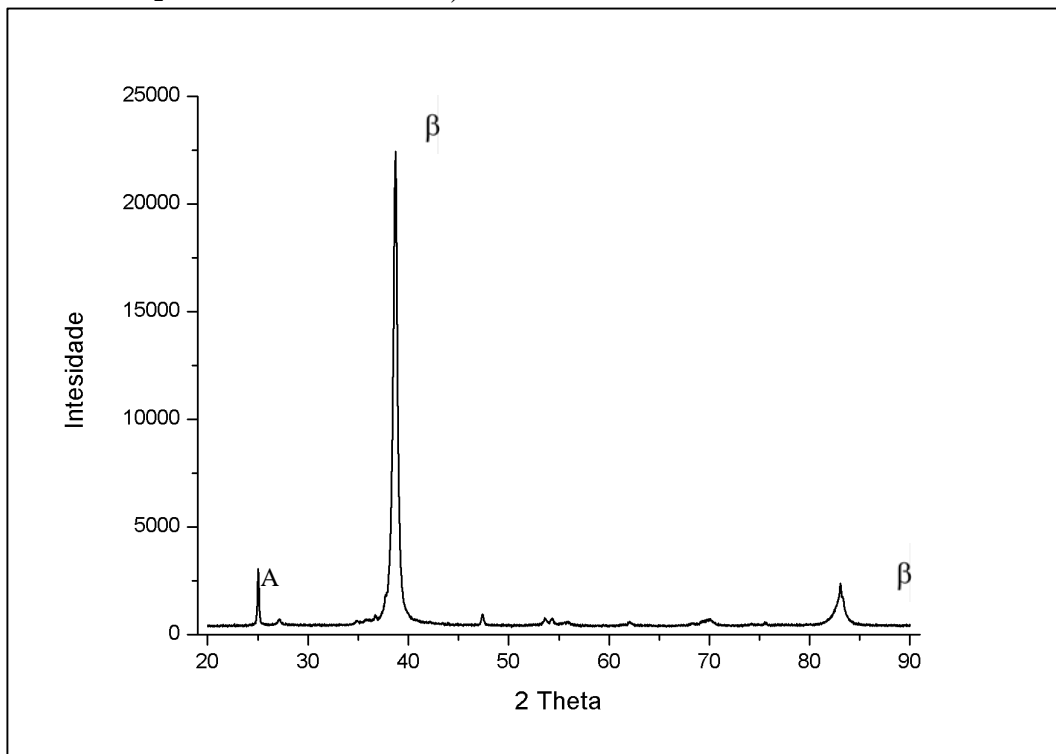
Nas análises dos difratogramas de raios-X, foi possível constatar que a camada de TiO_2 formada nos 4 grupos, apresentam o titânio na fase β , apesar dos tratamentos térmicos realizados. A calcinação a 450°C não influenciou na estabilidade da fase β e estabilizou a fase anatase na cama de TiO_2 amorfa formada durante a anodização. O uso do tântalo, do nióbio e do estanho como β estabilizadores foram eficaz.

Figura 20: Difratograma de raios-X das amostras do grupo 1 – (Anodização por 3h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H_2O e calcinado a 450°C).



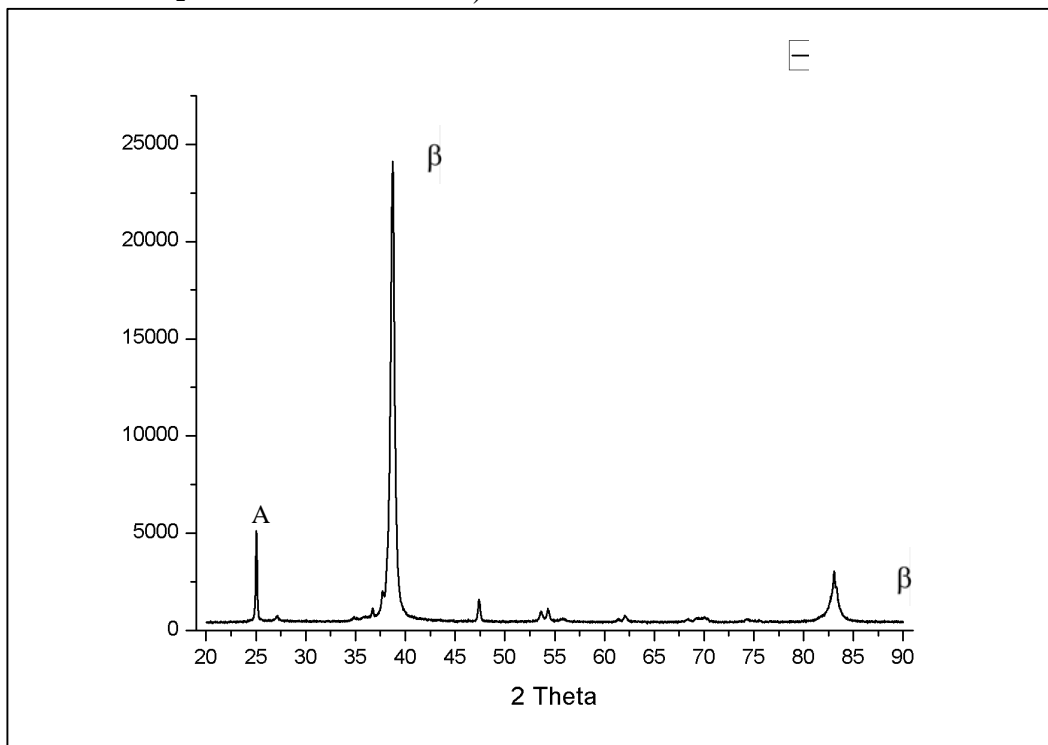
Fonte: Autor

Figura 21: Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 2 – (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C).



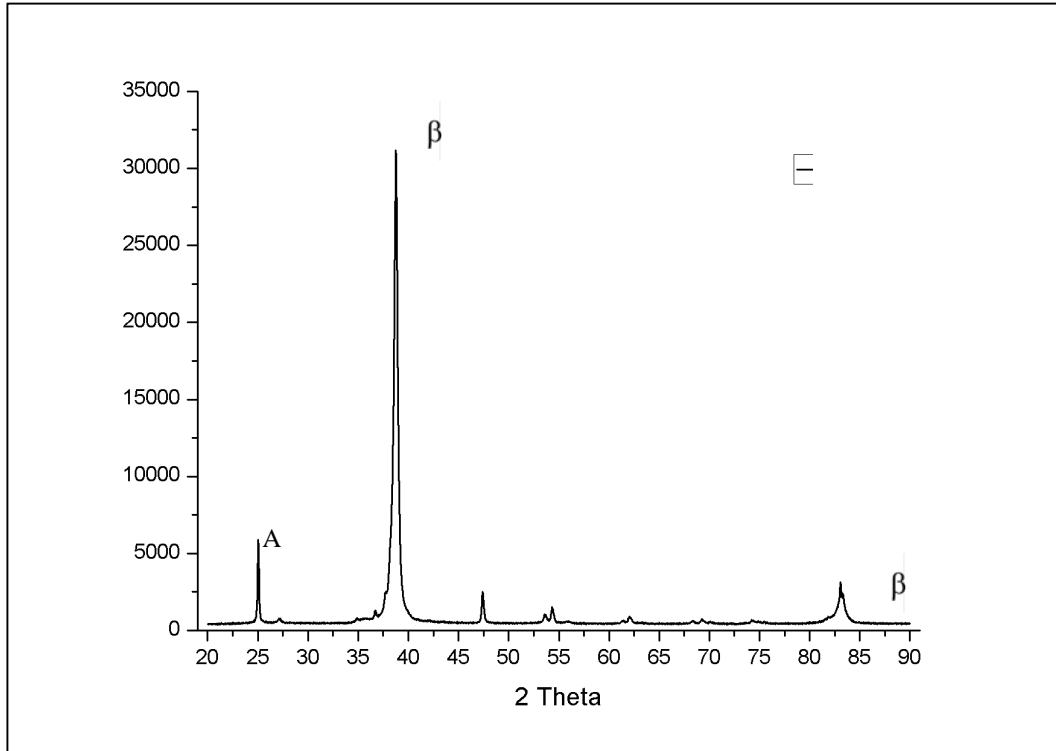
Fonte: Autor

Figura 22: Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 3 – (Anodização por 12h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C).



Fonte: Autor

Figura 23: Difratoograma de raios-X das amostras do grupo 4 – (Anodização por 24h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C).



Fonte:



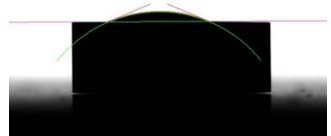
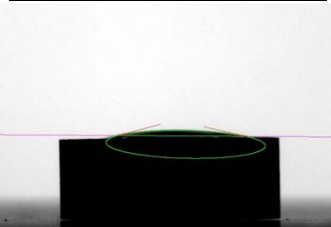
Autor

Os mesmos resultados foram verificados para outras ligas de titânio submetidas a anodização.

4.3 ÂNGULO DE CONTATO

Conforme pode ser observado na tabela 3, todas as superfícies apresentaram um comportamento hidrofílico após o tratamento de superfície empregado oxidação anódica. O menor ângulo foi verificado para as amostras do grupo 2, (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C). Esse resultado complementa a morfologia observada na microscopia eletrônica de varredura, onde a abertura dos nanotubos de TiO₂ apresentaram o maior diâmetro.

Tabela 3: valores do ângulo de contato.

Grupo da Amostra	Ângulo de Contato	Micrografia do ângulo de contato.
3h	1,6°	
6h	1,5°	
12h	6,1°	
24h	14,3°	

Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

O objetivo principal do presente trabalho teve a análise da modificação da superfície da liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn buscando seu emprego em aplicações biomédicas. Com os resultados obtidos nos permitem concluir que:

- a) Há viabilidade de crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície da liga experimental Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn por meio do método químico de oxidação anódica
- b) Entre os parâmetros do processo de oxidação anódica estudados, o grupo 2 – (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C), apresentou a melhor condição para uma morfologia dos nanotubos se auto organizarem na superfície da liga.
- c) O grupo 2 – (Anodização por 6h, com uma tensão de 30V em eletrólito formado por 2,5g de fluoreto de amônio, 900ml de glicerol e 100ml de H₂O e calcinado a 450°C) também apresentou a melhor molhabilidade das amostras, sendo uma superfícies hidrofílica.

5.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar outros parâmetros para a anodização da liga como a variação da tensão e eletrólito.

REFERÊNCIAS

- CAPELLATO, P. **Caracterização da superfície da liga Ti-30Ta após crescimento de nanotubos.** 2012. 89 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.
- DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, Milano, n. 49, p. 939-948. 2007.
- EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, T.; BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, Germany, n. 25, p. 5705-5713, 2004.
- ESCADA, A. L. do A. **Crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície da liga de Ti-7,5Mo empregado oxidação anódica.** 2012. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 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 Biomaterialia**, Germany, n. 4, p. 318-323, 2008.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Materials Science**. N. 54, p. 397-425, 2009.
- KONATU, R. T. **Avaliação do comportamento mecânico da liga Ti-30Ta visando aplicações biomédicas.** 2011. 63 f. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.
- LEE, B. G.; CHO, J. W.; LEE, S. E.; JEONG, Y. O.; OH, H. J.; CHI, C. S. formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes. **Transactions of nonferrous metals society of china**, Korea, n. 19, p. 842-845, 2009.
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, Japan, n. 8, p. 3888-3903, 2012.
- REGONINI, D.; SATKA, A.; JAROENWORALUCK, A.; ALLSOPP, D. W. E.; BOWEN, C. R.; STEVENS, R. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**. n. 74, p. 244-253, 2012.
- REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R**. n. 74, p. 377-406, 2013.
- SEIXAS, M. R. **Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn para aplicações odontológicas.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de

Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

SOUZA, M. A. **Incorporação de apatita na superfície da liga Ti30Ta empregando tratamento alcalino associado à eletrofição de fibras de PCL.** 2015. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science & Engineering C.** n. 24, p. 683-687, 2004.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials.** n. 30, p. 5897-5909, 2009.

ZHAO, J.; WANG, X.; CHEN, R.; LI, L. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Solid State Communications,** Beijing, n. 134, p. 705-710, 2005.