

VICTÓRIA DA COSTA MARBA

**Efeito do polimento de substratos de titânio no crescimento de filmes de TiO_2 por
anodização**

Guaratinguetá - SP

2016

Victória da Costa Marba

Efeito do polimento de substratos de titânio no crescimento de filmes de TiO_2 por anodização

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. Dra. Heloisa Andréa Acciari

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá - SP
2016

M312e	Marba, Victória da Costa Efeito do polimento de substratos de titânio no crescimento de filmes de TiO₂ por anodização / Victória da Costa Marba – Guaratinguetá, 2016. 36 f. : il. Bibliografia: f. 34-36 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientadora: Prof^a Dr^a Heloísa Andréa Acciari Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro 1. Titânio 2. Metais – Oxidação 3. Polimento eletrolítico I.Título CDU 669.295
-------	--

VICTÓRIA DA COSTA MARBA

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

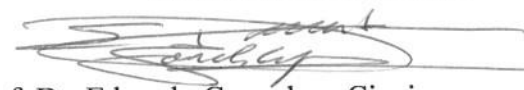
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

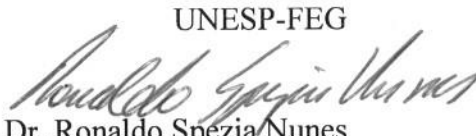
BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª. Dra. Heloisa Andréa Acciari

Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina

UNESP-FEG


Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

UNESP-FEG

Dezembro 2016

DADOS CURRICULARES

VICTÓRIA DA COSTA MARBA

NASCIMENTO 13.06.1993 – Santos / SP

FILIAÇÃO Ramon Marba Junior
Rita de Cássia Fonseca da Costa

Engenharia de Materiais
Universidade Estadual Paulista - Júlio Mesquita Filho

Dedico este trabalho à minha família e amigos, em especial minha mãe, que sempre estimulou e incentivou o estudo em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à minha família, que apesar das dificuldades enfrentadas, pode me proporcionar a possibilidade de cursar uma universidade pública, sempre me incentivando a buscar meus objetivos.

À minha orientadora, *Prof.^a Dra. Heloisa Andréa Acciari* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível. E aos *Prof. Dr. Rogério R. Hein e Prof. Dr. Natal*, pelas valiosas discussões, ensinamentos e análises realizadas durante o período de trabalho.

Às moradoras e ex-moradoras da República Tudo Pela Dona por todos os momentos que compartilhamos juntas, tantos os alegres quanto os tristes, além de grandes ensinamentos nesses cinco anos de convivência.

E à todas amizades que criei durante os anos na universidade, por todas as horas de estudos que nem sempre levaram a boas notas, mas independente disso nos mantivemos juntos buscando o sonho de tornar-se Engenheiro.

“Sua meta é ser o melhor naquilo que você faz, não existem alternativas”

Falconi

RESUMO

Nesse trabalho foi avaliada a estrutura e morfologia de filmes de óxido de titânio formados em diferentes condições experimentais sobre superfícies de titânio polidas e eletropolidas, utilizando-se anodização com corrente pulsada. Em uma primeira etapa, analisou-se o efeito do tempo de anodização (15, 30 e 60 min) e, em uma segunda etapa analisou-se o efeito da frequência dos pulsos de corrente (100, 10, 1 e 0,33 Hz), utilizando um tempo previamente fixado (60 min). Para a caracterização dos filmes foram utilizadas as técnicas de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia Raman e Difratometria de Raios-X (XRD). Para avaliar o comportamento eletroquímico em um meio fisiológico simulado (NaCl 0,9%) foi utilizada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que um filme amorfo foi formado nas superfícies eletropolidas, enquanto que, nas polidas foi identificada a presença de anatase, uma das formas cristalinas do TiO_2 . Também foi observado que a variação na frequência dos pulsos de corrente altera sensivelmente o tamanho dos grãos cristalinos do filme de óxido formado sobre as superfícies polidas. Um modelamento da interface eletroquímica pelo uso de EIS demonstrou que o filme cristalino pode ser interpretado como sendo constituído por uma única camada, pela ausência de diferenças no grau de compactidade ao longo de sua espessura.

PALAVRAS-CHAVE: Anodização com corrente pulsada. Anatase. Eletropolimento. Titânio.

ABSTRACT

In this work it was evaluated the structure and morphology of titanium oxide films formed in different experimental conditions on polished and electropolished titanium surfaces using pulsed current anodization. In a first step, the effect of the anodization time (15, 30 and 60 min) was analyzed and, in a second step, the effect of the frequency of current pulses (10, 1 and 0.33 Hz) by using a previously set time (60 min). To characterize the films, the techniques of Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD) were used. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used to evaluate the electrochemical behavior in a simulated physiological environment (0.9% NaCl). According to the obtained results, it was observed that an amorphous film was formed on the electropolished surfaces, while on the polished surfaces it was identified the presence of anatase, one of the crystalline forms of TiO_2 . It has also been observed that the size of crystalline grains increased as the frequency decreased. A modeling of the electrochemical interface by using EIS has shown that the crystalline film can be interpreted as being composed of a single layer, due to the absence of differences in the degree of compactness along its thickness.

Keywords: Current Pulsed Anodizing. Anatase. Electropolishing. Titanium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina do TiO_2 : anatase, rutilo e brookita.	17
Figura 2 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de anodização	20
Figura 3 – Microscópio Eletrônico de Varredura	22
Figura 4 – Dados do osciloscópio durante a anodização de superfícies eletropolida (a) e polida (b) de titânio	24
Figura 5 – Imagem de uma superfície eletropolida e anodizada, obtida por microscopia óptica com luz polarizada circularmente (C-DIC)	25
Figura 6 – Espectros Raman dos filmes anódicos sobre superfícies de titânio: eletropolidas (a, c) e polidas (b, d)	26
Figura 7 – Difractogramas obtidos das amostras de titânio polidas e anodizadas a diferentes frequências de pulsos de corrente (A = anatase, T = titânio)	27
Figura 8 – SEM das superfícies de titânio polidas e anodizadas a diferentes frequências de pulsos de corrente: (a) 100 Hz; (b) 10 Hz; (c) 1 Hz e (d) 0,33 Hz	28
Figura 9 – Imagem da secção transversal de uma amostra de titânio polida e anodizada para avaliar a espessura da camada de óxido	29
Figura 10 – Espectros de EIS obtidos no formato de Nyquist para superfícies de titânio polidas após a anodização a diferentes frequências de pulsos de corrente, em NaCl 0,9 %	30
Figura 11 - Esquema do Circuito $[R_\Omega (Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do titânio comercialmente puro de acordo com sua composição química	15
Tabela 2 – Resultados dos ajustes aos espectros de EIS usando o circuito elétrico equivalente $[R_{\Omega}(Q_1[R_1(R_2Q_2)])W])$	31
Tabela 3 – Resultados dos ajustes aos espectros de EIS usando o circuito elétrico equivalente: $[R_{\Omega}(Q[R_pW])]$	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C.p.	Corpo de prova
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
XRD	Difratometria de Raios-X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	<i>Titânio.....</i>	15
2.2	<i>Anodização</i>	16
2.3	<i>Osseointegração</i>	17
3	OBJETIVO	18
4	METODOLOGIA	19
4.1	<i>Preparação das amostras.....</i>	19
4.2	<i>Anodização com corrente pulsada</i>	19
4.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	20
4.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (sem).....</i>	21
4.5	<i>Difratometria de raios-x.....</i>	22
4.6	<i>Medidas de impedância eletroquímica (eis).....</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	<i>Anodização com pulsos de corrente</i>	24
5.2	<i>Análise das superfícies modificadas.....</i>	24
6	CONCLUSÃO.....	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

O titânio comercialmente puro é um material bioinerte, relativamente dúctil, com propriedades mecânicas nem sempre adequadas para a realização de trabalhos que estão sob elevada tensão. Por esta razão, seu emprego é mais comum na odontologia, enquanto que, no setor ortopédico, recorre-se às ligas de titânio, que possuem propriedades mecânicas adequadas para a fabricação de próteses para reconstrução de joelho, quadril, face, coluna e outros conjuntos ósseos (VASCONCELOS, 2009).

Esta resposta favorável do titânio como material de implante tem motivado o desenvolvimento de pesquisas em busca de melhoria das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por longos períodos, a fim de minimizar problemas de desgaste que, aliados à liberação de íons para tecidos adjacentes ao implante, podem ter implicações danosas no organismo (OKASAKI, 2005). Como resultado destes estudos, novas composições e tratamentos de modificação de superfície têm sido avaliados (Capela, 2008).

Diferentes tipos de tratamentos físicos e químicos da superfície do titânio têm sido propostos com a finalidade de promover o desempenho biológico dos implantes por tornar a superfície bioativa (PELÁEZ-ABELLAN, 2007). A anodização é uma técnica de modificação de superfície fundamentada na oxidação do metal para formar filmes relativamente espessos à temperatura ambiente. Esta técnica também pode ser utilizada para incorporar elementos químicos do eletrólito com o objetivo de modificar a superfície e melhorar as propriedades protetoras do metal (NARAYANAN, 2007).

Dentre os vários métodos para melhorar as propriedades interfaciais e aumentar o tempo de vida dos implantes, a anodização têm atraído grande atenção dos pesquisadores, devido à sua simplicidade para manipular os parâmetros experimentais na procura de filmes microporosos ou nanoporosos (KIM, 2008; YU, 2008).

Os parâmetros que mais afetam as características do óxido formado por anodização correspondem às mudanças no eletrólito (concentração, pH e temperatura da solução), diferença de potencial elétrico imposta entre o cátodo e o ânodo, além da densidade de corrente aplicada, necessária para que se alcance o valor de potencial desejado. Assim, o óxido formado poderá apresentar características variadas, com respeito à espessura, cor, densidade, cristalinidade, homogeneidade e propriedades isolantes ou semicondutoras, como uma função da variação nos parâmetros do processo (DIAMANTI, 2007).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ciência dos biomateriais tem apresentado uma evolução considerável, graças ao trabalho multidisciplinar de diversas áreas como Medicina, Odontologia, Física, Química, Biologia e Engenharia. Isso é fundamental para o desenvolvimento de materiais biocompatíveis que possam ser utilizados com segurança e eficácia necessária para os fins aos quais se destinam.

Materiais para implantes são corpos estranhos colocados em contato com um sistema biológico. Uma definição mais ampla, estabelecida pela *American Society of Metals*¹ (1992 apud BENTO, 2000, p.5), define biomateriais como “*qualquer substância ou combinação de substâncias (que não sejam drogas ou fármacos), de origem natural ou sintética, que podem ser usadas por qualquer que seja o período de tempo, como parte ou como o todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano*”. Biomaterial é, portanto, todo e qualquer material, natural ou sintético (aloplástico) que desempenha, aumenta ou substitui totalmente ou parcialmente uma função natural. (RENCH, R., 2007).

Segundo Hench e Wilson (1993), os biomateriais são classificados quanto ao seu comportamento fisiológico em: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e absorvíveis. Os biotoleráveis são materiais tolerados pelo meio biológico, onde ficam isolados dos tecidos adjacentes por meio de uma camada envoltória de tecido fibroso. São representados pelos metais e pelos polímeros sintéticos (HENZ, L. L.; WILSON, J,1993). Os bioinertes são aqueles apenas tolerados pelo meio biológico, porém há pouca formação de camada fibrosa. Os materiais mais utilizados com essas características são o titânio, as ligas de titânio, alumina, carbono, entre outros (HENCH, L. L.; WILSON, J,1993). Os bioativos não produzem ações tóxicas ou nocivas e são aceitos pelo tecido do hospedeiro. Nesses materiais ocorre a osseointegração, devido à similaridade química entre os materiais bioativos e a parte mineral óssea. Os principais são os vidros, as vitrocerâmicas e a hidroxiapatita (HENCH, L. L.; WILSON, J,1993). Os absorvíveis, após certo período de tempo em contato com os tecidos, são absorvidos e transformados naturalmente em um novo tecido ósseo. O fosfato tricálcico (TCP) faz parte desse grupo de materiais (HENCH, L. L.; WILSON, J,1993).

¹ ASM HANDBOOK. **Materials Characterization**. Ninth Ed., 1992 apud BENTO, C.A.S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura**, São Paulo, 2000.

2.1 Titânio

O titânio é um metal muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e por sua grande resistência mecânica, com diferentes tipos de aplicações, como aeroespacial, química, indústrias eletroquímicas, podendo ser aplicado na fabricação de peças para motores e turbinas, fuselagem de aviões e foguetes. Também é utilizado para biomedicina e implantes dentários. (LIU J.H.; YI J.-L.; LI S.-M.; YU M.; XU Y.-N., 2009).

O titânio comercialmente puro pode ser classificado em quatro graus diferentes, dependendo do teor de contaminantes presentes em sua composição química, como carbono, hidrogênio, ferro, nitrogênio e oxigênio. Na Tabela 1 são mostrados os limites de teor de contaminantes permitidos em cada grau de classificação.

Tabela 1 – Classificação do titânio comercialmente puro de acordo com sua composição química.

Elemento	Limites máximos de composição (% fração de massa)				
N	0,012	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,03	0,10/0,08	0,10/0,08	0,10/0,08	0,10/0,08
H	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Fe	0,10	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,10	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
	Grau 1 ELI	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4

Fonte: Liu; Chu; Ding (2004)

No entanto há uma grande necessidade de modificarmos sua superfície, porque a oxidação espontânea causada pelo oxigênio do atmosférico, não é o suficiente para tornar o óxido de titânio (TiO_2), em um metal bioativo com capacidade de se tornar o metal fortemente osteointegrado com o osso. Entre os vários métodos avançados utilizados para melhorar a interface e as propriedades do metal titânio e a base do implante, é a anodização (LEE, Cheon Sang et., al., 2008).

2.2 Anodização

Os materiais metálicos comumente utilizados como implantes médicos devem satisfazer as demandas de funcionalidade definidas pelo corpo humano. Idealmente eles devem ter propriedades biomecânicas comparáveis às do osso, sem quaisquer efeitos adversos à saúde. Neste sentido, os critérios utilizados para a escolha do material devem ser regidos pela biocompatibilidade, bioadesão, biofuncionalidade, resistência à corrosão, etc. (BOMBAC et al., 2007).

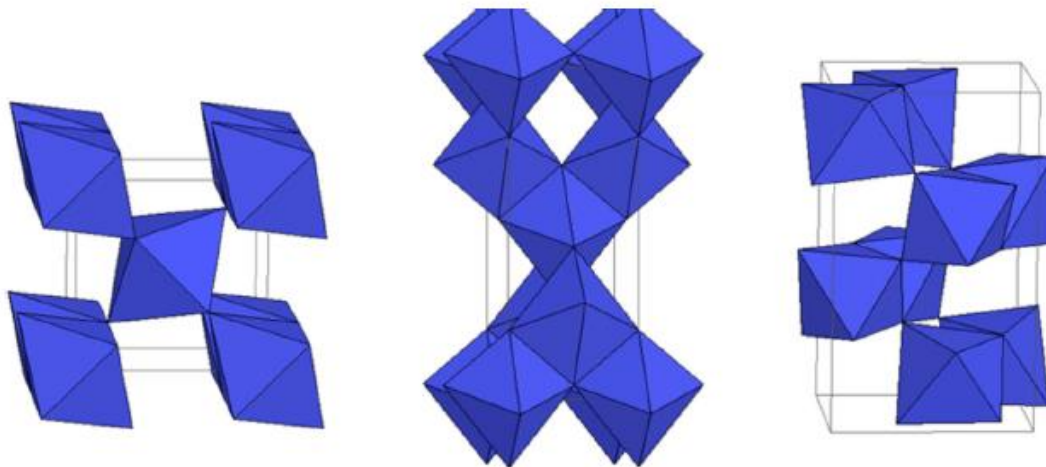
Muitos metais quando expostos ao ambiente natural, sofrem um processo de oxidação que conduz à formação de uma camada muito fina sobre a sua superfície, de óxidos e hidróxidos, provenientes da reação do próprio metal com vapores aquosos presentes no ar. Estes produtos da reação podem proteger a superfície de posterior corrosão (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007). O processo eletroquímico de anodização de metais permite a obtenção de uma camada de óxidos relativamente fina e mais densa que aquela formada naturalmente na atmosfera. No caso do titânio, esta camada tem sido utilizada para favorecer a nucleação de apatitas e, por conseguinte, a osseointegração (ADAMEK; JAKUBOWICZ, 2010). Entretanto, ainda é controversa a discussão em torno da espessura e microestrutura ideal desta camada.

Os eletrólitos comumente utilizados na anodização do titânio são o ácido fosfórico e o ácido sulfúrico, em diferentes concentrações, por apresentarem mais estabilidade ao filme formado, além de soluções de sulfato de amônio, de hidrogenocarbonato de sódio e outras contendo íons fluoreto (OLIVEIRA, 2004; YU, 2008; KIM, 2008).

A diferença de potencial e a densidade de corrente aplicada podem variar dentro de uma ampla faixa de valores. Os mais baixos (de 1 a 80 V) permitem a obtenção de um óxido amorfo, com espessura de 3 a 100 nm, cuja cor varia como função da espessura e, consequentemente, do potencial aplicado (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007). Em geral, tem sido observada a formação de anatase, uma das formas cristalinas de TiO_2 , com a aplicação de 80 a 160 V, e de rutilo, outra forma cristalina do TiO_2 , com a conversão do potencial de 160 para 200 V (MASAHASHI, 2008; CUI, 2009).

De acordo com Williamson et al., (2013), existem três formas cristalinas conhecidas do TiO_2 : brooquika, rutilo e anatase (Figura 1); sendo o rutilo, a forma mais estável termodinamicamente, comumente usado como pigmento branco em tintas e cosméticos, e, a anatase, a forma obtida às temperaturas mais baixas utilizada em numerosos campos de aplicação, incluindo aplicações médicas.

Figura 1 - Estrutura cristalina do TiO_2 : anatase, rutilo e brookita, respectivamente.



Fonte: Regonini et al. (2013)

2.3 Osseointegração

Ao longo dos anos diversas teorias foram propostas para entender o que ocorre quando a superfície de um material entra em contato com um sistema biológico (ANSELME, K.; BIGERELLE, M, 2005). Sabe-se que tanto as propriedades químicas como as estruturais do material implantado influenciam diretamente nas dinâmicas que ocorrem na interface osso/implante, tanto em uma escala macroscópica como em um nível atômico. (ANSELME, K.; BIGERELLE, M, 2005).

A biocompatibilidade de um material tem grande relação com o comportamento das células que estão em contato com a sua superfície. A formação de uma interface firme tem grande importância para implantes ortodônticos e ortopédicos, pois esta interface é o que garante sua longa utilização (RENZ, R., 2007).

Diversos tratamentos de superfícies têm sido empregados aos biomateriais com o intuito de otimizar suas propriedades de superfície, visando aumentar a fixação das células ao implante, aumentando assim, a osseointegração. O desenvolvimento e o uso dessas técnicas baseiam-se na teoria de que o aumento do contato osso/implante pode ser atingido pela mudança da topografia ou pelo aumento da rugosidade superficial do implante (ANSELME, K.; BIGERELLE, M, 2005).

3 OBJETIVO

Avaliar a influência de diferentes condições experimentais de anodização da superfície do titânio na morfologia e cristalinidade dos filmes anódicos de titânio.

Especificamente, estudar o efeito do:

- Tipo de polimento do substrato;
- Tempo de anodização e;
- Frequência dos pulsos de corrente durante a anodização, para um tempo previamente fixado.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação das amostras

Para o desenvolvimento da parte experimental desse trabalho foram utilizadas superfícies de titânio comercialmente puro Grau 2 (Ti c.p.), na forma de chapas de 1 cm^2 . Inicialmente, as amostras foram mecanicamente polidas com lixas de SiC de diferentes granulações (100, 200, 400, 600 e 1200 *mesh*), utilizando-se uma politriz elétrica. Em seguida, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas com ar frio (de um secador de cabelos). As amostras previamente polidas foram divididas em dois grupos, uma parte foi submetida ao eletropolimento (EP), em uma cuba eletrolítica, diretamente conectada ao equipamento de polimento e ataque eletrolítico, marca Buehler, modelo Eletromet 4, utilizando-se como eletrólito uma solução composta 940 mL de ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) e 60 mL de ácido perclórico (HClO_4) aplicando-se 45 V por 90 segundos em cada amostra. Outra parte das amostras foi submetida a um polimento refinado em uma politriz rotativa automática Allied Met Prep 3, utilizando uma suspensão de diamante.

4.2 Anodização com corrente pulsada

A anodização foi realizada em duas etapas, comparando-se substratos polidos e eletropolidos. Na primeira etapa, os ensaios foram realizados em diferentes tempos de anodização (15, 30 e 60 min, para uma frequência de pulsos de corrente de 100 Hz em todos os casos). Na segunda etapa, variou-se a frequência dos pulsos de corrente (10, 1 e 0,33 Hz, para um tempo de anodização previamente fixado, de 60 min). Em ambas as etapas o ciclo de trabalho (*duty cycle*) foi de 40% de eficiência para cada registro experimental.

Na anodização com corrente pulsada, três parâmetros podem ser ajustados: a duração de cada pulso de corrente (t_{on}), o tempo entre um pulso e outro (t_{off}) e a magnitude de cada pulso. A relação entre t_{on} e t_{off} determina o ciclo de trabalho (*duty cycle*, dc) e a frequência (f) do processo, definidos como: $dc = t_{\text{on}}/(t_{\text{on}}+t_{\text{off}})$ e $f=1/(t_{\text{on}}+t_{\text{off}})$ (REGONE, 2006).

Uma célula eletrolítica com dois eletrodos foi utilizada para a anodização. Uma amostra de titânio foi usada como ânodo e uma chapa de cobre foi usada como cátodo. O eletrólito consistiu de uma solução de H_3PO_4 2,5 mol/L. Para cada amostra foi aplicada uma densidade de corrente de $0,1\text{ A cm}^{-2}$ e 30 V de tensão máxima. Um osciloscópio digital (MO2061 modelo da Minipa), um retificador de onda quadrada (GI21P-10/30) e

um multímetro (modelo ET-2615A da Minipa) foram utilizados para este processo. Na Figura 2 podem ser observadas imagens que ilustram o arranjo experimental utilizado na anodização com corrente pulsada.

Figura 2 – Arranjo experimental utilizado nos ensaios de anodização



Fonte: Produção do próprio autor

4.3 Análise das Superfícies Modificadas

A topografia das superfícies anodizadas bem como a espessura da secção transversal das amostras foi analisada por contraste de interferência diferencial circular (C-DIC) utilizando-se um microscópio óptico Zeiss Axio Imager Z2m.

4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman são adquiridos irradiando-se a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou infravermelho próximo. A magnitude dos deslocamentos Raman é independente do comprimento de onda de excitação (HOLLER, 2009).

A instrumentação para espectroscopia Raman consiste de uma fonte de laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro. Os lasers são utilizados porque suas altas intensidades são necessárias para produzir espalhamento Raman de intensidade suficiente para ser medido com uma razão sinal/ruído aceitável. Uma vez que a intensidade do espalhamento varia com a quarta potência da frequência, fontes de íon

Argônio e de íon criptônio, que emitem nas regiões azul e verde, têm uma vantagem sobre outras fontes. Por exemplo, a fonte de íon-argônio fornece linhas Raman que são aproximadamente três vezes mais intensas do que aquelas excitadas pela fonte He-Ne, com a mesma potência incidente. Entretanto, estas fontes de comprimentos de onda menores podem produzir fluorescência significativa e causar fotodecomposição da amostra (HOLLER, 2009).

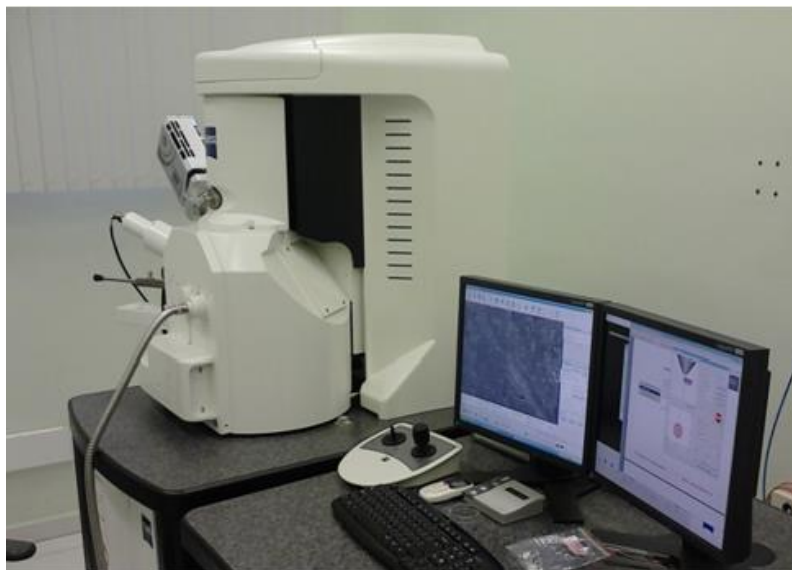
No sistema de iluminação da amostra a fonte de laser é facilmente focalizada em uma área pequena da amostra e a radiação emitida é eficientemente focalizada na fenda ou abertura de entrada de um espectrômetro. Durante a medida, a amostra é colocada em uma plataforma de um microscópio, onde é iluminada por luz visível. Após seleção da área a ser observada e ajuste do foco, a lâmpada de iluminação é desligada e o feixe de laser de excitação é direcionado à amostra (HOLLER, 2009).

Os filmes anódicos foram identificados com o espectrômetro Raman Horiba Scientific T64000, com feixe incidente de radiação laser de 514 nm, do Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada – LMEOA, no Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista, Unicamp.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A superfície topográfica das amostras anodizadas foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura do modelo SEM ZEISS DSM 940 do Laboratório de Microscopia Eletrônica da UNESP/FEG, operando a 15keV conforme Figura 3. As superfícies das amostras foram tratadas com uma fina camada de Au para torná-las condutoras.

Figura 3 – Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Produção do próprio autor

4.5 Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Pode ser aplicada em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros (BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C, 1979).

Durante o ensaio, os raios ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Os fótons dos raios-X, após as colisões com os elétrons, mudam suas trajetórias, mantendo, porém, a mesma fase e energia da radiação incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X (BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C, 1979).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos da difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos (BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C, 1979).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente (BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C, 1979).

Vários fatores, como por exemplo, a intensidade difratada, estão relacionados ao número de elétrons no átomo e à distribuição dos átomos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C, 1979). Isto permite, por exemplo, identificar diferentes fases cristalinas do TiO_2 .

A estrutura cristalina foi determinada por meio do difratômetro de raios-X de baixo ângulo de difração D8 Advance, Bruker Co.

4.6 Medidas de Impedância Eletroquímica (EIS)

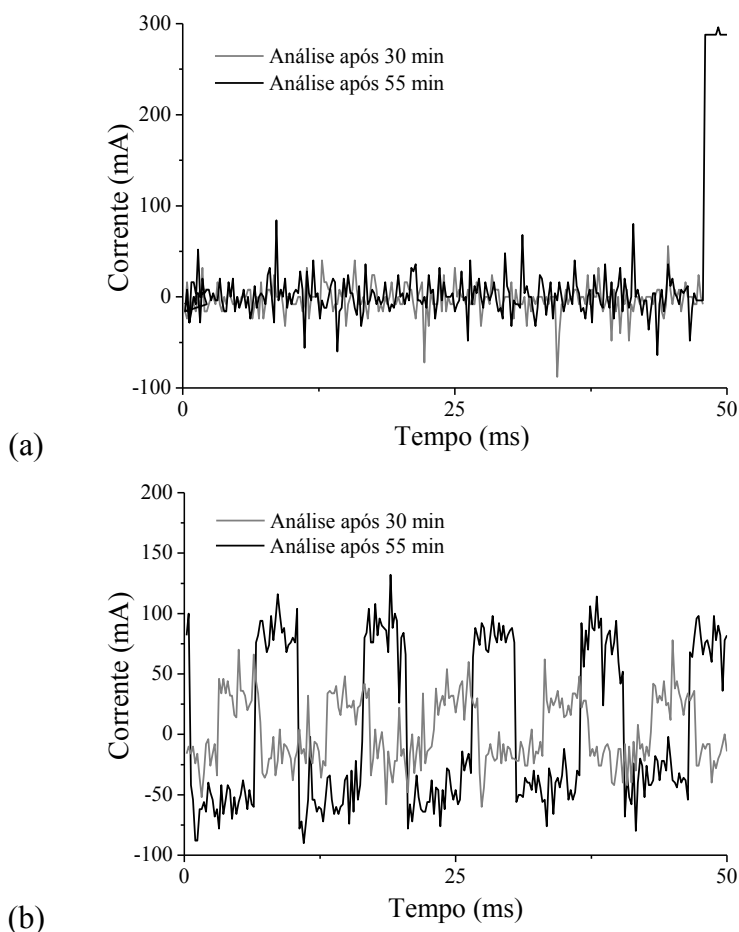
As medidas de EIS foram realizadas utilizando-se uma solução com concentração de íons cloreto 0,9% similar àquela encontrada no plasma sanguíneo (KOKUBO, 2006), com um potenciostato/galvanostato PGSTAT302 (Eco. Chemie B. V., Utrecht, Netherlands). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional termostatzada ($37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) com três eletrodos, sendo que, cada amostra polida e anodizada constituiu o eletrodo de trabalho. Um cilindro de grafite foi usado como contra-eletrodo e todos os potenciais foram medidos com referência ao eletrodo Ag/AgCl. Os espectros de impedância foram registrados no potencial de circuito aberto (OCP) pela aplicação de um potencial na forma de onda senoidal (10 mV de amplitude) na faixa de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz. A coleta e análise dos dados foi realizada utilizando-se o programa NOVA 1.8 (Frequency Response Analyser, Eco. Chemie B. V., Utrecht, Netherlands) versão 4.9.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Anodização com Pulsos de Corrente

Na Figura 4 estão ilustrados os registros instantâneos dos pulsos de corrente (frequência, $f = 100$ Hz) após 30 e 55 minutos de anodização, comparando-se superfícies polidas e eletropolidas. Todas as demais condições experimentais para a obtenção desses gráficos foram idênticas em ambos os casos. Verificou-se que a onda quadrada pode somente ser observada no gráfico correspondente à anodização de uma superfície polida. Uma onda quadrada ideal alterna-se entre dois níveis, de máximo e de mínimo.

Figura 4 – Dados do osciloscópio durante a anodização de superfícies eletropolida (a) e polida (b) de titânio



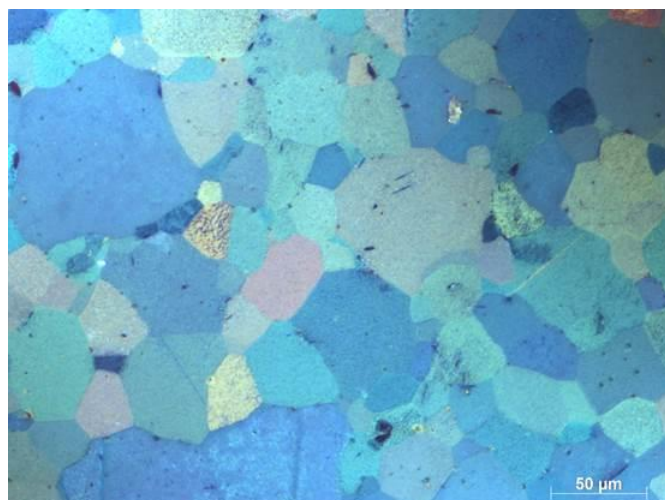
Fonte: Produção do próprio autor

5.2 Análise das Superfícies Modificadas

Na Figura 5 está ilustrada a imagem obtida por microscopia óptica da superfície de titânio, eletropolida e anodizada. Amostras anodizadas a 30 V exibem um filme azul, quando visto a olho nu. Nessa imagem, observa-se uma microestrutura granular, a qual é

típica de materiais policristalinos compostos de grãos de diferentes tamanhos e formas, e distribuição aleatória. As cores e formas variam com a espessura do filme e aparentemente dependem da orientação cristalográfica dos grãos.

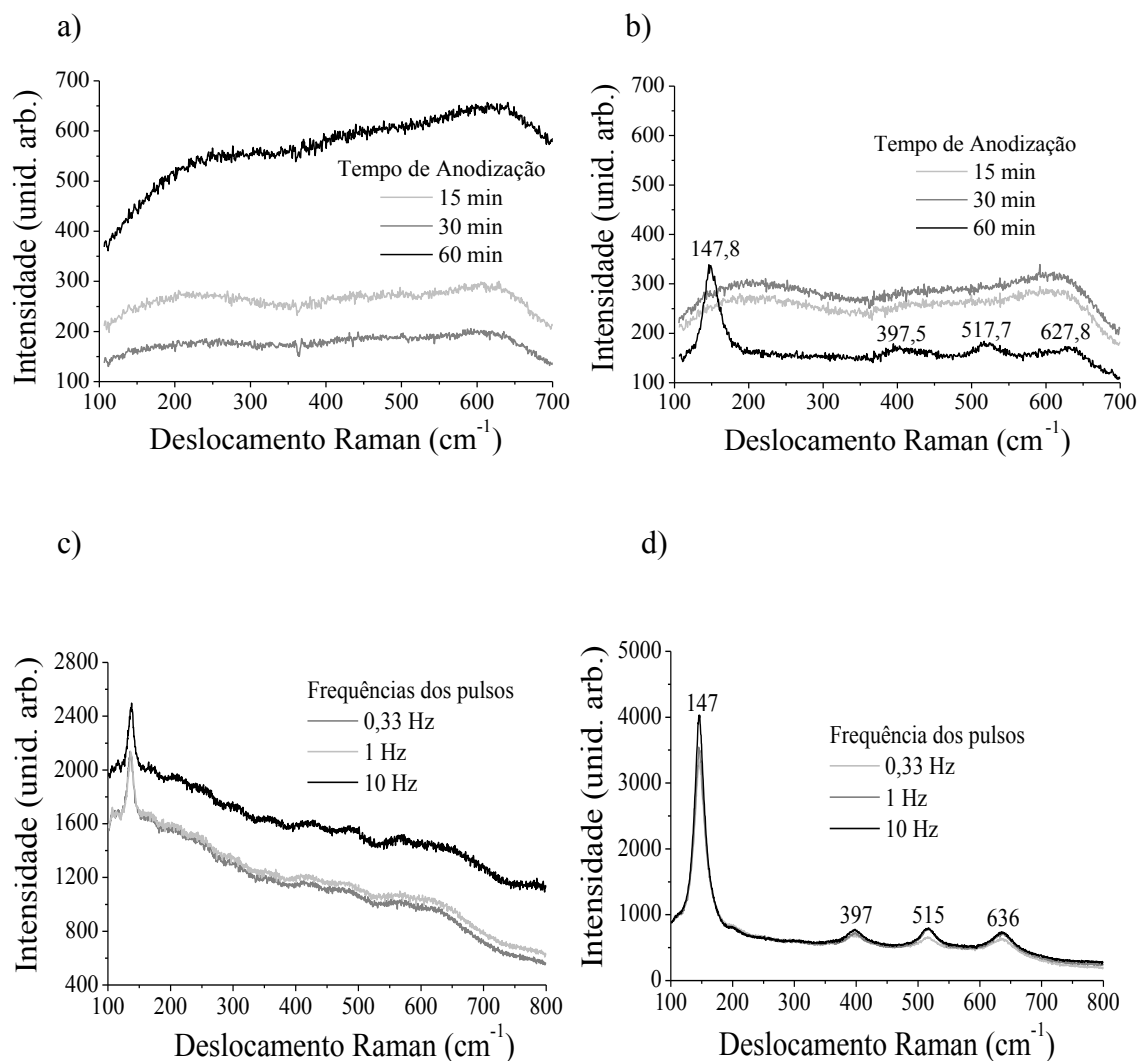
Figura 5 – Imagem de uma superfície eletropolida e anodizada, obtida por microscopia óptica com luz polarizada circularmente (C-DIC)



Fonte: Produção do próprio autor

Espectros Raman, Figura 6(a, b), exibiram bandas fracas que se tornaram maiores com o aumento do tempo de anodização, sobre as superfícies eletropolidas. A falta de picos fortes e bem definidos pode ser uma indicação de que os filmes sejam predominantemente amorfos, e pode também estar relacionado ao fato do filme ser muito fino (ALHOMOUDI, 2010; SI, 2009). Após 60 min de anodização da superfície polida, foi observado um pico intenso a 147 cm^{-1} e três bandas claramente definidas, os quais são consistentes com valores da literatura para a fase anatase do TiO_2 (NETTIKADEN, 2012). O aumento na cristalinidade, como resultado de um aumento no tempo de anodização, está em concordância com as observações de Xing e colaboradores (XING, 2013).

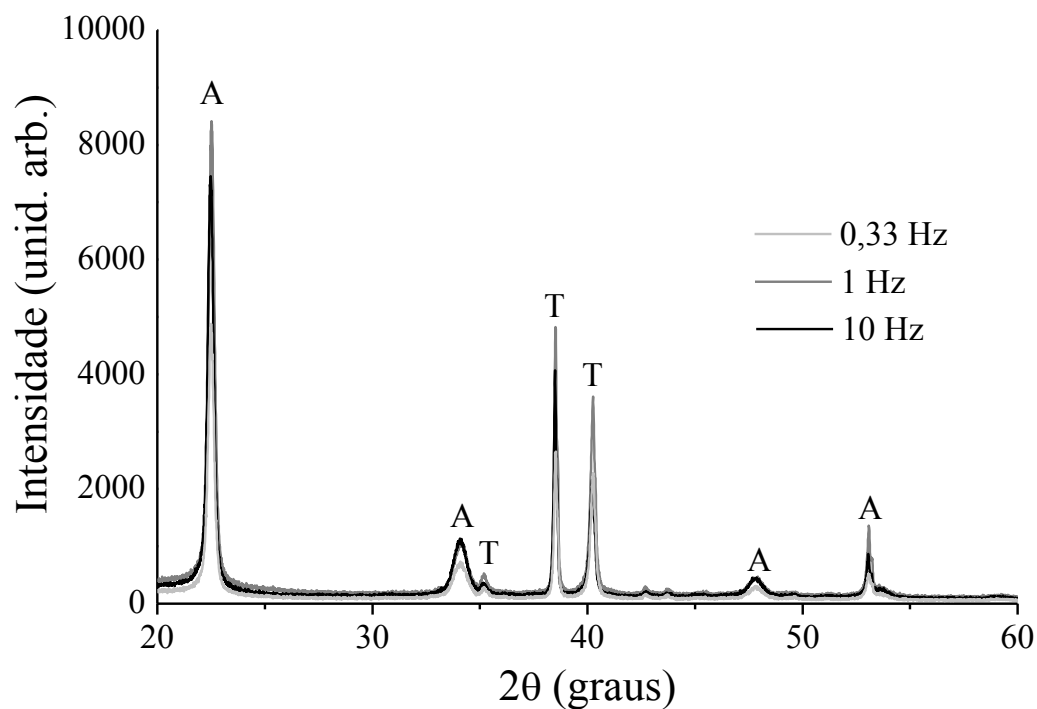
Figura 6 – Espectros Raman dos filmes anódicos sobre superfícies de titânio: eletropolidas (a, c) e polidas (b, d)



Fonte: Produção do próprio autor

Os difratogramas obtidos, Figura 7, mostraram que o filme de óxido na superfície de titânio consistiu principalmente de anatase, após a anodização das amostras polidas.

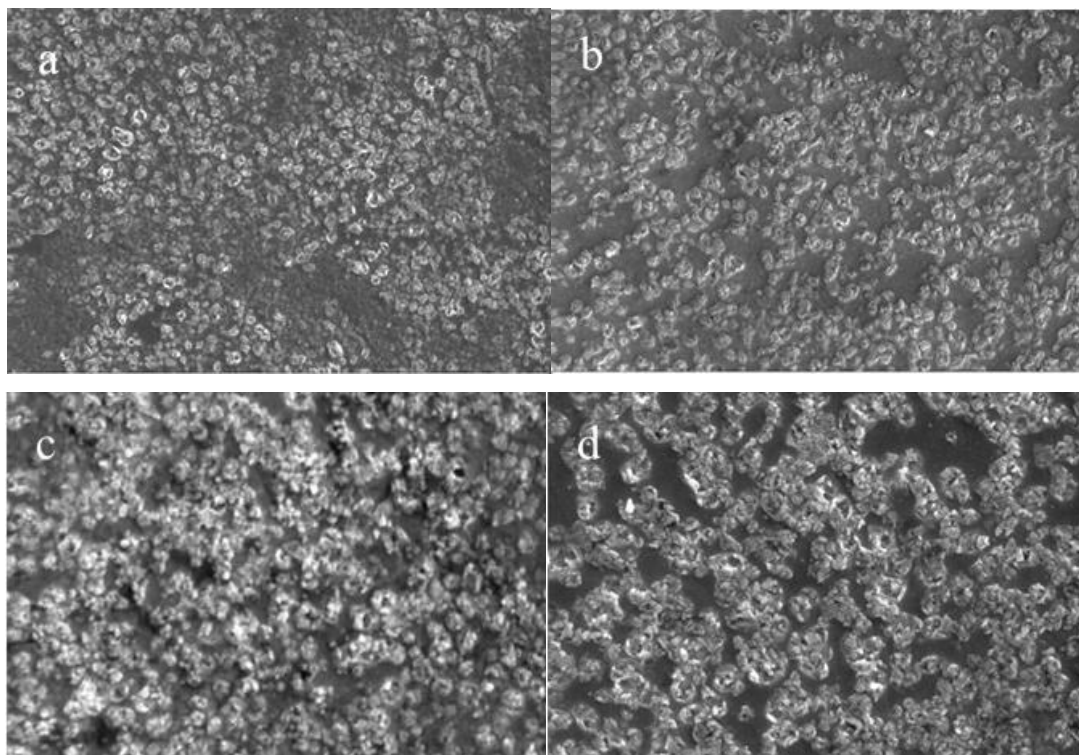
Figura 7 – Difratomogramas obtidos das amostras de titânio polidas e anodizadas a diferentes frequências de pulsos de corrente (A = anatase, T = titânio)



Fonte: Produção do próprio autor

Na Figura 8 estão relacionadas as imagens dos filmes anódicos a diferentes frequências de pulsos de corrente, formados sobre os substratos polidos. Observou-se que a morfologia do filme não mudou significativamente com a diminuição da frequência, mas um sensível aumento nos tamanhos dos grãos pôde ser observado à medida que a frequência diminui.

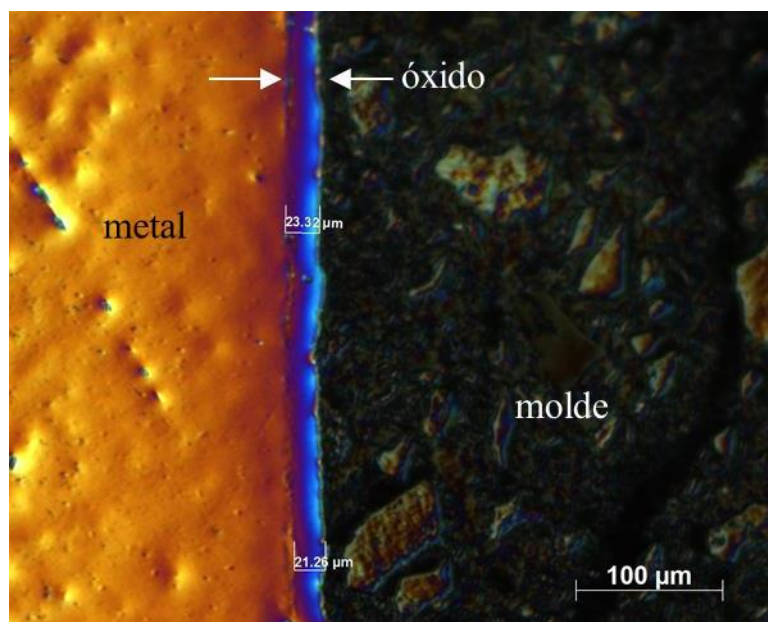
Figura 8 – SEM das superfícies de titânio polidas e anodizadas a diferentes frequências de pulsos de corrente: (a) 100 Hz; (b) 10 Hz; (c) 1 Hz and (d) 0,33 Hz



Fonte: Produção do próprio autor

O aumento no tamanho médio dos grãos cristalinos pode ser entendido de modo similar ao crescimento dos cristais em um processo de precipitação a partir de uma solução supersaturada. A precipitação consiste de dois eventos distintos: nucleação, ou a formação inicial de cristais estáveis menores, e o subsequente crescimento desses mesmos cristais. Cristais maiores são formados quando a taxa de crescimento excede a taxa de nucleação. Há também um aumento no número e tamanho dos poros à medida que a frequência diminui. Uma estrutura similar, em forma de nódulo ou de flor (do tipo "nodule-like" ou "flower-like"), tem sido sugerida na literatura (XING, 2013), a qual é composta principalmente de grãos cristalinos de TiO_2 e pode estar associada com manifestações de ruptura dielétrica do filme. Um exame da Figura 9 mostra uma camada de óxido interfacial homogênea, a qual tem uma espessura de 20 μm aproximadamente para cada amostra polida e anodizada. Embora as imagens na Figura 8 exibam uma topografia irregular, a análise da seção transversal, Figura 9, usando microscopia óptica revelou que o filme não parece mostrar descontinuidades na sua ancoragem ao substrato de titânio.

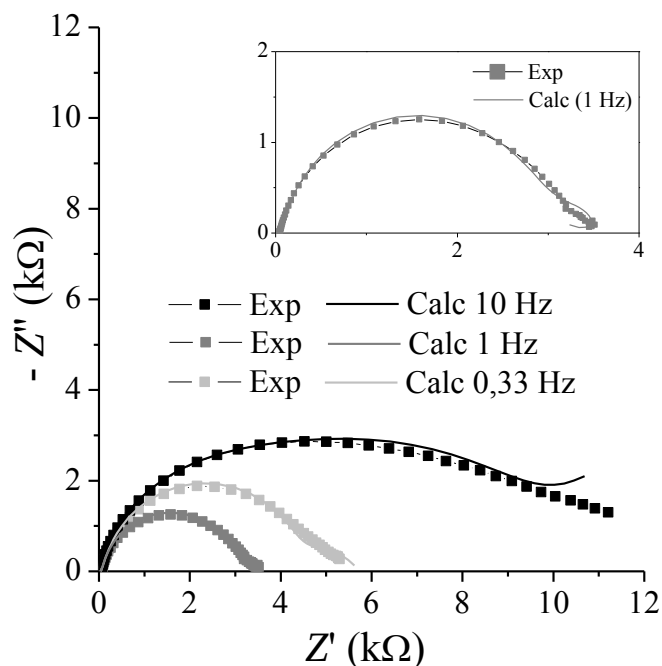
Figura 9 – Imagem da secção transversal de uma amostra de titânio polida e anodizada para avaliar a espessura da camada de óxido



Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 10 ilustra os espectros de EIS no formato de Nyquist obtidos para titânio polido após a anodização a diferentes frequências de pulsos de corrente, onde três semicírculos podem ser observados. Uma interpretação desses diagramas foi obtida usando um modelo de circuito elétrico equivalente para ajuste dos dados e representação da interface eletroquímica. Os resultados calculados, obtidos dos ajustes, estão representados sobrepostos, como uma linha sólida, à cada curva experimental correspondente.

Figura 10 – Espectros de EIS obtidos no formato de Nyquist para superfícies de titânio polidas após a anodização a diferentes frequências de pulsos de corrente, em NaCl 0,9%.

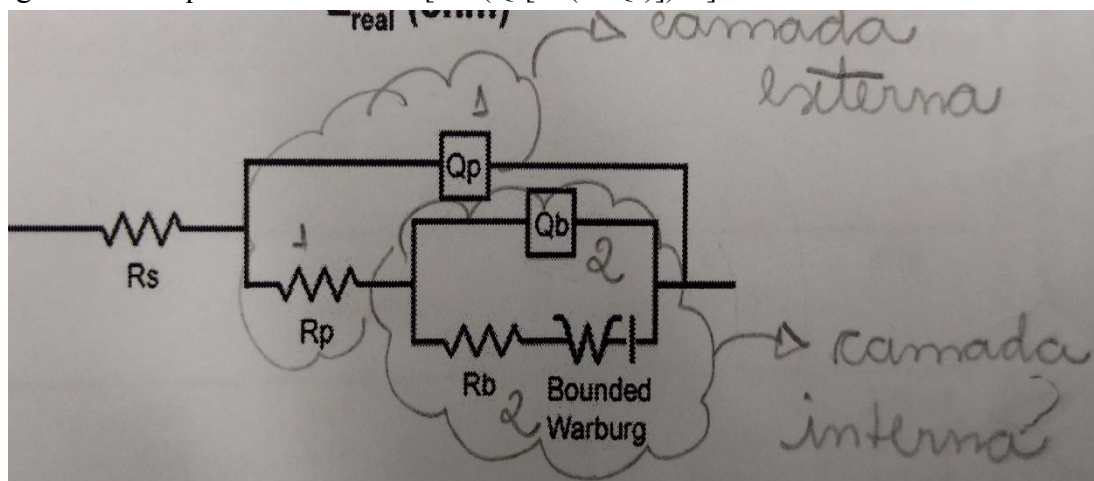


Fonte: Potenciostato/Galvanostato PGSTAT302

Os valores calculados (Calc) estão representados por uma linha sólida e foram obtidos usando o modelo de circuito elétrico equivalente $[R_{\Omega}(Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$.

O modelo de circuito elétrico equivalente inicialmente utilizado para representar a interface eletroquímica foi baseado em uma estrutura de filme de óxido como sendo constituída de duas camadas, $[R_{\Omega}(Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$, como proposto por Williamson e colaboradores (WILLIAMSON, 2015) e Roach e colaboradores (ROACH, 2016), em que R_{Ω} é a resistência ôhmica não compensada, a associação em paralelo (Q_1 and R_1) representa uma camada externa porosa e, os elementos elétricos (Q_2 and R_2) simbolizam uma camada interna tipo barreira, em série com um elemento de difusão de Warburg, próximo ao substrato de titânio. A Figura 11 representa o esquema do circuito $[R_{\Omega}(Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$.

Figura 11 – Esquema do Circuito $[R_\Omega (Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$.



Fonte: Williamson et. al. (2015)

Os resultados dos ajustes estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados dos ajustes aos espectros de EIS usando o circuito elétrico equivalente: $[R_\Omega(Q_1[R_1(R_2Q_2)])W]$.

Frequência								
dos pulsos	R_Ω	Q_1		R_1	Q_2		R_2	W
de corrente			n_1			n_2		
(Hz)	(Ω)	($\mu S s^n$)		($k\Omega$)	($\mu S s^n$)		($k\Omega$)	($\mu S s^{1/2}$)
10	42,5	20,8	0,91	4,90	157	0,73	4,90	1730
1	36,6	17,1	0,93	17,3	227	0,70	19,8	683
0.33	32,9	25,5	0,93	107	86,5	0,62	103	621

Fonte: Produção do próprio autor

Diferente dos trabalhos de Williamson et al. (2015) e Roach et al. (2016), as resistências das camadas interna e externa (R_2 and R_1 , respectivamente) foram muito similares (Tabela 2). Este resultado pode indicar que não há diferença no grau de compactidade ao longo da espessura da camada. Sendo assim, um circuito elétrico equivalente mais simples foi escolhido, uma vez que o filme deve ser constituído por uma

única camada, onde a resistência de polarização (R_p) pode ser considerada como sendo a resistência do filme. Os valores de R_p (Tabela 3) para este modelo foram mais coerentes com os dados experimentais da Figura 10. Desta forma, o filme anódico formado a uma frequência de pulsos de corrente igual a 10 Hz é mais resistente à corrosão.

Outro resultado aparentemente contraditório relacionado à escolha do circuito elétrico equivalente mais complexo foi o fato dos valores de Q_1 serem menores que aqueles obtidos para Q_2 (Tabela 2). Além disso, os correspondentes valores de n_1 foram maiores que 0,9 (típico de uma superfície compacta e homogênea) enquanto para n_2 foram em torno de 0,7 (normalmente designado para representar uma superfície rugosa), uma vez que, o esperado seria $Q_1 > Q_2$, pelo fato de Q_1 referir-se à camada mais porosa, de acordo com o primeiro modelo.

Em ambos os modelos de circuito, os ajustes foram melhores após a inserção de um elemento de difusão de Warburg, indicando que um processo de difusão ocorre através da camada de óxido. Como declarado por Roach et al. (2016), uma rede de poros nanométricos parece interconectar as camadas externa e interna e, desta forma, o eletrólito alcança o substrato de titânio.

Tabela 3. Resultados dos ajustes aos espectros de EIS usando o circuito elétrico equivalente: $[R_\Omega(Q[R_pW])]$.

Frequency of current pulses (Hz)	R_Ω (Ω)	Q ($\mu S s^n$)	N	R_p ($k\Omega$)	W ($mS s^{1/2}$)
10	43,4	28,6	0,84	7,93	1,07
1	40,4	21,8	0,84	3,27	23,7
0.33	37,3	31,6	0,82	4,97	10,5

Fonte: Produção do próprio autor

6 CONCLUSÃO

De acordo com as condições experimentais avaliadas nesse trabalho para a anodização do titânio, conclui-se que: i) anatase foi detectada somente sobre substratos polidos; ii) os menores cristais foram obtidos às maiores frequências dos pulsos de corrente; iii) para espessuras de aproximadamente 20 μm , por meio de EIS verificou-se que não há diferenças no grau de compactidade ao longo da espessura do filme de óxido.

REFERÊNCIAS

- ADAMEK, G.; JAKUBOWICZ, J. Mechanoelectrochemical synthesis and properties of porous nano-Ti-6Al-4V alloy with hydroxyapatite layer for biomedical applications. **Electrochemistry Communications**, v.12, p. 653-656, 2010.
- ALHOMOUDI I.A.; NEWAZ G. Residual stresses and Raman shift relation in anatase TiO₂ thin film. **Thin Solid Films**, v.517, p. 4372-4378, 2010.
- ANSELME, K.; BIGERELLE M. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. **Acta Biomater**, v.1, p. 211-22, 2005.
- BENTO, C.A.S. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura**. 2000. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C. **Sample preparation for X-ray diffraction**. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap. 4, p.73-97. (Reviews in Mineralogy, V.20).
- BOMBAC, D.; BROJAN, M.; FAJFAR, P.; KOSEL, F.; TURK, R. Review of materials in medical applications. **RMZ-Materials and Geoenvironment**, v.54-4, 471-499, 2007.
- CAPELA, M. V.; ACCIARI, H. A.; CAPELA, J. M. C.; CARVALHO, T. M.; MELIN, M. C. **S. Journal of Alloys and Compounds**, v.465, p. 479-483, 2008.
- CUI, X.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; WANG, L.; XIONG, T. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. **Dental Materials**, v.25, p. 80-86, 2009.
- DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, v.49, p. 939-948, 2007.
- HENCH, L. L.; WILSON, J. Introduction to bioceramics. **Singapore: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.**, p. 1-15, 1996.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. **6 ed. Porto Alegre. Bookman**, p. 1056, 2009.
- KIM, S. E.; LIM, J. H.; LEE, S. C.; NAM, S.; KANG, H.; CHOI, J. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. **Electrochimica Acta**, v.53 p. 4846-4851, 2008.
- KOKUBO, T.; TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v.27 p. 2907-2915, 2006.
- LIU J.H.; YI J.-L.; LI S.-M.; YU M.; XU Y.-N. Fabrication and characterization of anodic oxide films on a Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v.16, p. 96-100, 2009.

MASAHASHI, N.; SEMBOSHI, S.; OHTSU, N.; OKU, M. Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium. **Thin Solid Films**, v.516 p. 7488-7496, 2008.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V – Structural and corrosion aspects. **Corrosion Science**, v.49, p. 542-558, 2007.

NETTIKADEN V.C.; SKELDON P.; THOMPSON G.E. Porous anodic film formation on Al-Ti alloys in sulphuric acid, **Corrosion Science**, v.57, p. 49-55, 2012.

OKASAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v.26, p. 11-21, 2005.

OLIVEIRA, N. T. C.; BIAGGIO, S. R.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; DI QUARTO, F. Photoelectrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 4563-4576, 2004.

PELÁEZ-ABELLÁN, E.; ROCHA-SOUSA, L.; MULLER, W. D.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution. **Corrosion Science**, v.49, p. 1645-1655, 2007.

REGONE N.; FREIRE C.M.A.; BALLESTER M. Al-based anodic oxide films structure observation using field emission gun scanning microscopy. **Journal of Materials Processing Technology**, v.172, p. 146-151, 2006.

RENZ, R. P. **Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos de superfícies**. 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROACH M.D.; WILLIAMSON R.S.; BLAKELY I.P.; DIDIER L.M. Tuning anatase and rutile phase ratios and nanoscale surface features by anodization processing onto titanium substrate surfaces. **Materials Science and Engineering**, v.58, p. 213-223, 2016.

SI H.Y.; SUN Z.H.; KANG X.; ZI W.W.; ZHANG H.L. Voltage-dependent morphology, wettability and photocurrent response of anodic porous titanium dioxide films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.119, p. 75-81, 2009.

VASCONCELOS, Y. União metálica: próteses ortopédicas se mostram mais eficientes e biocompatíveis. **Revista Pesquisa Fapesp**, v.162, p. 72-75, 2009. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br>>. Acesso em: nov. 2009.

WILLIAMSON R.S.; DISEGI J.; JANOKAR A.V.; GRIGGS J.A.; ROACH M.D. Effect of duty cycle on the crystallinity, pore size, surface roughness and corrosion resistance of the anodized surface on titanium. **Surface & Coatings Technology**, v.277, p. 278-288. 2015.

XING J.; XIA Z.; HU J.; ZHANG Y.; ZHONG L. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. **Corrosion Science**, v.75, p. 212-219, 2013.

YU, X.; LI, Y.; WLODARSKI, W.; KANDASAMY, S.; KALANTAR-ZADEH, K. Fabrication of nanostructured TiO₂ by anodization: a comparison between electrolytes and substrates. **Sensors and Actuators B**, v.130, p. 25-31, 2008.