



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

MARIELLE BATISTA GONÇALVES

Modificação da Superfície da Liga Ti10Mo8Nb6Zr por Anodização

Guaratinguetá
2023

Marielle Batista Gonçalves

Modificação da Superfície da Liga Ti10Mo8Nb6Zr por Anodização

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

Orientador (a): Dr. João Pedro Aquiles Carobolante

Coorientador (a): Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro

Guaratinguetá
2023

G635m	Gonçalves, Marielle Batista Modificação da superfície da liga Ti10Mo8Nb6Zr por anodização / Marielle Batista Gonçalves - Guaratinguetá, 2023. 35 f : il. Bibliografia: f. 34-35 Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. João Pedro Aquiles Carobolante Coorientadora: Prof.^a Dr^a Ana Paula Rosifini A. Claro 1. Ligas de titânio. 2. Metais - Oxidação anódica. 3. Materiais biomédicos. I. Título. CDU 669.295
-------	--

MARIELLE BATISTA GONÇALVES

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO(A) EM ENGENHARIA MECÂNICA**”

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



Prof.^(a) Dr.^(a) Celso Eduardo Tuna
Coordenador(a)

BANCA EXAMINADORA:



Dr. João Pedro Aquiles Carobolante
Orientador(a)/UNESP-FEG



Dr.^a Kerolene Barboza da Silva
UNESP-FEG



Me. Rita de Cássia Reis Rangel
UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

MARIELLE BATISTA GONÇALVES

NASCIMENTO	12/05/1999 – Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	José Marcelo Gonçalves Maria Lenice Batista Gonçalves
2018/2023	Bacharel em Engenharia Mecânica FEG/Unesp

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador *Dr. João Pedro Aquiles Carobolante* e minha coorientadora *Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro* por toda dedicação, incentivo e apoio;

aos meus pais, *José Marcelo* e *Maria Lenice* e a minha irmã *Millena*, por todo apoio e incentivo durante todos esses anos;

ao Departamento de Materiais e Tecnologia – UNESP/FEG, pelo apoio e colaboração na realização das etapas deste trabalho;

ao *Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein* e ao *Técnico Diego Vita*, pela colaboração na microscopia eletrônica de varredura.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – código projeto: 4917.

RESUMO

O titânio e suas ligas são muito aplicados na produção de implantes, especialmente para o tecido ósseo, devido às suas excelentes propriedades de volume (relação massa específica e resistência mecânica), biocompatibilidade e resistência à corrosão. A adição de elementos de liga β -estabilizadores, como o Mo, Nb e Zr, melhoram as propriedades mecânicas (reduzindo o módulo de elasticidade), a resistência à corrosão e a biocompatibilidade do material. Para essas ligas, modificações da superfície, como a oxidação anódica, podem melhorar a interação tecido/implante. A anodização é uma técnica eletroquímica que permite o crescimento de estruturas nanométricas a partir do óxido de alguns metais. Pode-se obter a formação de diversas estruturas, desde camadas porosas até nanotubos altamente ordenados. O objetivo desse trabalho foi avaliar os parâmetros de oxidação anódica para obtenção de uma camada de óxido nanoestruturada na superfície da liga Ti10Mo8Nb6Zr. A liga foi obtida por fusão em forno a arco voltaico, tratada termicamente e forjada para se obter lingotes com 10 mm de diâmetro, dos quais foram retiradas amostras com 3 mm de espessura. Os parâmetros de anodização testados foram baseados em estudos anteriores de ligas de titânio binárias e ternárias. Para as dez condições do tratamento proposto, a superfície da amostra foi lixada, até a granulometria 600, e o tempo de anodização foi de 3 horas. Variou-se o teor de água do eletrólito e o potencial aplicado, mantendo-se constante o teor de NH_4F . A avaliação dos tratamentos estudados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Oito dos tratamentos apresentaram o crescimento de uma camada porosa e os outros dois apresentaram nanotubos colapsados.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de Titânio; Oxidação anódica; Biomateriais; Superfície.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used in the production of implants, especially for bone tissue. This is due to its excellent volume properties (specific mass and mechanical strength ratio), biocompatibility and corrosion resistance. The addition of β -stabilizing alloy elements, such as Mo, Nb and Zr, improve the mechanical properties (reducing the modulus of elasticity), corrosion resistance and biocompatibility of the material. For these alloys, surface modifications, such as anodic oxidation, can improve tissue/implant interaction. The anodizing process is an electrochemical technique that allows the growth of nanometric structures from the oxide of some metals. It is possible to obtain the formation of diverse structures, from porous layers to highly ordered nanotubes. The objective of this work was to evaluate the anodic oxidation parameters to obtain a nanostructured oxide layer on the surface of the Ti10Mo8Nb6Zr alloy. The alloy was obtained by melting in an arc furnace, heat treated and forged to obtain ingots with a diameter of 10 mm, from which samples with a thickness of 3 mm were taken. The anodizing parameters tested were based on previous studies of binary and ternary titanium alloys. For the four proposed treatments, the surface of the sample was lysed, up to 600 granulometry and the anodizing time was 3 hours. The water percentage of the electrolyte and the applied potential were varied, keeping the NH₄F percentage constant. The evaluation of the treatments studied was performed by scanning electron microscopy (SEM). Two of the treatments showed the growth of a porous layer and the other two showed collapsed nanotubes.

KEYWORDS: Titanium alloy; Anodic oxidation; Biomaterials; Surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – (a) A haste Harrington (b) A haste de uma substituição total do quadril.....	13
Figura 02 – (a) Stent vascular (b) Clipe de aneurisma.....	13
Figura 03 – Esquema Oxidação Anódica.....	19
Figura 04 – Morfologia de nanotubos obtidos para Ti CP após anodização (a) vista superficial; (b) vista longitudinal.....	20
Figura 05 – Estágios de formação dos nanotubos.....	20
Figura 06 – Célula Eletrolítica.....	24
Figura 07 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 1 – Teor de água: 8,10% / Potencial: 20V.....	26
Figura 08 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 2 – Teor de água: 8,10% / Potencial: 30V.....	26
Figura 09 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 3 – Teor de água: 44,20% / Potencial: 20V.....	27
Figura 10 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 4 – Teor de água: 44,20% / Potencial: 30V.....	27
Figura 11 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 5 – Teor de água: 15%	28
Figura 12 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 6 – Teor de água: 20%	29
Figura 13 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 7 – Teor de água: 25%	29
Figura 14 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 8 – Teor de água: 30%	30
Figura 15 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 9 – Teor de água: 35%	30
Figura 16 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 10 – Teor de água: 40%	31

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Métodos de modificação de superfície empregados para titânio e suas ligas...	18
Quadro 2 – Parâmetros de anodização levantados no estudo.....	23
Quadro 3 – Parâmetros de anodização aplicados.....	24

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivos específicos.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	BIOMATERIAIS	13
2.2	TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	16
2.2	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE.....	17
2.2.1	Oxidação anódica.....	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	PROCESSAMENTO DA LIGA.....	22
3.2	ANODIZAÇÃO	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	31
5	CONCLUSÃO.....	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, antes do Dr. J. Lister apresentar a técnica de cirurgia asséptica, muitas tentativas de implantes foram feitas, usando diversos materiais diferentes como ferro, ouro, prata, platina, entre outros, no entanto, não foram bem-sucedidas por conta das infecções que surgiam após as implantações. A técnica de cirurgia asséptica reduziu drasticamente o número de infecções após as cirurgias de implantação, o que permitiu que novos problemas fossem constatados, agora relacionados as propriedades do material implantado e a sua interação com o organismo (PARK; LAKES, 2007).

Materiais metálicos são muito utilizados como biomateriais por conta de suas excelentes propriedades mecânicas e boa biocompatibilidade. Os principais materiais utilizados na fabricação de implantes são o aço inoxidável, ligas cobalto-cromo (Co-Cr) e ligas de titânio. Um ponto de grande preocupação é a biocompatibilidade desses materiais, pois os metais podem sofrer corrosão quando exposto ao ambiente *in-vivo*. As consequências desse processo de corrosão é a desintegração do material do implante, deixando-o fragilizado, e a liberação dos produtos da corrosão que irão afetar os tecidos e órgãos a sua volta. O corpo humano tolera apenas teores muito pequenos de metais no organismo, mesmo estes estando na forma de íons metálicos e de alguns fazerem parte da bioquímica humana (ALI; ALMAATOQ; MOHAMED, 2013).

O uso do titânio e suas ligas na fabricação de implantes data da segunda metade da década de 1930. Por conta de sua alta resistência mecânica, baixa densidade, alta resistência à corrosão (resultante da formação de uma camada de óxido TiO_2 na sua superfície), boa biocompatibilidade e moderado módulo de elasticidade, esses materiais se tornaram uma ótima escolha para fabricação de implantes (ALI; ALMAATOQ; MOHAMED, 2013).

Muitos estudos têm sido feitos buscando o desenvolvimento e caracterização de novas ligas de titânio contendo elementos não tóxicos, isso porque foi observado efeitos sistêmicos da corrosão de materiais comumente utilizados na fabricação de implantes para ossos e dentes, incluindo relatos de metalose e necrose. Na busca por novos materiais, ligas de titânio do tipo β têm se mostrado promissoras. Dessa forma, novas ligas do tipo β utilizando elementos como Nb, Ta, Zr e Mo têm sido desenvolvidas (CHELARIU et al., 2014).

Estudos feitos por Almeida et al. (2014) e Chelariu et al. (2014) das ligas do sistema Ti-Mo-Nb apresentaram um aumento da resistência à corrosão, maior presença de fase β e diminuição da dureza com o aumento da concentração de nióbio. E apesar das propriedades de volume serem muito importantes na utilização de uma liga como material para implantes,

as propriedades da superfície também são fundamentais. Modificação da superfície, como a anodização, podem melhorar a interação tecido/implante.

A oxidação anódica é uma técnica eletroquímica que permite o crescimento de estruturas nanométricas a partir do óxido de alguns metais. Recentemente, a modificação da liga Ti10Mo8Nb por oxidação anódica foi analisada por Carobolante (2017), na pesquisa foi observado que a utilização de molibdênio e nióbio como elementos de liga resultou em uma diminuição da temperatura de transição β -*transus* para cerca de 600 °C e após processamento e tratamento térmico a liga apresentou somente fase β . O processo de oxidação anódica resultou na obtenção de uma superfície nanoporosa, que apresentou viabilidade para aplicação biomédica em situações em que superfícies nanotubulares não são indicadas.

A adição de zircônio às ligas de titânio, na presença de β -estabilizadores, como no caso da liga Ti10Mo8Nb, fortalece a estabilização da fase β . O zircônio também melhora a resistência a corrosão, a biocompatibilidade, a resistência mecânica e a tenacidade (LI et al., 2011). O sistema quaternário Ti-Mo-Nb-Zr ainda é pouco explorado. Pereira Júnior (2019) relatou potencial aplicação biomédica da liga Ti10Mo8Nb6Zr, pois apresentou boas propriedades de volume, como aumento da resistência à corrosão, diminuição do módulo de elasticidade e melhor compatibilidade celular do que observados para o TiCP e a liga Ti10Mo8Nb.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é a modificação da superfície da liga Ti10Mo8Nb6Zr empregando as técnicas de oxidação para aplicação biomédica. Para atender a esse objetivo geral, deverão ser atendidos os seguintes objetivos específicos.

1.1.1 Objetivos específicos

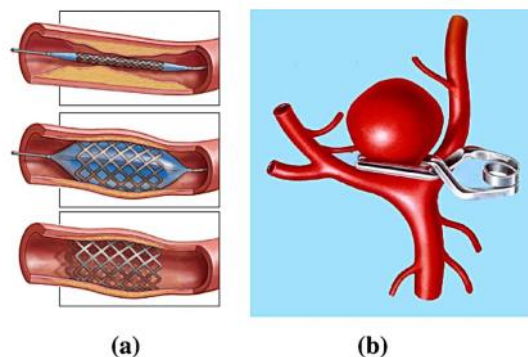
- Avaliação dos parâmetros de anodização: a influência do teor de água no tipo de camada anodizada;
- Caracterização da camada anodizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS

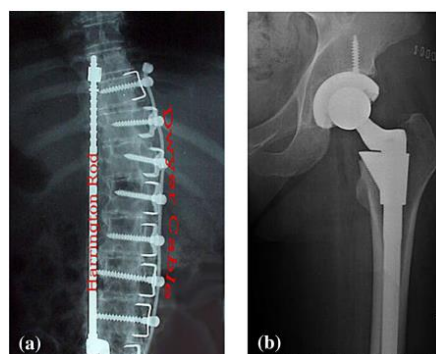
Biomateriais são materiais artificiais ou naturais, usados na fabricação de estruturas ou implantes, para substituir alguma estrutura biológica que foi perdida ou que esteja doente e restaurar a sua forma e função. Portanto, biomateriais ajudam na melhora da qualidade de vida e longevidade dos seres humanos e o campo de estudo de biomateriais tem mostrado rápido crescimento para conseguir acompanhar o envelhecimento da população. Os biomateriais são utilizados em diferentes partes do corpo humano como válvulas artificiais no coração, stents em vasos sanguíneos (Figura 2), implantes de substituição nos ombros, joelhos, quadril, cotovelos, orelhas, estruturas orodentais, entre outros (Figura 1). Também são utilizados como simuladores cardíacos e para reconstrução do trato urinário. Dentre todos esses, o número de implantes usados para substituições na coluna, quadril e joelho é um dos mais altos (GEETHA, 2009).

Figura 02 - (a) Stent vascular (b) Clipe de aneurisma



Fonte: Chen; Touas (2015).

Figura 01 - (a) A haste Harrington (b) A haste de uma substituição total do quadril



Fonte: Chen; Touas (2015).

As juntas humanas podem sofrer de doenças degenerativas, como a artrose, levando a dores ou perda de função. E as doenças degenerativas podem levar a degradação das propriedades mecânicas do osso devido ao carregamento excessivo ou ausência do processo biológico normal de auto cura, tudo isso pode acarretar na necessidade da utilização de um implante (GEETHA, 2009).

Ali, Almaatoq e Mohamed classificaram os biomateriais em três gerações, que representam a resposta do tecido em relação ao biomaterial.

A primeira geração é chamada “Bioinerte” (1950’s – 1960). O material bioinerte é aquele que não ocasiona nenhuma reação no paciente, o material não é nem rejeitado nem reconhecido pelo corpo. Esse material combina a habilidade de ser tolerado pelo corpo, com as propriedades mecânicas suficientes para suportar o estresse fisiológico previsto. Enquanto essa é uma boa solução imediata para muitos pacientes, o bom resultado é muitas vezes temporário. Essa geração inclui biomateriais sintéticos e naturais.

A segunda geração é chamada “Bioativo” (1970’s – 2000). Essa geração assegura uma performance mais estável para um longo período de tempo. Exemplos dessa geração são os polímeros biodegradáveis, hidrogéis, cerâmicas bioativas e biodegradáveis.

A terceira geração é chamada “Tecido funcional de regeneração” (2000’s – Presente). Essa geração atual lida com engenharia de tecidos. O material pode ser quimicamente degradado ou se decompor naturalmente com micro ou nanotecnologia.

O uso de materiais metálicos em implantes data desde o século 19, no entanto, se tornou predominante em após 1860s, quando Lister apresentou sucesso com sua técnica cirúrgica asséptica. O uso se tornou frequente em aplicações ortopédicas, sejam para implantes temporários ou permanentes. Mais recentemente o uso desses materiais se expandiu para mais aplicações, como implantes dentários e cirurgias reconstrutivas de tecidos duros/ órgãos, como por exemplo na fabricação de stent vascular (CHEN; THOUAS, 2015).

Para que os implantes tenham um bom desempenho é necessário que o biomaterial apresente uma série de atributos, como propriedades mecânicas apropriadas, biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e ao desgaste, e boa osseointegração.

Para a aplicação biomédica, as propriedades mecânicas de maior importância são a dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento. Caso ocorra uma falha do implante por conta de propriedades mecânicas inadequadas, é considerado que se tenha uma incompatibilidade biomecânica. É importante que o módulo de elasticidade do biomaterial seja equivalente ao do osso do corpo humano, cujo valor costuma variar entre 4 e 30 GPa dependendo do tipo de osso (GEETHA, 2009). Isso evita o efeito de stress shielding,

que ocorre quando os esforços não são bem distribuídos entre o osso e o implante, dificultando o crescimento ósseo, podendo levar à perda da prótese. (CAROBOLANTE, 2017).

Com relação à biocompatibilidade, os dois principais fatores que a influenciam são, a resposta do organismo do paciente ao material do implante e a degradação do material dentro do corpo. Os biomateriais podem ser classificados de acordo com a resposta dada pelo corpo humano após contato com o material. Nessa classificação nós temos os materiais bioativos, biotolerantes e bioabsorvíveis. Em muitos casos é preferível o material bioativo, por ele promover uma melhor integração do implante com o osso, no entanto materiais biotolerantes também são utilizados na fabricação de implantes. As grandes preocupações quando falamos de biocompatibilidade é a ocorrência de trombose no paciente, que envolve a coagulação do sangue e a adesão de plaquetas sanguíneas à superfície do biomaterial, e também a formação de um tecido fibroso que reveste o implante e pode levar à falha do mesmo (GEETHA, 2009).

Um material que apresenta baixa resistência à corrosão e ao desgaste, quando em contato com os fluídos do corpo humano, leva à liberação de íons metálicos não compatíveis dentro do organismo, o que é nocivo para o paciente (GEETHA, 2009). Diferentes partes do corpo apresentam valores diferentes de pH e concentração de oxigênio. Um implante que apresenta boa performance em uma região do corpo, pode não apresentar o mesmo comportamento em outra região com diferente teor de corrosão, podendo sofrer corrosão em decorrência de ácidos e da oxidação. Idealmente, a resistência a corrosão deve ser alta o suficiente para que a liberação dos íons metálicos pelo implante seja mínima nas condições mais severas de corrosão do corpo, e se mantenha em um nível baixo por um longo período de serviço quando em condições fisiológicas normais (CHEN; THOUAS, 2015). O período de serviço de um implante é principalmente determinado por sua resistência ao desgaste e abrasão. Portanto, o desenvolvimento de implantes com alta resistência a corrosão e ao desgaste é de extrema importância para a longevidade dentro do corpo (GEETHA, 2009).

Quando não se tem uma boa integração entre o osso e o implante ocorre a formação de um tecido fibroso entre as partes. Isso pode gerar micromovimentações e inflamação, levando a perda do implante (KONATU, 2018). Desse modo, é essencial que o material do implante apresente uma superfície adequada para que aconteça uma boa união osso/implante. A composição química da superfície, sua rugosidade e topografia são características de grande importância para se ter uma boa osseointegração (GEETHA, 2009).

2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é um material que apresenta baixa densidade e pode sofrer aumento da resistência tanto pela adição de elementos de liga, quanto por processos de deformação mecânica. O titânio puro passa por uma transformação alotrópica a uma temperatura de 885 °C, onde ocorre a transformação da estrutura hexagonal compacta (fase α) para cúbica de corpo centrado (fase β) (CHEN; THOUAS, 2015). A alotropia do titânio ajuda a melhorar a solubilidade de elementos de liga e também permite que as propriedades mecânicas do material possam ser alteradas, possibilitando o projeto de novas ligas cada vez mais adequadas para as aplicações médicas.

O titânio é um elemento altamente reativo, dessa forma, assim que o metal entra em contato com o ambiente há a formação de uma camada de óxido estável e amorfa (TiO_2), esse fenômeno é conhecido como passivação. Essa camada impede a liberação de íons de Ti para o meio, o que proporciona uma boa resistência à corrosão ao material e melhor biocompatibilidade (CAROBOLANTE, 2017).

As ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias em relação às fases presentes a temperatura ambiente. Esses grupos são: ligas dos tipos α , quase- α , $\alpha + \beta$, β metaestável e β (CAROBOLANTE, 2017). As ligas de titânio tipo α apresentam melhor resistência à corrosão, mas limitada resistência mecânica a baixas temperaturas. Por outro lado, as ligas do tipo $\alpha + \beta$ apresentam melhor resistência mecânica, justamente por ter a presença de ambas as fases. E as ligas do tipo β apresentam as características únicas de baixo módulo de elasticidade e superior resistência à corrosão. As propriedades dos materiais dependem de sua composição, da proporção das fases α e β , do tratamento térmico e das condições de processamento termo-mecânico. (LIU; CHU; DING, 2004).

Foi observado que para aplicação de implantes ósseos é importante que o módulo de elasticidade do material do implante seja equivalente ao do módulo do osso. Dessa forma, para essas aplicações as ligas do tipo β se tornam as mais indicadas. Por possuírem valores de módulo de elasticidade mais próximos ao do osso, consegue-se evitar a ocorrência do efeito stress shielding, no qual o desbalanço entre os módulos de elasticidade do material implantado e do tecido, levam a atrofia óssea, podendo resultar, inclusive em uma nova fratura. A fase β apresenta essas características por conta da sua estrutura CCC, que contém mais planos e direções de escorregamento quando comparada com a fase α (CAROBOLANTE, 2017).

Como foi visto, a fase β só está presente normalmente a altas temperaturas, sendo

necessária a presença de elementos de ligas para que essa fase se estabilize na temperatura ambiente (NNAMCHI et al, 2015). Os elementos de liga podem ser classificados em três categorias: (1) α -estabilizadores, como por exemplo Al, O, N, C; (2) β -estabilizadores, como por exemplo Mo, V, Nb, Ta (isomorfos), Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H (eutetóides); (3) Neutros, como por exemplo o Zr (LIU; CHU; DING, 2004). Os elementos α -estabilizadores tendem a ampliar a faixa de estabilidade da fase α , aumentando a temperatura de transformação α/β , que é denominada β -transus. Já os elementos β -estabilizadores, tem o papel inverso, eles diminuem a temperatura β -transus, facilitando a estabilização da estrutura cúbica de corpo centrado a temperatura ambiente (CAROBOLANTE, 2021).

Dentre os elementos β -estabilizadores, o Nb e o Zr são elementos conhecidos por sua excelente biocompatibilidade. O uso do Mo é ainda controverso, mas estudos tem mostrado adequada compatibilidade mecânica e boa cito-compatibilidade de ligas de titânio contendo molibdênio. Também vale ressaltar que o Mo possui melhores propriedades β estabilizadores do que outros elementos, como o Nb e o Ta. Já a adição de Zr retarda a transformação martensítica durante o resfriamento, contribuindo assim para a temperabilidade da liga (NNAMCHI et al, 2015).

A liga Ti10Mo8Nb6Zr já foi estudada anteriormente por Pereira Júnior (2019), onde foi feito o processamento e caracterização da liga visando aplicações biomédicas. Nessa pesquisa, a liga apresentou um módulo de elasticidade menor do que o Ti CP e outras ligas comerciais, e ainda a liga Ti10Mo8Nb. Esse feito reduz o efeito de stress shielding. A liga também mostrou maior resistência à corrosão e maior viabilidade celular quando comparada a Ti CP e Ti10Mo8Nb. Essas propriedades associadas com a ausência de toxicidade da liga, mostram que a liga Ti10Mo8Nb6Zr é uma grande candidata a aplicação biomédica (PEREIRA JÚNIOR, 2015).

2.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Uma importante razão para se realizar modificações na superfície do titânio e suas ligas é adquirir propriedades que são diferentes daquelas presentes no volume do material, mas que são necessárias na superfície, como por exemplo a boa integração osso/implante. Uma modificação de superfície adequada mantém as excelentes propriedades de volume do titânio e suas ligas, como o baixo módulo de elasticidade, boa resistência à fadiga, conformabilidade e usinabilidade, e também melhora as propriedades específicas da superfície, que são requeridas dependendo das aplicações médicas. Caso não ocorra a seleção

adequada das propriedades da superfície, as células podem formar uma camada de tecido fibroso entre o implante e o osso, colocando em risco o sucesso do implante.

Para um implante ser considerado bem-sucedido é preciso que se tenha uma boa osseointegração entre o implante e o osso. E o desenvolvimento desse processo depende de características como a molhabilidade, rugosidade e composição da superfície (RANGEL, 2017).

Existem várias técnicas que podem ser usadas para realizar modificação na superfície de um material, sendo classificadas em métodos mecânicos, métodos químicos e método físicos. O quadro abaixo representa os métodos empregados para titânio e suas ligas (ESCADA, 2012).

Quadro 1 – Métodos de modificação de superfície empregados para titânio e suas ligas.

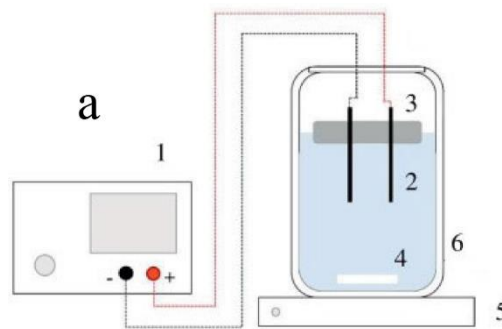
MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE	OBJETIVOS
Métodos mecânicos	Aumento da adesão a partir de topografia de superfície específica
Usinagem	
Lixamento	
Polimento	
Jateamento	
Métodos Químicos	Aumento da biocompatibilidade, bioatividade e condutividade óssea. Aumento da resistência à corrosão. Remoção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

Fonte: ESCADA (2012).

2.3.1 Oxidação Anódica

A técnica utilizada neste trabalho é a oxidação anódica. Essa é uma técnica de modificação de superfície que exige equipamentos e reagentes mais simples, baratos e de melhor controle da morfologia da estrutura formada (KONATU, 2018). O processo eletroquímico em questão consiste na imersão de dois eletrodos, um ânodo constituído do metal a ser anodizado e um contra-eletródo, normalmente de platina, em um eletrólito (Figura 03). Sobre os eletrodos se aplica então um campo elétrico, na forma de tensão ou corrente elétrica (RANGEL, 2017).

Figura 03 – Esquema Oxidação Anódica



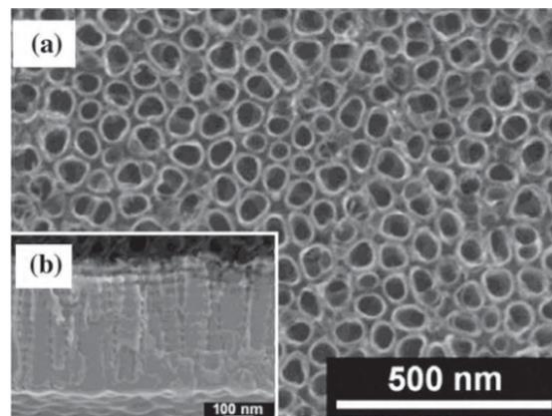
Fonte: Adaptado Lima (2020).

São utilizados íons de fluoreto na composição do eletrólito por ser capaz de dissolver a camada de óxido de titânio (TiO_2) que se forma espontaneamente na superfície do material. É necessário dissolver essa camada para que os íons Ti^{4+} possam migrar com a aplicação da tensão, o que não seria possível acontecer com a camada de óxido visto que ela se comporta como uma barreira para a migração de íons (CAROBOLANTE, 2017).

Soluções anódicas que contenham íons de fluoreto irão formar morfologias porosas/tubulares de óxido de titânio, enquanto outros tipos de eletrólitos irão formar uma camada do tipo barreira. Em estudos foi observado que utilizando eletrólitos compostos por uma solução aquosa de sal de fluoreto, ao invés que uma solução ácida de fluoreto, reduzia-se a taxa de dissolução do TiO_2 e formava-se nanotubos mais longos. (REGONINI, 2013).

É possível a formação de diversas estruturas desde camadas porosas até nanotubos altamente ordenados (Figura 04), isso irá depender da composição do material, potencial, eletrólito, entre outros parâmetros que irão variar de acordo com a composição da liga (KONATU, 2018).

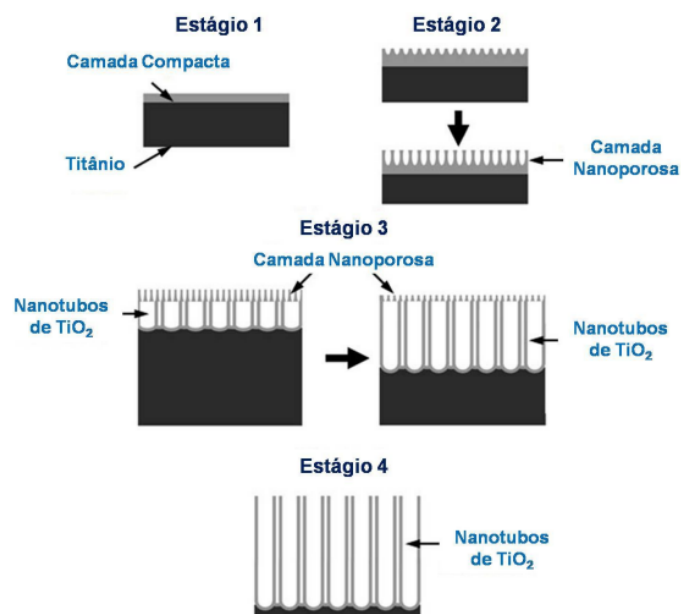
Figura 04 - Morfologia de nanotubos obtidos para Ti CP após anodização (a) vista superficial; (b) vista longitudinal



Fonte: Escada (2012).

A formação dos nanotubos apresenta um estágio inicial (estágio 1) onde ocorre a formação de uma densa camada de óxido por conta de dissolução do titânio. Em seguida, no estágio 2 tem-se a formação de nanoporos através da camada de óxido de titânio (TiO_2), e uma transição abrupta de nanoporos para nanotubos. No estágio 3 ocorre a formação de uma bicamada, tendo nanotubos na parte interna e nanoporos na parte externa. E por fim, no estágio 4 tem-se a dissolução completa da camada porosa que estava sobre os nanotubos, originando a formação de nanotubos de TiO_2 altamente ordenados (CAROBOLANTE, 2017). Os estágios estão ilustrados na Figura 5.

Figura 05 – Estágios de formação dos nanotubos



Fonte: Carobolante (2017).

Além do tipo de eletrólito (que pode ser aquoso ou orgânico), outros fatores que influenciam no crescimento dos nanotubos são o pH, o potencial e tempo de anodização e a temperatura. O pH da solução anódica afeta a capacidade do eletrólito de dissolver a camada de óxido de titânio formada espontaneamente. Desse modo, soluções mais ácidas apresentam maiores taxas de dissolução do óxido, enquanto soluções aquosas com sais de fluoreto apresentam taxas menores. A concentração de íons de fluoreto deve ser mantida baixa para minimizar o processo de dissolução, porém precisa estar em um nível suficiente para que se assegure o crescimento dos nanotubos (REGONINI, 2013).

O processo de anodização envolve a aplicação um potencial constante, para soluções aquosas, esse potencial varia normalmente entre 5 e 30V, enquanto para soluções orgânicas esse valor pode variar entre 5 e 60V. O potencial aplicado determina a força do campo elétrico através do oxido, o que afeta a migração de íons e consequentemente o diâmetro do nanotubo. A taxa com que se aplica o potencial também pode influenciar o tamanho dos nanotubos, por exemplo aplicando uma taxa entre 100mV/s e 1V/s é possível obter nanotubos mais longos, se comparadas a taxas mais lentas (REGONINI, 2013).

Para se obter o máximo comprimento dos nanotubos é necessário obter-se o tempo ótimo de anodização, levando em consideração o eletrólito utilizado, o potencial, a concentração de fluoreto, entre outros. Quando se trabalha com soluções aquosas, as condições do processo são muito mais agressivas, o que impede que o nanotubos cresça mais do que alguns μm . No entanto, para esse tipo de solução, o tempo de anodização tende a ser menor, podendo variar entre 30 min a 2 horas, para que se tenha uma estrutura ordenada. Já para eletrólitos orgânicos o tempo de anodização tende a ser bem maior, chegando a 24 horas, porém consegue-se obter nanotubos com comprimentos de até 100 μm (REGONINI, 2013).

A temperatura do eletrólito pode afetar a taxa de dissolução dos nanotubos, que normalmente crescem a uma temperatura entre 20 – 25 °C. Para soluções aquosas foi observado que a temperatura não influencia no diâmetro dos nanotubos, porém temperaturas muito baixas inibem o crescimento dos nanotubos. Já soluções aquosas apresentam crescimento de nanotubos a temperaturas entre 0 e 40 °C e também apresentam maiores diâmetros de nanotubos em maiores temperaturas (REGONINI, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

A liga Ti10Mo8Nb6Zr utilizada na pesquisa foi produzida pelo grupo de pesquisa da Prof^a Ana Paula, de acordo com o processamento proposto por Alves et al. (1998). A fusão da liga foi realizada em um forno a arco voltaico, sob atmosfera de argônio, a partir dos metais comercialmente puros. Porções de 25 g, na composição estabelecida, foram fundidas ao menos 10 vezes para garantir a homogeneidade química da liga. E ao final, as porções foram unidas em lingotes de 75 g. Em seguida, foi realizado o tratamento térmico de homogeneização, em forno tubular a 1000 °C durante 24 h, para se conseguir a homogeneização definitiva da composição, após o tratamento térmico os lingotes foram resfriados naturalmente dentro do forno. Na sequência, os lingotes foram solubilizados: aquecidos a 950 °C durante 1 h e resfriados em água, garantindo dessa forma a estabilização da fase β . Para obtenção de barras de 10 mm de diâmetro foi empregado o forjamento rotativo a frio. Por fim, o material foi submetido, novamente, ao tratamento térmico de solubilização, com o objetivo de recompor a estrutura obtida após a primeira solubilização, eliminando os efeitos causados pelo forjamento.

3.2 ANODIZAÇÃO

A metodologia empregada foi baseada no processo utilizado por Carobolante (2020) com amostras de 10 mm de diâmetro e 3mm de espessura.

Para a preparação da superfície das amostras, todas foram todas lixadas na bancada de lixamento, sob fluxo de água, com lixas de granulometria 100, 220, 400 e 600. Em sequência, as amostras foram lavadas em banho ultrassônico durante 15 minutos imersas em água e sabão neutro, depois por mais 15 minutos imersas em água deionizada. Em seguida, elas foram secas naturalmente.

Inicialmente, para a determinação dos parâmetros de anodização, foram analisados os parâmetros utilizados em estudos anteriores (Quadro 2) para as ligas ternárias Ti10Mo8Nb (CAROBOLANTE, 2017) e Ti15Mo15Zr (KONATU, 2018) e para as ligas binárias Ti7,5Mo (ESCADA, 2012), Ti15Mo (RANGEL, 2017) e Ti15Zr (KONATU, 2018). Foram avaliados quatro parâmetros: superfície, tempo de anodização, potencial e eletrólito.

Quadro 2 – Parâmetros de anodização levantados no estudo

Fatores	Ti7,5Mo	Ti15Mo	Ti15Zr
Composto Orgânico	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Teor de água (%m/v)	10	10	50
Teor de NH ₄ F (%m/v)	0,25	0,25	0,27
Potencial (V)	20	20	20
Tempo (h)	24	24	6
Superfície	Polida	Polida	600
Diâmetro de nanotubos (nm)	80	60	86
Fatores	Ti15Mo15Zr	Ti15Mo15Zr	Ti10Mo8Nb
Composto Orgânico	Glicerol	Glicerol	Glicerol
Teor de água (%m/v)	50	50	50
Teor de NH ₄ F (%m/v)	0,27	0,27	0,27
Potencial (V)	20	30	20
Tempo (h)	24	6	3
Superfície	600	600	600
Diâmetro de nanotubos (nm)	80,3	200	23,6

Fonte: Autor (2022)

O experimento foi realizado em duas etapas, a primeira compreendendo as condições apresentadas nos tratamentos de 1 a 4 (Quadro 3), que foram estabelecidos a partir dos dados apresentados no Quadro 2. Nesses tratamentos foi variado o teor de água do eletrólito entre 8,10% e 44,20%, em massa, e também variou-se o potencial aplicado, que foram de 20V e 30V (Quadro 3). O tempo de anodização estabelecido foi de 3 horas para todas as amostras, com uma taxa de 0,5 V/s.

Após a avaliação dos primeiros resultados, foram propostas novas condições de anodizações (tratamentos 5 a 10 apresentados no quadro 3). Nessa segunda etapa, o potencial aplicado foi fixo de 30V e aumentou-se a variação do teor de água, os valores utilizados foram: 15%, 20%, 25%, 30%, 35% e 40%.

A célula eletrolítica utilizada era composta por um eletrodo de trabalho (ânodo), um contra eletrodo de platina, uma fonte de tensão e um recipiente com o eletrólito (Figura 06).

Figura 06 – Célula Eletrolítica



Fonte: Autor (2022)

O quadro 3 a seguir apresenta os tratamentos utilizados nas duas etapas do experimento.

Quadro 3 – Parâmetros de anodização aplicados.

Tratamento	Glicerol (%m)	Teor de água (%m)	Teor de NH_4F (%m)	Potencial (V)	Superfície	Tempo (h)
1	91,70%	8,10%	0,20%	20	600	3
2	91,70%	8,10%	0,20%	30	600	3
3	55,60%	44,20%	0,20%	20	600	3
4	55,60%	44,20%	0,20%	30	600	3
5	84,80%	15%	0,20%	30	600	3
6	79,80%	20%	0,20%	30	600	3
7	74,80%	25%	0,20%	30	600	3
8	69,80%	30%	0,20%	30	600	3
9	64,80%	35%	0,20%	30	600	3
10	59,80%	40%	0,20%	30	600	3

Fonte: Autor (2022)

Neste trabalho foram avaliados os parâmetros necessários para o crescimento de uma

camada de nanotubos homogênea na superfície da liga $\text{Ti}_{10}\text{Mo}_8\text{Nb}_6\text{Zr}$, com enfoque no teor de água presente na composição do eletrólito. A avaliação dos tratamentos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura.

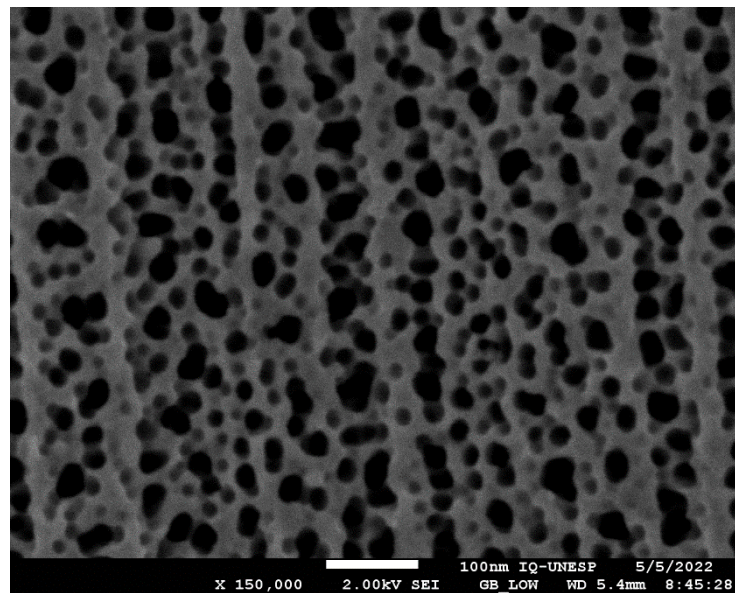
A avaliação por microscopia eletrônica de varredura dos primeiros tratamentos de anodização foi feita no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos para Nanotecnologia (CCDPN) - IQ - Unesp – Campus de Araraquara. O equipamento utilizado foi Jeol modelo JSM7500F, (Detector SE).

Para os tratamentos posteriores a avaliação por MEV foi feita no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP-FEG. O equipamento utilizado foi o MEV- EVO, marca ZEISS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

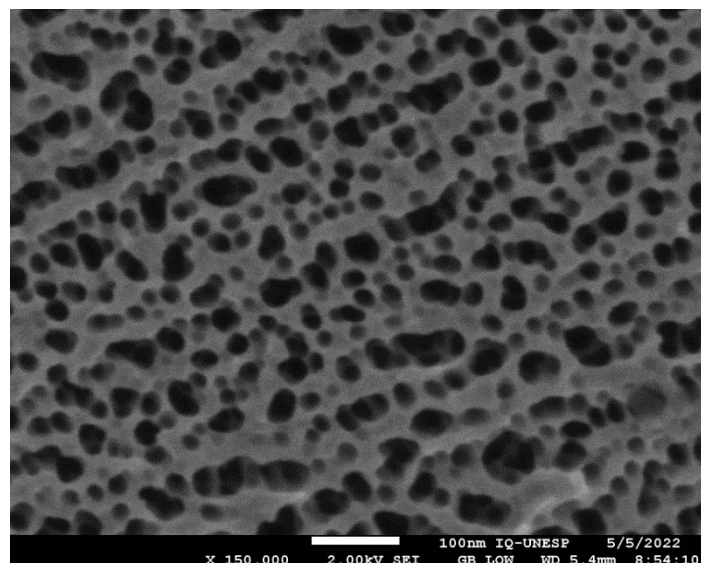
Nas figuras a seguir temos as imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Ti10Mo8Nb6Zr após a oxidação anódica para os primeiros quatro tratamentos propostos, neles foram variados o teor de água e o potencial aplicado.

Figura 07 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 1 – Teor de água: 8,10%
/ Potencial: 20V



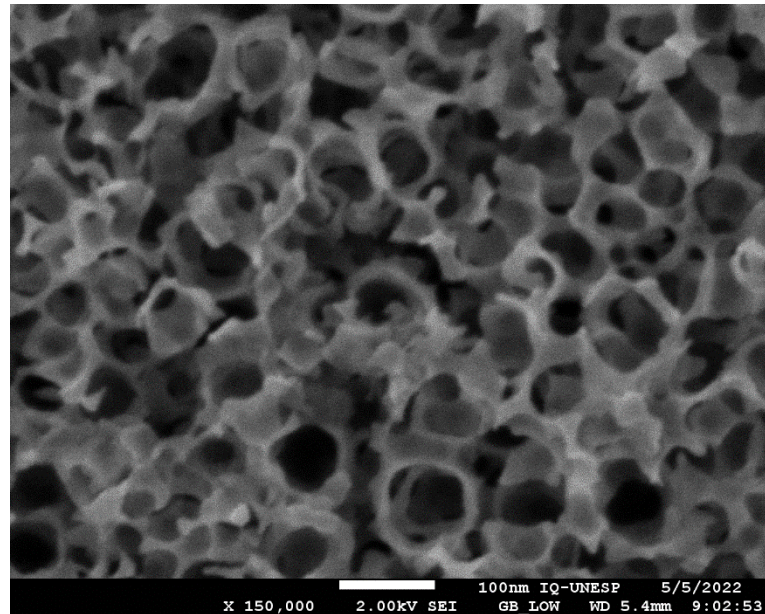
Fonte: Autor (2022)

Figura 08 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 2 – Teor de água: 8,10%
/ Potencial: 30V



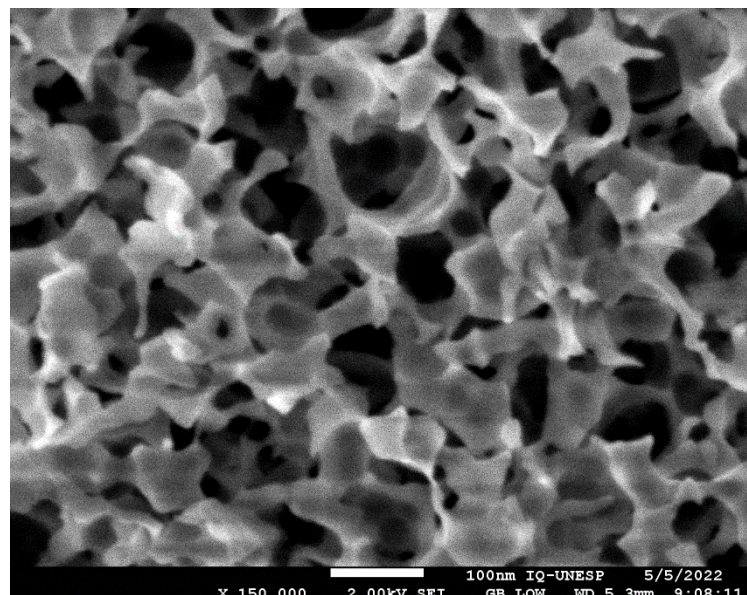
Fonte: Autor (2022)

Figura 09 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 3 – Teor de água:
44,20% / Potencial: 20V



Fonte: Autor (2022)

Figura 10 – Imagem do MEV correspondente ao tratamento 4 – Teor de água:
44,20% / Potencial: 30V



Fonte: Autor (2022)

Os tratamentos 1 e 2 resultaram no crescimento de uma camada de óxido porosa, enquanto, a partir dos tratamentos 3 e 4 foram obtidas superfícies com estruturas com morfologia mais próxima aos nanotubos, porém com tubos colapsados.

Em estudos realizados pelo grupo de pesquisa, notou-se que teor de água é o parâmetro que apresenta uma maior influência sobre o tipo de estrutura formada, com os tratamentos 1 e 2, que possuíam um menor teor de água (8,10%), obteve-se uma camada de óxido porosa. Enquanto com os tratamentos 3 e 4, que possuíam maior teor de água (44,20%), obteve-se nanotubos colapsados.

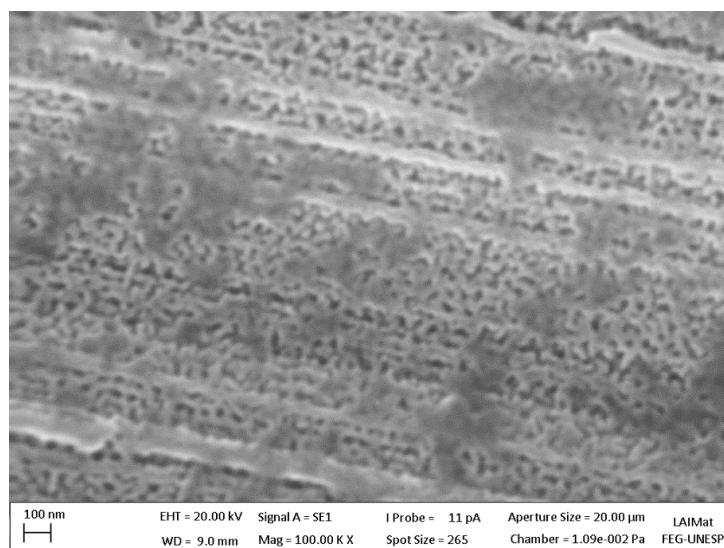
A variação do potencial apresentou pouco influência nos resultados, podendo-se observar um pequeno aumento do diâmetro da estrutura formada quando aumenta-se o potencial. A estrutura formada com o tratamento 3 (potencial de 20V) apresentou diâmetro aparentemente menor, cerca de 71 nm, do que a estrutura formada com o tratamento 4 (potencial de 30V), com cerca de 84 nm.

A partir dos resultados obtidos e da relação do teor de água em relação ao tipo de estrutura formada durante o processo de anodização, foi proposto uma avaliação mais rigorosa em relação a composição do eletrólito: um estudo mais detalhado, varrendo um amplo intervalo do teor de água utilizado no eletrólito. Dessa forma, para dar continuidade a pesquisa, foram realizados seis novos tratamentos usando como base os resultados obtidos até agora.

Os novos tratamentos mantiveram o tempo de anodização, a taxa de aumento do potencial e se optou pelo potencial de 30 V para os seis tratamentos. Os parâmetros utilizados em cada tratamento estão especificados no quadro 3 mostrado anteriormente.

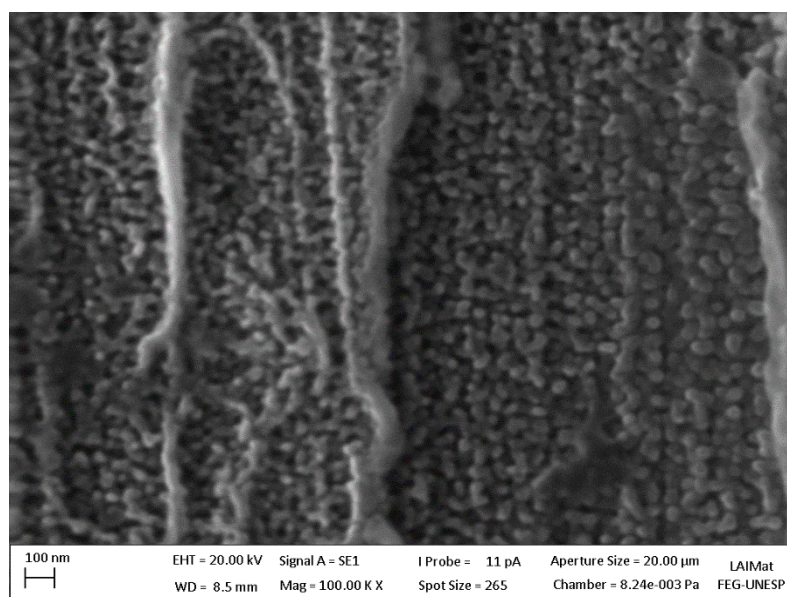
A análise desses novos experimentos também foi feita pelo MEV, e os resultados estão nas figuras de 11 a 16 expostas a seguir.

Figura 11 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 5 – Teor de água: 15%



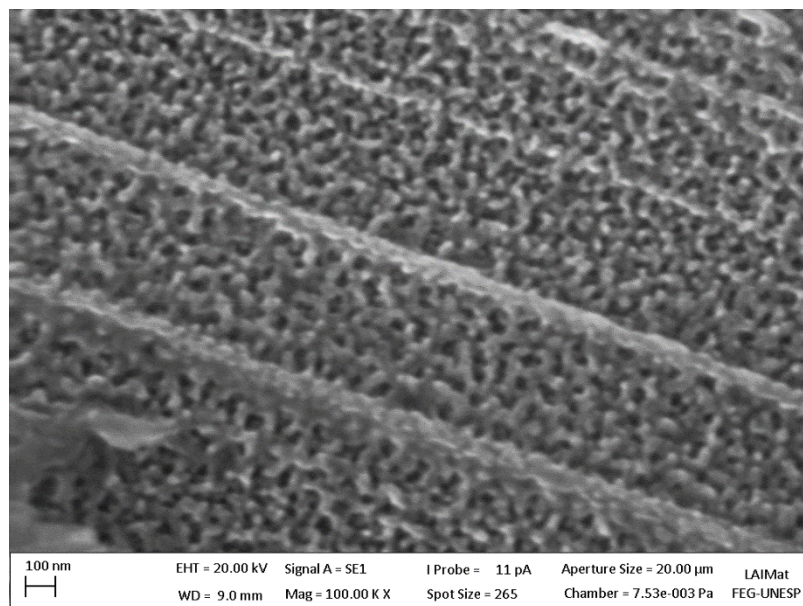
Fonte: Autor (2022)

Figura 12 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 6 – Teor de água: 20%



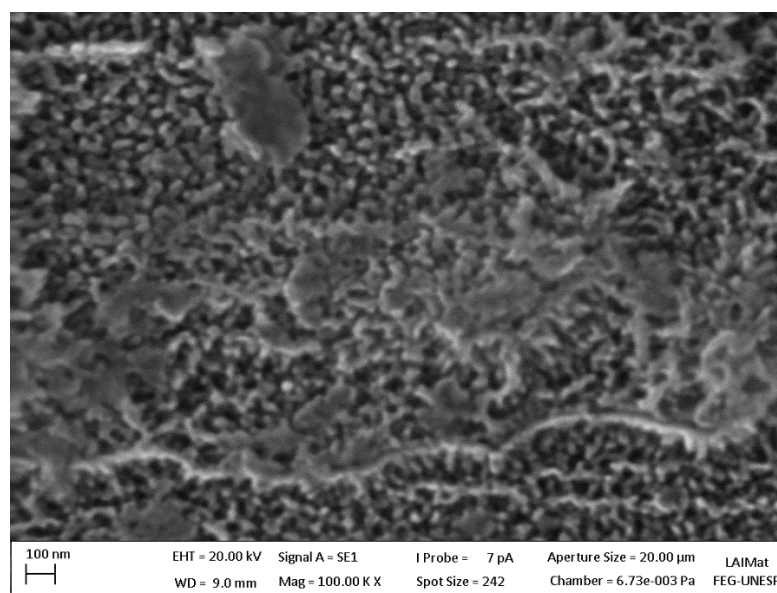
Fonte: Autor (2022)

Figura 13 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 7 – Teor de água: 25%



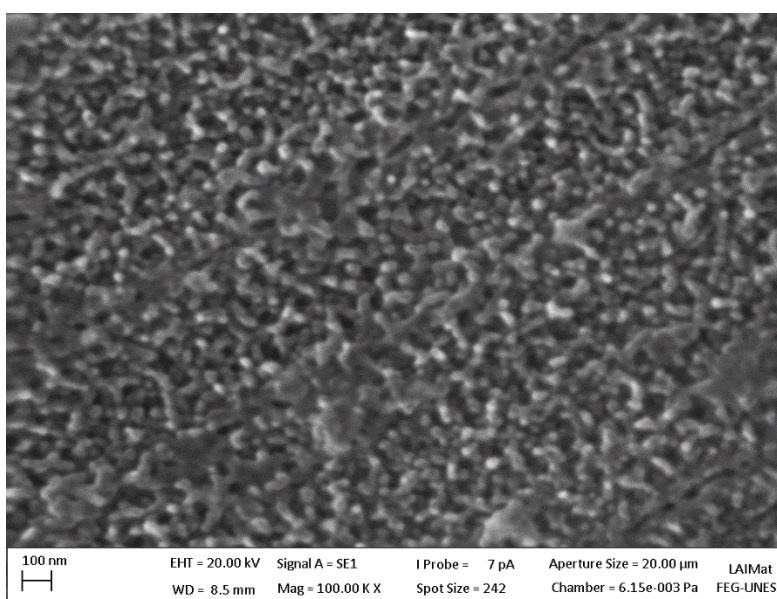
Fonte: Autor (2022)

Figura 14 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 8 – Teor de água: 30%



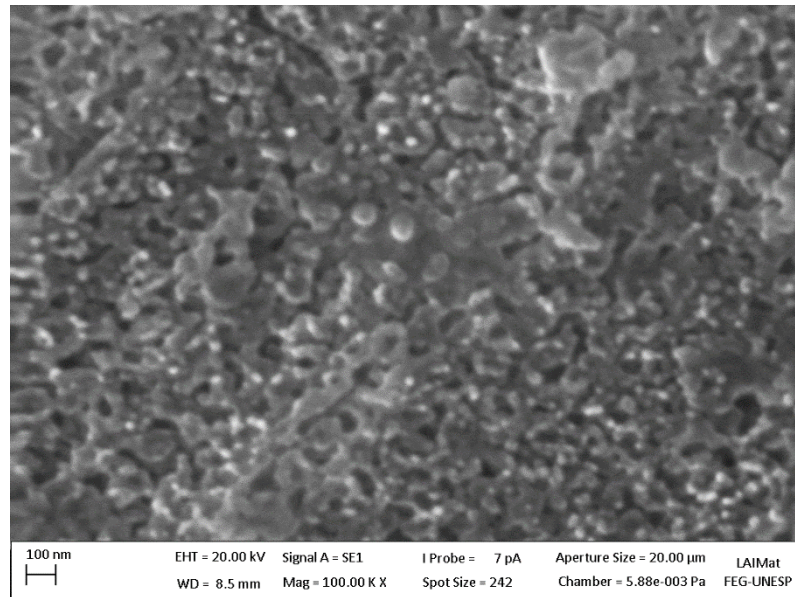
Fonte: Autor (2022)

Figura 15 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 9 – Teor de água: 35%



Fonte: Autor (2022)

Figura 16 – Imagens do MEV correspondente ao tratamento 10 – Teor de água: 40%



Fonte: Autor (2022)

A partir das imagens podemos ver que nos últimos tratamentos há formação de estruturas que se projetam em relação a base, dando um aspecto irregular a camada anodizada, enquanto em teores mais baixos de água, a camada, ainda que porosa apresenta uma topografia mais homogênea. Essa alteração pode estar relacionada a migração de íons. Com o aumento do teor de água, a solução se torna menos viscosa e, portanto, a troca de íons é beneficiada, com isso o processo pode se tornar mais “agressivo”, semelhante ao que ocorre em soluções aquosas, resultando em estruturas mais irregulares. Entretanto, apesar de observar a influência do teor de água na estrutura formada, ainda não foi possível obter uma camada de nanotubos homogênea e ordenada.

4.1 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma proposta para um próximo passo na pesquisa seria realizar novas anodizações com teores de água mais altos, ampliando o entendimento desse parâmetro na anodização do sistema Ti-Mo-Nb-Zr. Outra proposta seria refazer os estudos variando os outros parâmetros um de cada vez, esse estudo apesar de lento e trabalhoso, permitirá o maior conhecimento da influência dos parâmetros de anodização no tipo de estrutura formada em ligas dos sistemas Ti-Mo-Nb e Ti-Mo-Nb-Zr nas quais ainda não foi possível a obtenção de camadas

homogêneas de nanotubos ordenados.

5 CONCLUSÃO

O objetivo geral desse trabalho foi a modificação da superfície da liga Ti10Mo8Nb6Zr empregando as técnicas de oxidação. Tendo sido dividido em dois objetivos específico, a avaliação dos parâmetros de anodização, mais especificamente a influência do teor de água no tipo de camada anodizada. E a caracterização da camada anodizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O objetivo de avaliar o processo de anodização, por meio do estudo do teor de água foi atingido, sendo observado a influência da viscosidade da solução. Eletrólitos com maior viscosidade apresentaram maior homogeneidade da camada anodizada.

Não foi possível obter uma camada de nanotubos homogênea, porém foram crescidas camadas porosas regulares, conforme tratamento 1, 2, 5, 6, e 7. Resultado que encontra aplicação biomédica, pois torna a superfície mais atrativa ao desenvolvimento celular, e os poros podem ser utilizados para a incorporação de outros materiais, como medicamentos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. H. D. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti – Mo – Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 615, p. 666–669, 2014.
- CAROBOLANTE, J. P. A. **Surface modification of the experimental alloy Ti10Mo8Nb employing anodic oxidation**: in vitro studies. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017
- CAROBOLANTE, J. P. A. **Processamento de novas ligas quaternárias Ti10Mo8NbXZr (X= 4, 5 e 6) para aplicações biomédicas**: avaliação do comportamento mecânico, (micro) estrutural e eletroquímico. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2021.
- CHELARIU, R. *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 137, p. 280-289, 2014.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science & Engineering R**, Amsterdã, v. 87, p. 1–57, 2015.
- ESCADA, A, L. A. **Crescimento de nanotubos de TiO₂ na superfície da liga Ti-7,5Mo empregando oxidação anódica**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2012.
- GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. **Progress in Materials science**, Amsterdã, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.
- KONATU, R. T. **Funcionalização da liga Ti15Zr15Mo após crescimento de nanotubos de TiO₂ com recobrimento de quitosana, ácido hialurônico e partículas de ZnO para aplicações biomédicas**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2018.
- LI, Y. *et al.* Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 64, n. 6, p. 584–587, 2011.
- LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications. **R** 47, Amsterdã, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004.
- NNAMCHI, P. S. *et al.* Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 60, p. 68–77, 2016.
- PARK, J.; LAKES, R. **Biomaterials**: an introduction. 3. ed. Iowa City: Springer, 2007. 517 p.
- PEREIRA JÚNIOR, A. **Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti10Mo8Nb6Zr para aplicações biomédicas**. 2019. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019

RANGEL, A. L. R. **Modificação da superfície da liga Ti15Mo após crescimento de nanotubos de TiO₂ a partir da formação de filmes polímeros bioativos.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2017.

REGONINI, D. *et al.* A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: Reports**, Amsterdã, v. 74, n. 12, p. 377- 406, dez. 2013.