unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

BARBARA LOIS MATHIAS DE SOUZA

Influência da agitação no crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície de discos de titânio comercialmente puro

Guaratinguetá – SP
2018

Barbara Lois Mathias de Souza

Influência da agitação no crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície de discos de titânio comercialmente puro

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: Ana Lúcia do Amaral Escada
Coorientadora: Ana Paula Rosifini Alves Claro

Guaratinguetá – SP
2018

Souza, Barbara Lois Mathias de
S729i Influência da agitação no crescimento de nanotubos de TiO2 na superfície de discos de titânio comercialmente puro / Barbara Lois Mathias de Souza – Guaratinguetá, 2018.
49 f. : il.
Bibliografia: f. 45-49

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientador: Profª. Drª Ana Lúcia do Amaral Escada
Co-Orientadora Profª Drª Ana Paula Rosifini Alves Claro

1. Materiais biomédicos. 2. Titânio. 3. Nanotubos. I.Título.

CDU 620.1

Luciana Máximo
Bibliotecária CRB-8/3595

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

BARBARA LOIS MATHIAS DE SOUZA

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:

ANA LUCIA DO AMARAL ESCADA
Orientadora/UNESP-FEG

Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP-FEG

JOÃO PEDRO AQUILES CORABOLANTE
UNESP-FEG

Novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

BARBARA LOIS MATHIAS DE SOUZA

NASCIMENTO	27.07.1995 – Guaratinguetá/ SP
FILIAÇÃO	Mauro Sergio de Souza Elaine Cristine Mathias de Souza
2014/2019	Curso de Graduação- Engenharia de Materiais Campus de Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

Dedico este trabalho de modo especial, à
Deus, Nossa Senhora, meus pais e meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus e Nossa Senhora, por toda bênção e toda graça derramada sobre mim e minha família, por nos iluminar e guiar nossas vidas,

à minha mãe *Elaine Cristine Mathias de Souza* por acordar cedo todos os dias para me abençoar antes de sair de casa, que com sua fé me deu forças para continuar a caminhada e não me deixar desistir,

ao meu pai *Mauro Sergio de Souza* que me levou todos os dias para a faculdade, me dando suporte e transmitindo segurança,

ao meu irmão *João Pedro Mathias de Souza* por todo amor, compreensão e apoio diário,

à minha orientadora, *Ana Lúcia do Amaral Escada* pelo auxílio e amizade, ao decorrer de todo o trabalho,

à minha coorientadora, *Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro*, pelo incentivo, aprendizado e amizade,

ao *Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato* pelo auxílio e dedicação durante o trabalho,

aos alunos e amigos de pós graduação *João Pedro Aquiles Carobolante e Reginaldo Toshih*iro *Konatu,* pela colaboração nas etapas deste projeto,

à todos funcionários da instituição FEG/UNESP que contribuiram direta e indiretamente; à todas as pessoas que contribuíram para realização deste trabalho, meu agradecimento.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.”

Provérbios 16:3

RESUMO

As estratégias atuais no projeto de biomateriais incluem a alteração das propriedades da superfície do biomaterial para direcionar sistematicamente o comportamento celular. O titânio é o material mais prevalente para uso em implantes devido às suas propriedades mecânicas. Modificações na superfície do titânio podem otimizar a osseointegração de um implante, ao modular a resposta imunossupressora, acelerando o processo de cicatrização e reduzindo o tempo de tratamento. O crescimento de nanotubos de TiO_2 por meio da anodização pode alterar as propriedades superficiais do titânio comercialmente puro, permitindo melhor resposta quando inserido no corpo humano. Assim, o presente trabalho teve como objetivo o crescimento de nanotubos de TiO2 na superfície de discos de titânio comercialmente puro e a redução do tempo de anodização, sendo empregada agitação com injeção de ar na solução, variando a intensidade de borbulhamento (lenta, média e rápida) durante a oxidação anódica à 30V, com eletrólito composto por etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) com tempo de 20 minutos. Após estabelecida a melhor intensidade de borbulhamento, mediante caracterização da superfície, as amostras foram anodizadas variando o tempo (20, 30 e 40 minutos) e posteriormente calcinadas a 450ºC durante 1 hora. A morfologia das superfícies foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e ângulo de contato.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais. Titânio. Anodização. Agitação. Nanotubos de TiO2.

ABSTRACT

Current strategies in the design of biomaterials include altering the surface properties of the biomaterial to systematically target cellular behavior. Titanium is the most prevalent material for use in implants because of its mechanical properties. Modifications to the titanium surface can optimize the osseointegration of an implant by modulating the immunosuppressive response, accelerating the healing process and reducing treatment time. The growth of TiO_2 nanotubes through anodization can alter the surface properties of commercially pure titanium, allowing better response when inserted into the human body. The aim of the present work was the growth of TiO_2 nanotubes on the surface of commercially pure titanium discs and the reduction of the anodizing time, using stirring with air injection in the solution, varying the intensity of bubbling (slow, medium and high).) during the anode oxidation at 30 V, with electrolyte composed of 90-10% (v/v) ethylene glycol-H_2O + 1% NH_4F (m/m) with time of 20 minutes. After the best bubbling intensity was established, by characterization of the surface, the samples were anodized by varying the time (20, 30 and 40 minutes) and then calcined at 450ºC for 1 hour. The morphology of the surfaces was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and contact angle.

KEYWORDS: Biomaterials. Titanium. Anodization. Agitation. TiO_2 nanotubes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representações das estruturas cristalinas das três formas alotrópicas do dióxido de titânio, TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita 19
Figura 2 – Representação esquemática da semelhança entre: (a) Nanoporos do TiCP - (b) Nanoporos do osso 22
Figura 3 – Esquema do processo eletroquímico de oxidação anódica empregada para obtenção de nanoporos/nanotubos 24
Figura 4 – Estrutura da camada de óxido de titânio obtida pela anodização 25
Figura 5 – Fluxograma das atividades que foram desenvolvidas durante o trabalho 27
Figura 6 – Amostra obtida para tratamento da superfície 28
Figura 7 – (a) Célula eletroquímica para anodização - (b) Disco de TiCP posicionado no porta amostra de cobre 29
Figura 8 – Célula eletroquimica para anodização conectada a fonte de alimentação, micro amperímetro e potenciostato 29
Figura 9 – Agitação com injeção de ar na solução 30
Figura 10 – Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de anodização: (a) Potenciostato - (b) Micro amperímetro - (c) Fonte de alimentação 31
Figura 11 – a) Forno mufla EDG com aquecimento por resistência elétrica usado para tratamento térmico das amostras - b) Interior do Forno mufla EDG com os discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-20, 30, 40 minutos 33
Figura 12 – a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Philips/XL-30 do Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa-UFSCar) - b) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Tescan/MIRA 3 do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS-INPE) 34
Figura 13 – Difratômetro de Raios-X(DRX), Panalytical/Empyrean do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X (DEMAR-Usp) 35
Figura 14 – Equipamento da marca Krüss, modelo DSA 100S do departamento de materiais e tecnologia (DMT/Unesp), utilizado para análise ângulo de contato 36
Figura 15 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação lenta em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-20minutos; (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x 38

Figura 16 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-20minutos; (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x..... 39
Figura 17 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação rápida em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-20minutos; (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x..... 40
Figura 18 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-20minutos; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x..... 42
Figura 19 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-30minutos; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x 43
Figura 20 – Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-40minutos; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x 44
Figura 21 – Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- 20minutos; calcinadas a 450º C 45
Figura 22 – Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- 30minutos; calcinadas a 450º C 45
Figura 23 – Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- 40minutos; calcinadas a 450º C 46
Figura 24 – Difratograma de Raios X obtidos na geometria θ-2θ para discos de TiCP anodizados com agitação média em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V - 20, 30 e 40 minutos; calcinadas a 450º C 47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros de oxidação anódica para determinação do melhor intensidade de borbulhamento durante a anodização dos discos de TiCP 30
Quadro 2 - Parâmetros de oxidação anódica para determinação do melhor tempo de anodização dos discos de TiCP 31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados para a fabricação de implantes dentários endósseos 17
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e suas ligas 18

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
1.1 OBJETIVOS 15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
2.1 BIOMATERIAL 16
2.2 TITÂNIO 18
2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO 20
2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE 21
2.5 ANODIZAÇÃO 23
2.5.1 Agitação 26
3 MATERIAIS E MÉTODOS 27
3.1 PREPARO DA SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TICP 27
3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA 28
3.2.1 Determinação da melhor intensidade de borbulhamento 30
3.2.2 Determinação do melhor tempo de anodização 31
3.3 CALCINAÇÃO 32
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES 33
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (mev) 33
3.4.2 Difração de raios x (drx) 34
3.4.3 Ângulo de contato 35
4 RESULTADOS 37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES 37
5 CONCLUSÃO 48
REFERÊNCIAS 49

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais utilizados como substitutos do tecido ósseo devem ser biocompatíveis, biodegradáveis e osteocondutivos, proporcionando crescimento celular (LIU, X. et al., 2004). Esses biomateriais ainda devem possuir função imediata após a implantação e ter habilidade de remodelação e integração com o organismo.

Dentre os materiais metálicos, o titânio e suas ligas se apresentam como um dos mais eficientes para se atender as exigências de um material para aplicações biomédicas. Estes materiais possuem excelentes propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e a uma alta resistência à corrosão (KULKARNI et al., 2015), sendo esta última, altamente influenciada devido a presença de uma camada de óxido (TiO_2) sobre a superfície. A camada de óxido e sua eletrocondutividade possibilita uma série de modificações na superfície, tais como oxidação, com o objetivo de se obter nanoestruturas com formatos tubulares verticalmente alinhadas.

Por intermédio dos tratamentos superficiais, é possível alterar a superfície de um óxido fino compacto e homogêno para um óxido espesso e poroso, havendo assim uma maior área superficial e possibilitando uma melhora na qualidade do processo de osseointegração. Uma vez que, haverá uma maior interação das células com os nanotubos de óxido de titânio, crescidos na superfície do implante, resultando assim, na potencialização da produção de osteoblastos, os quais são responsáveis pela ancoragem do metal sobre o tecido ósseo (LAVENUS, S. et al., 2010).

Por este método, é possível controlar o diâmetro, o comprimento e a espessura da parede dos nanotubos, variando-se os parâmetros de anodização, como o potencial e tempo de aplicação, temperatura, composição, pH e concentração do eletrólito (REGONINI, D. et al., 2013).

O emprego de agitação durante a anodização também é um dos fatores de variabilidae do crescimento da camada anódica, podendo ser uma condição determinante para garantir crescimento homogêneo dos nanotubos na superfície.

A partir do exposto, o presente trabalho teve como objetivo o crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície de discos de titânio comercialmente puros e redução do tempo de anodização, sendo empregada agitação com injeção de ar na solução.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o crescimento de nanotubos de TiO2 na superfície de discos de titânio comercialmente puros e a redução do tempo de anodização, sendo empregada agitação com injeção de ar na solução, variando a intensidade de borbulhamento (lenta, média e rápida) durante a oxidação anódica à 30V, com eletrólito composto por etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m).

Objetivos específicos:

1. Avaliar a melhor intensidade de borbulhamento aplicado durante o processo anódico no crescimento dos nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) na superfície do titânio comercialmente puro.
2. Avaliar o melhor tempo de processo anódico no crescimento dos nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) na superfície do titânio comercialmente puro.
3. Avaliar a hidrofilicidade/molhabilidade da superfície.
4. Analisar os filmes de dióxido de titânio formados na superfícies, após anodização seguida de calcinação, para determinar a sua estrutura cristalina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAL

Um biomaterial é uma substância que foi projetada para assumir uma forma que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, pelo controle de interações com componentes de sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento de diagnóstico, em medicina humana ou veterinária (WILLIAMS, 2009).

As aplicações de biomateriais são numerosas, estendendo-se de grandes biomateriais substituintes de órgãos até sistemas microscópicos de liberação de genes e medicamentos. Porém, todos eles compartilham uma propriedade crítica. Eles devem executar a função pretendida enquanto estiverem em harmonia com o hospedeiro e não acionar o sistema imunológico de tal forma que leve à sua rejeição.

Os biomateriais modernos vão além para modular a resposta imunológica levando a uma melhor interação entre o biomaterial implantado e o hospedeiro (WILLIAMS, 2009). Segundo Anderson et al. (2008) a resposta inflamatória a um biomaterial implantado também é crucial para o processo de reparo subsequente. Assim, os biomateriais implantados devem modular a função das células imunes para que a cura e a integração do implante seja promovida.

A formação provisória da matriz na superfície do biomaterial é a chave para a resposta imune do hospedeiro. Quanto mais compatível esta matriz, isto é, mimetizando a matriz extracelular do hospedeiro, menor a inflamação e subsequentemente melhor a reação do hospedeiro ao biomaterial implantado. Além disso, foi demonstrado que as propriedades da superfície do biomaterial, tais como carga de superfície e rugosidade, também podem modular a adsorção de proteínas que regulam a adesão celular (ELLINGSEN, J.E. et al., 2004).

As estratégias atuais no projeto de biomateriais implantáveis incluem a alteração das propriedades da superfície do biomaterial para direcionar sistematicamente o comportamento celular (LE GUE ´HENNEC et al., 2007). Essas propriedades estão relacionadas a microestrutura do implante, sua composição e características de superfície, bem como fatores de projeto.

Um material de implante ideal deve ser biocompatível, com resistência adequada à dureza, resistência à corrosão, desgaste e fratura. Os princípios de *design* do implante devem ser compatíveis com as propriedades físicas do material.

Os materiais utilizados para a fabricação de implantes dentários podem ser categorizados de acordo com sua composição química ou as respostas biológicas que eles provocam quando implantados. Do ponto de vista químico, os implantes dentários podem ser feitos de metais, cerâmicas ou polímeros (Tabela 1).

Tabela 1 - Materiais utilizados para a fabricação de implantes dentários endósseos

Material de Implante	**Nome comum ou abreviatura**
I. Metais	
Titânio	TiCP
Ligas de Titânio	Ti-6A1-4V Ti-6Al-7Nb Ti-5Al-2.5Fe Ti-15 Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr
Aço inoxidável	SS, 316 LSS
Liga de cromo cobalto	Vitálio, Co-Cr-Mo
Ligas de ouro	Au ligas
Tântalo	Ta
II. Cerâmica	
Alumina	Al_2O_3
Hidroxiapatita	HA, $Ca_{10}(PO_4)_{10}$, $(OH)_2$
Fosfato beta-tricálcio	β-TCP, $Ca_3(PO_4)_2$
Carbono	C Vítreos Isotrópico a baixa temperatura (LTI), Isotrópico de temperatura ultra baixa (ULTI)
Carbono-Silício	C-Si
Biovidro	$SiO_2/CaO/Na_2O/P_2O_5$
Zircônia	ZrO_2
Alumina endurecida com zircônia	ZTA
III. Polímeros	
Polimetilmetacrilato	PMMA
Politetrafluoretileno	PTFE
Polietileno	PE
Polissulfona	PSF
Poliuretano	PU
Polieter éter cetona	PEEK

Fonte: Adaptado de Berner et al. (2009).

As taxas favoráveis de sobrevida clínica a longo prazo relatadas para o titânio e suas ligas biomédicas tornaram o titânio o material “padrão ouro” para a fabricação de implantes dentários endósseos. Ocasionalmente, vários metais e ligas metálicas envolvendo ouro, aço inoxidável e cromo-cobalto têm sido usados. No entanto, reações adversas nos tecidos e uma baixa taxa de sucesso prejudicaram sua aplicação clínica a longo prazo e tornaram esses materiais obsoletos dentro da indústria de implantes orais (SYKARAS, N. et. al., 2000).

2.2 TITÂNIO

De acordo com a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), existem seis tipos distintos de titânio disponíveis como biomateriais de implantes. Entre estes seis materiais, existem quatro tipos de titânio comercialmente puro (TiCP) e duas ligas de titânio (Ti). As duas ligas são Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V-ELI (ligas intersticiais extra baixa).

As propriedades mecânicas e físicas do TiCP são diferentes e estão relacionadas principalmente aos resíduos de oxigênio no metal (Tabela 2).

Os materiais de titânio comercialmente puros são chamados titânio puro Grau I, Grau II, Grau III e Grau IV. O titânio comercialmente puro é também referido como titânio não ligado e contém geralmente alguns oligoelementos de carbono, oxigênio, azoto e ferro. Esses elementos melhoram as propriedades mecânicas do titânio puro e são encontrados em maiores quantidades do Grau I ao Grau IV.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e suas ligas

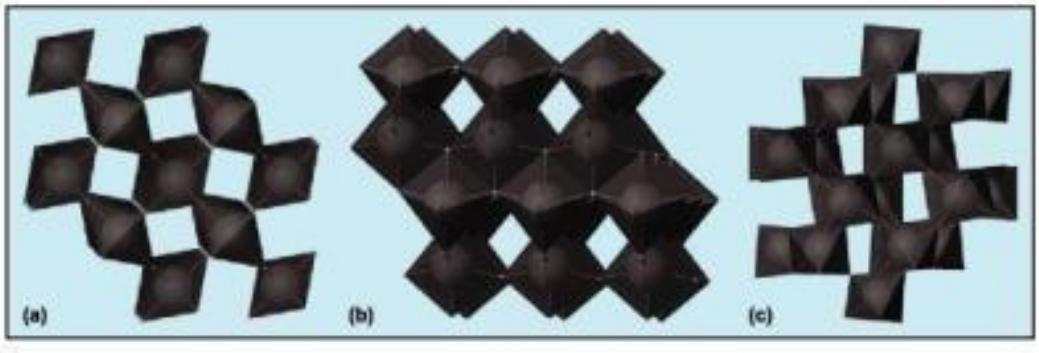
Material	**Módulo (GPa)**	**Resistência a tração (MPa)**	**Força de rendimento (MPa)**	**Alongamento (%)**	**Densidade (g/cc)**	**Tipo de liga**
TiCPi grau I	102	240	170	24	4.5	α
TiCPi grau II	102	345	275	20	4.5	α
TiCPi grau III	102	450	380	18	4.5	α
TiCP grau IV	104	550	483	15	4.5	α
Ti-6Al-4V	113	930	860	10	4.4	α + β
Ti-6Al-7Nb	114	900–1050	880–950	8–15	4.4	α + β
Ti-5Al-2.5Fe	112	1020	895	15	4.4	α + β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	80	911	864	13.2	4.4	β

Fonte: Adaptado de Osman et. al. (2015).

Segundo Liu et al. (2004) o titânio é o material mais prevalente para uso em implantes ortopédicos e odontológicos devido às suas propriedades mecânicas. A camada passiva de óxido de titânio confere uma resistência distinta à corrosão, tornando-a adequada para aplicações biomédicas.

O óxido de titânio (TiO2) presente no titânio é termodinamicamente estável e existe em três formas alotrópicas: rutilo, bruquita e anatase, como é observado na Figura 1.

Figura 1 - Representações das estruturas cristalinas das três formas alotrópicas do dióxido de titânio, TiO_2: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.



Fonte: Landmann (2012).

Segundo Scharnweber et al. (2008) as fases anatase e rutilo são tetragonais, enquanto a bruquita possui estrutura cristalina ortorrômbica. Dentre essas três formas alotrópicas, a mais estável é o rutilo, o qual quando comparado à anatase possui menor energia de superfície.

No caso de implantes de osso de titânio que suportam carga, tais como implantes dentários, é necessária a fixação de células que leva à osseointegração para o sucesso dos implantes. Segundo Le Gue´hennec et al. (2007) a estabilidade biomecânica dos implantes de titânio osseointegrados é de particular importância. A estabilidade é alcançada para uma gama de topografias da superfície do implante, bem como as propriedades físico-químicas dos tecidos mineralizados na interface. Tanto a fixação precoce como a estabilidade mecânica a longo prazo da prótese implantada podem ser melhoradas utilizando perfis de superfície de alta rugosidade, em vez de superfícies finas e lisas.

Um perfil de alta rugosidade resulta em intertravamento mecânico entre a superfície do implante e o osso de cicatrização. Uma superfície de implante com um perfil microtopográfico permite uma resposta sinérgica da diferenciação dos osteoblastos aumentada e da biomecânica do mícron, que maximiza o intertravamento mecânico entre o osso e a superfície do implante. Subsequentemente, a superfície de titânio foi modificada para

promover essa fixação, aumentando a rugosidade da superfície.

Para substituir um dente perdido, muitos materiais, como (Co-Cr) e aço inoxidável, foram utilizados para fazer um implante. O desenvolvimento da ciência e tecnologia de materiais melhorou os materiais para aplicação de implantes. Atualmente, o titânio torna-se o material mais popular devido às suas vantagens.

De fato, o titânio é amplamente utilizado com sucesso como material de implante principalmente devido a vários fatores. O titânio é biologicamente inerte, capaz de se ligar aos osteoblastos e tem excelente biocompatibilidade.

A camada de óxido é formada espontaneamente, os óxidos de titânio (TiOx) criam uma película, muito estável, que pode separar o titânio do meio ao seu redor. Assim, o titânio tem alta capacidade de resistir à corrosão. A camada de TiOx é tipicamente em torno de 3-10nm de espessura que permanece estável. Em geral, o titânio é uma boa escolha para aplicações intra-ósseas, não só devido à biocompatibilidade, mas também mecanicamente o titânio pode ser processado e usinado de maneira rápida, de modo que as formas e tamanhos possam ser mecanicamente controlados. No entanto, uma das desvantagens do titânio é a baixa deformidade, resistência o desgaste e alta reatividade com o ambiente impurezas como oxigênio e nitrogênio a temperaturas elevadas (FRISKEN et. al, 2002).

Uma das táticas é o desenvolvimento de ligas de titânio com uma variedade de elementos para melhorar algumas dessas propriedades, como aumentar a resistência à corrosão, diminuir o módulo de elasticidade e melhorar a usinabilidade. Isso ocorre porque as propriedades das ligas de titânio estão relacionadas às suas respectivas fases/estruturas cristalinas, de modo que, adicionando alguns elementos de liga, pode-se estabilizar certas fases. Além disso, alguns substratos de metal podem combinar com essa camada de óxido, afim de evitar a absorção e desintegração do revestimento (TAMAI, K. et. al. 2001). Assim, a liga do titânio pode ser uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas e outras.

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

A liga de combinação alfa-beta é a mais comumente usada para a fabricação de implantes dentários. Esta liga consiste em 6% de alumínio e 4% de vanádio (Ti-6Al-4V). O tratamento térmico dessas ligas, gerando uma fina preciptação, melhora sua resistência, resultando em propriedades mecânicas e físicas favoráveis que as tornam excelentes materiais de implantes. Eles têm uma densidade relativamente baixa, são fortes e altamente resistentes à fadiga e à corrosão.

Embora sejam mais rígidos que os ossos, seu módulo de elasticidade é mais próximo do osso do que qualquer outro material de implante, com exceção do titânio puro. Este menor módulo de elasticidade é desejável, pois resulta em uma distribuição de tensão mais favorável na interface osso-implante.

As ligas α + β livres de vanádio, tais como Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, foram desenvolvidas como materiais de implante devido a preocupação de toxicidade com o vanádio. Além disso, ligas de titânio livres de vanádio e aluminio compostas de elementos não tóxicos, como Nb, Ta, Zr e Pd, com um módulo de elasticidade mais baixo estão em desenvolvimento.

São principalmente ligas β que presumivelmente, do ponto de vista mecânico, são mais favoráveis em relação às ligas α + β. O módulo de elasticidade (E) das ligas de fase β recentemente desenvolvidas está entre 55 e 85 GPa, que é muito menor que o das ligas α + β (113 GPa), mas ainda maior que o osso cortical com um valor variando entre 17 e 28GPa e osso esponjoso com valores de E entre 0,5 e 3GPa (ODIN et. al., 2010). Essas ligas também são capazes de atingir maior resistência e tenacidade em comparação com as ligas α + β.

2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Décadas de estudo da interação entre biomateriais e tecidos mostram que o material do implante pode apenas fornecer um certo grau de biocompatibilidade e que é a natureza e o *design* de sua superfície que influenciam fortemente a resposta do hospedeiro. A interface do implante ósseo pode ser controlada pela seleção e modificação do biomaterial. Estes incluem métodos morfológicos, fisicoquímicos e bioquímicos.

Os métodos morfológicos envolvem alterações na morfologia e rugosidade da superfície, como revestimento de hidroxiapatita ou jateamento e condiocionamento, moagem, usinagem e polimento geralmente resultam em superfícies ásperas ou lisas, que podem melhorar a adesão, proliferação e diferenciação das células.

Os métodos físico-químicos envolvem modificação da energia superficial, da carga superficial e da composição superficial, a pulverização do plasma, a decomposição de íons e a pulverização catódica são alguns dos métodos físicos utilizados para a modificação da superfície do implante. A pulverização por plasma inclui pulverização a plasma a vácuo e pulverização com plasma atmosférico.

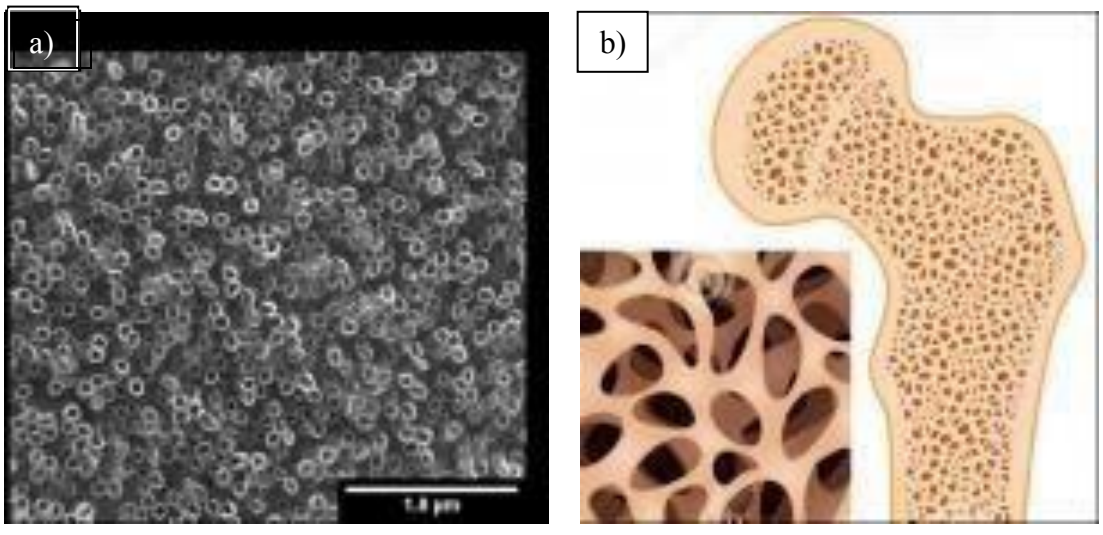
O método utilizado para depositar filmes finos nas superfícies dos implantes é sputtering e acredita-se que melhore a atividade biológica e as propriedades mecânicas. O

tratamento químico com ácidos ou álcali, sol gel, tratamento com peróxido de hidrogênio, anodização e deposição de vapor químico são métodos de modificação de superfície química usados para alterar a rugosidade e composição da superfície e aumentar a energia superficial.

Os métodos bioquímicos das modificações superficiais oferecem um complemento aos métodos físicos-químicos e morfológicos. Seu objetivo é imobilizar proteínas, enzimas e peptídeos em biomateriais com o propósito de induzir respostas celulares e teciduais específicas, ou em outras palavras, controlar a interface tecido-implante com moléculas que são entregues diretamente a interface. Os implantes metálicos podem sofrer modificações da superfície, como: passivação, implantação iônica e anodização.

É possível o crescimento de estruturas de óxidos organizados de TiO_2 nanotubulares de espessura considerável, por anodização em eletrólitos aquosos na superfície de titânio comercialmente puro. 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, como representado na Figura 2 o que viabiliza o crescimento celular, levando a um aumento da adesão de osteoblastos, proliferação e crescimento ósseo tornando viável o seu estudo (CHANG, C.H. et al., 2012).

Figura 2 - Representação esquemática da semelhança entre: (a) Nanoporos do TiCP - (b) Nanoporos do osso.



Fonte: Adaptado pelo autor.

Por meio dos tratamentos superficiais, é possível alterar a superfície de um óxido fino compacto e homogêneo para um óxido espesso e poroso, havendo assim uma maior área superficial e possibilitando uma melhora na qualidade do processo de osseointegração.

Uma vez que, haverá uma maior interação das células humanas com os nanotubos de óxido de titânio. Sendo estes, crescidos na superfície do implante, resultando assim, na potencialização da produção de osteoblastos, os quais são responsáveis pela ancoragem do metal sobre o tecido ósseo (LAVENUS, S. et al., 2010). Essas modificações de superfície têm sido geralmente realizadas para promover a diferenciação osteogênica; entretanto, para promover a cicatrização da ferida e a osseointegração, é altamente desejável melhorar as propriedades antibacterianas da superfície do implante. Além disso, essas qualidades biológicas precisam ser mantidas ao longo do tempo.

Além dos requisitos fundamentais, como a promoção da diferenciação osteogênica, a superfície do implante de titânio deve acelerar os fenômenos de cicatrização da ferida antes do crescimento ósseo em direção à superfície. Além disso, como a fixação bacteriana inicial à superfície do implante é inevitável, o controle da infecção pela modificação da superfície também é um importante determinante na redução da falha cirúrgica. Uma relação superfície-biológica desejável geralmente precisa ser caracterizada em nanoescala por meio de tecnologias avançadas.

2.5 ANODIZAÇÃO

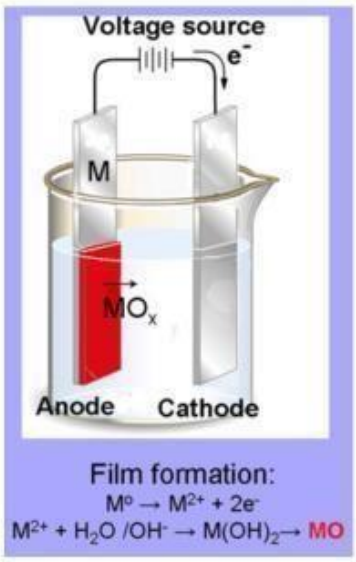
Segundo Brunette et. al. (2001) a anodização pode ser definida como um processo eletroquímico no qual, a partir da aplicação de um campo elétrico, ocorre a ligação de oxigênio na matriz metálica possibilitando a formação de um filme de óxido sobre a superfície do substrato.

Esse processo tem sido utilizado com sucesso como um tratamento de superfície em TiCP para implantes odontológicos e ortopédicos (SUL, Y.T. 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.

Um esquema do processo eletroquímico de oxidação anódica empregada para obtenção de nanoporos/nanotubos, está representada pela Figura 3.

Figura 3 - Esquema do processo eletroquímico de oxidação anódica empregada para obtenção de nanoporos/nanotubos.



Fonte: Macak et. al. (2007).

As reações que ocorrem no anodo podem ser representadas de acordo com as seguintes etapas:

(I) Oxidação do metal e formação de íons Ti4+ e elétrons de acordo com a equação (1):

$$2Ti \rightarrow 2Ti_4^{+} + 4e\text{-} \quad (1)$$

(II) Os íons liberados combinam com OH- formando a camada anódica hidratada equação (2) e O^{2-} formando a camada de óxido equação (3) presentes na água.

$$Ti_4+ + 4OH^- \rightarrow Ti(OH)_4 \quad (2)$$

$$Ti_4+ + 2O_2- \rightarrow TiO_2 \quad (3)$$

(III) Finalizando o processo, enquanto a camada hidratada formada libera água o óxido é produzido equação (4).

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

No catodo, os elétrons liberados durante a oxidação do Ti, equação (1), reagem com íons hidrogênio, equação (5):

$$8H^{+} + 8e^{-} \rightarrow 4H_2 \quad (5)$$

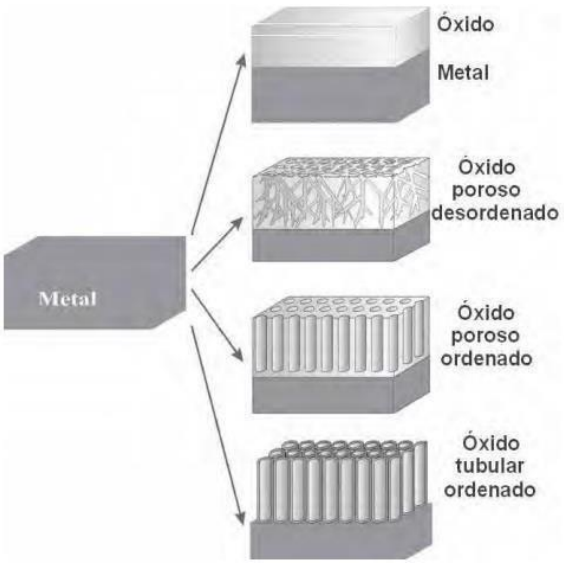
Somando-se as equações de (1) a (5), o processo de formação do óxido é dado por:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 \quad (6)$$

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 Ti formado pode ser amorfa em baixas tensões (abaixo de 20 V), e cristalina em tensões maiores (SUL et al., 2001).

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, como é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura da camada de óxido de titânio obtida pela anodização



Fonte: Adaptado de Chicov et. al. (2009).

A oxidação anódica na superfície do implante de titânio aumenta não apenas a rugosidade da superfície, mas também a espessura do óxido na superfície do titânio, o que é importante para a resposta óssea biológica. Este tipo de superfície mostra respostas ósseas mais favoráveis do que superfícies de titânio lisas torneadas (YEO, I.S. et al., 2008). Vários estudos clínicos relatam que as superfícies de titânio oxidadas são funcionais e eficazes em implantes no osso humano (NICU, E.A. et al., 2012). Muitos autores estudaram os fatores mecânicos e químicos que influenciam a camada de óxido de titânio e a resposta óssea, que incluem a densidade durante o processo de oxidação anódica, a concentração de eletrólitos, e estrutura cristalina do óxido e agitação.

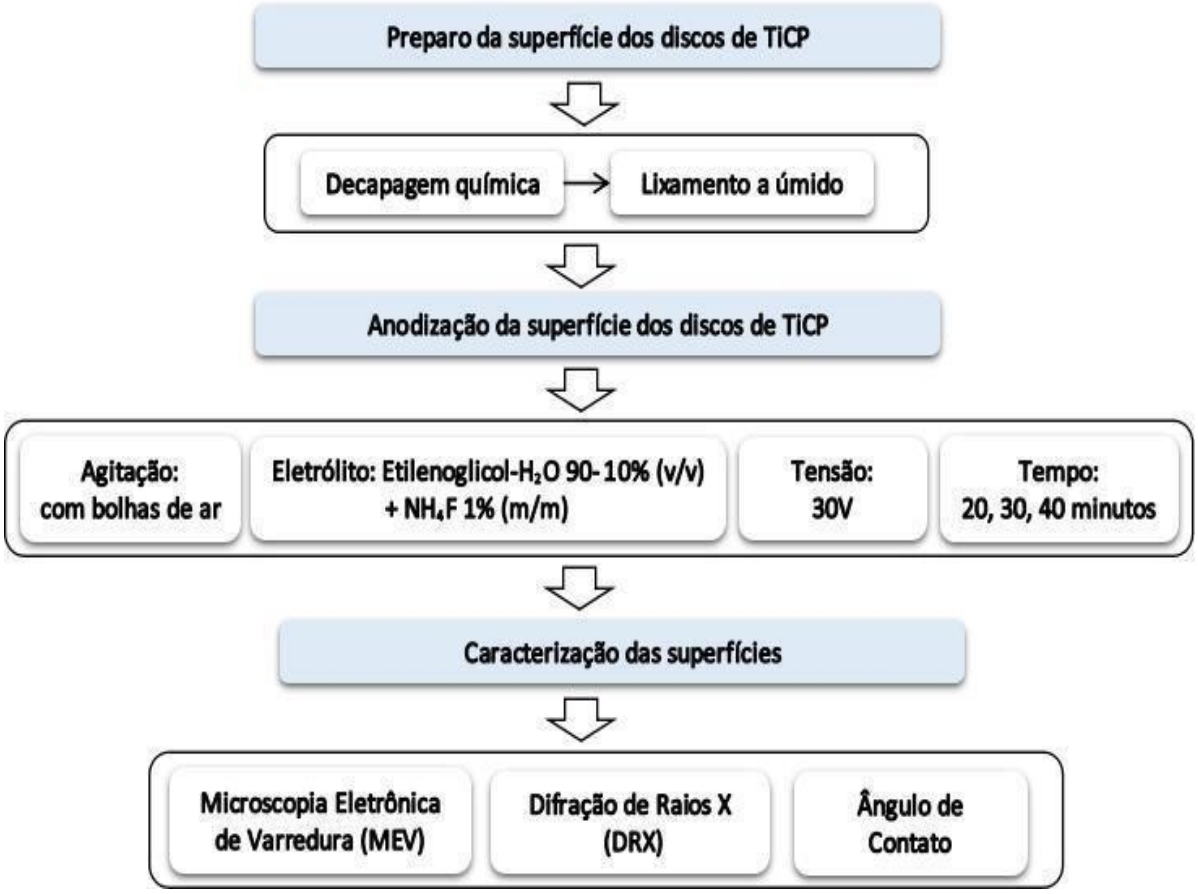
2.5.1 Agitação

Durante a anodização, a agitação pode ser uma condição determinante para garantir crescimento homogêneo dos nanotubos na superfície, por homogeneizar a concentração de etilenoglicol-H_2O e de NH_4F dissolvido, obtendo-se um revestimento uniforme na camada anódica, e reduzindo o tempo de anodização. Sendo assim, a agitação é um dos fatores de variabilidade do crescimento da camada anódica (ARAÚJO, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma da Figura 5 é possível observar as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho assim como, a metodologia empregada.

Figura 5 – Fluxograma das atividades que foram desenvolvidas durante o trabalho.

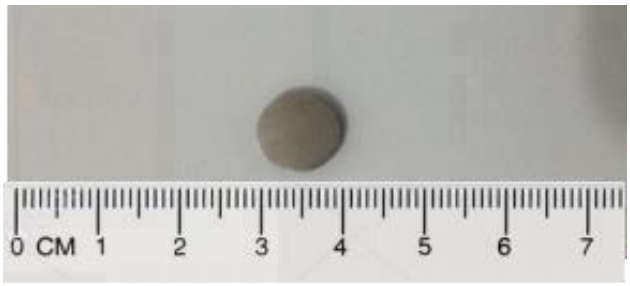


Fonte: Produção do próprio autor

3.1 PREPARO DA SUPERFÍCIE DOS DISCOS DE TICP

O material utilizado foi o titânio comercialmente puro (TiCP, grau IV), fornecido pela empresa IntraOss, na forma de discos com 4mm de espessura e 10mm de diâmetro, conforme a Figura 6.

Figura 6 - Amostra obtida para tratamento da superfície



Fonte: Produção do próprio autor

Para remoção de resíduos e de substancias presentes, como contaminantes de superfície, foi feita decapagem química dos discos de TiCP.

Os discos de TiCP foram imersos em solução ácida composta de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção 3:1.

Após a decapagem os discos foram lavados em água destilada e secos com ar quente. Em seguida, estes foram lixados com lixas de carbeto de silício com granulometria de 100, 220, 320, 400 e 600.

3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA

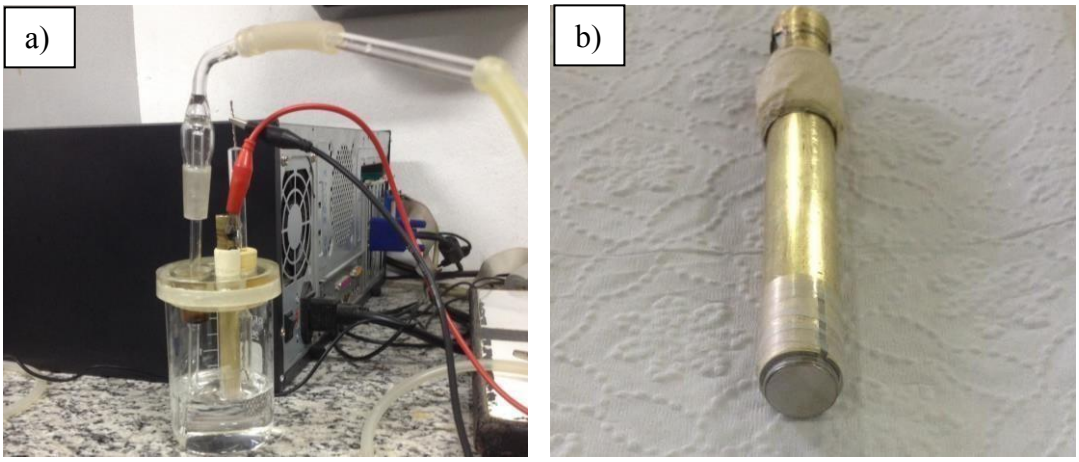
Após o preparo da superfície dos discos de titânio comercialmete puro, foi montada uma célula eletroquímica , como representado na Figura 7-a.

Os discos de TiCP foram posicionados em um porta amostra de cobre, como indicado na Figura 7-b, e vedado ao redor com fita parafilm para evitar o contato do porta amostras com a solução, e apenas a superfície dos discos ficar em contato com o eletrólito.

Foi utilizado eletrólito orgânico composto por etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m), obtido com 1,00g de NH_4F dissolvido em água deionizada e etilenoglicol.

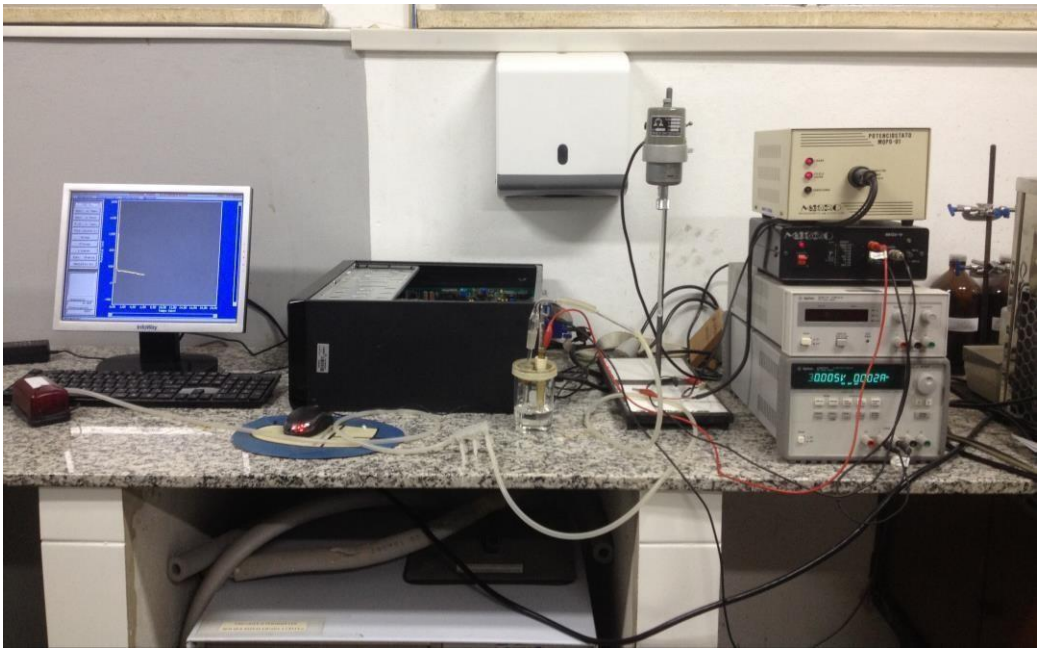
Posteriormente a célula eletroquímica foi conectada a fonte de alimentação, micro amperímetro e potenciostado, conforme a Figura 8.

Figura 7 - (a) Célula eletroquímica para anodização - (b) Disco de TiCP posicionado no porta amostra de cobre.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 8 - Célula eletroquimica para anodização conectada a fonte de alimentação, micro amperímetro e potenciostato.



Fonte: Produção do próprio autor

Para reduzir o tempo de anodização da superfície dos discos de TiCP foi empregado agitação com injeção de ar na solução, utilizando uma bomba de aquário, variando a intensidade do borbulhamento durante a oxidação anódica Figura 9.

Figura 9 - Agitação com injeção de ar na solução.

Fonte: Produção do próprio autor

3.2.1 Determinação da melhor intensidade de borbulhamento

Inicialmente, foram estabelecidos três intensidades de borbulhamento (lenta, média e rápida). E para cada amostra foi empregada uma intensidade de borbulhamento durante a oxidação anódica, com tensão e tempo fixos em 30V e 20 minutos, respectivamente. Como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Parâmetros de oxidação anódica para determinação da melhor Intensidade de borbulhamento durante a anodização dos discos de TiCP.

Eletrólito	Tensão	Intensidade de borbulhamento	Tempo
Etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH4F 1% (m/m)	30 V	lenta	20 min.
		média	
		rápida	

Fonte: Produção do próprio autor

3.2.2 Determinação do melhor tempo de anodização

Foram estabelecidos três tempos (20, 30 e 40 minutos). E para cada amostra foi empregado um tempo de anodização, com tensão fixa em 30V e intensidade de borbulhamento média, durante a oxidação anódica, como mostrado no Quadro 2.

Quadro 2 - Parâmetros de oxidação anódica para determinação do melhor tempo de anodização dos discos de TiCP.

Eletrólito	Tensão	Intensidade de borbulhamento	Tempo
Etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH4F 1% (m/m)	30 V	média	20 min.
			30 min.
			40 min.

Fonte: Produção do próprio autor

Para o registro das curvas Potencial (mV) vs. Tempo (minutos), foi utilizado: Fonte de alimentação para aplicação de tensão - AGILENT/3634A (Figura 10-c) em série com um Micro Amperímetro de corrente nula - MICROQUÍMICA/MQI-V (Figura 10-b) conectado a um Potenciostato - MICROQUÍMICA/MQPG (Figura 10-a).

Os dados obtidos foram convertidos em corrente, por meio da relação do fundo de escala retirado do Micro Amperímetro (1000 mV – 10 mA). Em seguida, foram divididos pela área do eletrodo, a fim de se normalizar a área. Assim, foram obtidas as curvas na forma de Densidade de corrente (mA/cm²) vs. Tempo (minutos), para acompanhar o crescimentos dos nanotubos de TiO2 na superfície dos discos de TiCP.

Figura 10 – Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de anodização: (a) Potenciostato - (b) Micro amperímetro - (c) Fonte de alimentação.

Fonte: Produção do próprio autor

Após montado o sistema, como descrito acima, foi preparada a célula eletroquímica com os seus devidos eletrodos, com a seguinte metodologia:

Saída negativa da fonte conectada ao contra eletrodo da célula (platina). Pólo positivo do amperímetro conectado ao eletrodo de trabalho da célula (TiCP). Saída do microamperímetro conectada ao potenciostato. O potencial de aplicação foi configurado em 30V, conforme Quadro 1 e 2.

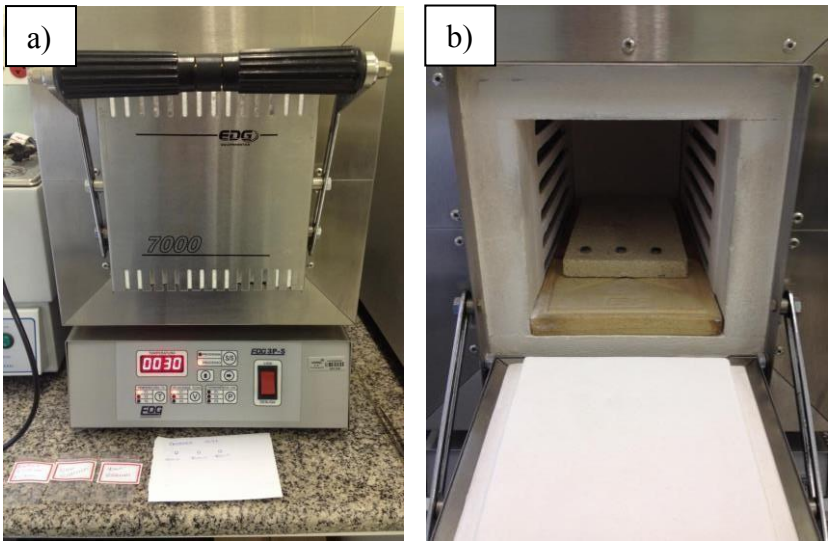
Após o término da anodização, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com secador, posteriormente foi feita caracterização das superfícies, para determinação da melhor intensidade de borbulhamento, durante a anodização.

Após estabelecida a melhor intensidade de borbulhamento, os discos foram anodizados e calcinados a 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto, permanência de 1h, e resfriadas no interior do forno, para determinação do melhor de tempo de anodização.

3.3 CALCINAÇÃO

Para obter a transformação da camada amorfa do óxido formado em fase cristalina (cristalizar a camada de TiO_2 nano-estruturada), as amostras foram submetidas a calcinação em forno mufla EDG Figura 11-a com aquecimento por resistência elétrica, com uma taxa de aquecimento de 5ºC/minuto mantidas por 1 hora a 450ºC seguido de resfriamento lento dentro do forno Figura 11-b. As amostras com nanotubos cristalizados foram então armazenadas em um dessecador até a etapa subsequênte deste trabalho.

Figura 11 – a) Forno mufla EDG com aquecimento por resistência elétrica usado para tratamento térmico das amostras - b) Interior do Forno mufla EDG com os discos de TiCP anodizados com agitação média em Etilenoglicol-H2O 90-10% (v/v) + NH4F 1% (m/m) 30V-20, 30, 40 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

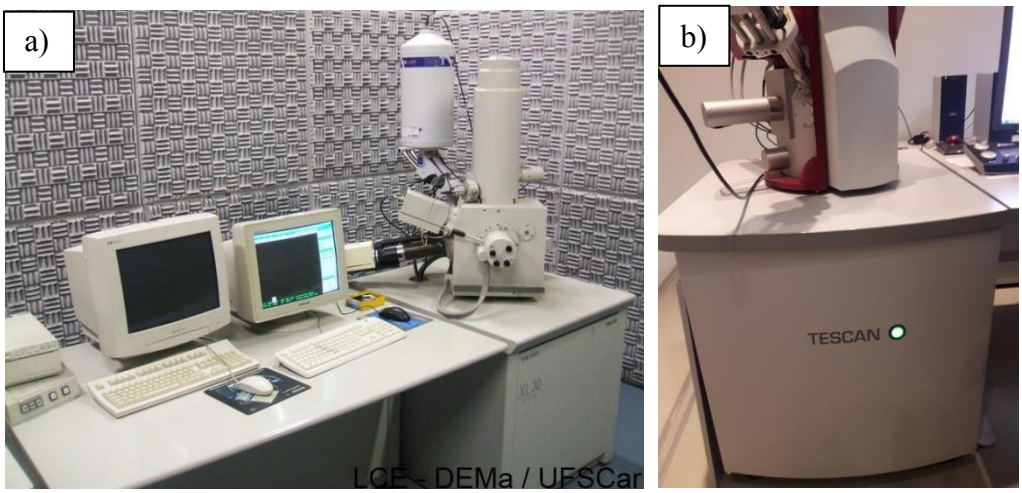
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica das superfícies dos discos de TiCP, ao longo do trabalho foi realizada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a determinação do melhor modo de agitação durante a anodização dos discos de TiCP, as imagens foram coletadas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Philips/XL-30 do Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa-UFSCar) Figura 12-a. Foram feitas ampliações de 10, 50, e 100 mil vezes para cada amostra.

Já para a determinação do melhor tempo de anodização com o melhor modo de agitação durante a anodização dos discos de TiCP, as imagens foram coletadas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Tescan/MIRA 3 do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS-INPE) Figura 12-b. Também foram feitas ampliações de 10, 50, e 100 mil vezes para cada amostra.

Figura 12 – a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Philips/XL-30 do Laboratório de Caracterização Estrutural (DEMa-UFSCar) - b) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Tescan/MIRA 3 do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS-INPE).

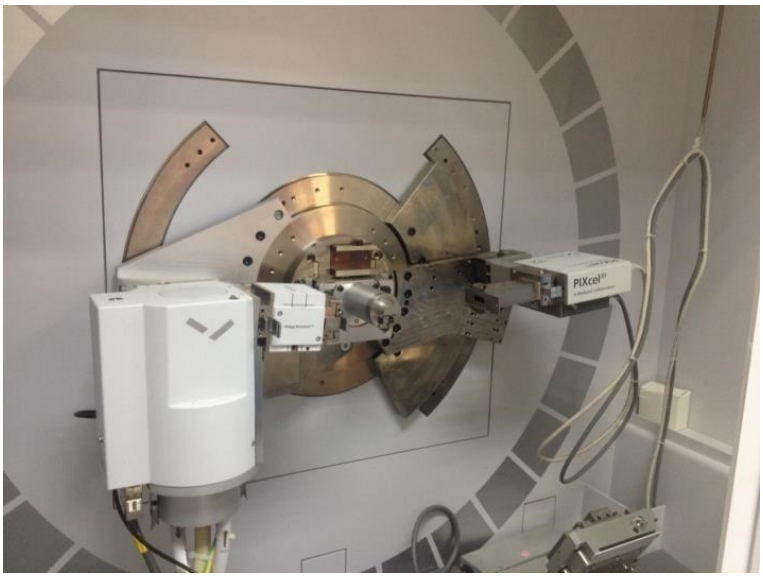


Fonte: Produção do próprio autor

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Para a identificação das fases presentes no TiCP e análise cristalográfica foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX) com incidência rasante. Esta, permite que o feixe de Raios X interaja com finas camadas de material. As análises foram realizadas utilizando o Difratômetro de Raios-X(DRX), Panalytical/Empyrean do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X (DEMAR-Usp) Figura 13.

Figura 13 – Difratômetro de Raios-X(DRX), Panalytical/Empyrean do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X (DEMAR-Usp).



Fonte: Produção do próprio autor

3.4.3 Ângulo de Contato

Para avaliar a molhabilidade da superfície das amostras de TiCP, após a anodização, foram feitas medidas de ângulo de contato utilizando equipamento da marca Krüss, modelo DSA 100S do departamento de materiais e tecnologia (DMT/Unesp) Figura 14. O método empregado foi o da gota séssil. A partir do perfil da gota sobre o substrato o software do equipamento é encarregado de determinar o ângulo de contato entre as duas superfícies.

Figura 14 - Equipamento da marca Krüss, modelo DSA 100S do departamento de materiais e tecnologia (DMT/Unesp), utilizado para análise ângulo de contato.

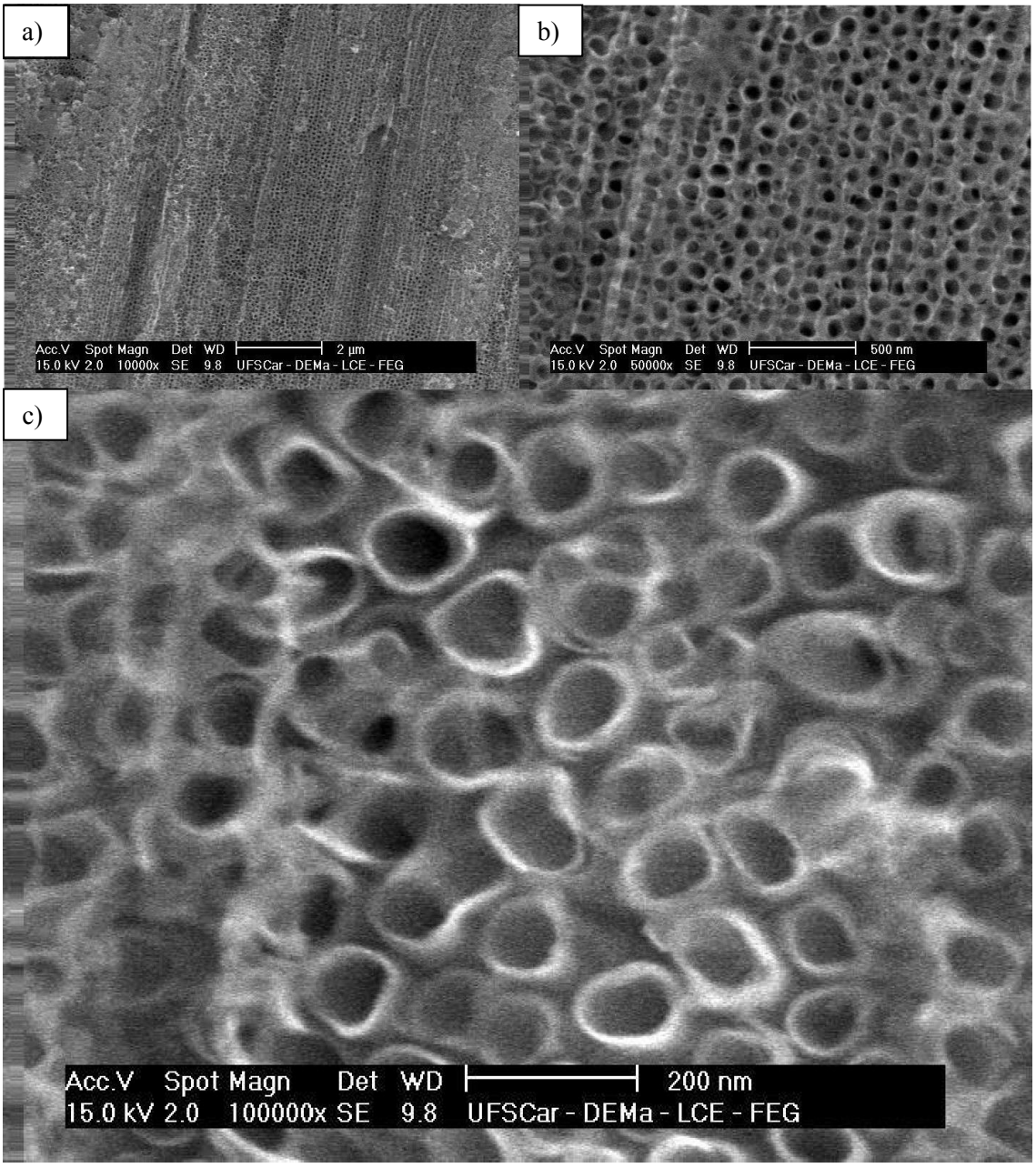
Fonte: Produção do próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

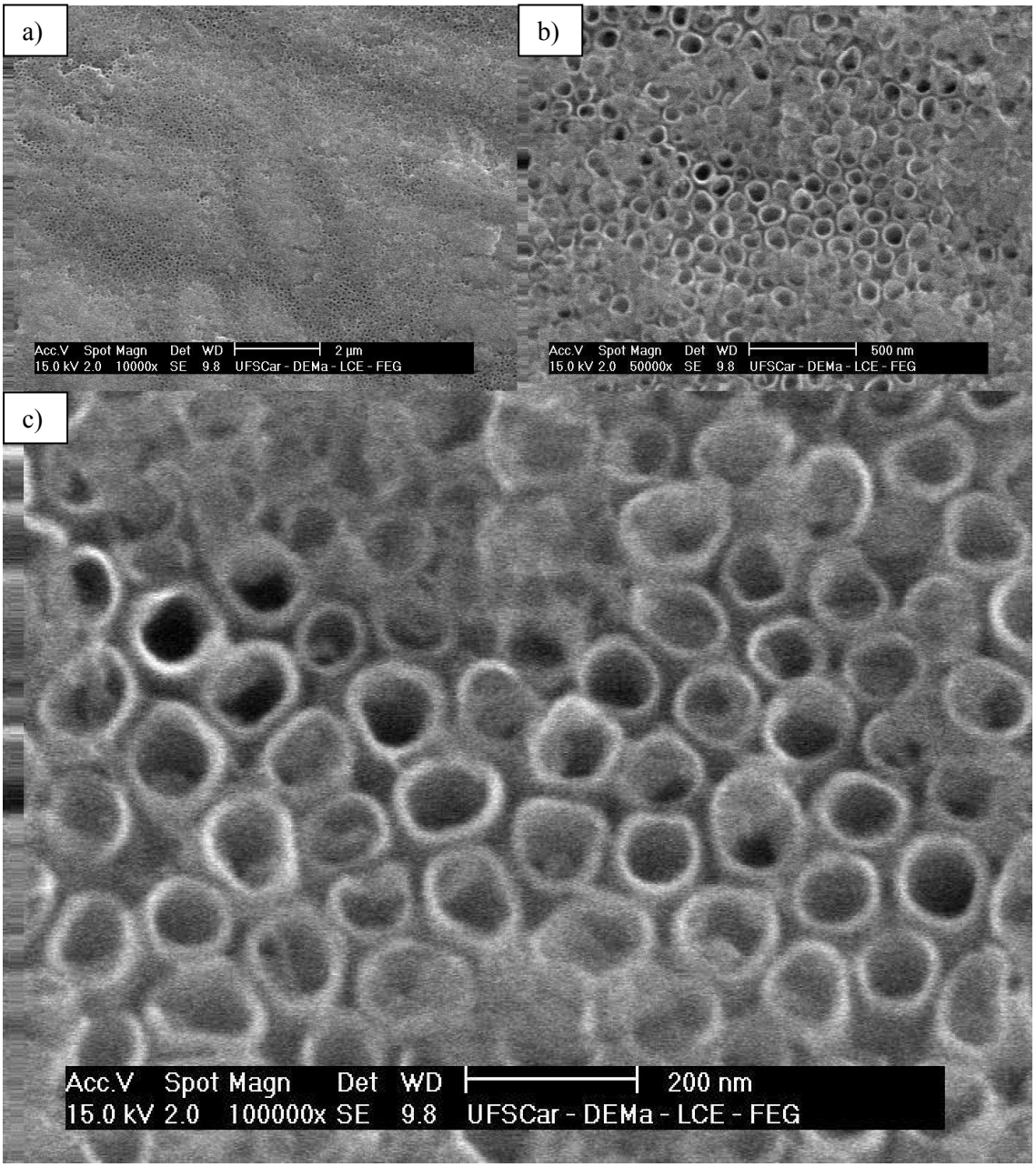
Nas figuras 15, 16 e 17 é possível observar as micrografias com os aspectos das superfícies das amostras sob as condições de anodizações com parâmetros de acordo com a tabela 1, tensão de 30 V, tempo 20 minutos e intensidade de borbulhamento (lenta, média e rápida) durante a anodização. Com o intuito de determinar a melhor intensidade de borbulhamento, observa-se os resultados obtidos em diferentes ampliações.

Figura 15 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **lenta** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-**20minutos**; (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x;



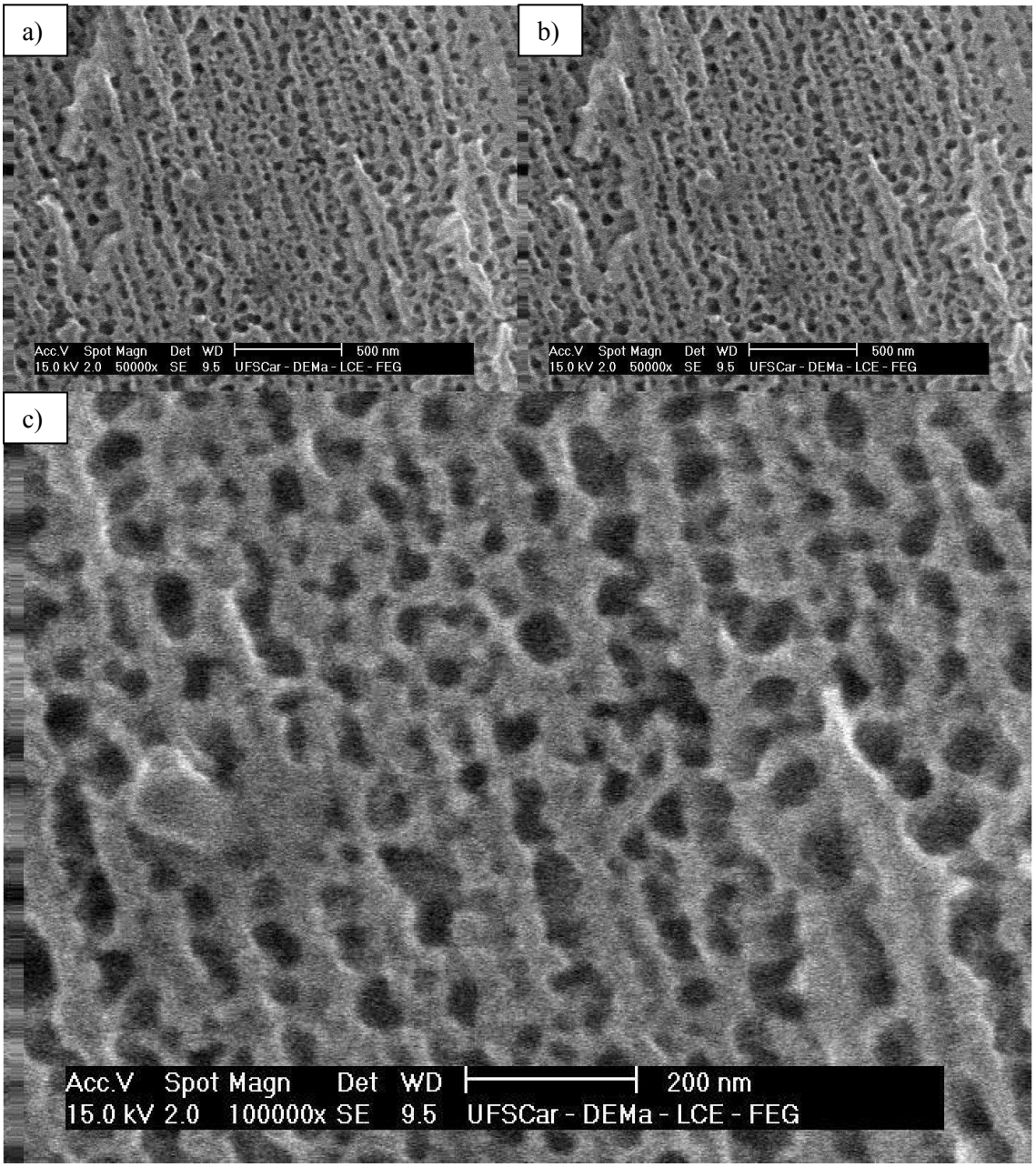
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 16 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V-**20minutos**; (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x;



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 17 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **rápida** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **20minutos**; (a) imagem dos nanoporos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.00 x; (c) aumento de 100.000x;



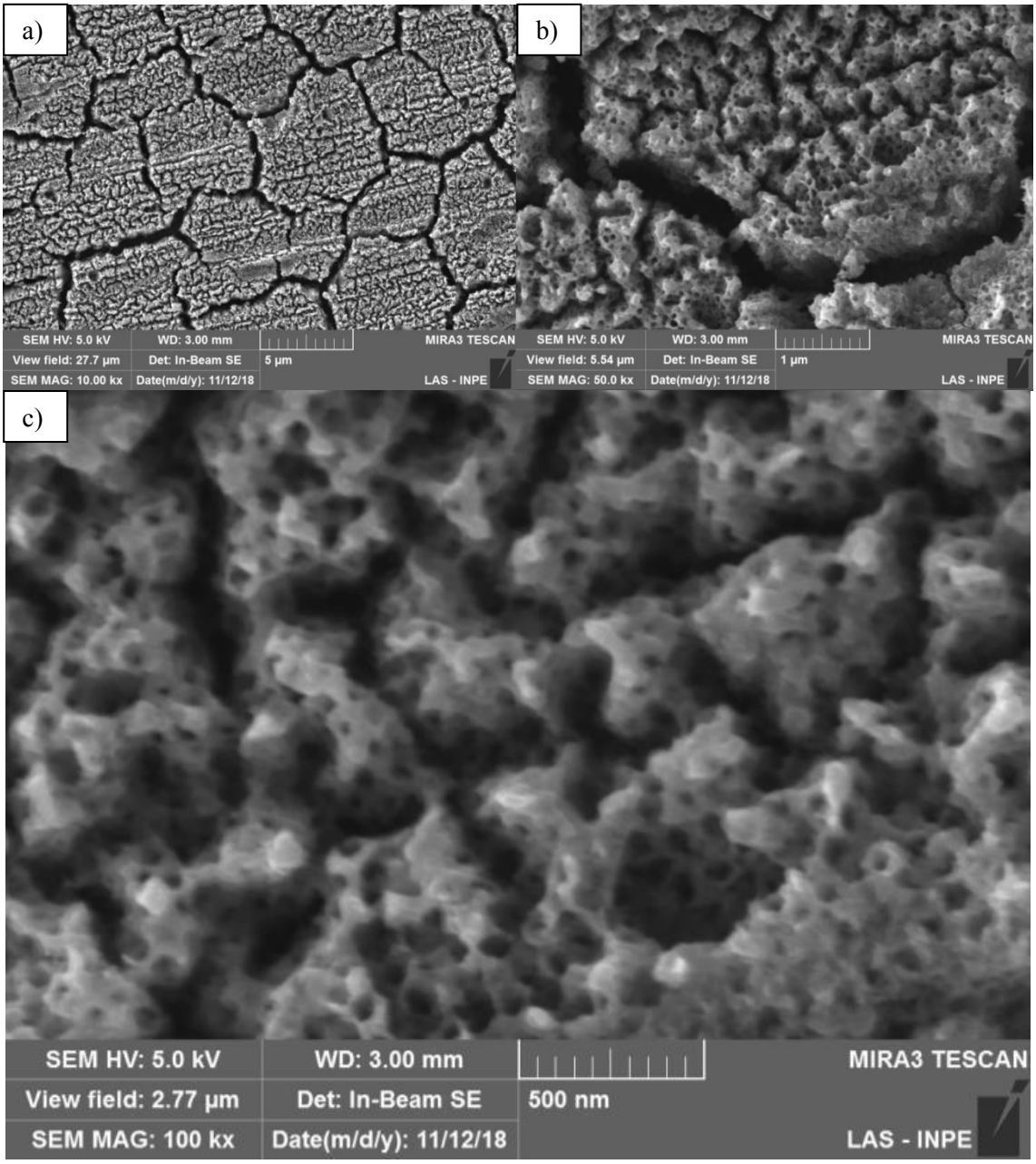
Fonte: Produção do próprio autor

Para as duas intensidades de borbulhamento lenta e média Figuras 15 e 16 é possível observar a formação de nanotubos de TiO_2 auto-organizados, alinhados perpendicularmente ao substrato e homogeneamente distribuídos em toda área oxidada. Porém, a oxidação

anódica com intensidade de borbulhamento média apresentou a melhor distribuição dos nanotubos na superfície do disco de TiCP. Ou seja, superfície mais homogênea com oxidos de comprimento médio bem distribuidos. Para a intensidade de borbulhamento rápida, sob as mesmas condições, foi observado apenas a formação nanoporos Figura17.

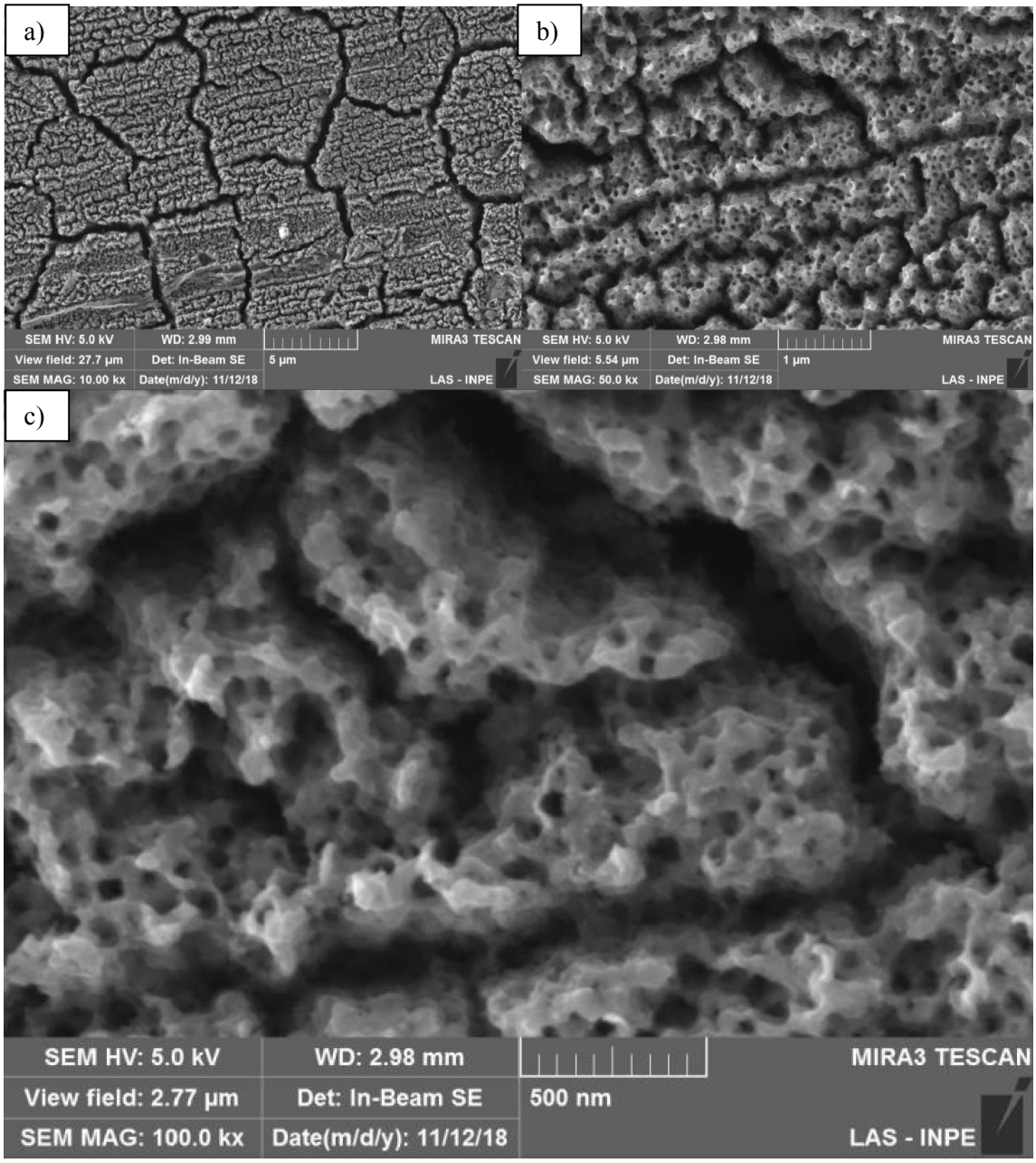
Nas figuras 18, 19 e 20 é possível observar as micrografias para os três tempos de anodização com os parâmetros de anodização de acordo com a Tabela 2. Observa-se os resultados obtidos em diferentes ampliações. Com o intuito de determinar o melhor tempo de anodização dos discos de TiCP.

Figura 18 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **20minutos**; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x;



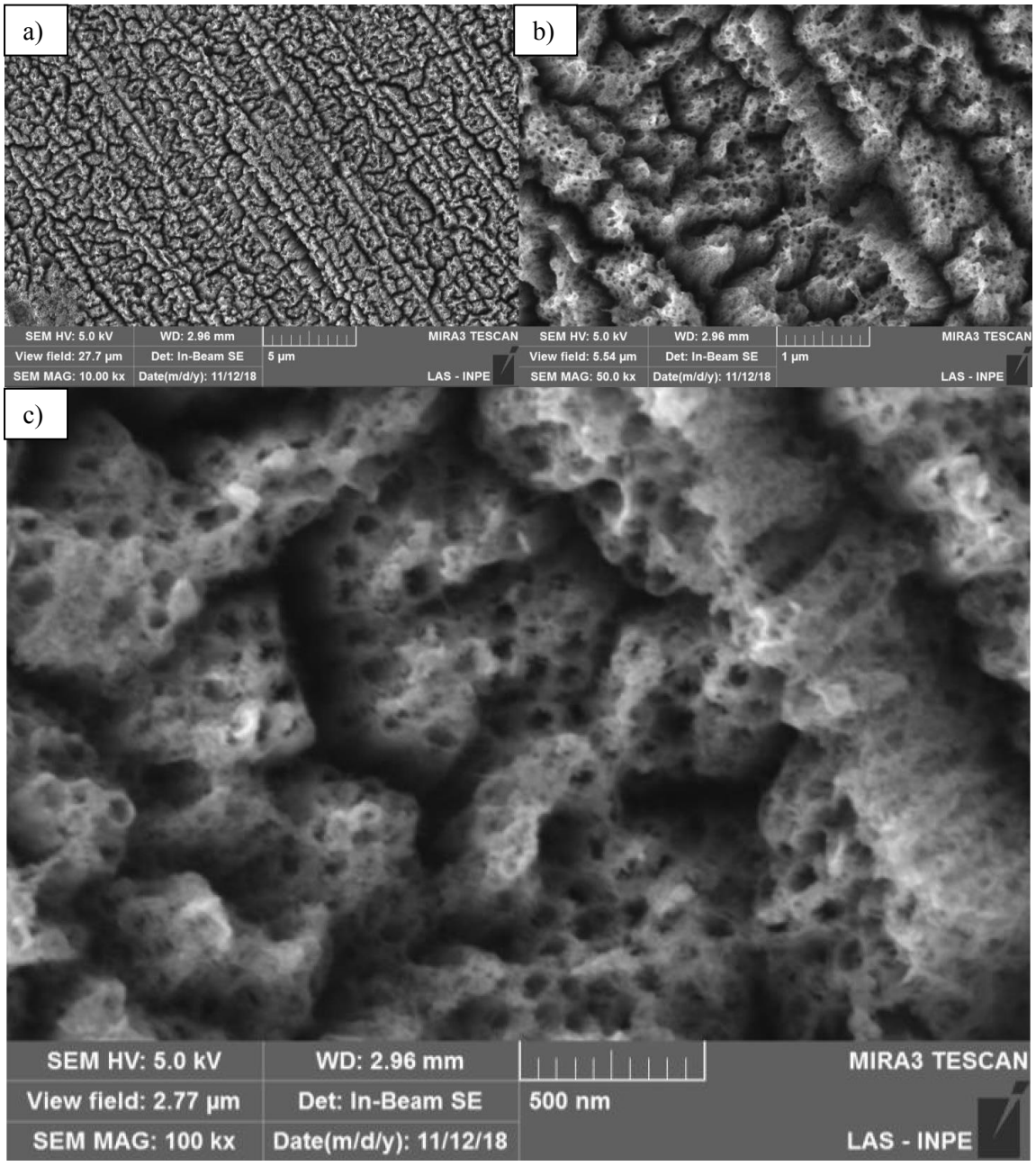
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 19 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **30minutos**; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x;



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 20 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **40minutos**; calcinadas a 450º C (a) imagem dos nanotubos com aumento de 10.000x; (b) aumento de 50.000 x; (c) aumento de 100.000x;

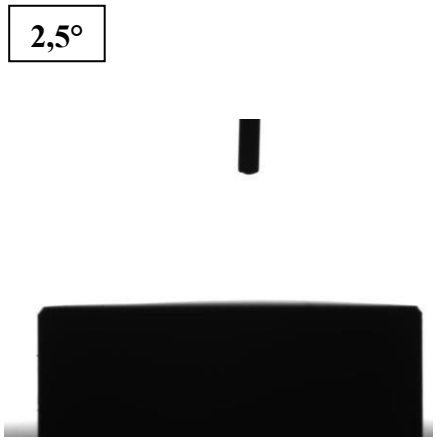


Fonte: Produção do próprio autor

Para as condições com intensidade de borbulhamento médio e tempos de 20 e 30 minutos Figuras 18 e 19, as superfícies contendo os nanotubos de TiO_2 apresentam-se heterogêneas quando comparadas com a superfície anodizada por 40 minutos Figura 20.

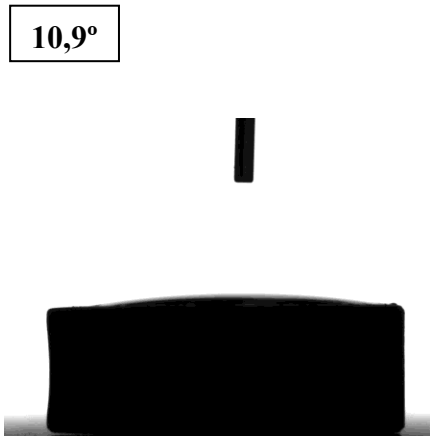
As medidas de ângulo de contato foram analisadas com o propósito de relacionar os valores dos ângulos obtidos, com a hidrofilicidade proporcionada pela topografia de superfície. Nas Figuras 21, 22 e 23 é possível observar os resultados.

Figura 21 - Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **20minutos**; calcinadas a 450º C.



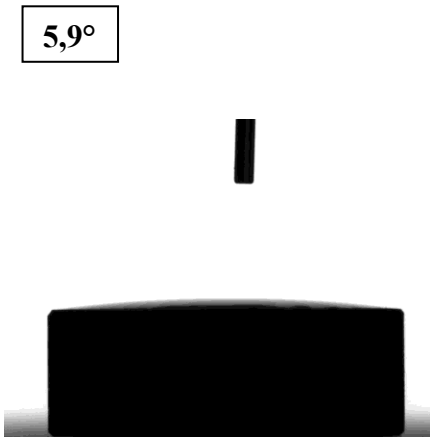
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 22 - Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **30minutos**; calcinadas a 450º C.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 23 - Ângulo de contato entre a superfície da amostra e água deionizada para discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- **40minutos**; calcinadas a 450º C.

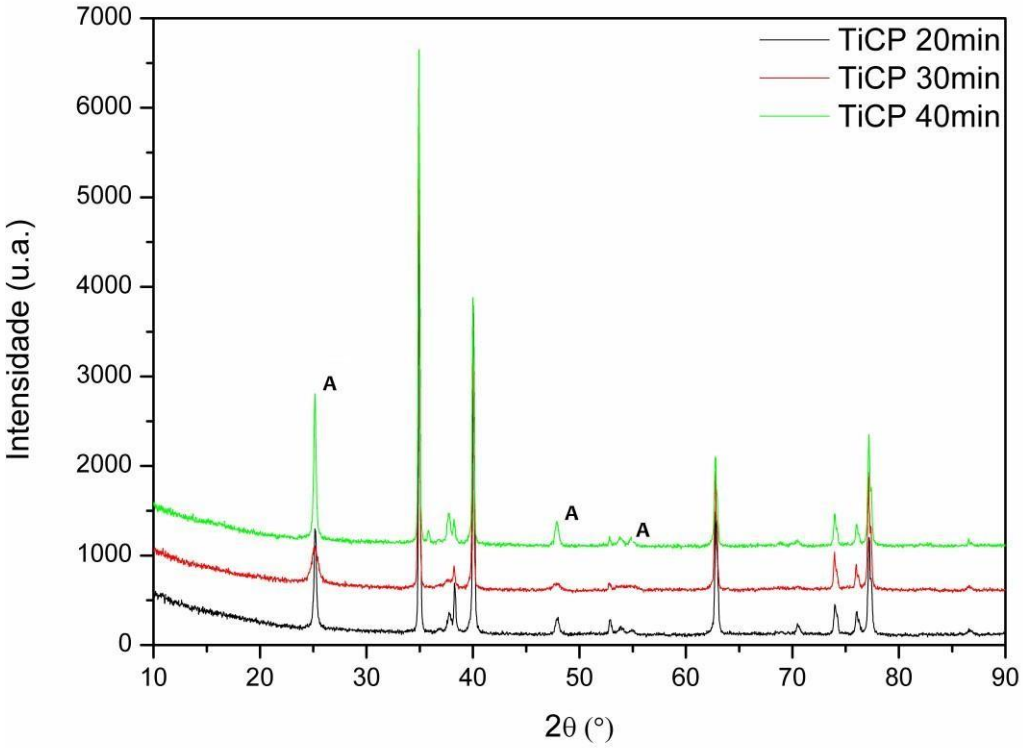


Fonte: Produção do próprio autor

Quando o ângulo analisado é menor que 90º diz-se que o material possui uma característica hidrofílica, já quando é maior que 90º este possui uma característica hidrofóbica. De acordo com os resultados Figuras 21, 22 e 23, para todas condições é possível observar superfícies super-hidrofílicas, o que segundo Kennedy et al. (2006) classificam essas superficies como satisfatórias, já que a hidrofilicidade influencia de forma marcante o comportamento celular.

Os difratogramas de Raios X (DRX) Figuras 24, confirma a formação do filme cristalino de TiO_2 (fase anatase). Segundo WEI et. al. (2002) a presença da fase anatase na superfície modificada contribui para uma melhor adesão celular.

Figura 24 - Difratograma de raios X obtidos na geometria θ-2θ das amostras para discos de TiCP anodizados com agitação **média** em etilenoglicol-H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m) 30V- 20, 30 e 40minutos; calcinadas a 450º C.



Fonte: Produção do próprio autor

5 CONCLUSÃO

O trabalho teve como objetivo o crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície de discos de titânio comercialmente puros e redução do tempo de anodização, sendo empregada agitação com injeção de ar na solução.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir:

1. Por meio da oxidação anódica foi possível o crescimento de nanotubos de TiO_2 na superfície de discos de titânio comercialmente puros, utilizando Etilenoglicol- H_2O 90-10% (v/v) + NH_4F 1% (m/m);

2. Para anodização com tensão e tempo fixos em 30V e 20 minutos, respectivamente. E variação da intensidade de borbulhamento em lenta, média e rápida, a melhor condição para formação de nanotubos de TiO_2 foi obtida para intensidade de borbulhamento média;

3. Para o crescimento de nanotubos de TiO_2 através da anodização com tensão de 30V, intensidade de borbulhamento médio, e variação do tempo em 20, 30 e 40 minuto, a melhor superfície foi obtida para o tempo de 40 minutos;

4. Para as condições estudadas, após a calcinação a 450º/1hora, foi possível observar a presença da fase anatase;

5. Por meio do ângulo de contato, superfícies super-hidrofílicas foram obtidas para todas as condições, no entanto, o menor ângulo obtido (2,5º) foi para anodização com tensão de 30V, intensidade de borbulhamento média e tempo de 20 minutos.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, T. **Controle estatístico do processo de anodização, na empresa sta – sociedade transformadora de alumínios, SA**. 2012, Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2012. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/69327/1/000155315.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2018.

ANDERSON, J. M. et. al. Foreign body reaction to biomaterials. **Seminars in Immunology,** Philadelphia, v. 20, n. 2, p.86-100, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/>. Acesso em: 30 out. 2018.

CHANG, C. H. et al. 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. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jbm.a.34117>. Acesso em: 03 nov. 2018.

ELLINGSEN, J. E. et. al. Improved retention and bone-tolmplant contact with fluoride-modified tita-nium implants. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants,** v. 19, p. 659–666, 2004. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15508981>. Acesso em: 01 nov. 2018.

KENNEDY, S. B. Combinatorial scree of the effect of surface energy on fibronectin-mediated osteoblast adhesion spreading and proliferation. **Biomaterials,** Bruxelas, v.27, n.15, p. 3817-3824, jan. 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/>. Acesso em: 30 out. 2018.

LANDMANN, M. et al. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2. **Journal of Physics Condensed Matter,** v. 24, 2012. Disponível em:<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22517072>. Acesso em: 21 set. 2018.

LAVENUS, S. et. al. Nanotechnology and dental implants. **International Journal of Biomaterials,** 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24278949>. Acesso em: 01 nov. 2018.

LE GUE' HENNEC, L. et. al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials,** v. 23, p. 844-854, 2007. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16904738>. Acesso em: 30 out. 2018.

LIU, X. et. al. Polymeric scaffolds for bone tissue engineering. **Annals of Biomedical Engineering,** v. 32, n. 3, p. 477-486, 2004. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15095822>. Acesso em: 04 nov. 2018.

NICU, E. A. et al. RCT comparing implants with turned and anodically oxidized surfaces: a pilot study, a 3-year follow- up. **Journal of Clinical Periodontology,** Copenhagen, v. 39, n. 12, p. 1183-1190. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/>. Acesso em: 04 nov. 2018.

ODIN, G. et. al. Determination of Young's modulus of mandibular bone using inverse analysis. **Medical Engineering and Physics**, v. 32, p. 630–637, 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20466581>. Acesso em: 29 out. 2018.

REGONINI, D. et. al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity TiO_2 nanotubes. **Materials Science and Engineering**: Reports, n. 74, p. 377-406, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X13000971>. Acesso em: 01 nov. 2018.

SCHARNWEBER, D. et. al. Chemical and biological functionalization of titanium for dental implants. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 2404-2414, 2008. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2008/JM/b715355b#!divAbstract>. Acesso em: 25 out. 2018.

SUL, Y. T. et al. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alcaline electrolytes. **Medical Engineering & Physics**, v. 23, pp. 329- 346, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350453301000509>. Acesso em: 10 out. 2018.

SYKARAS, N. et. al. Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. **International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 15, p. 675–690, 2000. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11055135>. Acesso em: 14 nov. 2018.

TAMAI K. et al. A case of allergic reaction to surgical metal clips inserted for postoperative boost irradiation in a patient undergoing breast-conserving therapy. **Breast Cancer**, v. 8, p 2-90, 2001. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>. Acesso em: 29 set. 2018.

WEI, M. et. al. Optimising the bioactivity of alkaline- treated titanium alloy. **Materials Science and Engineering C**, Nova York, v. 20, n. 1-2, p. 125-134, 2002. Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092849310200022X>. Acesso em: 29 set. 2018.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, n. 30, 2009. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19651435>. Acesso em: 30 out. 2018.

YEO, I. S. et al. Biomechanical and histomorphometric study of dental implants with different surface characteristics**. Journal of Biomedical Materials Research Part B**: Applied Biomaterials, v. 87, p. 303-311, 2008. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18435399>. Acesso em: 01 nov. 2018.