

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS**

Caroline de Marcelo Prata Nascimento

**ESTUDO COMPARATIVO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Bauru - São Paulo

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“ JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS

Caroline de Marcelo Prata Nascimento

Trabalho de conclusão de curso,
apresentado à Universidade Estadual
Paulista campus de Bauru, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Bacharel em Física de Materiais, sob
orientação do Prof. Dr: Américo Sheitiro
Tabata.

**ESTUDO COMPARATIVO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂
ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN**

N244e

Nascimento, Caroline de Marcelo Prata

ESTUDO COMPARATIVO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS
DE TiO₂ ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN / Caroline de
Marcelo Prata Nascimento. -- Bauru, 2019

32 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade
Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Américo Sheitiro Tabata

1. Espectroscopia Raman. 2. Nanotubos. 3. Dióxido de Titânio. 4.
Biomateriais. 5. Caracterização. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru.

Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Luci de Marcelo Prata e Donizete Antônio Nascimento, meus heróis, que apesar de todas as dificuldades me deram apoio, incentivo e me fortaleceram para que desistir nunca fosse uma opção.

Um muito obrigado às minhas irmãs Jacqueline, Karine e Aline, que nos momentos de minha ausência dedicados ao ensino superior, cuidaram dos meus pais e fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

Agradeço ao meu orientador Américo Sheitiro Tabata pela oportunidade de desenvolver uma pesquisa, pelo suporte e incentivo.

Agradeço às Professoras Lígia de Oliveira Ruggiero, Sandra Regina Teodoro Gatti, Rosa Maria Fernandes Scalvi, e aos professores Américo Sheitiro Tabata, André Luiz Malvezzi, Alexys Bruno Alfonso, José Humberto Dias da Silva, Edson Sardella, por terem sido as melhores professoras e professores desse curso, por terem me proporcionado tanto aprendizado e me inspirarem.

A Universidade Estadual Paulista Campus de Bauru pela oportunidade de cursar física
As minhas amigas e amigos Sioneia, Jéssica, Francine, Daniela, Alícia, Lucas L. Lucas R. e Bill por acreditarem em mim, me apoiarem em todo esse processo e pelas piadas.

Agradeço também ao Juarez e a Bruna por terem me disponibilizado as amostras para caracterização e desenvolvimento do presente trabalho.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho tem por motivação a funcionalização de superfícies do dióxido de titânio para aplicações em biomateriais, onde os objetivos são, obter amostras de nanotubos de dióxido de Titânio (TiO_2) por meio de anodização (um processo eletroquímico que visa formar uma camada de óxido na superfície de um metal) e caracterizá-las através da espectroscopia Raman, técnica baseada na diferença de frequência de um feixe incidente e um feixe espalhado. Quando o feixe interage com materiais que possuem estrutura cristalina ou moléculas grandes, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada traz em seu bojo a energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando, permitindo descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente. O Titânio e suas ligas têm demonstrado superioridade com relação à biocompatibilidade em aplicações biomédicas comparado ao aço inox, material comumente usado. Isso devido à imediata formação de uma camada de passivação, ou seja, um filme fino de dióxido de titânio em sua superfície, que promove uma significativa resistência à corrosão. Entretanto, o TiO_2 nativo é amorfo ou seja não apresenta um controle da camada formada em termos de estrutura, morfologia, as quais estão intimamente relacionadas com as propriedades de biocompatibilidade do material; Sendo assim, estudos com relação à modificação superficial do titânio e suas ligas são de grande importância para a otimização de biomateriais de titânio. Nossos resultados mostraram que para tempo 120s de anodização já havia ocorrido a formação de nanotubos de TiO_2 , e estes com as fases Anatase e Rutilo. Análise Raman para regiões de deslocamento próximas a 1700 cm^{-1} indicou a presença de material orgânico utilizado no processo de anodização que ficaram presos nas paredes dos nanotubos. Visando a aplicação destes em biomateriais faz-se necessário retirar tais compostos, que podem ser removidos por evaporação.

Palavras chave: Espectroscopia Raman, Nanotubos de TiO_2 , Biomateriais

ABSTRACT

This work is motivated by the functionalization of titanium dioxide surfaces for applications in biomaterials. The objectives are to obtain samples of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes through anodization (an electrochemical process that aims to form an oxide layer on the surface of a metal) and to characterize them using Raman spectroscopy, a technique based on the difference in frequency between an incident beam and a scattered beam. When the beam interacts with materials that have a crystalline structure or large molecules, the difference in energy between the incident and scattered radiation brings with it the energy with which atoms present in the studied area are vibrating, making it possible to discover how the atoms are connected, to have information about molecular geometry, how the chemical species present interact with each other and with the environment. Titanium and its alloys have shown superior biocompatibility in biomedical applications compared to stainless steel, a commonly used material. This is due to the immediate formation of a passivation layer, i.e. a thin film of titanium dioxide on its surface, which promotes significant resistance to corrosion. However, native TiO₂ is amorphous, i.e. there is no control over the layer formed in terms of structure and morphology, which are closely related to the biocompatibility properties of the material; therefore, studies into the surface modification of titanium and its alloys are of great importance for the optimization of titanium biomaterials. Our results showed that TiO₂ nanotubes had already formed by the 120s anodizing time, and these with the Anatase and Rutile phases. Raman analysis for displacement regions close to 1700 cm⁻¹ indicated the presence of organic material used in the anodizing process that was trapped in the nanotube walls. In order to apply these nanotubes in biomaterials, it is necessary to remove these compounds, which can be removed by evaporation.

Key words: Raman Spectroscopy, TiO₂ Nanotubes, Biomaterials

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	07
1.1. BIOMATERIAIS	07
1.2. TITÂNIO	08
1.3. TiO ₂	09
2. OBJETIVOS	11
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	11
3.1. TÉCNICAS UTILIZADA PARA A CONFECÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂ E FILME FINO NA FASE ANATASE	11
3.1.1. SPUTTERING.....	11
3.1.2. ELETRÓLISE EM MEIO ÁCIDO.....	13
3.2. CARACTERIZAÇÃO: ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
6. REFERÊNCIAS.....	28

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O Titânio (Ti), elemento químico pertencente ao grupo dos metais de transição (quarto grupo da tabela periódica) de número atômico 22 e massa atômica 47,867 u, é um metal tão forte quanto o aço, mas 45% mais leve. Por ser um metal leve e não oxidável, ou seja, possui resistência à corrosão, é muito utilizado em ligas para aplicação na área de biomateriais.

1.1. BIOMATERIAIS

Biomateriais são substâncias (que não sejam uma droga/fármaco) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, utilizados em sistemas biológicos para restaurar funções comprometidas por processos degenerativos ou traumatismos, em forma de implantes, aparelhos ou sistemas sem causar efeitos prejudiciais (TURRER e FERREIRA, 2007; HOLLINGER, 2012).

Os biomateriais são amplamente utilizados para a confecção de próteses ortopédicas e odontológicas. Por estas ficarem em contato direto com tecidos vivos normalmente por um longo período de tempo é essencial que esses materiais apresentem além de propriedades mecânicas adequadas para sua finalidade uma biocompatibilidade, ou seja, que não apresente efeitos nocivos ao organismo hospedeiro, como citotoxicidade (morte celular), carcinogenicidade (indução de câncer), mutagenicidade (dano genético), alergenicidade (respostas imunes) e trombogenicidade (coagulação sanguínea) (CHEN; THOUAS, 2015).

No século XIX quando a indústria metalúrgica começou a expandir, durante a revolução industrial começou-se utilizar materiais metálicos como biomateriais, para atender as demandas de reparação ósseas; utilizavam-se o aço inoxidável (Fe,Cr,Ni) por ser um metal barato, com propriedades mecânicas interessantes e resistências à corrosão para fixação de fratura interna de ossos longos (CHEN; THOUAS, 2015). Mesmo sendo um material atrativo o aço inoxidável apresenta algumas características de biocompatibilidade indesejáveis, tais como: a) a toxicidade do elemento níquel para o corpo humano e b) a liberação de grandes quantidades de ferro, o que pode conduzir danos às células do coração e fígado e também a aceleração do processo do aparecimento de doença de Alzheimer e Parkinson (BRAR, et al., 2009).

1.2. TITÂNIO

O titânio (Ti) e suas ligas têm demonstrado superioridade com relação à biocompatibilidade em aplicações biomédicas, devido à significativa resistência à corrosão promovida pela imediata formação de uma camada de passivação (filme fino de dióxido de titânio, TiO_2) em sua superfície (VIRTANEN et al., 2008).

O titânio comercialmente puro (Ti-cp), que corresponde a aproximadamente 30% da produção total de titânio como biomaterial, é composto de 98,9% a 99,6% de Ti, tendo os elementos oxigênio (0,18% a 0,40% em peso) e ferro (0,20% a 0,50% em peso) como contaminantes primários; possui quatro estruturas cristalinas conhecidas: as fases α (hexagonal compacta) e β (cúbica de corpo centrado) e a fases $\alpha + \beta$. A temperatura ambiente o Ti puro se encontra em sua fase α , sua fase mais estável, e em altas temperaturas (acima de 882 °C) ele se apresenta na fase β .

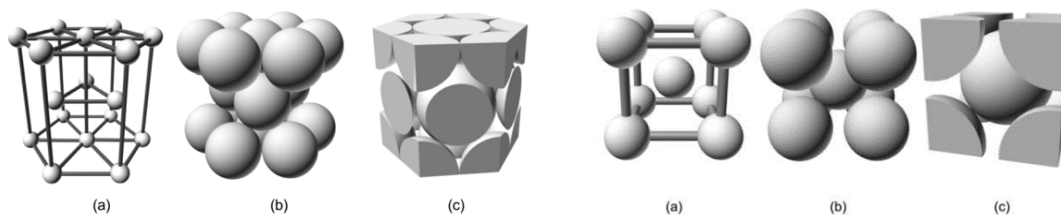


Figura 1.1: Estruturas cristalinas para o titânio metálico, à esquerda na fase hexagonal α e a direita na fase cúbica β ; sendo ambas representadas nas formas a) Célula unitária por esferas reduzidas, b) Esfera rígida e c) célula unitária por meio de esferas rígidas. (Imagens: Civil Engineering Blogger)

A segunda geração de biomateriais a base de titânio, obtidos através de ciclos de tratamentos térmicos do titânio puro na fase α e ou pela adição de elementos estabilizadores da fase β (V, Mo, Cu, Fe, Nb, Zr e Ta) apresentam um módulo de elasticidade bem próximo ao osso humano com alta resistência mecânica, devido à presença da fase β (MELLO, 2000; GEETHA et al., 2001; BABILAS et al., 2013; VICENTE, 2014; CORREA, 2015).

Mas além de boas propriedades mecânicas quando falamos de segunda geração de biomateriais a base de titânio, faz-se necessário falar em biocompatibilidade e isso requer entender como o dióxido de titânio auxilia nesse processo e o que pode ser feito para melhorar cada vez mais esses dispositivos que estão se tornando cada vez mais importantes para a melhora da qualidade e expectativa de vida.

1.3. TiO₂

Por conta de suas características eletroquímicas, o titânio e suas ligas apresentam a formação espontânea de uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) qual previne a corrosão do metal (SUL et al., 2002). Esta camada passiva de TiO₂ apresenta grande estabilidade e é responsável pela biocompatibilidade melhorada dos implantes de titânio, devido ao baixo nível de condutividade elétrica, maior resistência à corrosão e estabilidade termodinâmica em vários pHs fisiológicos (SUL et al., 2002; PARK; LAKES, 2007; RATNER et al., 2013; ANANTH et al., 2015).

Entretanto TiO₂ nativo é amorfo e não apresenta um controle da camada formada em termos de estrutura, morfologia e composição, as quais estão intimamente relacionadas com as propriedades de biocompatibilidade do material (SUNDELL et al., 2017). Assim, estudos com relação à modificação superficial do titânio e suas ligas, com a criação de um filme fino de TiO₂ tem aumentado e é de grande importância para a otimização de biomateriais de titânio e suas ligas (OLIVEIRA, et. al, 2015; RIBEIRO, et al., 2015; ALVES, et al., 2017).

O dióxido de titânio apresenta, principalmente três fases cristalinas: anatase (estrutura tetragonal), rutilo (estrutura tetragonal) e brookita (estrutura ortorrômbica) mostradas pela Figura 1.2 abaixo, sendo que as mais importantes para aplicação em biomateriais são rutilo e anatase, pois são mais estáveis e apresentam uma considerável melhora na capacidade de osseointegração dos implantes (PATTANAIK; PAWAR; PATTANAIK, 2012), pois ambas as estruturas cristalinas possuem arranjos atômicos favoráveis ao crescimento de cristais de apatita biologicamente ativos, ou seja, similares à estrutura inorgânica óssea (UCHIDA et al., 2003; ROSSI et al., 2007), o que não é observado na camada amorfa natural de TiO₂ (WANG et al., 2000). As estruturas anatase e rutilo estão organizadas como cadeias de octaedros de TiO (Fig. 1.2, a e b) e se diferenciam pelas distorções nos octaedros e pelas ligações Ti-O mais curtas na fase anatase. Os comprimentos de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio são todos diferentes. Uma das grandes vantagens da fase rutilo para o TiO₂ com aplicação em biomateriais é o aumento da resistência à tribocorrosão de implantes de Ti sem comprometer as propriedades biológicas da superfície (ALVES et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2015). Esta característica é observada devido à elevada dureza do TiO₂ rutilo, o qual apresenta um maior empacotamento atômico em comparação com a fase anatase (KHALIFA; LIN; ISMAT SHAH, 2010).

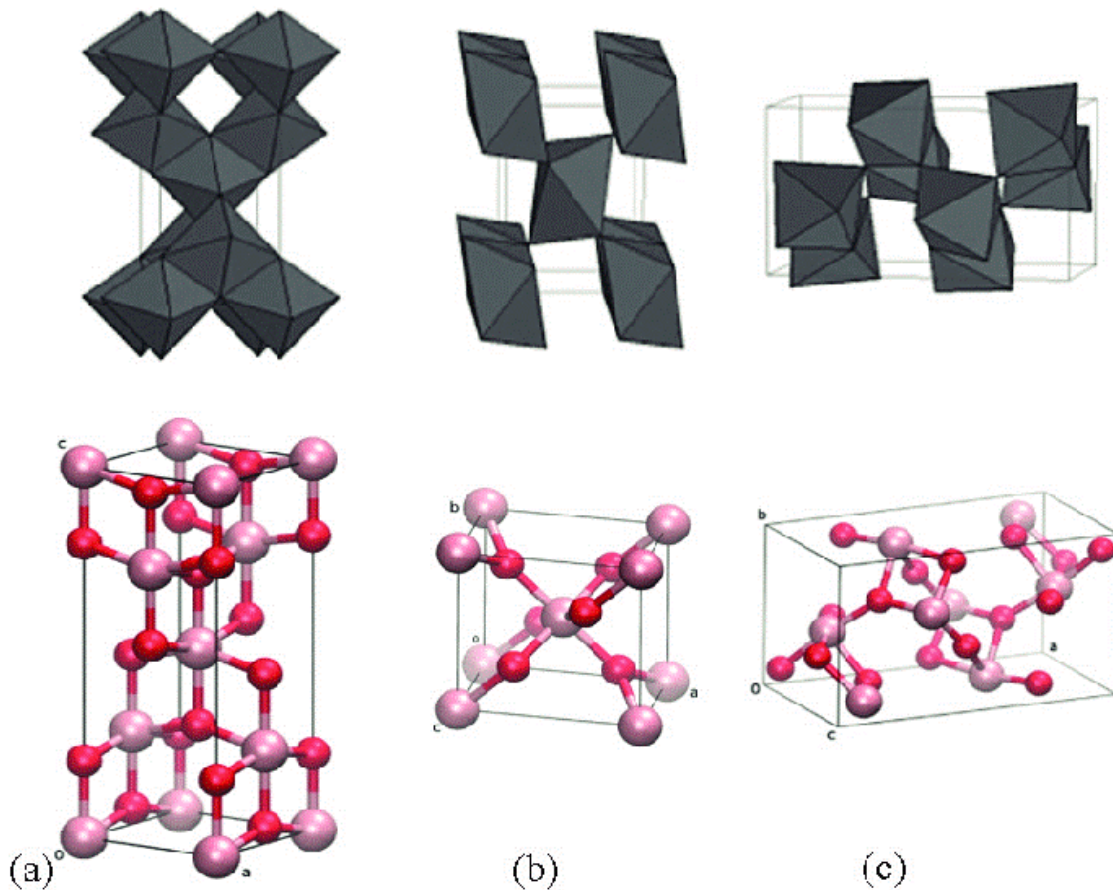


Figura 1.2: Fases cristalinas do TiO_2 , a) Anatase, b) Rutilo e c) Brookita. Em rosa temos os titânios e em vermelho os oxigênios (GODBERT N. 2018)

Tendo em vista a importância do desenvolvimento de novas ligas de titânio, baseadas em elementos que podem melhorar suas propriedades mecânicas sem efeitos nocivos para saúde, visando também melhorar através da modificação e estabilização de sua estrutura cristalina seu comportamento com relação à corrosão, desgaste e bio-tribocorrosão e o aprimoramento nos processos de ancoramento, adesão e proliferação celular e osseointegração, buscaremos aqui analisar e caracterizar as propriedades vibracionais do dióxido de titânio através da Espectroscopia Raman que trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. (FARIA, 2011).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é analisar amostras de nanotubos de TiO_2 , obtidas através da técnica de eletrólise em meio ácido com a finalidade de realizar um estudo comparativo das propriedades das amostras, caracterizadas por espectroscopia Raman.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. TÉCNICAS UTILIZADA PARA A CONFECÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO_2 E FILME FINO NA FASE ANATASE

3.1.1. SPUTTERING

O sputtering é uma técnica de produção de filmes finos cristalinos, que tem se mostrado uma boa alternativa para produção de filmes pois quando comparada com a técnica de Epitaxia por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy, MBE) seu custo de implementação e manutenção são mais atrativos e, assim como o BEM, produz amostras de alta qualidade. (AGNARSSON, 2013; BRAECKMAN, 2013; LINDGREN, 2003)

A técnica denominada "reactive RF magnetron sputtering" consiste na ejeção de átomos de um alvo, através de bombardeamento iônico (SMITH, 1995). Os íons utilizados no processo são produzidos por excitação elétrica de um gás, através da introdução de eletrodos, produzindo um plasma no qual estão presentes elétrons, íons, e espécies neutras. A aceleração de elétrons livres, causada pelo campo elétrico, e a posterior colisão destes com os átomos e moléculas do gás produzem íons positivos e elétrons secundários. Os íons positivos do plasma são acelerados para o cátodo (alvo), e produzem a ejeção dos átomos da superfície do material que constitui este eletrodo através de colisões. Os átomos ejetados do alvo atravessam o plasma e posteriormente atingem um substrato, que faz parte do anodo, criando condições para a formação de um filme sobre ele (SMITH, 1995). Em geral, o anodo compreende o porta-substrato e as paredes da câmara de deposições, os quais estão geralmente aterrados (TONIATO, 2013).

A Figura 3.1 abaixo ilustra o processo explicado acima, elencando as posições dos elementos que constituem em sistema de sputtering.

SPUTTERING

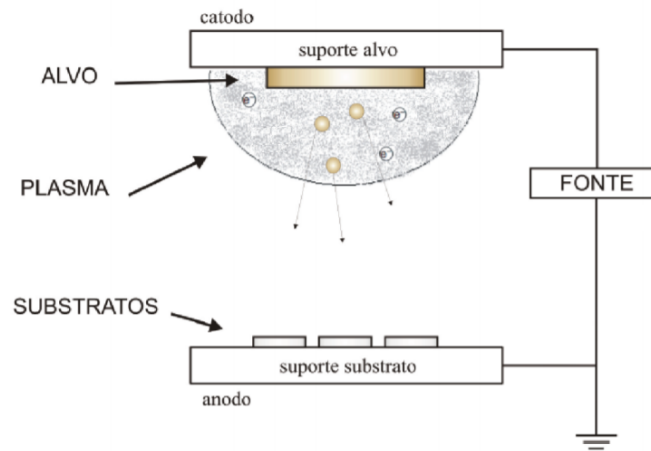


Figura 3.1: Sputtering, sistema para a produção de filmes finos. (adaptado CARDOSO,2018)

No presente caso de pesquisa, para a produção da amostra de TiO_2 utilizou-se o sistema comercial Kurt J. Lesker (Figura 3.2), composto por uma câmara de alto vácuo de aço-inox, que possui um analisador de gases residuais, gerador de rádio frequência (RF) e um sistema de bombeamento turbo-molecular (1000 L/s). O alvo (cátodo) e o substrato eram constituídos de titânio (Ti 2 mm de altura e 9,8 mm de largura). O gás utilizado para geração de plasma foi o argônio (Ar) e para gerar o filme de TiO_2 utilizou-se gás oxigênio para reagir com o Ti.

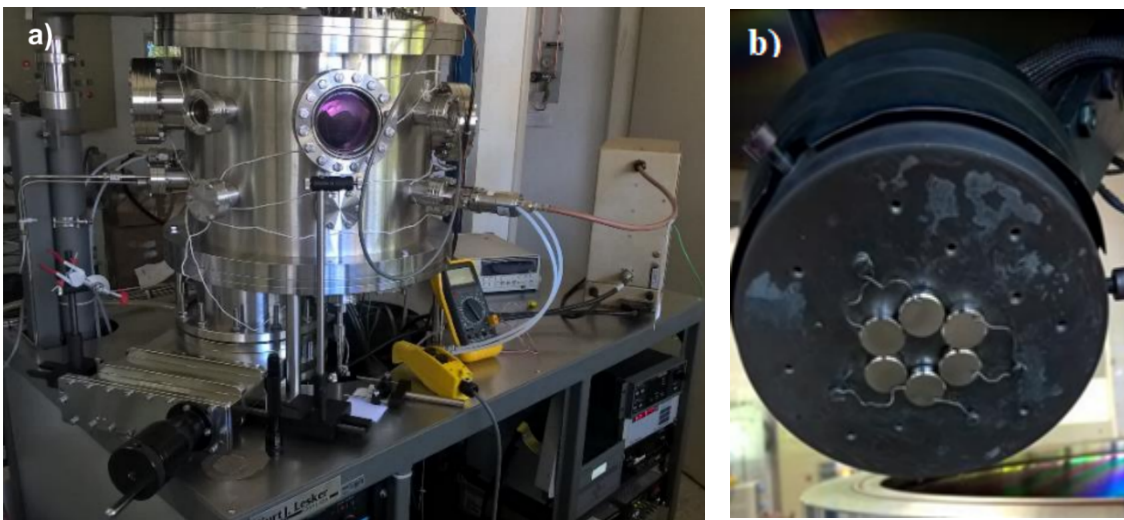


Figura 3.2: a) Sistema de Sputtering, Kurt J. Lesker onde foram crescidos os filmes.
b) Porta substrato com seis substratos.

Utilizando um controlador eletrônico aqueceu-se os substratos, aplicando rádio frequência (13,56 MHz) para reduzir efeitos de carga elétrica acumulada em alvos isolantes. Para uniformizar a superfície dos substratos, os mesmos foram lixados, ao final foram inseridos no ultrassom (UNIQUE – USC-700) 10 minutos em álcool isopropílico e 10 minutos em água deionizada, com o objetivo a remoção da sílica da lixa.

Para um crescimento uniforme na superfície do substrato cresceu-se primeiro uma camada de Ti para depois obter o óxido, empregando uma temperatura de 600 °C; Fluxo de Ar: 40,0 (sccm) (cm^3/m , unidade de fluxo de gases); potência: 290 W; pressão de $2,3 \times 10^{-3}$ torr com tempo de deposição igual a 720 min. Para a obtenção do dióxido de titânio na fase Rutilo utilizou-se os mesmos parâmetros elencados anteriormente, diferenciando-se apenas pelo fato de que para o crescimento do filme de Ti o fluxo de O_2 era nulo, e para o filme de dióxido utilizou-se o fluxo de 4,0 (sccm).

O processo acima foi realizado no Laboratório de Filmes Semicondutores, por Bruna.

3.1.2. ELETRÓLISE EM MEIO ÁCIDO

Para a formação dos nanotubos foi utilizado o processo de anodização eletroquímica, processo anticorrosivo que consiste na oxidação superficial e formação de camada de óxido protetora em peças metálicas colocadas como ânodo numa eletrólise, processo comumente utilizado para a obtenção e modificação de superfícies, principalmente na microescala, sendo possível obter com este método nanotubos de TiO_2 com tamanho de poro entre 22-110 nm, comprimento entre 200-600 nm e espessura de parede entre 7-34 nm controlando-se os parâmetros de síntese. A síntese eletrolítica dos nanotubos de TiO_2 é geralmente realizada empregando-se o método galvanostático ou método potencioestático nos quais o óxido apresenta alta solubilidade (FERREIRA, 2016).

Nessas condições, o potencial atingido pelo sistema fica abaixo do potencial de ruptura do óxido, método potencioestático, com o objetivo de formar uma estrutura homogênea.

A grande maioria dos trabalhos sobre o tema é realizada em meio ácido com adição de íons fluoreto, que provoca a dissolução parcial do filme formado tornando possível a formação de nanotubos de dióxido de titânio após o sistema atingir o equilíbrio dinâmico, onde a dissolução química ocorre devido a formação de uma complexo solúvel e o equilíbrio é alcançado após um grande período de anodização (OLIVEIRA, 2016).

No presente trabalho utilizou-se o titânio comercialmente puro. As amostras foram lixadas, polidas e, posteriormente imersas em álcool isopropílico (C_3H_8O) 99,5%, em uma lavadora ultrassônica, por 15 min, em seguida foi imersa por mais 15 min em água destilada.

Para preparação da solução eletrolítica foi utilizado 194 ml de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) 99.5%, 0,65 g de NH_4F (97%) e 6 ml de H_2O destilada. Em uma das extremidades foi fixada uma placa de platina de 2 x 2 cm (cátodo) e na outra extremidade o eletrodo de trabalho (ânodo), no caso a amostra de titânio comercialmente puro.

A figura 3.2 abaixo mostra uma célula eletrolítica para a produção de nanotubos de dióxido de titânio.

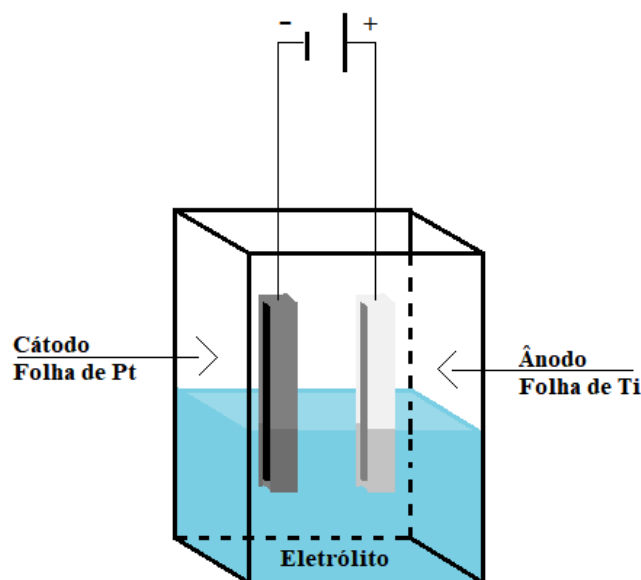


Figura 3.2: Célula eletrolítica para obtenção de nanotubos de TiO_2 . (Fig. produzida pela própria autora)

No processo de anodização utilizou-se os equipamentos mostrado na Figura 3.3, onde o dispositivo contém uma célula eletrolítica com o volume de 200 ml, um agitador magnético (Marcon), uma fonte de tensão (Keysight N5751A, 300V/2.5 750W, DC) e um multímetro (Agilente). Essa parte da pesquisa foi realizada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

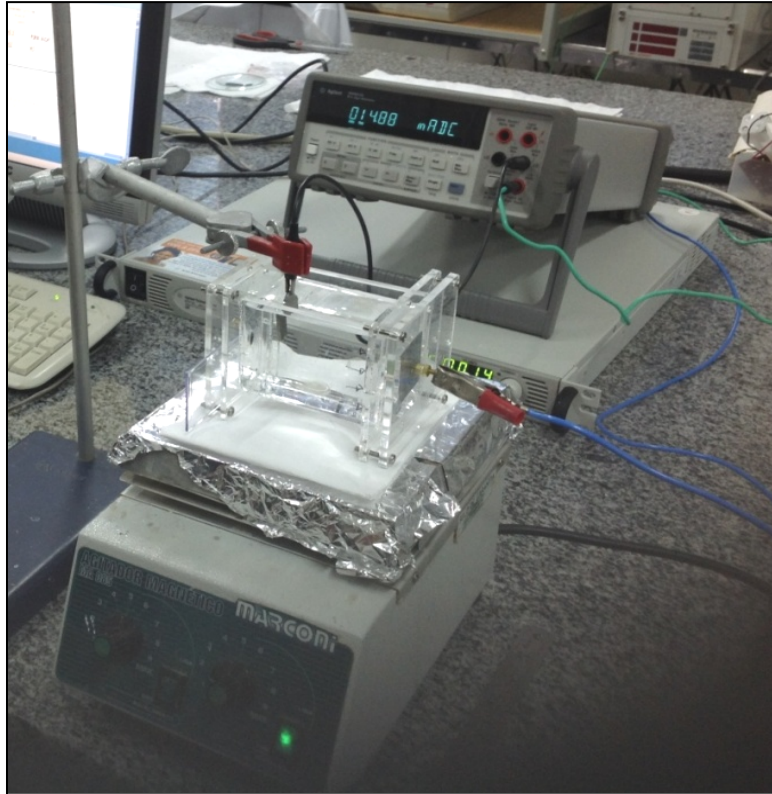


Figura 3.3: Equipamentos utilizados no processo de anodização.

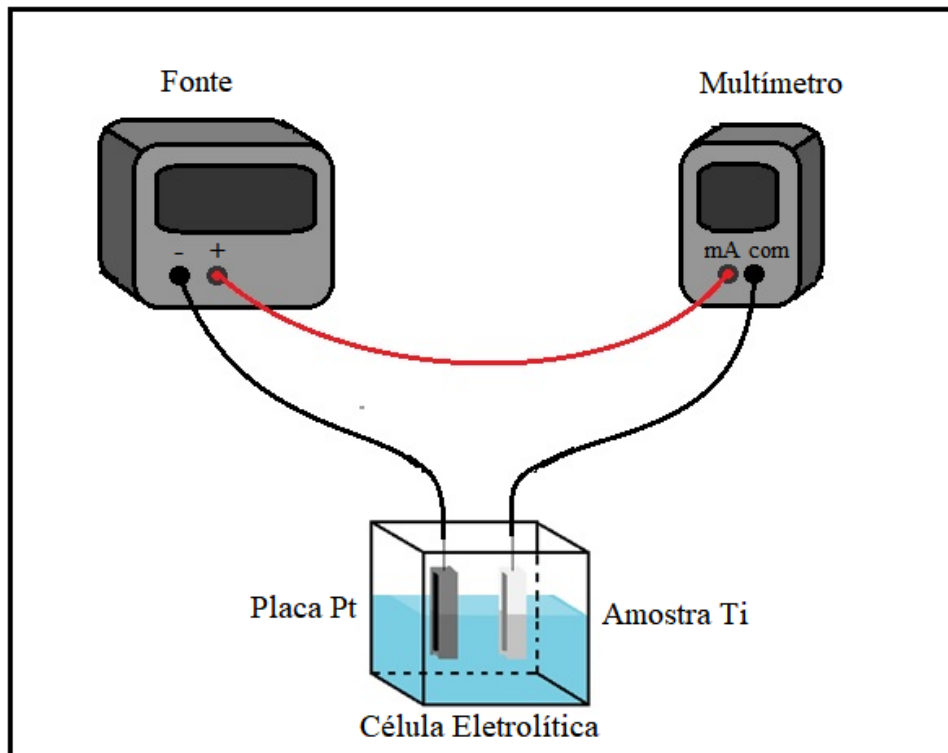
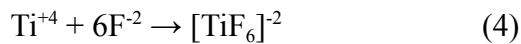
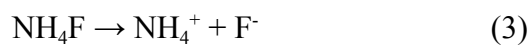
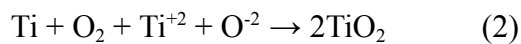
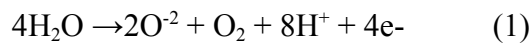


Figura 3.4: Esquema de ligação dos equipamentos para o processo de anodização. (Elaborada pela autora).

A aplicação de um potencial entre os eletrodos provoca a liberação, por oxidação, de elementos oxigênio (equação 1) que se ligam a superfície do titânio formando uma camada de TiO₂ (equação 2). Ao mesmo tempo, íons de flúor (F⁻) (equação 3), migram para o ânodo, dissociando vários pontos da superfície de TiO₂, liberando cátion de Ti⁺⁴. Parte destes íons se recombina com o oxigênio formando mais TiO₂ sobre a superfície da amostra, e parte destes migram para o eletrólito formando o complexo estável hexafluoreto de titânio, que fica então suspenso no eletrólito (equação 4).



A formação do dióxido de titânio (TiO₂), e consequentemente a formação dos nanotubos é um processo que depende essencialmente da tensão aplicada nos eletrodos (associado diretamente à quantidade de F⁻ que vai chegar até a superfície da amostra) e do tempo do processo de anodização.

Aplicando um potencial de 60 V e diferentes tempos de tratamento para cada amostra, sendo estes :16s, 22s, 30s, 60s, 120s, 240s, 300s, 360s, 900s, 1500s. Isso com intuito de analisar a evolução e o desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO₂ na superfície das amostras de titânio. Em seguida as amostras foram imersas em álcool isopropílico (C₃H₈O) 99,5% numa lavadora ultrassônica por 15 min, e depois por mais 15 min em água destilada, para retirada dos resíduos do eletrólito.

3.2. CARACTERIZAÇÃO: ESPECTROSCOPIA RAMAN

As técnicas de espectroscopia estão baseadas na interação da radiação eletromagnética com a matéria e dependendo da energia da radiação empregada, é possível obter informações sobre diferentes propriedades do sistema.

Do ponto de vista quântico, o espalhamento Raman acontece devido à interação inelástica entre a luz incidente e a matéria, dando lugar a criação ou aniquilação de um fônon. Como o fônon é um quantum de energia das vibrações da rede cristalina, esta vai perder ou ganhar energia resultando em uma diminuição ou um aumento da frequência do fóton espalhado. Caso a frequência do fóton espalhado seja menor que a frequência do fóton incidente, um quantum de energia é adicionado à amostra, ou seja, se a energia incidente é maior que a energia espalhada, nesse caso temos um comportamento

inelástico do tipo Stokes. Caso a frequência do fóton espalhado seja maior que a frequência do fóton do laser incidente um fônon é aniquilada da amostra, e então estamos diante de um processo anti-Stokes. Se a frequência do fóton incidente e espalhado são iguais, caracterizando um processo elástico, no espectro Raman essa radiação aparece como uma linha intensa em 0 cm^{-1} , que é chamado de espalhamento Rayleigh. A figura 3.3 abaixo ilustra esses três processos.

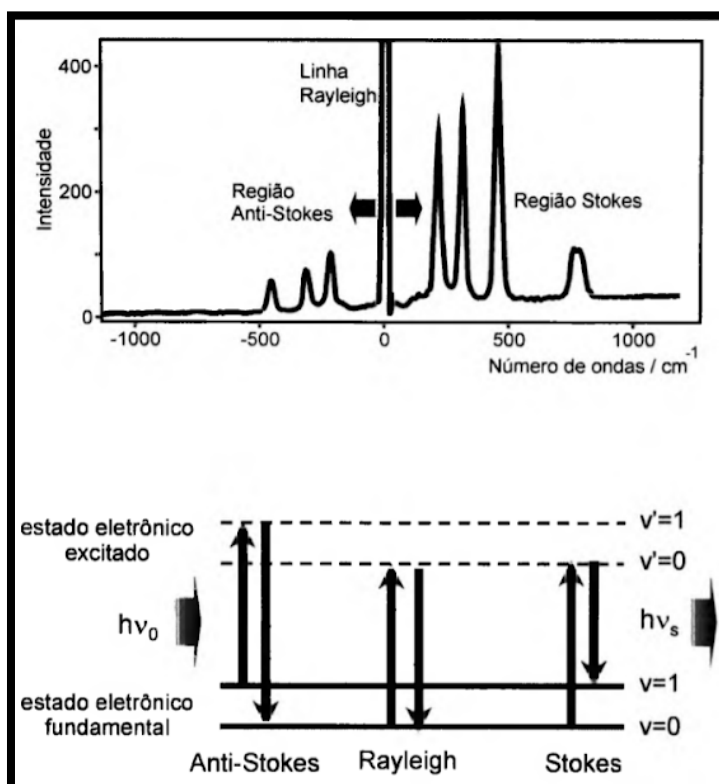


Figura 3.3: Ilustração da relação entre a radiação incidente e espalhada sobre uma amostra e seus respectivos nomes.

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando, e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas.

Para caracterização das amostras em temperatura ambiente, utilizou-se um aparelho de micro Raman em configuração de medida backscattering (configuração onde os feixes do espalhamento Raman são coletados com o mesmo ângulo do feixe incidente), e um laser de estado sólido-532nm -100mW. O equipamento Raman continha um monocromador triplo-Jopin-Yvon T64000, uma câmara CCD-Spectrun One, e um Microscópio-Olimpo com lente de 50x, mostrados nas imagens abaixo.

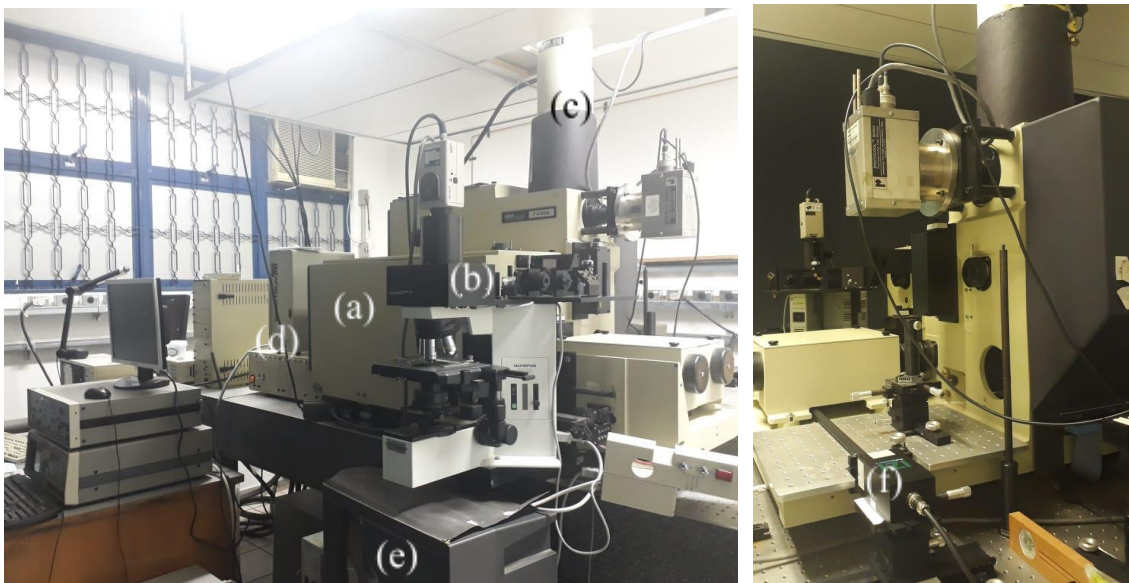


Figura 3.4: Montagem experimental do equipamento de Micro- Raman. Em (a) temos o monocromador, em (b) o microscópio, em (c) a câmara CCD, em (d) os drivers de controle da câmara e do monocromador, em (e) o monitor de vídeo para posicionar a amostra e o feixe e (f) o laser de estado sólido.

Os dois primeiros estágios do monocromador (duas grades de difração) têm a função de filtrar as linhas do laser e o terceiro realizar a fase espectrográfica. A câmara CCD faz a detecção do sinal Raman, e para evitar ruídos térmicos, esta é resfriada com nitrogênio líquido. O laser emite uma potência de saída de 100 mW, mas a lente do microscópio de 50x possibilitava que incidisse sobre um feixe focalizado de diâmetro entre 5-10 μm de potência entre 10 e 40 mW. A figura 3.5 abaixo mostra um esquema da configuração do Raman utilizada.

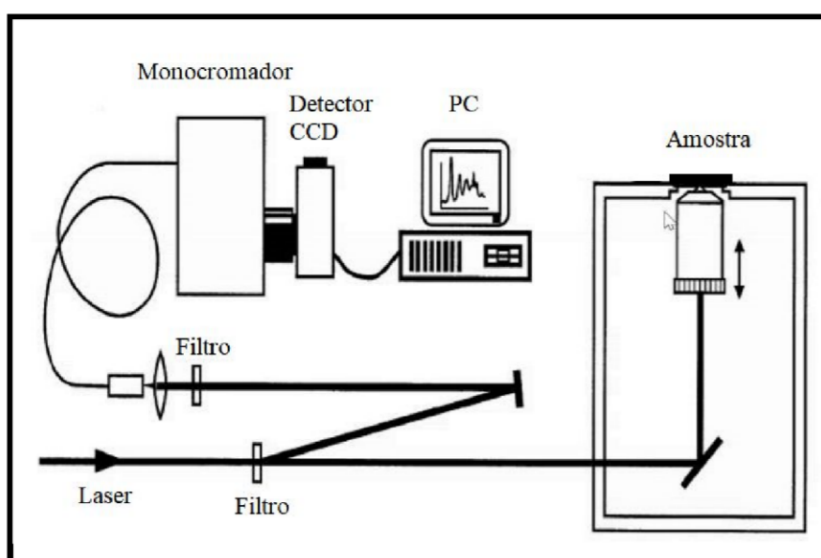


Figura 3.5: Configuração dos elementos do micro Raman

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A anodização eletroquímica possibilita a funcionalização da camada de TiO_2 sobre a superfície de implantes de titânio com elementos osteo-ativos como o cálcio e o fósforo, além disso, permitem a produção de micro e nano estruturas biologicamente inspiradas, que mimetizam as micro e nano estruturas do osso natural, o que pode melhorar a interação material/células, aprimorando e acelerando o processo de ósseo-integração. A Figura 4.1 apresenta a microestrutura do osso natural (a) e nanotubos obtidos pelo processo de anodização eletroquímica, tratado por 1500s com tensão de 60v (b).

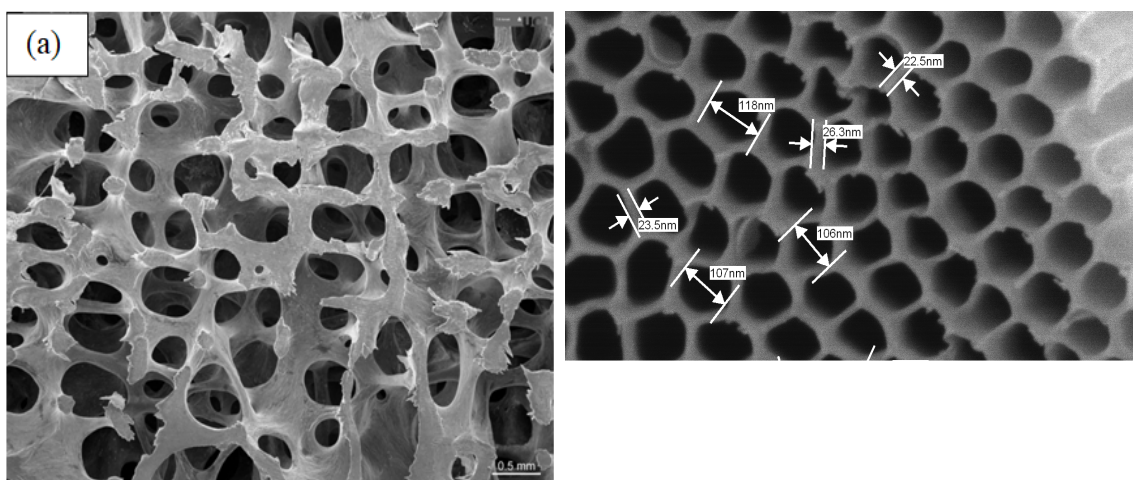


Figura 4.1: (a) Estrutura natural do osso de uma mulher de 30 anos (Fonte: Bone Research Society) (b) Mostra a estrutura obtida para a camada superficial de TiO_2 sobre o Ti a partir da técnica de anodização eletroquímica, amostra tratada por 1500s (Microscopia eletrônica (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F).

Analisando a figura podemos perceber a semelhança das estruturas de um osso e de uma superfície eletroquimicamente tratada. Essa e outras técnicas que nos permite modificar e funcionalizar superfícies para que se pareçam com sistemas naturais, no caso dos nanotubos de dióxido de titânio as aplicações em produção de próteses e outros biomateriais, peças que precisam ser fixadas em ossos, ou próteses que visam a restauração destes, pois permitem uma melhor ósseo-integração dos dispositivos e como consequência aumenta a vida útil do material e reduz os riscos causados pela má fixação.

Obtivemos o deslocamento Raman de todas as amostras no intervalo de energia de 200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} . A figura 4.2 abaixo apresenta um gráfico dos espectros Raman de amostras obtidas por anodização eletroquímica com diferentes tempos de tratamento

entre 200 e 800 cm^{-1} sendo esse o intervalo em que os picos característicos dos planos cristalinos do dióxido de titânio se encontram.

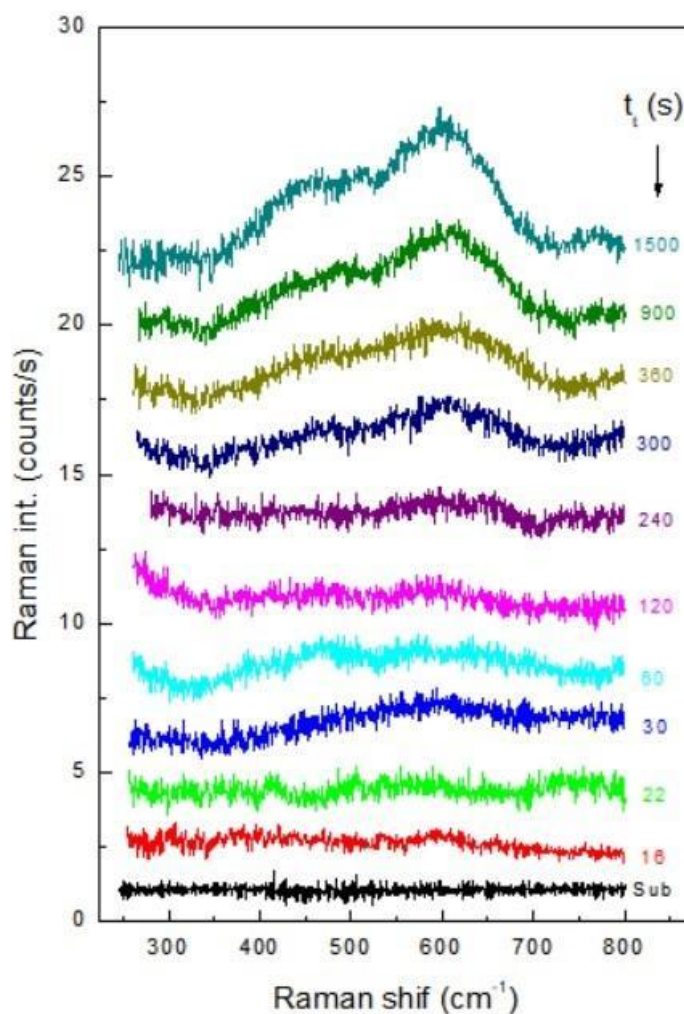


Figura 4.2: Gráfico dos espectros Raman de amostras obtidas por anodização eletroquímica com diferentes tempos de tratamento. Onde o eixo das abscissas apresenta o Raman shift (deslocamento Raman), o eixo das ordenadas ao lado esquerdo apresenta a intensidade Raman, e ao lado direito o tempo de tratamento de cada amostra identificado pelas cores, sendo Sub a curva do substrato utilizado, que seria a amostra de Ti metálico.

Analisando o gráfico pode-se perceber que para o titânio sem nenhum tratamento (substrato) não temos nenhum deslocamento Raman, apenas ruídos, isso porque a espectroscopia Raman detecta apenas a vibração da rede cristalina e de moléculas grandes, e o titânio metálico comercialmente utilizado é amorfo ou seja não possui uma periodicidade da disposição de seus átomos, não apresentando estrutura cristalina.

Ainda analisando a figura é possível notar que com o aumento do tempo de tratamento das amostras há o surgimento de picos, que se tornam mais intensos, isso indica a formação de estrutura cristalina.

Como o método empregado para a obtenção das amostras (seção 3.1.2) foram intencionalmente aplicadas para a produção de nanotubos de dióxido de titânio, faz-se necessário verificar se os picos observados correspondem ao mesmo.

Como discutido na seção 1.2.1 o TiO_2 pode ter três estruturas cristalinas sendo que destas as fases anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) as mais estáveis, com maior propensão de ocorrer. Com isso comparou-se a curva do deslocamento Raman da amostra tratada por 1500s com o deslocamento Raman de uma amostra constituída apenas de TiO_2 anatase, (curva experimental para uma amostra obtida por sputtering cujo procedimento foi detalhado na sessão 3.1.1), e picos característicos do TiO_2 rutilo, como mostra a figura 4.3 abaixo.

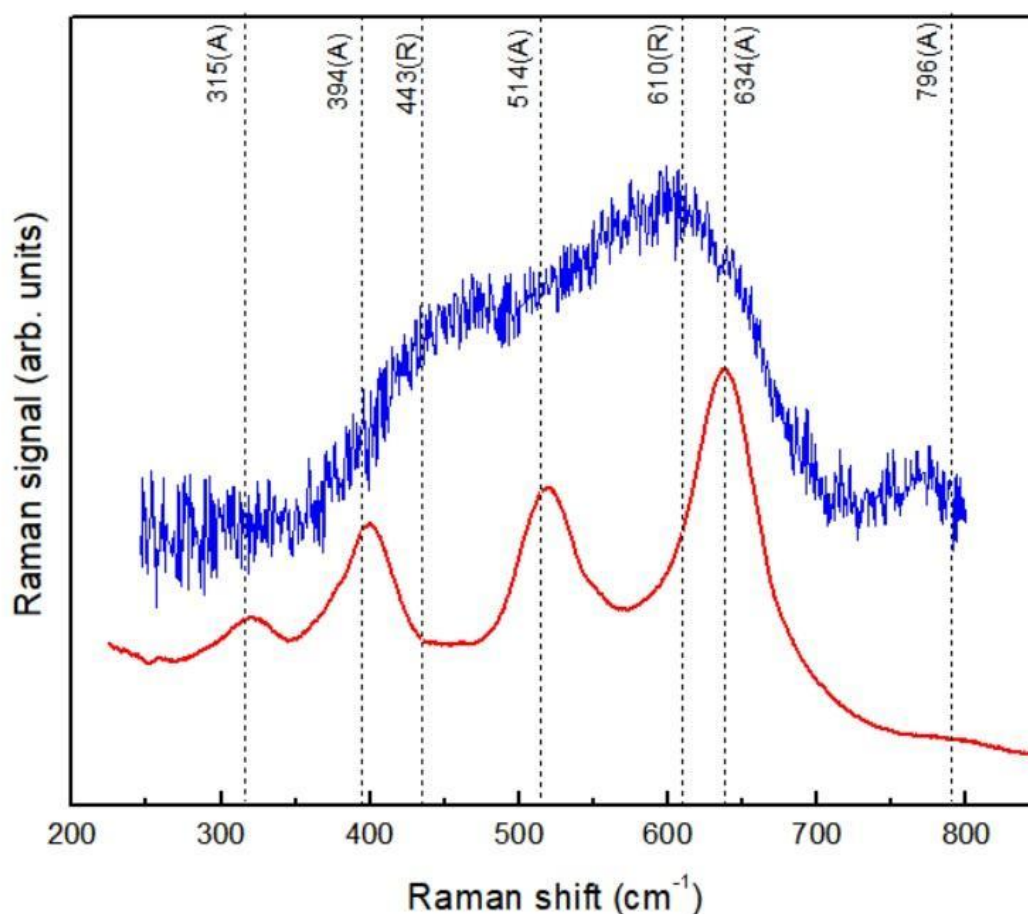


Figura 4.3: Comparação do espectro Raman da amostra tratada o 1500s (em azul) com a curva característica do TiO_2 na fase anatase (vermelho). Os picos característicos de cada estrutura cristalina aparecem indicados com linhas tracejadas onde (A) é anatase e (R) é Rutilo.

De acordo com a figura acima é possível que de fato tenhamos a formação do dióxido de titânio durante nosso processo de eletrólise, formando as suas duas estruturas cristalinas mais estáveis.

Para estimar a proporção de cada uma das configurações, com o auxílio do software Origin 8, normalizou-se as intensidades das curvas da figura 4.3 e aplicando o cálculo de integrais calculou-se as áreas sob a curva da amostra tratada por 1500s, sob a curvas da fase anatase. Subtraindo as áreas encontrou-se o valor da região correspondente ao rutilo. A tabela abaixo apresenta os valores obtidos e a porcentagem aproximada de cada estrutura com relação a amostra.

Área(Unit. Arb.)	Amostra (1500s)	Anatase	Rutilo
	367	260	107
%		71	29

Tabela 4.1: Área e porcentagem calculada de cada estrutura cristalina do dióxido de titânio.

De acordo com a tabela podemos admitir que a estrutura cristalina formada predominantemente foi a anatase sendo aproximadamente 71% da amostra, os outros 29% restantes corresponde ao a TiO₂ rutilo, não percebemos no intervalo analisado, nenhum pico característico da fase brookita, mas isso não impede que tal fase tenha se formado, essa só não foi levada em consideração pois sua instabilidade faz com que mesmo com uma probabilidade de obtê-la a contribuição desta na porcentagem seria muito pequena.

Da seção 3.1.2 sabe-se que a quantidade de nanotubos depende do tempo de tratamento, ou seja, quanto maior a exposição da amostra mais nanotubos serão formados. Seguindo essa linha de raciocínio, com o auxílio do software Origin, calculou-se a área de cada uma das curvas do gráfico apresentado na figura 4.2. A tabela 4.4 abaixo apresenta os valores obtidos para cada tempo.

LEGENDA									
Tempo de anodização (s)					Intensidade integrada (Uni. Arb)				
16	8,4	30	38,5	120	91,2	300	260,7	900	737,6
22	26,1	60	66,7	240	221,2	360	381,8	1500	1056,4

Tabela 4.4: Intensidade integrada com seus respectivos tempos de anodização, onde as células em cinza representam o tempo e as brancas a intensidade integrada.

Com os dados desta tabela plotou-se um gráfico de intensidade integrada versus o tempo de anodização, resultando na figura 4.4 abaixo.

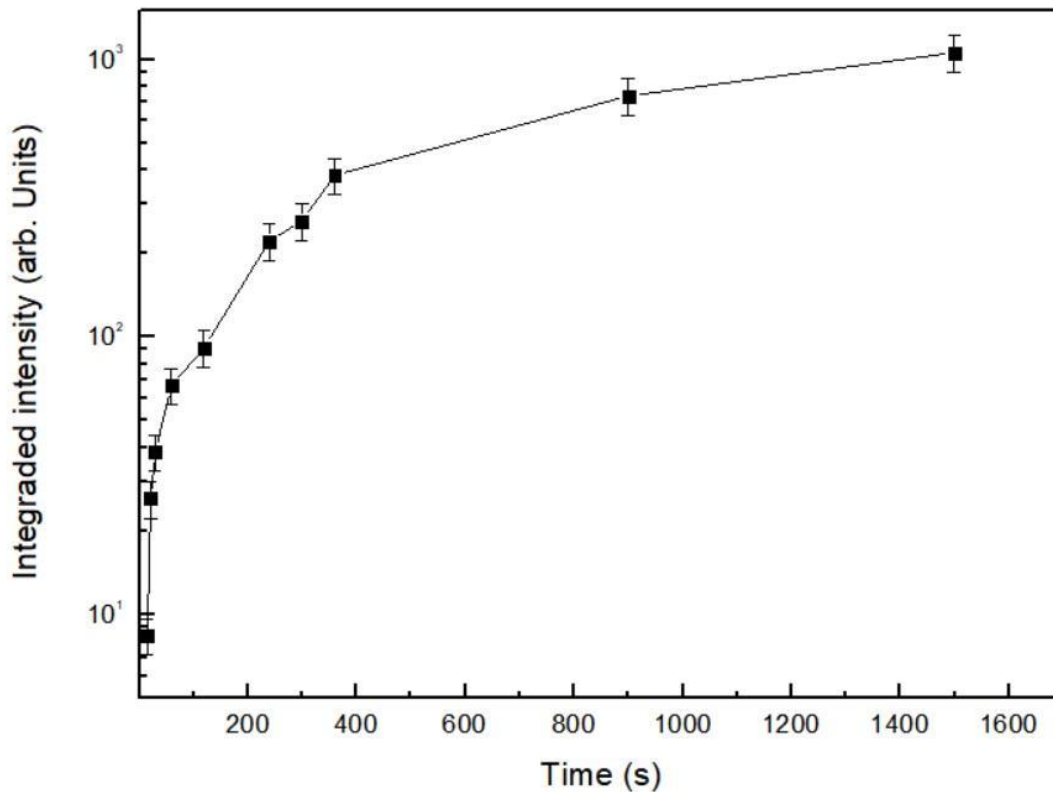


Figura 4.4: Intensidade integrada versus tempo de tratamento das amostras.

Analisando o gráfico é possível confirmar que com o aumento do tempo de ataque de fato o número de nanotubos aumentam. Percebe-se também que depois de 800s o gráfico vai atingindo um comportamento de saturação, isso indica qualitativamente que depois de um certo período o número de nanotubos não aumentará mais, dispensando tempos maiores de anodização.

Retornando ao deslocamento Raman temos a figura 4.5 que nos mostra o gráfico do espectro de todas as amostras no intervalo de deslocamento entre 1300 e 1700 cm^{-1} .

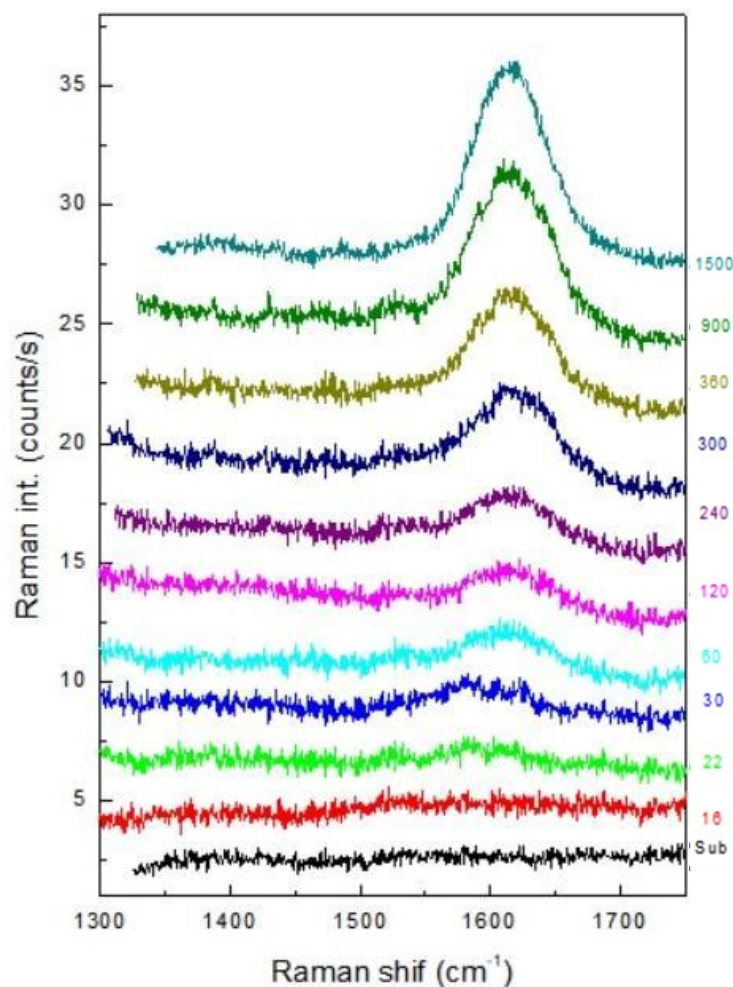


Figura 4.5: Deslocamento Raman de todas as amostras no intervalo de deslocamento entre 1300 e 1700 cm^{-1}

Observando a figura acima é possível notar que com o aumento do tempo de anodização temos o crescimento de um pico que se torna mais intenso. Nesse intervalo de deslocamento Raman não temos nenhum pico característico do dióxido de titânio, então investigando de acordo com os materiais que foram empregados no processo de eletrólise descobriu-se que tal pico é característico do etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), um dos componentes do eletrólito utilizado. O etilenoglicol é um composto orgânico, um álcool com dois grupos-OH, e por ser uma molécula grande pode ser detectada, pois como discutido na sessão 3.2 o Raman só detecta a vibração de redes cristalinas e de moléculas grandes.

Assim como feito anteriormente, com o auxílio do software Origin, calculou-se a área de cada uma das curvas do gráfico que mostra a intensidade Raman do etileno glicol - figura 4.5, onde as intensidades foram previamente normalizadas e anotou-se os valores obtidos para cada tempo na tabela 4.5 abaixo.

LEGENDA									
Tempo de anodização (s)					Intensidade integrada (Uni. Arb)				
16	11	30	96	120	169	300	313	900	533
22	74	60	132	240	250	360	388	1500	601

Tabela 4.5: Intensidade integrada do deslocamento Raman entre 1300 e 1700 cm^{-1} , com seus respectivos tempos de anodização, onde as células em cinza representam o tempo e as brancas a intensidade integrada.

Com os dados da tabela a cima plotou-se um gráfico de intensidade integrada versus o tempo de anodização, como mostra a figura resultando na figura 4.6 abaixo.

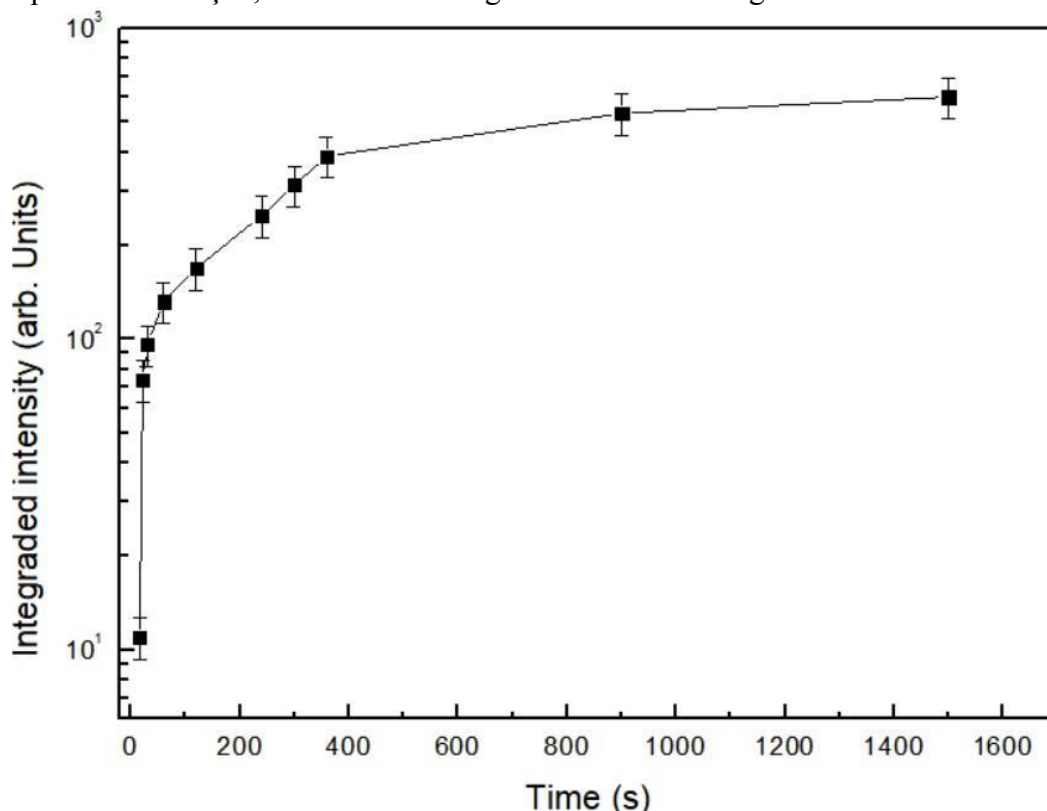


Figura 4.6: Intensidade integrada do pico característico do etileno glicol versus o tempo de tratamento das amostras

Observado a figura acima é possível perceber um comportamento semelhante da intensidade integrada para o pico do etileno glicol quando comparada com a intensidade integrada das amostras com o pico característico do TiO_2 . A intensidade começa a crescer rapidamente com o tempo, mas depois de um determinado momento atinge um comportamento de saturação. Comparando o que foi discutido na figura 4.4 pode-se

perceber que as intensidades do pico característico do etilenoglicol cresce de forma proporcional ao aumento de nanotubos, isso indica que tal composto orgânico está ficando preso nas paredes dos nanotubos, pois para as amostras com menor tempo de tratamento este não foi detectado, e assim que o número de nanotubos saturou a intensidade do etilenoglicol o acompanhou.

Tendo em vista que o presente trabalho tem por motivação a aplicação destes nanotubos em biomateriais, faz-se necessário a retirada do etilenoglicol antes da aplicação, pois este faz aqui o papel de um contaminante podendo interferir nas funções que buscamos aqui melhorar e também podendo causar danos ao organismo. Segundo KRAMER-1999, o etilenoglicol, tal como outros álcoois deduz numerosas respostas celulares potencialmente citotóxicas independentemente do tipo da célula. Altera o metabolismo, causa distúrbios, lesões celulares dentre outros ataques que tem por consequência degenerações celulares, hidrópica, gordurosa, necrose do parênquima (tecido que desempenham diferente funções dependendo de onde se localiza no corpo, por exemplo serve para reserva e circulação do ar, armazena: proteínas, óleos, sacarose, amido, etc).

Partindo de que as temperaturas de fusão (TF) e ebulição (TE) do dióxido de titânio são respectivamente 1843 °C e 2972 °C e que a temperatura de ebulição do etilenoglicol é 197,6 °C, sugere-se que para retirada de tal contaminante aplique o método de evaporação, pois ao aplicar uma temperatura superior a TE do etilenoglicol, por exemplo 250 °C é possível remover todo o contaminante, sem causar nenhum efeito ruim aos nanotubos de TiO₂, e temperatura pode ainda aumentar a cristalinidade do TiO₂ (proporção de anatase).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo do trabalho aqui apresentado era analisar amostras de nanotubos de TiO₂, obtidas por meio da técnica de anodização, e caracterizá-las utilizando espectroscopia Raman. A anodização é um processo eletroquímico que consiste na oxidação superficial e formação de camada de óxido protetora em peças metálicas, onde o ânodo da eletrólise é a amostra de interesse, sendo nesse estudo o titânio metálico comercialmente puro. A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização baseada na análise da diferença de frequências entre um feixe incidente e um feixe espalhado, onde o feixe espalhado traz em seu bojo, informações da estrutura cristalina do material, geometria, como os átomos e moléculas interagem entre si.

Foram analisadas dez amostras com diferentes tempos de anodização, e através da análise do deslocamento Raman destas em comparação com o substrato (amostra de titânio metálico sem nenhum tratamento), notou-se que para o substrato não havia deslocamento Raman pois este é amorfo, e com o aumento do tempo de ataque notou-se o surgimento de picos. Ao comparar os picos obtidos com os de uma amostra de TiO_2 anatase (obtida por sputtering - curva experimental) e com os valores do pico característico TiO_2 rutilo, notou-se que ambas as fases coexistiam nos nanotubos, sendo aproximadamente 71% anatase e 29% rutilo. Analisando a intensidade integrada dos deslocamentos Raman em relação ao tempo percebeu-se que o tempo de ataque estava diretamente ligado ao número de nanotubos, mas que depois de determinado período estes atingiam um comportamento saturado, isso indica que não se faz necessário empregar mais tempo de anodização.

Notou-se também o surgimento de um pico entre 1300 e 1700 cm^{-1} cuja intensidade crescia de acordo com o tempo de anodização e este não correspondia a nenhuma das fases do dióxido de titânio. Ao investigar de acordo com os materiais utilizados no eletrólito percebeu-se que o pico observado correspondia ao etilenoglicol, e através da análise da intensidade integrada de tal pico com relação ao tempo notou-se uma relação entre o número de nanotubos e a intensidade do pico do etileno glicol, pois este não aparece para as amostras tratadas por apenas alguns segundos, e conforme o número de nanotubos aumenta, a intensidade do $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ o acompanha, saturando de forma semelhante. Com isso pode-se dizer que o composto orgânico está ficando preso nas paredes dos nanotubos. Como o interesse maior por trás da presente pesquisa é a aplicação em biomateriais, faz-se necessário retirar o etilenoglicol do interior dos nanotubos, pois esse não é interessante para tais aplicações sendo nesse caso considerado um contaminante. Uma sugestão de procedimento que pode ser aplicado para a retirada de tal contaminante antes da aplicação é o método de evaporação, em que se aplica uma temperatura abaixo da tempera de fusão do TiO_2 , mas suficiente para evaporação do etileno glicol.

A obtenção dos nanotubos de TiO_2 nos permite funcionalizar a camada de TiO_2 sobre a superfície de implantes de titânio, fazendo com que se pareça com as estruturas dos ossos, propiciando melhorar a interação material/células, aprimorando e acelerando o processo de ósseo-integração. As propriedades e aplicações dos nanotubos de dióxido de titânio vão além dos biomateriais, outros trabalhos têm buscado estudar suas aplicações em células solares, fabricação de sensores de pH, fotocatalise,

fotodegradação e outras aplicações biomédicas. Contudo conclui-se que os objetivos aqui propostos foram atingidos.

6. REFERÊNCIAS

AGNARSSON, B; “Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering”. **Thin Solid Films**, v.545 ,p.445-450, (2013).

ALVES, A. C.; OLIVEIRA, F.; WENGER, F.; PONTTHIAUX, P.; CELIS, J. P.; ROCHA, L. A. Tribocorrosion behaviour of anodic treated titanium surfaces intended for dental implants. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 40, p. 404001, 2013.

ALVES, S. A.; PATEL, S. B.; SUKOTJO, C.; MATHEW, M. T.; LISBOA-FILHO, P. N. CELIS, J. P.; ROCHA, L. A., SHOKUH FAR, T. Synthesis of calcium-phosphorous doped TiO₂ nanotubes by anodization and reverse polarization: A promising strategy for an efficient biofunctional implant surface. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 682–701, 2017.

ANANTH, H.KUNDAPUR, V.; MOHAMMED, H. S.; ANAND, M.; AMARNATH, G.S.; MANKAR, S. A review on biomaterials in dental implantology. **International Journal of Biomedical Science**, v. 11, n. 3, p. 113-120, 2015.

BABILAS, D.; SŁUŻAŁSKA, K.; KRZAKAŁA, A.; SIMKA, W. Plasma electrolytic oxidation of a Ti-15Mo alloy in silicate solutions. **Materials Letters**, v. 100, p. 252-256, 2013.

BRAECKMAN, B. R.; Boydens, F.; Depla, D.; et al; “Reactive sputter deposition of Al doped TiO_x thin films using titanium targets with aluminum inserts” **Journal of Alloys and Compounds**. v.578 p.44-49 (2013)

BRAR, S.; HENDERSON, D.; SCHENCK, J.; ZIMMERMAN, E. A. Iron accumulation in the substantia nigra of patients with Alzheimer disease and parkinsonism. **Archives of Neurology**, v. 66, n. 3, p. 371-374, 2009.

CARDOSO, R. P. Notas de aula: Introdução a Plasma para Tratamento de Materiais. TMEC 121, UFPR. 2018

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implants biomaterials, **Materials Science and Engineering R**, v. 87, p. 1-57, 2015.

CORREA, D. R. N. **Efeitos de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15 Zr-xMo**. 2015. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Programa de Pós

Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP. Bauru. 2015.

DARBRE, P. D. Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer. **Best Practice & Research: Clinical Endocrinology & Metabolism**, v. 20, n. 1, p. 121-143, 2006.

DAVIS, J. R. Metallic materials. In: **Handbook of Materials for Medical Devices**, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 21–50, 2003

FARIA, D. L. A. Entenda o que é Espectroscopia Raman. **Publicado pelo Química Viva - CRQ-IV**. Jul 2011.

FERREIRA, M.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA, O.; ROZ, A. L. Nanoestruturas. **Editora Elsevier**, v.1, 4.3, 2016.

FERREIRA, P. C.; PIAI, K. A. TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. Aluminum as a risk factor for Alzheimer disease. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, p. 151–157, 2008.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, n. 1-2, p. 264-271, 2001.

GHOSH, S. K.; SAHA, R.; SAHA, B. Toxicity of vanadium compounds. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 7, p. 4873-4897, 2015.

HOLLINGER, J. O.; Consensus definitions, fundamental concepts, and a standardized approach to applied biomaterials sciences. In: **An Introduction to Biomaterials**. 2 ed. New York: Taylor & Francis Group. 624 p 2012.

KHALIFA, Z. S.; LIN, H.; ISMAT SHAH, S. Structural and electrochromic properties of TiO₂ thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 19, p. 5457–5462, 2010.

KRAMER, R. E. Cytotoxicity of short-chain alcohols, *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 39, 127-50, 1999.

LINDGREN, T; MWABORA, JM; AVENDANO, E; ET AL. ‘’ Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering’ **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p. 5709-5716, (2003).

MELLO, G. M. R. **Transformações de fases e características microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb**. 2000. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000.

- MITH, D.L. “Thin Film Deposition: Principles and Practice”. **McGraw Hill, Boston**, p. 587. (1995).
- OLIVEIRA, F. G.; RIBEIRO, A. R.; PEREZ, G; et al; Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorus and magnesium. **Applied Surface Science**, vol. 341, p. 1-12, 2015.
- OLIVEIRA JR, O; FERREIRA, M; Leite, F; et al.(Ed.). **Nanostructures**. William Andrew, 2016.
- PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials - An Introduction**. [s.l.] Springer, 2007.
- PATTANAIK, B.; PAWAR, S.; PATTANAIK, S. Biocompatible implant surface treatments. **Indian Journal of Dental Research: Official Publication of Indian Society for Dental Research**, v. 23, n. 3, p. 398–406, 2012.
- PELAEZ, M., et al., Revisão A sobre fotocatalizadores de dióxido de titânio ativos de luz visível para aplicações ambientais. **Catálise aplicada B: Ambiental**, 125 (0): p. 331-349) 2012.
- RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Introduction - Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor. In: **Biomaterials Science (Third Edition)**. [s.l.] Academic Press, 2013.
- RIBEIRO, A. R.; OLIVEIRA, F.; BOLDRINI, L. C.; et al; Micro-arc oxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surfaces for dental implant applications. **Materials Science and Engineering C**, vol. 54, p. 196-206, 2015.
- ROSSI, S.; MORITZ, N.; TIRRI, T.; PELTOLA, T.; AREVA, S.; JOKINEN, M.HAPPONEN, R.-P.; NÄRHI, T. Comparison between sol-gel-derived anatase- and rutile-structure TiO₂ coatings in soft-tissue environment. **Journal of Biomedical Materials Research. Part A**, v. 82, n. 4, p. 965–974, 2007.
- SUL, Y.-T.; JOHANSSON, C. B.; PETRONIS, S.; KROZER, A.; JEONG, Y.; WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. **Biomaterials**, v. 23, n. 2, p. 491–501, 2002.
- SUNDELL, G.; DAHLIN, C.; ANDERSSON, M.; THUVANDER, M. The bone-implant interface of dental implants in humans on the atomic scale. **Acta Biomaterialia**, v. 48, p. 445–450, 2017.

TONIATO, Rodrigo Garcia. Efeitos de tratamentos térmicos em filmes nanocristalinos de TiO₂ preparados por sputtering. **Repositório Institucional Unesp** . 2013.

TURRER C. L., FERREIRA F. P. M. Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial: princípios básicos e aplicações - revisão de literatura. In: **Rev. Bras. Cir. Plást.** v3, p234- 239, 2007.

UCHIDA, M.; KIM, H. M.; KOKUBO, T.; FUJIBAYASHI, S.; NAKAMURA, T. Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. **Journal of Biomedical Materials Research. Part A**, v. 64, n. 1, p. 164–170, 2003.

VERSTRAETEN, S. V.; AIMO, L.; OTEIZA, P. I. Aluminum and lead: molecular mechanisms of brain toxicity. **Archives of Toxicology**, v. 82, n. 11, p. 789–802, 2008.

VICENTE, F. B. **Efeito do oxigênio intersticial no módulo de elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr (x = 5, 10, 15%p)**. 2014. 136f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP. Bauru. 2014.

VIRTANEN, S.; MILOŠEV, I.; GOMEZ-BARRENA, E.; TREBŠE, R.; SALO, J.; KONTTINEN, Y.T. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, vol. 4, n. 3, p. 468-476, 2008.

WANG, X.-X.; HAYAKAWA, S.; TSURU, K.; OSAKA, A. Improvement of bioactivity of H₂O₂/TaCl₅-treated titanium after subsequent heat treatments. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 1, p. 171–176, 2000.