

LAI KUAN YU

**Funcionalização da superfície da liga Ti7.5Mo com poli (NaSS)
após crescimento de nanotubos de TiO₂**

Lai Kuan Yu

**Funcionalização da superfície da liga Ti7.5Mo com poli (NaSS)
após crescimento de nanotubos de TiO₂**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini
Alves Claro

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei
Nakazato

Y94f	Yu, Lai Kuan Funcionalização da superfície da liga Ti7.5Mo com poli (NaSS) após crescimento de nanotubos de TiO2 / Lai Kuan Yu – Guaratinguetá, 2019. 68 f. : il. Bibliografia: f. 61-68 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019. Orientadora: Prof^a. Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro Coorientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato 1. Ligas de titânio. 2. Nanotubos. 3. Polímeros. I.Título. CDU 669.295
------	--

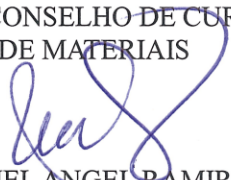
Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

LAI KUAN YU

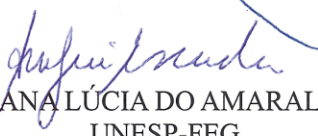
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

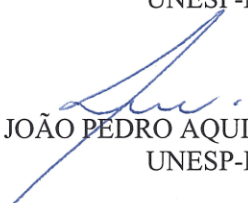
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


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


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


Me. JOÃO PEDRO AQUILES CAROBOLANTE
UNESP-FEG

Novembro/2019

DADOS CURRICULARES

LAI KUAN YU

NASCIMENTO	27.10.1995 – Taipei / TW
FILIAÇÃO	Lai Ching Sheng Lai Hsu Mei Feng
2014/2019	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho
à Deus e a minha família e a todos que fizeram
disto possível.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela oportunidade na minha vida, minha família e meus amigos;

à minha orientadora, *Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro* pela oportunidade, apoio, motivação, dedicação e pela simpatia, antes mesmo do início das atividades. Sem a sua orientação, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

ao meu coorientador, *Prof^o. Dr^o. Roberto Zenhei Nakazato* pelo apoio, incentivo, orientação e dedicação em todos os momentos no decorrer deste estudo;

à minha supervisora de estágio no exterior, *Prof^a. Dr^a. Véronique Migonney* pela oportunidade e apoio, durante meu intercâmbio de pesquisa na *Université Paris XIII*;

aos meus pais *Lai Ching Sheng e Lai Hsu Mei Feng*, pelo esforço e dedicação para a minha formação educacional e ética, assim como pelo apoio e atenção dos meus irmãos, *Lai Kuan Ting e Lai Kuan Hung*;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto de iniciação científica (Processo 2017/11064-0) e do estágio de pesquisa no exterior (Processo 2017/23209-3), assim como pela oportunidade de conhecer novos horizontes de pesquisa e tecnologia;

aos meus amigos do grupo de Biomateriais do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, *Adelvam Pereira Junior, Reginaldo Toshihiro Konatu e João Pedro Aquiles Carobolante*, pela ajuda e conselho em cada etapa, que foram essenciais para o andamento do trabalho, assim como aos amigos do *Laboratoire de Biomatériaux de Polymère de Spécialité* da *Université Paris XIII*, *Anastasiia Markitantova, Angelo Morocho e Flavien Mouillard*, pelo apoio, companheirismo e amizade, em especial ao *Dr. André Rangel*, pela atenção, dedicação e apoio durante os meses de estágio pesquisa no exterior;

à *Giuliana Ozores* e os meus queridos amigos *Ana Carolina, Gabriel Cotrim, Hermes Rocha, Mariana Cardoso, Nicole Morabito e Pedro Marques*, pelo companheirismo, apoio, amizade e o incentivo.

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

e a todos os funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento, assim como, a todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

“Pagai o mal com o bem, porque o amor é
vitorioso no ataque e invulnerável na defesa”

Lao Tsé

RESUMO

Titânio e suas ligas são muito utilizadas como biomateriais em função de suas propriedades como resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade. Estudos mostram que aliar as propriedades de volume e as propriedades de superfície auxiliam no processo de osseointegração. O objetivo desse estudo consiste em analisar a grafitização da liga Ti7.5Mo após o crescimento de nanotubos de TiO₂. O processamento da liga Ti7.5Mo ocorreu em forno de arco voltaico com atmosfera de argônio. Os botões foram unidos, homogeneizados e submetidos ao forjamento rotativo de tal forma que barras com 10 mm de diâmetro fossem obtidas. Após o forjamento a frio foi realizado o tratamento térmico de solubilização para estabilização da fase α'' e alívio de tensões. Para a anodização foram empregados discos com 3 mm de diâmetro e lixados em uma das faces. A anodização foi realizada utilizando um potencial de 20 V, por 24 horas, empregando eletrólito formado por glicerol-água, na proporção 9:1. Posteriormente, o poliestireno sulfonato de sódio (NaSS) foi depositado por polimerização via radical livre a temperatura ambiente na ausência de oxigênio. A superfície grafitada foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia infravermelha por transformada de *Fourier* (FTIR), ângulo de contato e colorimetria de azul de toluidina (BT). Como principais resultados foram verificados o crescimento dos nanotubos sob as condições de anodização definidas e a presença do polímero poli(NaSS) pela taxa de grafitização, em torno de $\square\square\square\text{ g/cm}^2$. As curvas de FTIR corroboraram este fato, apresentando comprimentos de ondas característicos do polímero em 1010 e 1040 cm^{-1} , assim como, nos ensaios de ângulo de contato levou a ângulos menores em relação a superfícies planas, devido a característica hidrofílica do polímero. Dessa forma, podemos concluir que as amostras anodizadas podem ser eficientemente grafitizadas sem a necessidade de outras técnicas de oxidação.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio. Modificação de superfície. Nanotubos de TiO₂.

RÉSUMÉ

Le titane et ses alliages sont largement utilisés comme biomatériaux en raison de leurs propriétés telles que la résistance à la corrosion, la biocompatibilité et le faible module d'élasticité. Des études montrent que la combinaison des propriétés de volume et de surface contribue au processus d'ostéointégration. Cette étude traite du greffage de l'alliage Ti7.5Mo après la croissance des nanotubes de TiO₂ par oxydation anodique. Ce projet conjoint a été développé en partenariat entre l'UNESP et l'Université Paris XIII. L'étape réalisée au Brésil est en cours et consiste à mettre en forme l'alliage Ti7.5Mo à partir de la fusion des métaux dans un four de fusion à arc sous atmosphère d'argon. Les lingots seront soumis à un traitement thermique puis forgés à froid. Les nanotubes de TiO₂ seront obtenus sur la surface d'alliage en utilisant la technique d'oxydation anodique. La deuxième étape, le greffage des surfaces, sera réalisée dans l'Université Paris XIII, en utilisant la méthodologie préconisée et brevetée par l'équipe. Brièvement, après la croissance des nanotubes, les échantillons seront recouverts par greffage UV avec du polystyrène sulfonate (polyNaSS), la polymérisation sera faite à une température ambiante en absence d'oxygène. Les surfaces revêtues de NaSS seront évaluées par des mesures d'angle de contact, microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (FTIR) et colorimétrie bleue de toluidine (BT). Les principaux résultats ont été vérifiés par les croissances des nanotubes sous les conditions d'anodisation, ensuite, l'étape de greffage a été réalisée en partenariat avec l'Université Paris XIII et les résultats obtenus ont mis en évidence par les essais de colorimétrie de bleue toluidine, la présence de polymère poli(NaSS) par les taux de greffage, environ 100 g/cm². Les graphiques de FTIR peuvent renforcer ce fait en présentant les pics caractéristiques, environ 1010 et 1040 cm⁻¹ du polymère, ainsi que, les essais d'angle de contact ont révélé une diminution des valeurs d'angles sur les surfaces greffées, puisque le polymère a le caractère hydrophile.

MOT-CLÉS : Alliages de titane. Modification de surface. Nanotubes de TiO₂.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Superfície da liga Ti7.5Mo após oxidação anódica: (a) observação a formação de nanotubos de TiO ₂ de maneira regular; (b) com excelente adesão celular	14
Figura 2 – Esquema do procedimento de grafitização do poli(NaSS) na superfície	16
Figura 3 – Esquema do processo eletroquímico de oxidação anódica empregada para obtenção de nanoporos/nanotubos	20
Figura 4 – Representação esquemática de: (a) processo de anodização de titânio em eletrólito contendo fluoreto; (b) formação de nanotubos de TiO ₂	23
Figura 5 – Representação esquemática do crescimento de nanotubos sobre titânio: (a) reação catódica; (b) reação anódica; (c) estado de transição da camada de TiO ₂ ; (d) início da formação dos nanotubos de titânia; (e) formação dos nanotubos	23
Figura 6 – Evolução da auto-organização e do comprimento de nanotubos de titânia	26
Figura 7 – Representação gráfica da relação entre a dissolução de óxido de TiO ₂ e o pH do eletrólito	27
Figura 8 – Esquema de um processo de anodização de titânio em eletrólito: (a) na ausência de fluoreto; (b) na presença de fluoreto	28
Figura 9 – Relação linear de crescimento entre o diâmetro do nanotubo e o potencial de anodização aplicado	29
Figura 10 – Curvas esquemáticas de densidade de corrente-tempo	30
Figura 11 – (a) Estrutura homogênea de nanotubos; (b) Adesão de pseudópode nos nanotubos	32
Figura 12 – Estireno sulfonato de sódio	33
Figura 13 – Comparação entre culturas de osteoblastos após 4 horas em diferentes proteínas: (a) Fibronectina + Albumina; (b) Albumina + Colágeno tipo I; (c) Colágeno tipo I + Fibronectina	34
Figura 14 – Viabilidade celular após 4 horas de cultura	34
Figura 15 – Fluxograma das atividades que desenvolvidas	35
Figura 16 – Forno arco voltaico que foi utilizado na fusão da liga Ti7.5Mo: (a) vista do forno; (b) interior do forno; (c) forno de tratamento térmico	36
Figura 17 – Forja rotativa utilizada na conformação a frio dos tarugos	37
Figura 18 – Amostra na célula de oxidação anódica e porta-amostra utilizado no tratamento	38
Figura 19 – (a) MEV-FEG; (b) Goniômetro	39

Figura 20 – (a) Processo de degaseificação; (b) Lâmpada UV utilizada na grafitação (c) Processo de oxidação básica	41
Figura 21 – Espectrômetro utilizado para avaliar o recobrimento polimérico	42
Figura 22 – (a) Superfície de uma amostra após incubação em azul de toluidina; (b) Espectrômetro utilizado para quantificar a concentração do azul de toluidina	43
Figura 23 – Rota de processamento empregada para a liga.....	44
Figura 24 – Micrografias da morfologia dos nanotubos de TiO ₂ após anodização, nas ampliações (a) 30 mil vezes; (b) 50 mil vezes; (c) 100 mil vezes	45
Figura 25 – Valores de ângulo de contato para grafitação com <i>Sigma</i>	46
Figura 26 – Valores de ângulo de contato para grafitação com <i>Tosoh</i>	47
Figura 27 - Espectro de FTIR-ATR com indicações das bandas características do polímero	49
Figura 28 – Espectro de FTIR-ATR das amostras grafitizadas com <i>Sigma</i>	50
Figura 29 – Espectro de FTIR-ATR das amostras grafitizadas com <i>Tosoh</i>	51
Figura 30 – Medida da eficiência da polimerização do NaSS sobre as amostras Ti7.5Mo e Ti7.5Mo oxidadas	52
Figura 31 – Valores de ângulo de contato para as amostras nas quatro condições	54
Figura 32 – Espectro de FTIR-ATR das amostras com nanotubos grafitizadas.....	55
Figura 33 – Medida da eficiência da polimerização do NaSS sobre as amostras.....	57
Quadro 1 – Resumo dos métodos de grafitação de diferentes tipos poliméricos, destacando os principais processos, características marcantes e dificuldades das principais técnicas	14
Quadro 2 – Módulo de elasticidade de ligas biomédicas	18
Quadro 3 – Evolução de nanotubos de titânia	24
Quadro 4 – Tipos de oxidações empregadas	40
Quadro 5 – Bandas de absorção característica do poli(NaSS)	56

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Dimensão dos nanotubos	45
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	TITÂNIO E SUAS LIGAS	18
2.2	MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE	19
2.2.1	Anodização e suas reações	20
2.2.2	Parâmetros que influenciam na anodização	27
2.2.3	Benefícios da anodização	31
2.3	FUNCIONALIZAÇÃO	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	PROCESSAMENTO DA LIGA	36
3.2	OXIDAÇÃO ANÓDICA	37
3.2.1	Caracterização das superfícies anodizadas	39
3.3	GRAFITIZAÇÃO COM NaSS	39
3.3.1	Caracterização das superfícies grafitizadas	41
3.3.2	Colorimetria por azul de toluidina	42
4	RESULTADOS	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES GRAFITIZADAS	45
4.2.1	Estabelecendo os parâmetros	46
4.2.1.1	Ângulo de contato	46
4.2.1.2	FTIR	48
4.2.1.3	Taxa de grafitização	51
4.2.2	Nanotubos de TiO ₂	53
4.2.2.1	Ângulo de contato	53
4.2.2.2	FTIR	55
4.2.2.3	Taxa de grafitização	56
5	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais metálicos, o titânio é um dos mais empregados na fabricação de implantes dentários devido as suas excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química, quando inserido no corpo humano com a formação de uma camada passiva de óxido de titânio – TiO_2 .

A resistência à corrosão é resultado desse filme de óxido amorfo, formado, naturalmente, sobre o substrato de titânio, que possui um baixo nível de condutibilidade eletrônica, elevada resistência à corrosão e uma fase estável termodinamicamente em pH fisiológico.

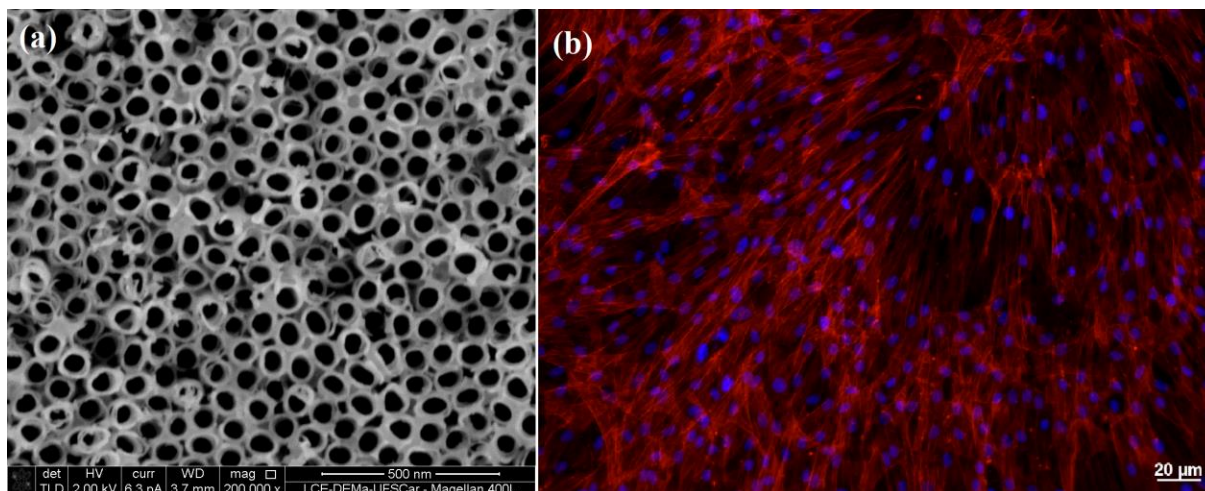
A liga Ti6Al4V , inicialmente, empregada nas áreas militares e aeroespaciais, passou a ser utilizada na área biomédica a partir da década de 1960 devido, principalmente, a sua excelente resistência mecânica, apesar de sua resistência à corrosão ser inferior à do titânio comercialmente puro (Ti_{cp}). Restrições passaram a serem feitas quanto ao emprego dessa liga, inicialmente, devido a presença do elemento vanádio, sendo este tóxico tanto no estado elemental, quanto na forma do óxido V_2O_5 (GEETHA et al., 2009). Dessa forma, novas ligas de titânio (sem a adição dos elementos vanádio e alumínio) foram pesquisadas nos últimos anos para essas aplicações (BERTRAND et al., 2010; BERTRAND; CASTANY; GLORANT, 2013; BUENCONSEJO et al., 2009; BUENCONSEJO; KIM; MIYAZAKI, 2009; CIMPEAN et al., 2012; LIN et al., 2007).

As ligas do sistema Ti-Mo (ESCADA et al., 2012; HO; JU; CHERN LIN, 1999), como por exemplo, as ligas Ti7.5Mo e Ti15Mo se destacam por não apresentarem citotoxicidade e interferência negativa no crescimento celular (CHAVES et al., 2016; CHELARIU et al., 2014; NEACSU et al., 2015).

A modificação de superfície dessas ligas, empregando oxidação anódica, com a formação de uma superfície nanoestruturada vem sendo estudada pelo grupo de biomateriais (CHAVES et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2012; ESCADA et al., 2010, 2011, 2012; ESCADA; NAKAZATO; CLARO, 2013). Essa técnica proporciona melhor osseointegração o que foi verificado a partir da realização de estudos *in vitro* (Figura 1).

No entanto, a adesão bacteriana ainda pode ser um fator determinante no sucesso desses materiais, uma vez que está associada diretamente à rejeição do implante. Dessa forma, nossa pesquisa também tem sido direcionada ao recobrimento dessas superfícies aliando a nanotopografia dos nanotubos de TiO_2 a revestimentos bactericidas poliméricos.

Figura 1 - Superfície da liga Ti7.5Mo após oxidação anódica: (a) observação a formação de nanotubos de TiO_2 de maneira regular; (b) com excelente adesão celular



Fonte: Escada et al. (2013).

Uma das técnicas que podem ser associadas às superfícies contendo nanotubos é a grafitização polimérica. É um processo em que a superfície externa de um polímero é alterada enquanto ela retém as propriedades de volume.

Nos últimos anos, foi empregada pela indústria farmacêutica em todo o mundo. Seu maior impacto é devido a sua superfície entrar em contato com o corpo e ditar a resposta biológica. Existem diferentes tipos de processos de grafitização polimérica sendo as principais técnicas sumarizados no Quadro 1.

Quadro 1 - Resumo dos métodos de grafitização de diferentes tipos poliméricos, destacando os principais processos, características marcantes e dificuldades das principais técnicas

(continua)

Técnica	Sub-Técnica	Principal processo	Características principais	Dificuldades
Grafitização química	Radical livre/iônico	Geração de radicais/íons e outros subprodutos	Alteração das propriedades de superfície, mantendo-se as propriedades de volume	Síntese de homopolímero com um subproduto de difícil extração

Quadro 2 - Resumo dos métodos de grafitação de diferentes tipos poliméricos, destacando os principais processos, características marcantes e dificuldades das principais técnicas

(conclusão)

Técnica	Sub-Técnica	Principal processo	Características principais	Dificuldades
Grafitação química	Polimerização <i>in vivo</i>	Metade da propagação não participa da transferência de cadeia/terminação, permitindo controle da grafitação	A grafitação é controlada, a síntese é uniforme e tem-se uma estreita distribuição da M_w do polímero grafitado	Subprodutos desprezíveis, uso de produtos agressivos
Grafitação foto iniciada	-	Geração de radicais por irradiação direta via UV ou microondas	A geração de radical direto elimina a necessidade de iniciadores e etapas de limpeza	A irradiação não tem um alto grau de penetração, possibilitando apenas a modificação da superfície
Grafitação enzimática	-	Geração de radicais por enzimas	Alta especificidade que permite a síntese de produtos puros sem homopolímeros	Enzimas requerem intervalo restrito de pH, temperatura e concentração para trabalharem propriamente
Grafitação por radiação	Radical livre/iônico	Geração de radicais/íons por radiação gama	Geração de radical/ion diretos elimina a necessidade de iniciadores e etapas de limpeza	Pode ocorrer profunda degradação e/ou decomposição do polímero

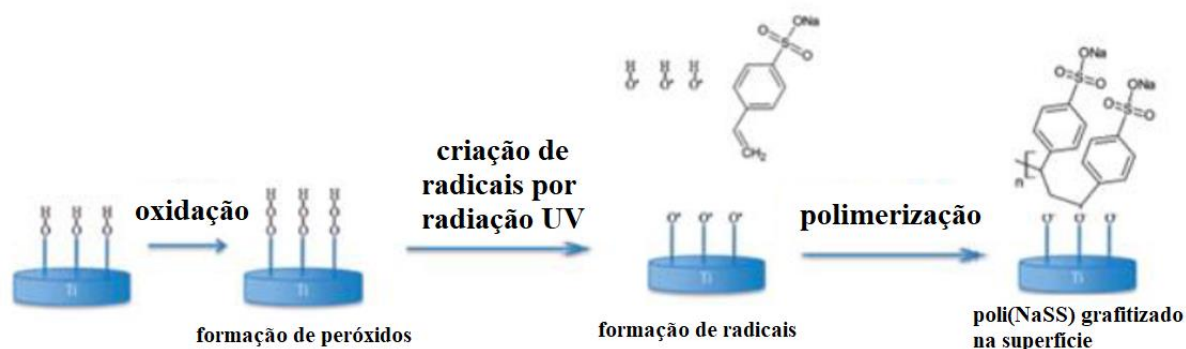
Fonte: Adaptado de Pillay et al., (2013).

As moléculas NaSS foram grafitizadas sobre a superfície do titânio empregando as duas etapas representada no esquema da Figura 2.

Primeiramente, é realizado uma modificação de superfície, como a oxidação, com o objetivo de se criar peróxido de titânio ($Ti(O_2)_2$) e hidróxido de titânio na superfície do metal. Segundamente, após a inserção destas amostras oxidadas em solução de NaSS, utilizando-se

da radiação ultravioleta (UV), estes peróxidos são quebrados, criando-se radicais livres capazes de iniciar a polimerização (HÉLARY et al., 2009).

Figura 2 - Esquema do procedimento de grafitização do poli(NaSS) na superfície



Fonte: Adaptado de Chouirfa; Migonney; Falentin-Daudré (2016).

O mesmo tipo de grafitização foi realizado em amostras planas da liga Ti6Al4V. Estudos *in vitro* em coelhos mostraram que houve um aumento na taxa de mineralização e a inibição da adesão bacteriana (MICHIARDI et al., 2010a).

Dessa forma, aliar a nanotopografia da superfície às propriedades bactericidas dos filmes poliméricos de NaSS pode ser uma alternativa viável no desenvolvimento de materiais que possibilitem a osseointegração de implantes biomédicos com elevada taxa de sucesso.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal dessa pesquisa é analisar a funcionalização por grafitização da superfície da liga Ti7.5Mo após o crescimento de nanotubos de TiO₂.

Para atender a esse objetivo geral, deverão ser atendidos os seguintes objetivos específicos:

1. Processar a liga Ti7.5Mo e obter as amostras para as etapas posteriores;
2. Preparar a superfície e crescimento dos nanotubos de TiO₂ empregando oxidação anódica a partir dos parâmetros estabelecidos em estudos anteriores do grupo;
3. Analisar e comparar os processos de oxidação química (ácida e básica);
4. Funcionalizar a superfície por grafitização polimérica (NaSS), da liga Ti7.5Mo oxidada quimicamente;

5. Funcionalizar a superfície por grafitização polimérica (NaSS), da liga Ti7.5Mo contendo nanotubos de TiO_2 ;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

Dentre os inúmeros materiais metálicos, o titânio e suas ligas se apresentam como um dos mais eficientes para se atender as exigências de um material para aplicações biomédicas (ZHOU et al., 2014). Estes materiais possuem excelentes propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e a uma alta resistência à corrosão (KULKARNI et al., 2016), sendo esta última, altamente influenciada devido a presença de uma camada de óxido passiva sobre a superfície de óxido de titânio (TiO_2).

Com o avanço dos estudos de novas ligas sem adição de vanádio e alumínio, em função da sua citotoxicidade, as ligas de Ti-Mo se apresentaram vantajosas em suas propriedades quando comparadas ao do titânio comercialmente puro. No Quadro 2, é comparado o módulo de elasticidade (módulo de Young, $\square\square$, entre ligas de titânio, titânio comercialmente puro e o osso humano.

Quadro 3 - Módulo de elasticidade de ligas biomédicas

Materiais	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ticp	100
Ti-6Al-4V	114
Ti-10Mo	97
Ti-13Nb-13Zr	84
Ti-15Mo	70
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	65
Ti-7.5Mo	55
Osso	15.2 – 40.8

Fonte: Escada et al. (2010).

Podemos notar o baixo módulo de elasticidade da liga Ti7.5Mo, sendo de 55 GPa, quando comparada ao titânio comercialmente puro, 100 GPa. Isto se mostra muito positivo, uma vez que, para o sucesso de uma aplicação biomédica é preferível que as propriedades do implante sejam as mais próximas possíveis ao do osso humano, para se evitar que a grande diferença entre os módulos de elasticidades cause problemas como: estresse (conhecido por

stress *shielding*) e baixa osseointegração (ESCADA et al., 2010).

2.2 MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIE

Nas últimas décadas, houve um número crescente de estudos sobre a formação e a caracterização de estruturas nanotubulares auto organizados a base de dióxido de titânio, devido as suas múltiplas aplicações como: em fotocatalise (OCHIAI; FUJISHIMA, 2012), em material fotovoltaico para células solares (LIU; LEE; SCHMUKI, 2012), em sensores de gás (TSHABALALA; MOTAUNG; SWART, 2017), cápsula para liberação controlada de fármacos (WANG et al., 2016) e para modificação de superfície de implantes (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Um grande número de pesquisas fora dedicado aos tratamentos de superfície, com o objetivo de se obter nanoestruturas com formatos tubulares verticalmente alinhadas. Dessa forma, estes tratamentos são classificados de acordo com os mecanismos de modificação de superfície, podendo ser: físicos, mecânicos e químicos (LIU; CHU; DING, 2004; RIEDEL; WILLIAMS; POPAT, 2011; SOBIESZCZYK, 2010).

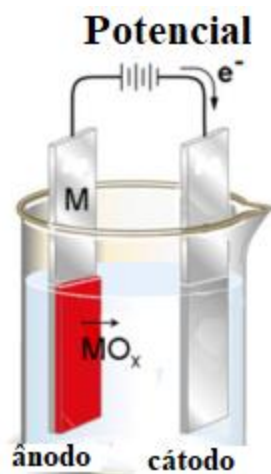
Sendo os **métodos físicos**, como implantação iônica (LEI et al., 2011) e plasma spray (FOMIN et al., 2017), os **métodos mecânicos**, como lixamento, polimento e jateamento e os **métodos químicos**, como tratamento alcalino (YU; SUN; WANG, 2016), tratamento biomimético (BARRERE et al., 2004) e oxidação anódica (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Através destes tratamentos, é possível alterar uma superfície de um óxido fino compacto e homogêneo para um óxido espesso e poroso, havendo assim uma maior área superficial e possibilitando uma melhora na qualidade do processo de osseointegração. Dessa forma, haverá uma maior interação das células humanas com os nanotubos de óxido de titânio. Sendo estes, crescidos na superfície do implante, resultando assim, na potencialização da produção de osteoblastos, aos quais são responsáveis pela ancoragem do metal sobre o tecido ósseo (LAVENUS et al., 2010; SALOU et al., 2015).

Entre as técnicas mencionadas, aquele que se apresenta mais simples, viável e eficiente, para se obter nanotubos, é o tratamento de superfície baseado em métodos químicos, anodização (oxidação anódica). Esta técnica consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo um, o ânodo (eletrodo de trabalho) e um outro o cátodo (geralmente, platina, Pt), sendo ambos submersos em um determinado eletrólito (Figura 3), desta forma, com o campo elétrico aplicado, promove-se a adsorção de oxigênio proveniente

da solução, no metal a ser anodizado (MINAGAR et al., 2012).

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



Fonte: Adaptado de Macak et al. (2007).

Através deste método, é possível controlar o diâmetro, o comprimento e a espessura da parede dos nanotubos, variando-se os parâmetros de anodização, como o potencial e tempo de aplicação, temperatura, composição, pH e concentração do eletrólito (REGONINI et al., 2013) e (RATNER, D.B.; BRUNETTE, D.M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, 2008).

2.2.1 Anodização e suas reações

Antes de explanar a respeito das formas como a variação desses parâmetros influenciam na morfologia do óxido crescido, é fundamental entender as reações que ocorrem no cátodo e no ânodo.

Durante o processo de anodização, ocorrem inúmeras reações na região anódica, sendo estas, a oxidação do titânio, levando a formação de íons Ti^{4+} e elétrons, como representada na Equação 1.



Esses íons de titânio se recombinaem com as hidroxilas OH^- e íons de O^{2-} , oriundos da dissociação da água, resultando na formação de um óxido hidratado (Equação 2) e a formação

do óxido (Equação 3). Ambos processos ocorrem em inúmeras etapas e podem ser resumidos em apenas uma equação cada, como representada a seguir:



Por fim, há formação de óxido também, quando o óxido hidratado se desidrata por reação de condensação, como representado na Equação 4.

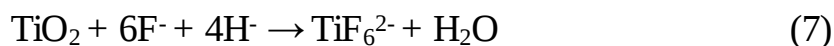


Por outro lado, no cátodo, ocorre a formação de gás hidrogênio (H_2), como representado na Equação 5:



Os íons fluoreto presentes no eletrólito, advindo do sal de fluoreto de amônio (NH_4F), podem dissolver quimicamente tanto o óxido titânio hidratado [$\text{Ti}(\text{OH})_4$] quanto o óxido de titânio [TiO_2], levando a formação do íons complexo estável e solúvel [TiF_6^{2-}], ou também, reagir com íons Ti^{4+} (REGONINI et al., 2013).

Estes processos podem ser representados pelas equações químicas Equação 6, Equação 7 e Equação 8, respectivamente.

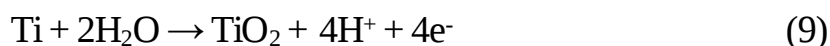


A formação de óxidos porosos e consequentemente a formação de nanoporos/nanotubos, advém do resultado da competição entre as reações de formação de óxido de titânio (Equação

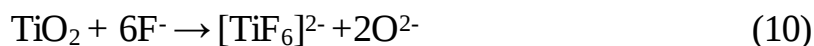
9), através da oxidação anódica, e as reações de dissolução química deste óxido formado (Equação 10), através do ataque do íon fluoreto sobre a superfície do óxido, com a formação de íons complexos solúveis (REGONINI et al., 2013).

As inúmeras reações que ocorrem durante o processo de anodização, como representada pelas Equações de 1 a 5, podem ser resumidas em uma única equação química, representada pela Equação 9.

(a) formação de óxido de titânio (TiO_2) através da oxidação anódica:

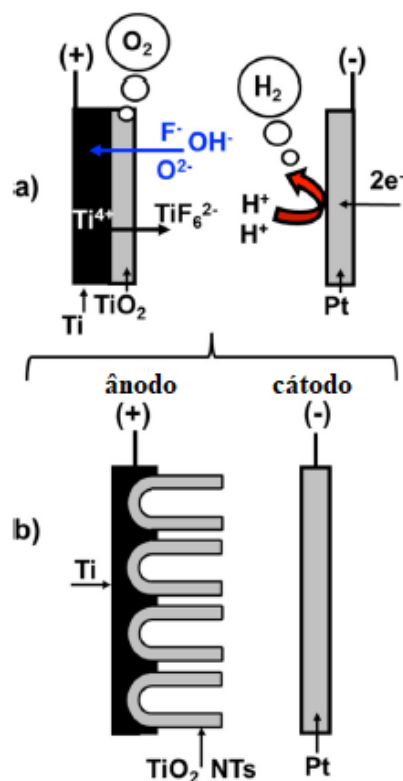


(b) dissolução química do óxido com a formação de complexos solúveis:



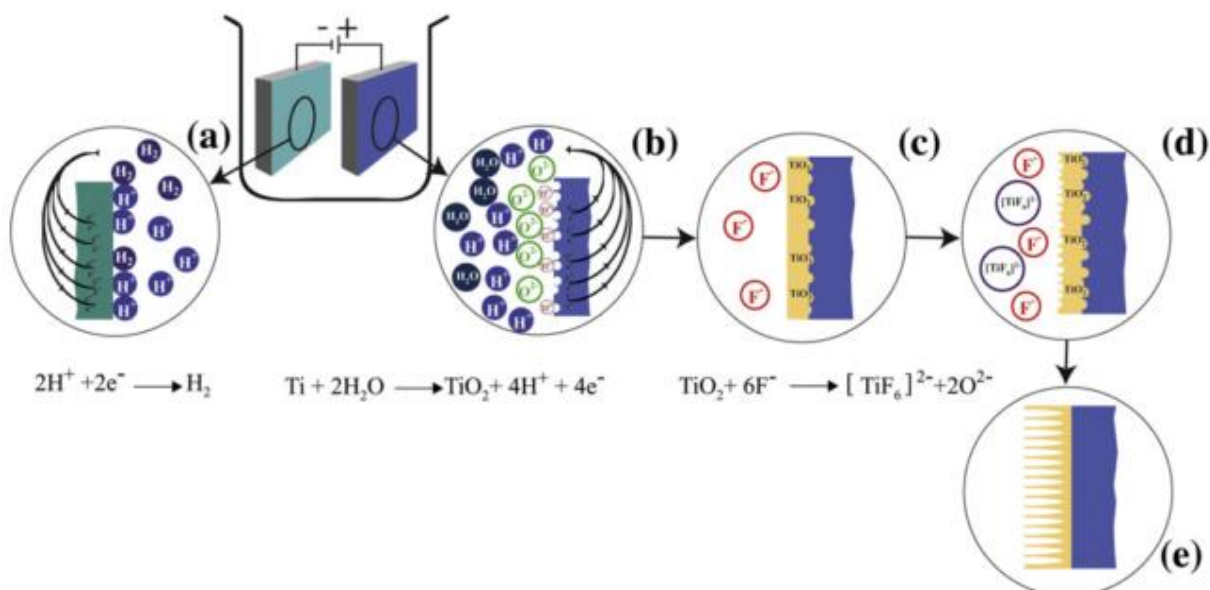
Um esquema do processo de anodização de titânio em eletrólito contendo fluoretos, está representada pela Figura 4, destacando-se as reações inerentes ao ânodo e ao cátodo e a formação de nanotubos. Outro esquema, representando o crescimento de nanotubos de titânia por anodização, está representada pela Figura 5.

Figura 4 - Representação esquemática de: (a) processo de anodização de titânio em eletrólito contendo fluoreto; (b) formação de nanotubos de TiO_2



Fonte: Adaptado de Regonini et al. (2013).

Figura 5 - Representação esquemática do crescimento de nanotubos sobre titânio: (a) reação catódica; (b) reação anódica; (c) estado de transição da camada de TiO_2 ; (d) início da formação dos nanotubos de titânia; (e) formação dos nanotubos



Fonte: Minagar et al. (2012).

Nas últimas décadas, houve um grande progresso em relação ao crescimento de nanotubos, sendo que o fator determinante para a evolução da morfologia, está sobre o eletrólito utilizado no processo de anodização. Uma síntese da evolução das gerações de nanotubos de titânia, está representado no Quadro 3.

Quadro 4 - Evolução de nanotubos de titânia

Nanotubos de TiO ₂	Eletrólito	Características do Nanotubo
1ª Geração	Solução aquosa de ácido fluorídrico (HF)	0,5 µm de comprimento; Pouco auto organizado e com nervuras;
2ª Geração	Solução aquosa de sal de fluoreto (0,1 – 0,5 % peso)	Até 0,5 µm de comprimento; Auto organizado e com nervuras;
3ª Geração	Solução orgânica contendo sal de fluoreto (0,1 – 0,5 % peso) e água (0,1 – 5 % peso)	Entre 100 – 1000 µm de comprimento; Auto organizado e liso;
4ª Geração	Solução orgânica contendo sal de fluoreto (0,1 – 0,5 % peso) e água (geralmente de 0,1 – 5 % peso)	Entre 100 – 1000 µm de comprimento; Extremamente auto organizado e liso, através de anodização de múltiplas etapas;

Fonte: Regonini et al., (2013).

A primeira geração de nanotubos de óxido de titânio (Figura 6a), foram crescidos em solução aquosa de ácido fluorídrico, obtendo-se nanotubos de apenas 0,5 µm de comprimento, essa limitação do comprimento pode ser explicada pela intensificação da taxa de dissolução química do óxido de titânio, devido ao baixo pH do eletrólito (GONG et al., 2001).

Na segunda geração de nanotubos de óxido de titânio (Figura 6b), a fim de diminuir a taxa de dissolução química, para que houvesse assim nanotubos de maior comprimento, aumentaram-se o pH do eletrólito, utilizando soluções aquosas de sal de fluoreto, ao invés do ácido fluorídrico.

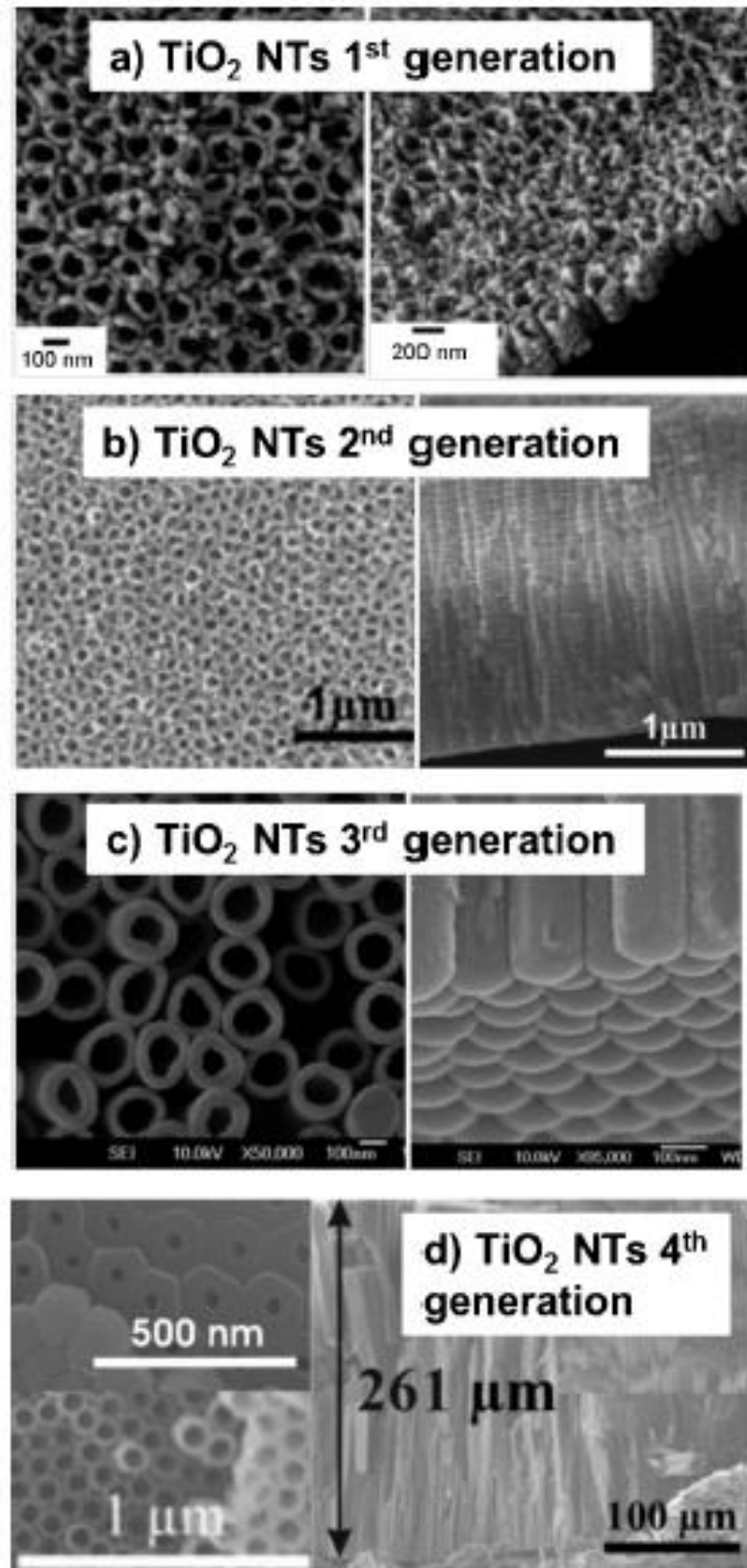
Dessa forma, foram obtidos nanotubos de até 5 μm de comprimento (CAI et al., 2005), (JAROENWORALUCK et al., 2007) e (MACAK; SIROTNA; SCHMUKI, 2005).

Na terceira geração de nanotubos de óxido de titânio (Figura 6c), a fim de diminuir a agressividade do eletrólito aquoso, este fora substituído por um eletrólito orgânico, geralmente de etilenoglicol (EG) ou glicerol, no entanto, adicionou-se pequenas alíquotas de água para que o processo de oxidação seja completo e minimize a dissolução química do óxido formado (KARTHIK et al., 2007).

Desta forma, aprimorando-se os parâmetros de anodização, foi possível obter nanotubos com boa auto-organização, com uma textura lisa e comprimento na faixa de 100-1000 μm (MACAK et al., 2005; PAULOSE et al., 2007).

Por fim, a quarta geração de nanotubos de óxido de titânio (Figura 6d), baseado em parâmetros semelhante a terceira geração, no entanto, utilizando-se a técnica de anodização em múltiplas etapas, fora obtido nanotubos extremamente auto organizado, com uma textura lisa e comprimento na faixa de 100 – 1000 μm (MACAK; ALBU; SCHMUKI, 2007).

Figura 6 - Evolução da auto-organização e do comprimento de nanotubos de titânia
(a) 1ª geração; (b) 2ª geração; (c) 3ª geração; (d) 4ª geração



Fonte: (a) Gong et al., (2001); (b) Macak et al., (2006);
(c) Karthik et al., (2007); (d) Albu et al., (2007).

2.2.2 Parâmetros que influenciam na anodização

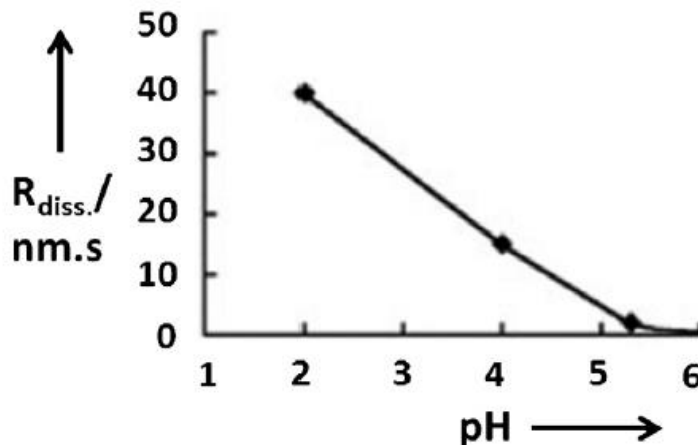
Entre os inúmeros parâmetros que influenciam na morfologia do óxido crescido sobre a superfície, destacam-se o **(i) pH do eletrólito, (ii) presença de fluoreto no eletrólito, (iii) concentração do fluoreto no eletrólito, (iv) envelhecimento do eletrólito, (v) potencial de anodização, (vi) tempo de anodização e (vii) temperatura.**

A influência de cada parâmetro será detalhada a seguir:

(i) pH do eletrólito

O crescimento de nanotubos é dificultado em eletrólito ácido, quando comparado ao eletrólito básico, uma vez que em um baixo pH a dissolução química do óxido é maior. Esta relação entre dissolução com o pH está representada na Figura 7 (MACÁK; TSUCHIYA; SCHMUKI, 2005).

Figura 7 - Representação gráfica da relação entre a dissolução de óxido de TiO_2 e o pH do eletrólito

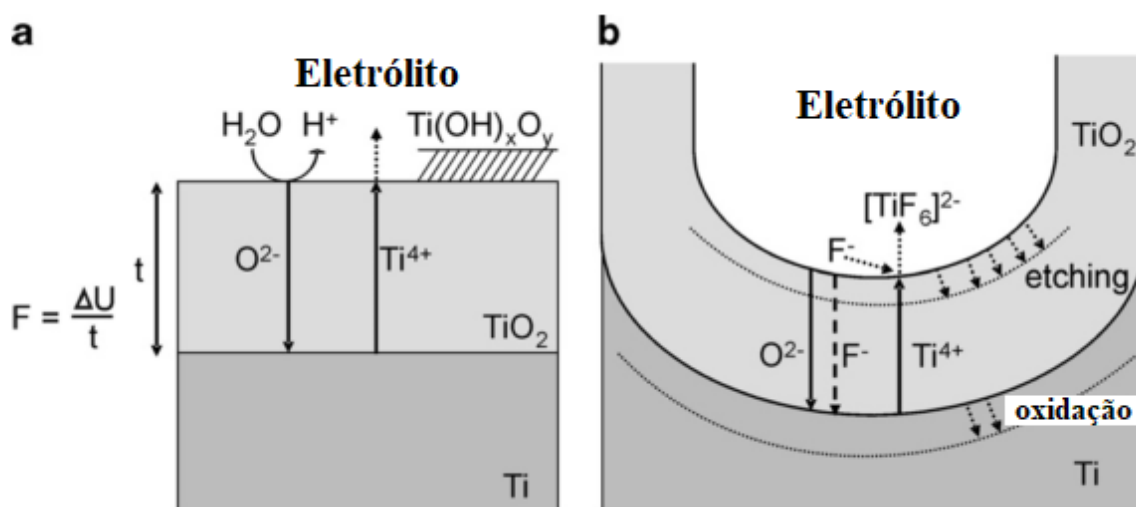


Fonte: Macák; Tsuchiya; Schmuki (2005); Regonini et al., (2013).

(ii) Presença de fluoreto no eletrólito

A presença de íons fluoreto (F^-) no eletrólito é essencial no crescimento de nanotubos, uma vez que, é um bom complexante para o titânio e suas ligas com a formação de íons complexos solúveis $[\text{TiF}_6]^{2-}$ que são liberados para a solução (REGONINI et al., 2013). Uma representação esquemática comparando-se um processo de anodização de titânio na ausência e na presença de fluoreto, está representada pela Figura 8.

Figura 8 - Esquema de um processo de anodização de titânio em eletrólito: (a) na ausência de fluoreto; (b) na presença de fluoreto



Fonte: Adaptado de Macak et al., (2007).

(iii) Concentração do fluoreto no eletrólito

O aumento da concentração do sal de fluoreto de amônio leva a maiores taxas de dissolução do óxido formado (MACAK et al., 2008). Segundo os estudos de Regonini et al., a concentração ideal para a formação de nanotubos auto organizados está na faixa entre 0,1% a 0,5% em peso (KACZMAREK; KLEKIEL; KRASICKA-CYDZIK, 2010).

(iv) Envelhecimento do eletrólito

A reutilização do eletrólito contendo fluoreto leva a um aumento da condutividade elétrica, isto pode ser explicado devido ao aumento da quantidade de íons complexos solúveis de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e uma maior quantidade de água.

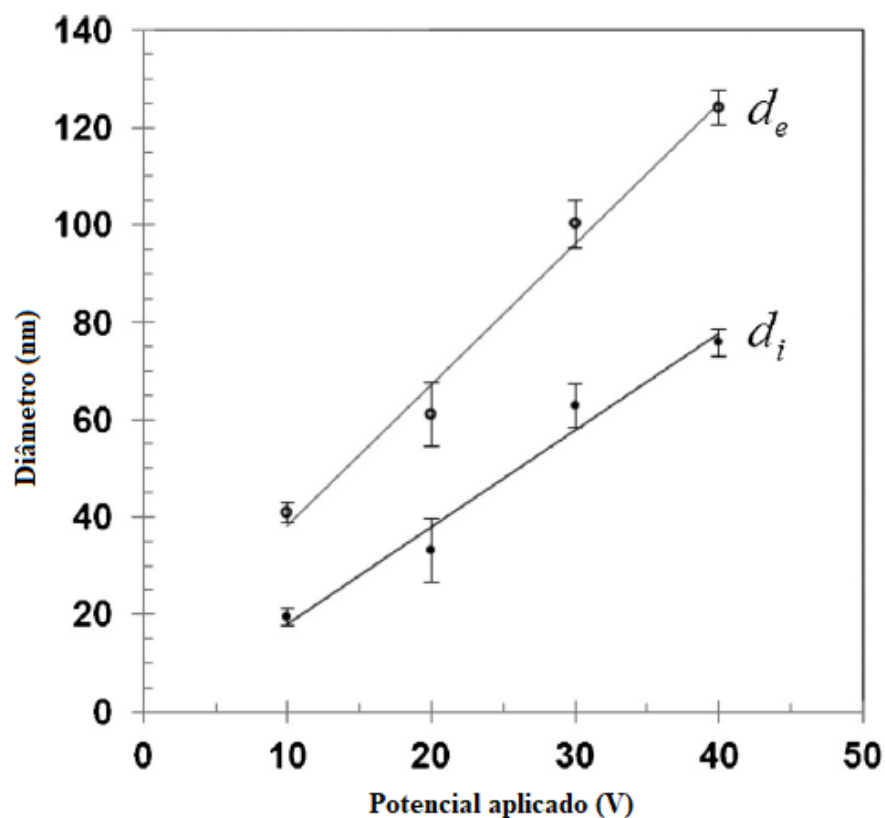
Consequentemente, a formação de óxido é favorecida, pois sob uma alta condutividade elétrica, propicia a passagem de corrente ao qual é necessária para a formação de óxido (LI et al., 2009).

(v) Potencial de anodização

O aumento do potencial de anodização influencia diretamente na intensidade do campo elétrico sobre a camada de óxido, afetando no transporte de íons, dessa forma, leva a formação de nanotubos com diâmetros maiores (ALBU; SCHMUKI, 2013; VALOTA et al., 2010). Esta relação apresenta um comportamento de dependência linear, até o potencial de 60 V, como evidenciada na Figura 9, no entanto, a partir de 100 V, esta dependência se torna

inversamente proporcional (SU; ZHOU, 2011; YIN et al., 2011).

Figura 9 - Relação linear de crescimento entre o diâmetro do nanotubo e o potencial de anodização aplicado



Fonte: Adaptado de Regonini et al., (2012).

(vi) Tempo de anodização

O tempo de anodização influencia diretamente no comprimento do nanotubo. Em eletrólito aquoso, comprimentos em torno de alguns μm , são obtidos em alguns minutos (MACAK; SIROTNA; SCHMUKI, 2005), no entanto, geralmente a faixa de tempo de anodização está entre 30 minutos até 2 horas, a fim permitir que a estrutura se organize e aumente o grau de auto-organização. Por outro lado, em eletrólito orgânico, o processo de crescimento leva de várias horas até dias, para se obter comprimento na ordem de 100 μm (PAULOSE et al., 2007).

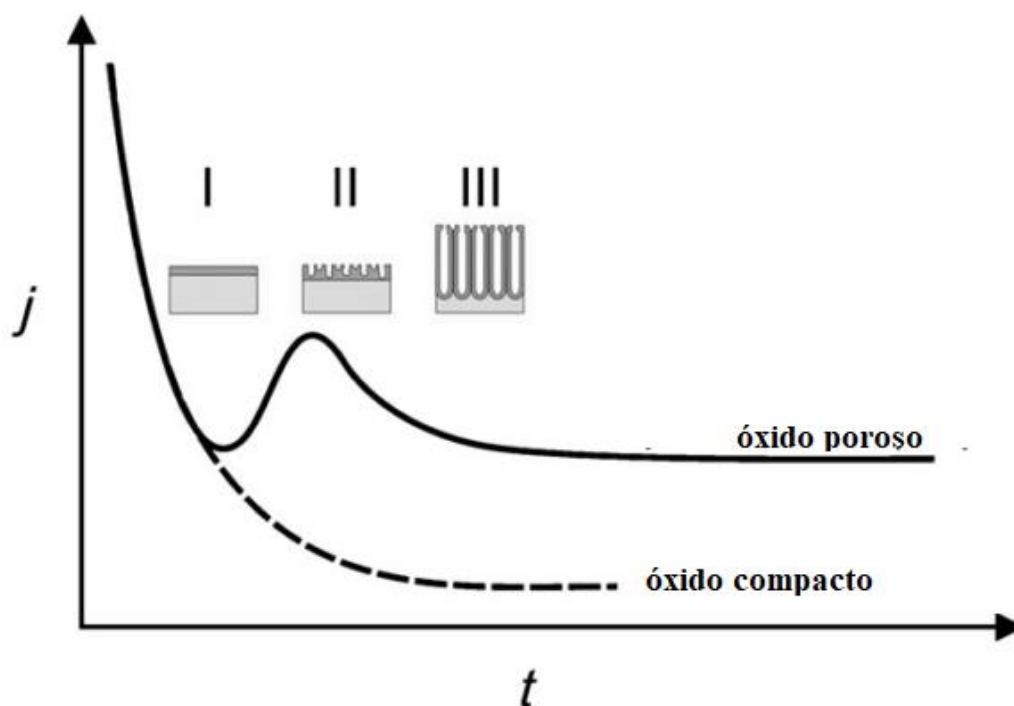
(vii) Temperatura

A temperatura do processo de anodização influencia diretamente no crescimento do nanotubo, sendo que para baixas temperaturas o crescimento é dificultado. Estudos realizados

em eletrólito aquoso a temperatura de 2 °C, evidenciaram um crescimento dificultado de nanotubo (PRIDA et al., 2007), ao passo que, para eletrólitos orgânicos, a faixa de temperatura ideal que favorece o crescimento de nanotubo está entre 0 a 40 °C (MACAK; SCHMUKI, 2006). Outro aspecto interessante a se destacar, é de que a temperatura não influencia no diâmetro do nanotubo, quando ensaiado em eletrólito aquoso, porém, quando utilizado um eletrólito orgânico, o diâmetro aumenta com a temperatura de anodização, já que em baixas temperaturas leva ao aumento da viscosidade e diminuição do transporte iônico (JUN; ZHIQUN, 2009).

Como resultado do ensaio de anodização, obtêm-se as curvas de densidade de corrente (j) [mA/cm²] vs. tempo (t) [minutos] (Figura 10). Através do comportamento destas curvas, é possível prever a formação ou não de nanoestruturas porosas.

Figura 10 - Curvas esquemáticas de densidade de corrente-tempo



Fonte: Adaptado de Roy; Berger; Schmuki (2011).

Quando há evidências de crescimento de nanoporos ou nanotubos, as curvas apresentam estes três estágios (REGONINI et al., 2013):

Estágio I

O rápido decaimento da densidade de corrente neste estágio consiste na formação de

uma camada de óxido super-resistente sobre a superfície. Para manter o processo de oxidação, íons como O^{2-} , OH^- , Ti^{+4} e F^- precisam passar por esta barreira, dessa forma, a porosidade é induzida devido a passagem do íon F^- , seja pelo processo puramente químico de dissolução do óxido, seja pela formação de íons complexos. A densidade de corrente atinge seu valor mínimo em função do processo estar sob domínio da resistência elétrica da barreira de óxido.

Estágio II

Neste estágio a densidade de corrente atinge seu valor máximo com o início da nucleação de poros, isto é, devido a diminuição da resistência do filme anódico, levando a um maior número de caminhos para passagem de íons.

Estágio III

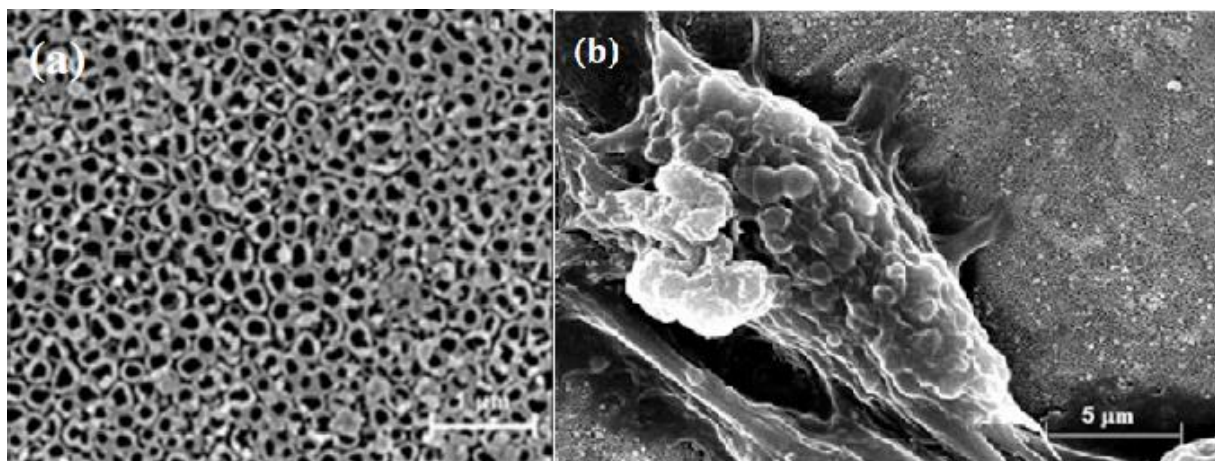
Finalmente, neste estágio, a densidade de corrente se torna constante, quando o estado estacionário é alcançado durante a formação de nanotubos. A clássica interpretação para esta etapa pelo modelo “*field-assisted oxidation and dissolution*” seria de que a taxa de formação de óxido na interface metal/óxido é igual a taxa de dissolução na interface óxido/solução. No entanto, novos autores estão estudando um outro possível mecanismo de crescimento, conhecido por modelo “*flow-assisted*”, em que a formação de óxido ocorre em um sentido ascendente das paredes do nanotubo. No entanto, o crescimento é majoritariamente dominado pelo modelo “*field-assisted oxidation and dissolution*”.

2.2.3 Benefícios da anodização

Em relação ao desempenho da aplicação do titânio e as suas ligas como dispositivo de implantes dentários, cardiovasculares e próteses, é de extrema importância conhecer e garantir uma boa interação implante-célula, dessa forma, a presença de nanotubos de TiO_2 tem grande influência para ditar a resposta celular (LIN et al., 2009).

Com a presença de uma estrutura nanotubular homogênea, obtida através de 4 horas de anodização em um potencial de 20 V e cristalizada em fase rutilo a 580 °C, evidenciou-se uma ótima propagação e adesão celular e uma excelente ancoragem do implante (Figura 11), resultado da formação de uma estrutura de filamentos (DAS; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2009).

Figura 11 - (a) Estrutura homogênea de nanotubos; (b) Adesão de pseudópode nos nanotubos



Fonte: Das; Bose; Bandyopadhyay (2009).

Desta forma, com estes resultados podemos inferir que a estrutura nanotubular se apresenta mais osteocondutora quando comparada ao titânio apenas lixado.

Semelhantemente, também foram relatados casos em que houve uma melhora na interação célula-implante em ensaios *in vivo*. Através da implantação de discos de titânio contendo nanotubos de titânia em ratos machos, e da análise histológica mostrou-se que após 4 horas de implantação não houve nenhuma formação fibrosa ao redor do implante com nanotubos, isto se deve a estrutura nanotubular não causar nenhuma resposta imunológica sob condições *in vivo* (POPAT et al., 2007).

2.3 FUNCIONALIZAÇÃO

Muito se tem feito a fim de aprimorar a osseointegração, criando ligações entre o implante e o tecido ósseo humano, uma vez que, as propriedades físicas e químicas da superfície do dispositivo são essenciais para o sucesso do implante (MICHIARDI et al., 2010a). Dessa forma, inúmeras técnicas foram estudadas como:

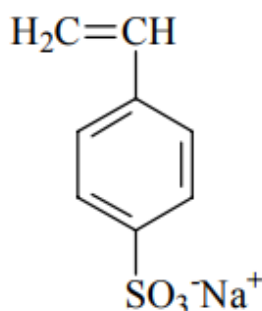
- (i) revestimento da superfície com camadas de hidroxiapatita, uma vez que esta, se apresenta como um material bioativo capaz de permitir ligações entre o implante e o tecido ósseo, melhorando assim a ancoragem mecânica;
- (ii) plasma spray;
- (iii) métodos sol-gel, no entanto, a baixa adesão do revestimento sobre o substrato ainda é um fator crucial para o sucesso da implantação (OGISO; YAMASHITA; MATSUMOTO, 1998).

Com o objetivo de aprimorar essas técnicas, surgiram outras novas com o intuito de funcionalizar as superfícies de biomateriais de titânio, ou seja, adicionar grupos químicos específicos com ligação covalentes na superfície do material, para induzir assim respostas biológicas do hospedeiro (MAYINGI et al., 2007).

Sendo assim, uma técnica que se mostra eficiente é a grafitização, em que é feito um revestimento de um polímero sobre a superfície de um material e para isto, é possível utilizar-se de inúmeras formas como radiação UV, iniciação química e radiação eletromagnética (HÉLARY et al., 2009).

A grafitização polimérica vem sendo muito utilizada, pois possibilitou a implantação de moléculas bioativas sobre a superfície de implantes, a fim de aprimorar a adesão e proliferação celular através da imobilização de proteínas extracelulares, sendo a mais trabalhada, o poliestireno sulfonato de sódio, poli(NaSS). O monômero e um esquema do processo está representada na figura 12 e 2, respectivamente (HÉLARY et al., 2009; MAYINGI et al., 2007).

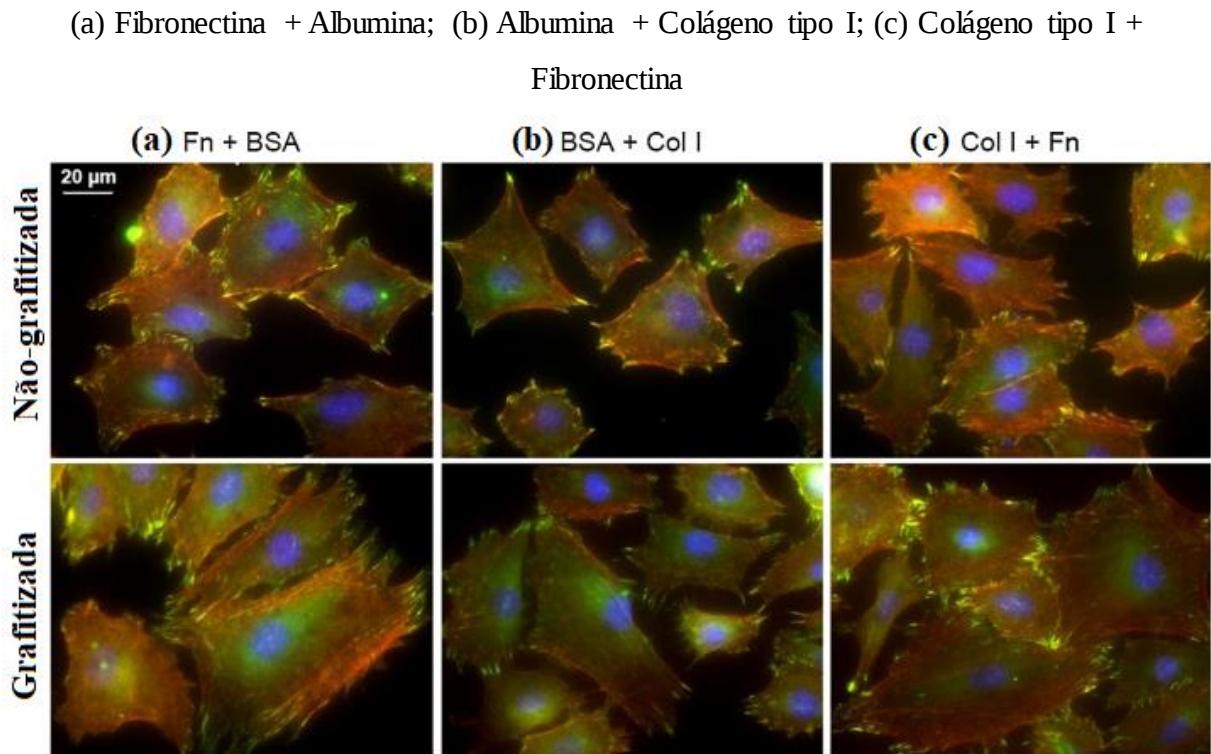
Figura 12 - Estireno sulfonato de sódio



Fonte: Mayingi et al., (2007).

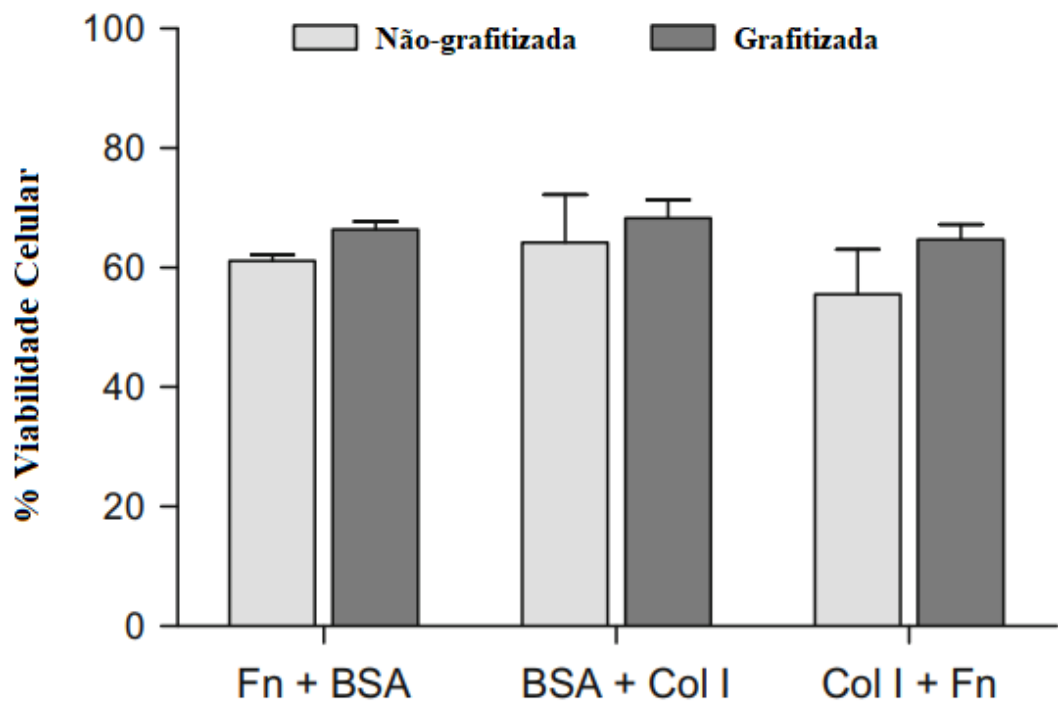
Alguns autores estudaram a atividade biológica de implantes com o revestimento do polímero poli(NaSS). Felgueiras et al. verificaram uma melhora na interação entre o polímero grafitado em amostras da liga Ti6Al4V e as proteínas do meio biológico, uma vez que, os osteoblastos da linhagem MC3T3-E1 que foram cultivados em diferentes tipos de proteínas demonstraram melhor adesão e espalhamento sobre as superfícies recobertas de poli(NaSS) quando comparadas ao titânio apenas polido, como pode se observar na figura 13 e 14 (FELGUEIRAS et al., 2015).

Figura 13 - Comparação entre culturas de osteoblastos após 4 horas em diferentes proteínas:



Fonte: Adaptado de Felgueiras et al., (2015).

Figura 14 - Viabilidade celular após 4 horas de cultura

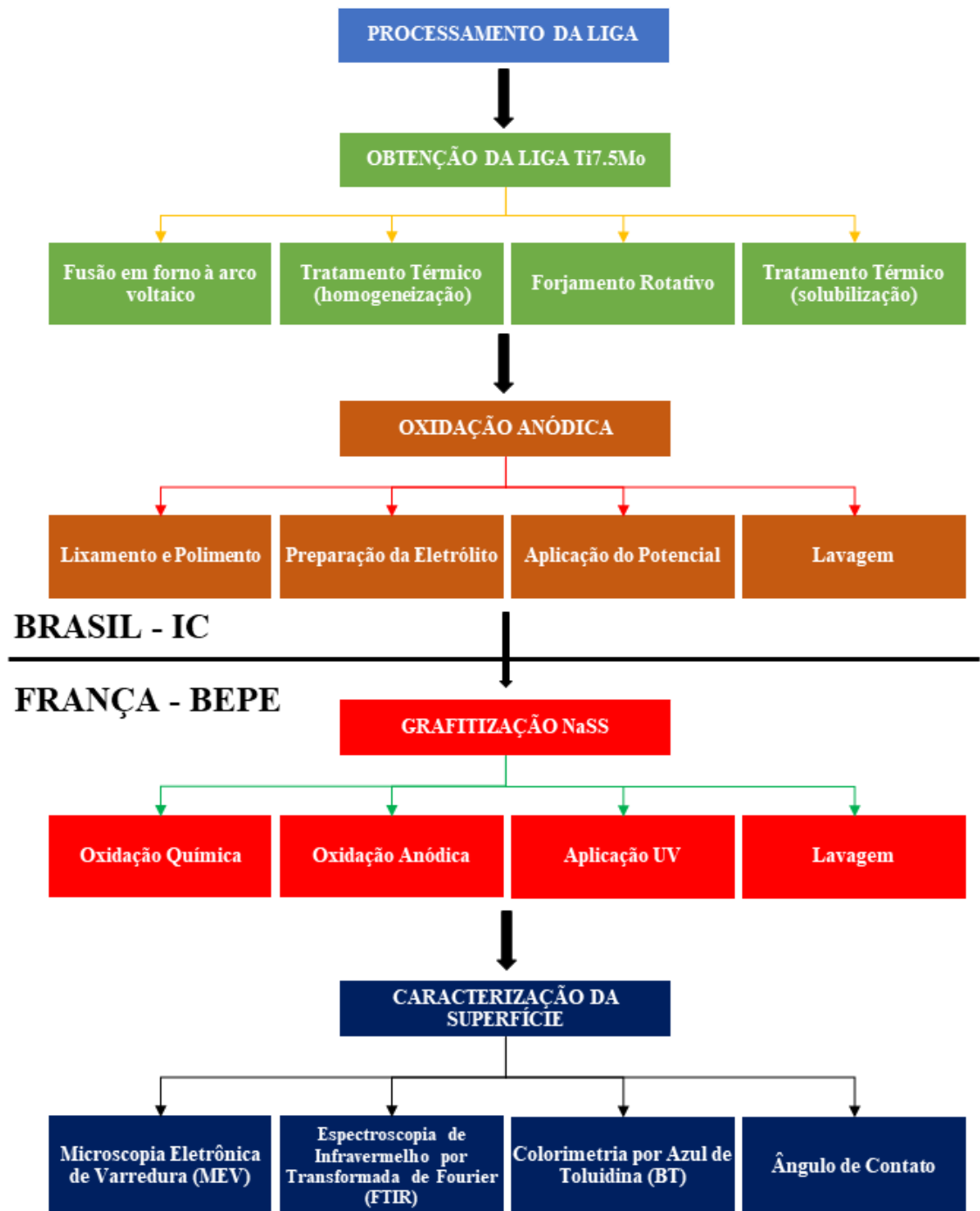


Fonte: Adaptado de Felgueiras et al., (2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dessa pesquisa estão previstas as atividades de acordo com o fluxograma da Figura 15 e descritas a seguir.

Figura 15 - Fluxograma das atividades que desenvolvidas



Fonte: autor.

3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

Os lingotes da liga Ti7.5Mo foram obtidos a partir de chapas de titânio e molibdênio comercialmente puros.

Inicialmente, os materiais foram cortados com auxílio de uma guilhotina em pequenas placas e decapados quimicamente com imersão em uma solução formada por ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃) em proporção 1:3 por dez segundos, seguidos por lavagem em água corrente. Após esse procedimento os metais foram pesados em balança analítica de acordo com a composição da liga de forma a totalizar de 20 g, em seguida, foi colocada no interior do forno em um cadinho de cobre refrigerado a água.

Para garantir que durante a fusão não ocorresse oxidação, o forno foi fechado e utilizando-se de uma bomba de vácuo, o ar atmosférico em seu interior foi retirado para então ser substituído por argônio. O processo de criar vácuo no interior do forno, em seguida preenchê-lo com argônio é conhecido como purga, e foi repetido pelo menos cinco vezes, garantindo a formação de atmosfera inerte no interior.

Figura 16 - Forno arco voltaico que foi utilizado na fusão da liga Ti7.5Mo: (a) vista do forno; (b) interior do forno; (c) forno de tratamento térmico



Fonte: autor.

A fusão do material ocorre devido ao calor gerado pelo arco elétrico criado entre o material a ser fundido e o eletrodo de tungstênio do forno e foi repetida por 10 vezes, virando

a peça fundida 90° entre cada passo, para garantir total fusão dos metais.

Após a fusão, os lingotes de 20 g foram separados em grupos de 3 e foram refundidos e unidos utilizando-se o mesmo processo descrito acima, obtendo-se por fim um lingote de 60 g de liga Ti7.5Mo.

Na Figura 16 é possível observar detalhes do forno a arco voltaico empregado Figura 16a e Figura 16b e também do forno tubular Figura 16c.

Os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização em forno tubular de atmosfera inerte de argônio a 900 °C por 24 horas com resfriamento lento e conformados por forjamento rotativo a frio, para obtenção de cilindros com 10 mm de diâmetro (Figura 17). Após forjamento, a liga foi submetida à solubilização, aquecida a 900°C por 1 hora e resfriada rapidamente em água.

Figura 17 - Forja rotativa utilizada na conformação a frio dos tarugos



Fonte: autor.

As barras foram cortadas usando-se uma cortadeira de precisão, da marca *Isomet*, modelo 4000, para obter discos de 3 mm de espessura. Os discos foram lixados em lixas d'água de granulometria crescente (200, 400, 600, 1000, 1200 e 1500) e polidos em politriz rotativa, da marca *Arotec*, utilizando sílica coloidal 0,04 µm.

3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA

A oxidação anódica foi realizada a partir dos parâmetros desenvolvidos em estudos

anteriores do grupo (CHAVES et al, 2016; ESCADA et al, 2012; ESCADA; NAKAZATO; CLARO, 2013), ou seja, potencial de 20 V, tempo de 24 horas e eletrólito formado por glicerol/fluoreto de amônia na proporção 9:1.

Inicialmente, as amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício e polidas em sílica coloidal, de tal forma que uma superfície espelhada fora obtida. Para preparar o eletrólito, 2,5 g de fluoreto de amônia (NH_4F) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e essa solução foi adicionada à 900 mL de glicerol. A solução foi homogeneizada por agitação com auxílio de um agitador magnético, durante 5 minutos.

Os discos da liga foram posicionados no porta-amostras e arranjados nas células de oxidação anódica na posição de eletrodo de trabalho (Figura 18).

Para cada amostra foram utilizados 75 mL de eletrólito, sendo então o conjunto conectado a uma fonte de tensão. A tensão foi elevada de 1 V/min até que se atingisse a tensão desejada, 20 V, a qual foi mantida durante 24 horas.

Figura 18 - Amostra na célula de oxidação anódica e porta-amostra utilizado no tratamento



Fonte: autor.

Após a oxidação anódica, as amostras foram retiradas do porta-amostra, lavadas em água corrente, depositadas em um béquer com água destilada e mantidas em banho ultrassônico por 3 minutos para limpeza.

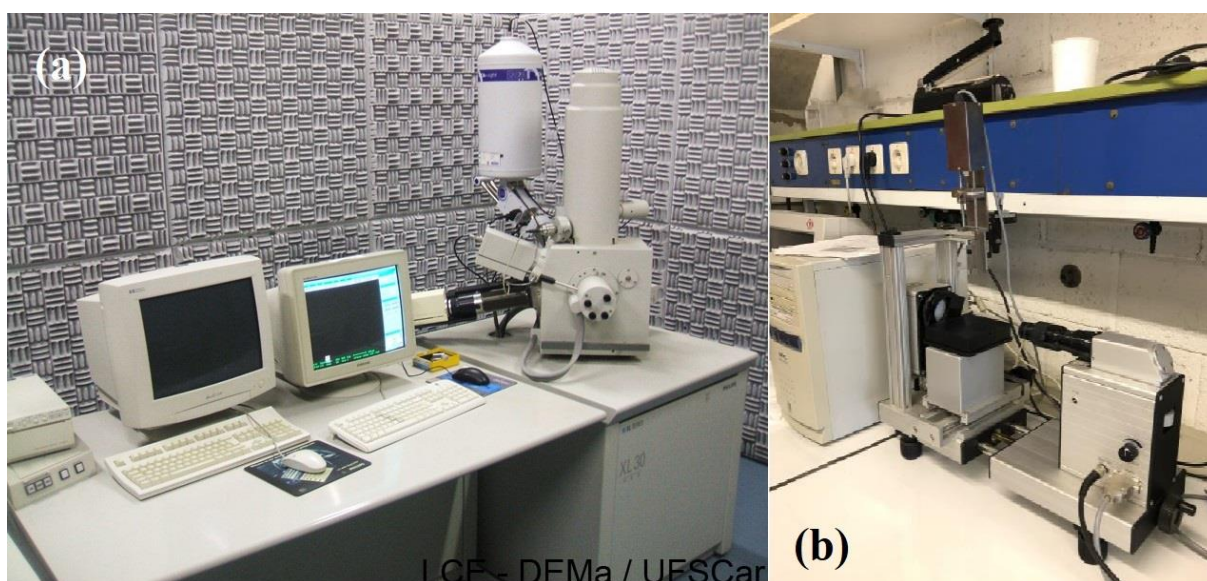
3.2.1 Caracterização das superfícies anodizadas

A morfologia dos tubos formados sobre as amostras anodizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura – *field emission gun* (FEG) (*Philips XL-30 FEG* pertencente ao LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural, UFSCar) (Figura 20a).

A alteração da molhabilidade após tratamento superficial foi analisada por medida de ângulo de contato. Para cada medida utiliza-se de 0,5 μ L de água destilada gotejada sobre a superfície. Os ensaios foram realizados no goniômetro da marca *Kruss*, modelo *DAS 100E*, pertencente ao LBPS – *Laboratoire de Biomateriaux et Polymères de Spécialité*, Université Paris 13. (Figura 20b).

O equipamento possui uma câmera acoplada que fotografa a gota dispensada e o ângulo fotografado é analisado pelo *software* do aparelho.

Figura 19 - (a) MEV-FEG; (b) Goniômetro



Fonte: autor.

3.3 GRAFITIZAÇÃO COM NaSS

As seguintes etapas foram realizadas na *Université Paris XIII*, sob supervisão da *Prof. Dra. Véronique Migonney*, só foram possíveis graças a aprovação da bolsa BEPE vinculada a esse projeto.

Antes de se utilizar as amostras anodizadas na grafitação, os métodos tradicionais de oxidação química empregados pelo laboratório (LBPS – CSPBAT) foram aplicados para

verificar a exequibilidade e encontrar os melhores parâmetros. Dessa forma, foram utilizados 2 tipos de oxidação:

(i) solução ácida (solução Piranha) (H_2SO_4 – ácido sulfúrico e H_2O_2 – peróxido de hidrogênio, 30%) (MICHIARDI et al., 2010b) ;

(ii) solução básica (NaOH – hidróxido de sódio).

As condições de cada tipo de oxidação estão resumidas no Quadro 4.

Quadro 5 - Tipos de oxidações empregadas

Oxidação ácida	Oxidação básica
100% H_2SO_4 – agitação por 1 minuto 30% H_2O_2 – agitação por 3 minutos	NaOH – 0,5M, 1,0M et 2,0M – agitação por 60 minutos – Temperatura: 80 °C

Fonte: autor.

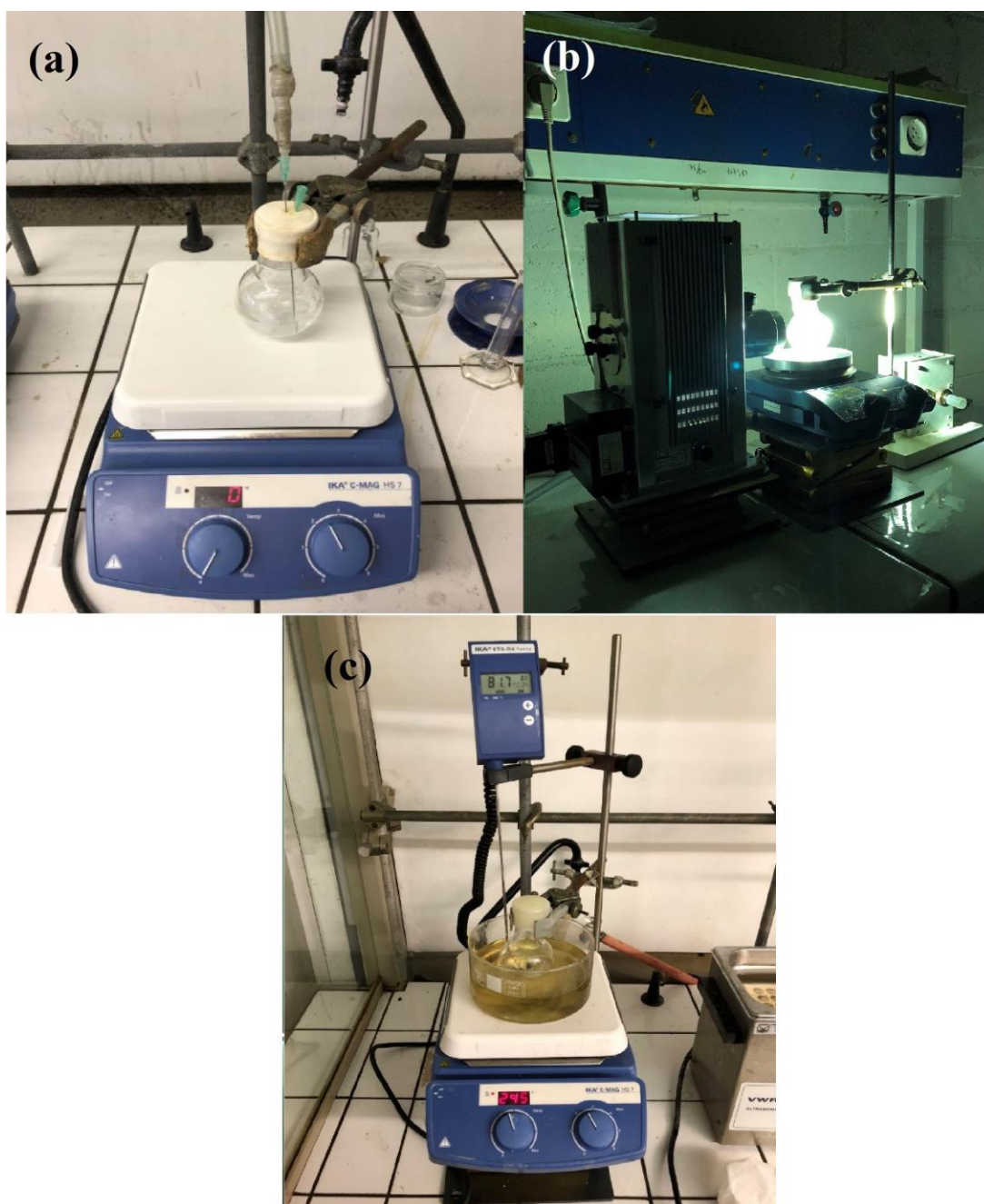
No procedimento da oxidação ácida ou conhecida por Piranha, 10 ml de ácido sulfúrico foi adicionado em um béquer de 100 ml contendo a amostra a ser oxidada, sendo este conjunto, agitado manualmente e dentro da capela, por 1 minuto, em seguida, foi adicionado 3 ml de peróxido de hidrogênio e agitado novamente por mais 3 minutos, por se tratar de reações bastantes agressivas, foram procedimento críticos.

Em relação ao procedimento da oxidação básica, 30 ml de solução de NaOH na referida concentração foi adicionado a um balão de 50 ml contendo a amostra a ser oxidada, sendo este conjunto, aquecido e mantido a uma temperatura de 80 °C por durante 60 minutos através do auxílio de um banho de óleo que era mantido aquecido por uma placa de aquecimento, conforme Figura 20c.

Após estes procedimentos de oxidação, as amostras foram inseridas em um balão contendo uma solução de NaSS (0,7 mol / L), na qual fora previamente submetido a degaseificação por inserção de argônio por 30 minutos (Figura 20a).

Posteriormente, o balão foi submetido à radiação UV (365 nm) por 1 hora à 170 mW/cm², através da lâmpada da marca *Lot-Oriel*, como identificado no sistema montado na figura 20b. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada por 72 horas, secas e armazenadas sob vácuo.

Figura 20 - (a) Processo de degaseificação; (b) Lâmpada UV utilizada na grafitação
(c) Processo de oxidação básica



Fonte: autor.

3.3.1 Caracterização das superfícies grafitizadas

As superfícies recobertas por grafitação por NaSS foram avaliadas por medidas de ângulo de contato de maneira idêntica a descrita na avaliação de superfícies anodizadas (3.2.1).

Além disso, as amostras submetidas a recobrimento polimérico tiveram suas superfícies

avaliadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), valendo-se do método de refletância total atenuada (ATR) através do espectrômetro de modelo *Perkin Elmer Spectrum 100* (Figura 21).

Figura 21 - Espectrômetro utilizado para avaliar o recobrimento polimérico



Fonte: autor.

3.3.2 Colorimetria por azul de toluidina

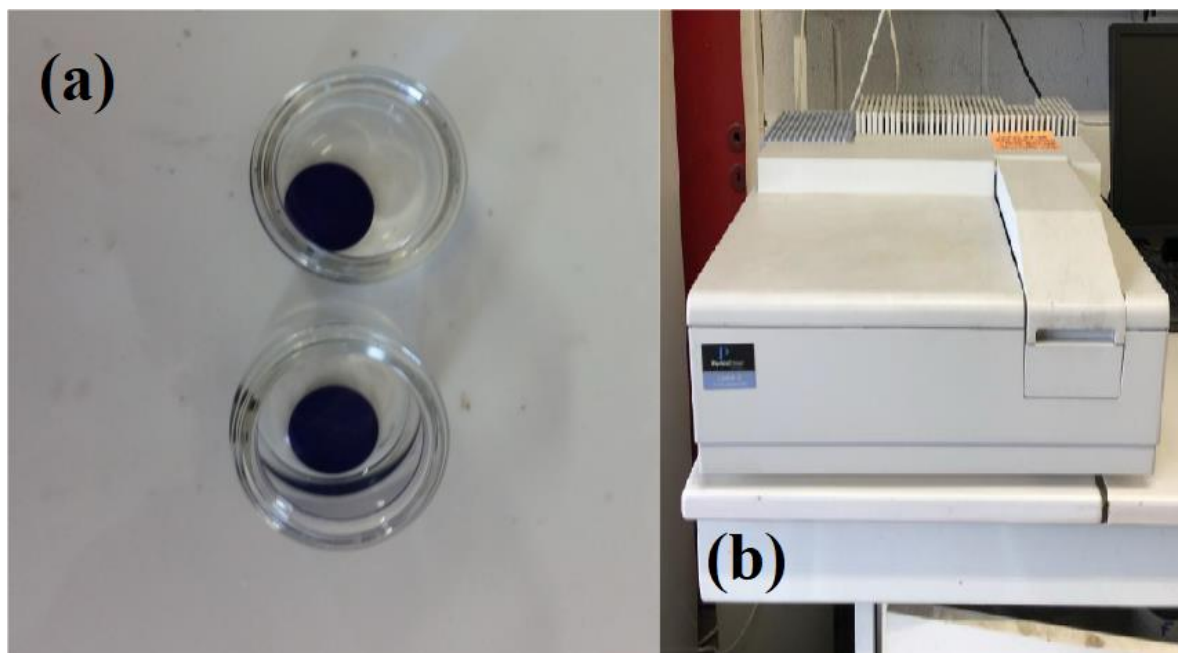
As amostras grafitizadas com NaSS foram submetidas a colorimetria por azul de toluidina (AT), como forma de quantificar a taxa de deposição. Esta técnica se baseia na afinidade química entre o poli(NaSS) e o azul de toluidina (Figura 22).

Após a imersão das amostras em solução de corante ($0,5 \text{ mol / L}$) as amostras foram mantidas sob agitação por 6 horas a 30°C , durante esse tempo cada mol de polímero foi combinado a um mol de corante, o qual pode ser recuperado após lavagem em NaOH (10^{-3} mol / L) e incubação por 24 horas em ácido acético.

A concentração de AT na solução recuperada após decomplexação é quantificada por

espectroscopia UV-visível (630 nm) com auxílio do espectrômetro UV/VIS Lambda 25 (modelo, *Perkin-Elmer*) (Figura 22b).

Figura 22 - (a) Superfície de uma amostra após incubação em azul de toluidina;
(b) Espectrômetro utilizado para quantificar a concentração do azul de toluidina

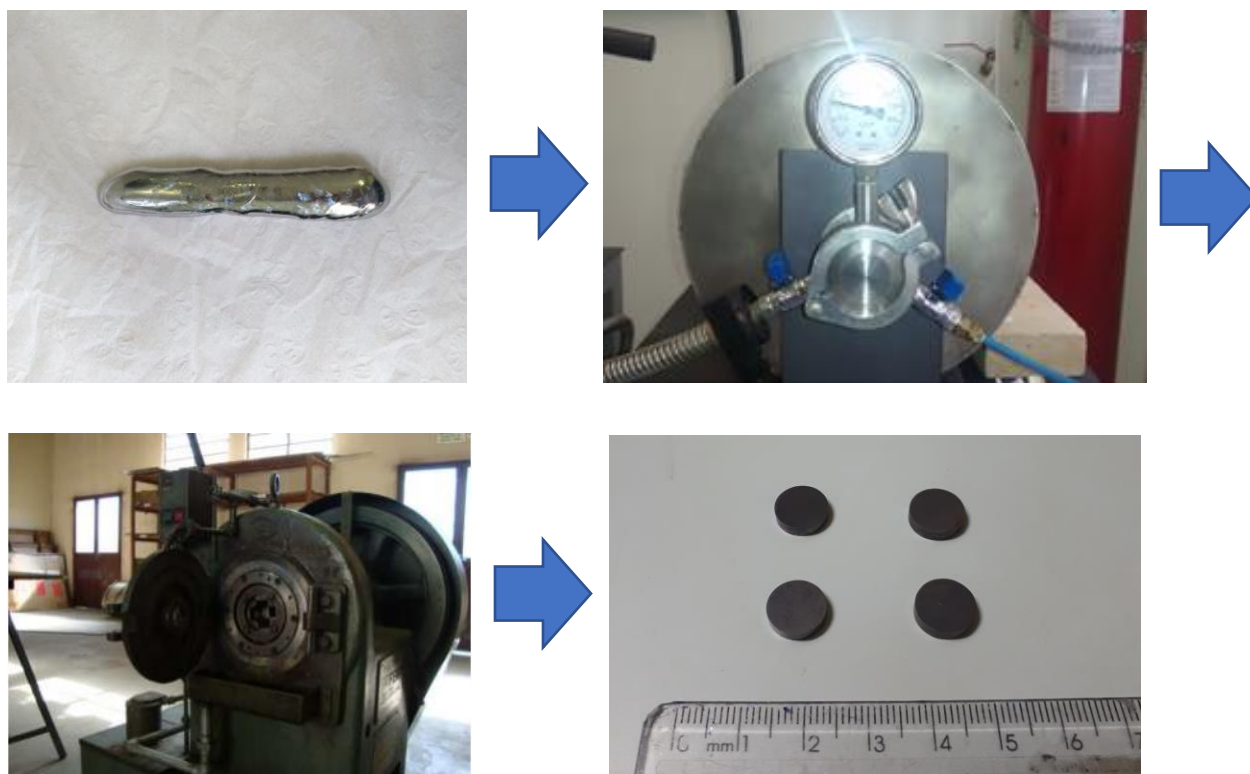


Fonte: autor.

4 RESULTADOS

Os primeiros seis meses do estudo envolveu o processamento da liga Ti7.5Mo empregando a rota de processamento estabelecida ao longo dos últimos anos, que envolve as seguintes etapas: fusão em forno a arco voltaico, tratamento térmico de homogeneização, tratamento térmico de solubilização, forjamento rotativo e corte dos discos para anodização (Figura 23). Foram elaboradas as amostras que foram levadas para a França (Bolsa BEPE) para o tratamento de superfície.

Figura 23 - Rota de processamento empregada para a liga



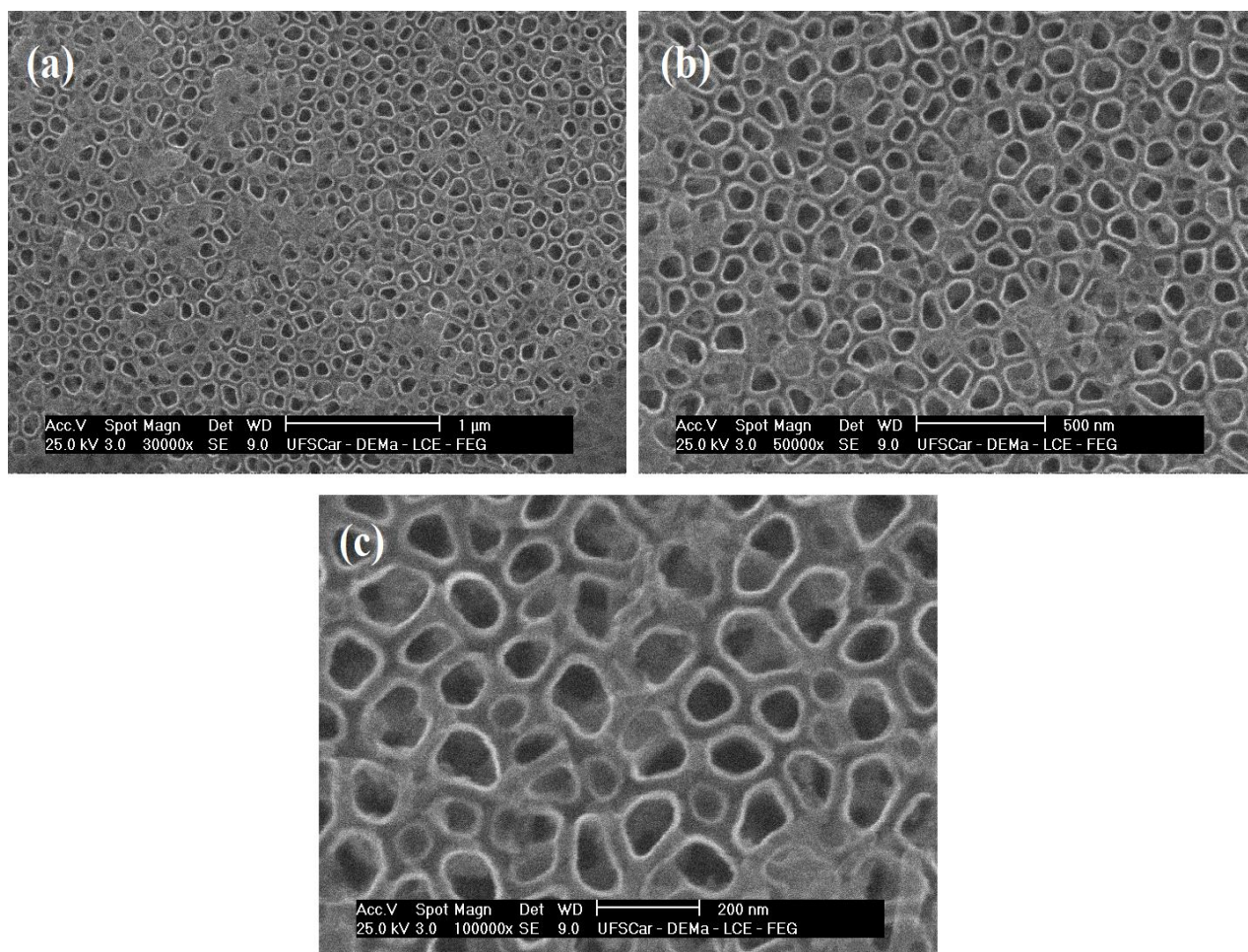
Fonte: autor.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS

A morfologia dos nanotubos TiO₂ foi verificada após aplicação do potencial de 20 V por um período de 24 horas de anodização. Na figura 24, é possível visualizar a formação da nanoestrutura uniformemente distribuída, sendo o diâmetro de *Feret* verificado pelo *software Image J* de 97 nm, com uma variância um pouco alto de em torno de 14 nm, isto é, devido a

baixa circularidade do nanotubo (Tabela 1).

Figura 24 - Micrografias da morfologia dos nanotubos de TiO_2 após anodização, nas ampliações (a) 30 mil vezes; (b) 50 mil vezes; (c) 100 mil vezes



Fonte: autor.

Tabela 1 - Dimensão dos nanotubos

Potencial (V)	Diâmetro médio (nm)
20	97 ± 14

Fonte: autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES GRAFITIZADAS

Anteriormente a grafitização das amostras da liga Ti7.5Mo com nanotubos, foi necessário determinar qual dos fornecedores do monômero NaSS forneciam os melhores

resultados no processo.

Para isso, foram realizadas todas as etapas, segundo o protocolo, utilizando-se somente as amostras oxidadas pela solução ácida (Piranha, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) e pela solução básica a diferentes concentrações (NaOH 0,5M, 1,0M e 2,0M).

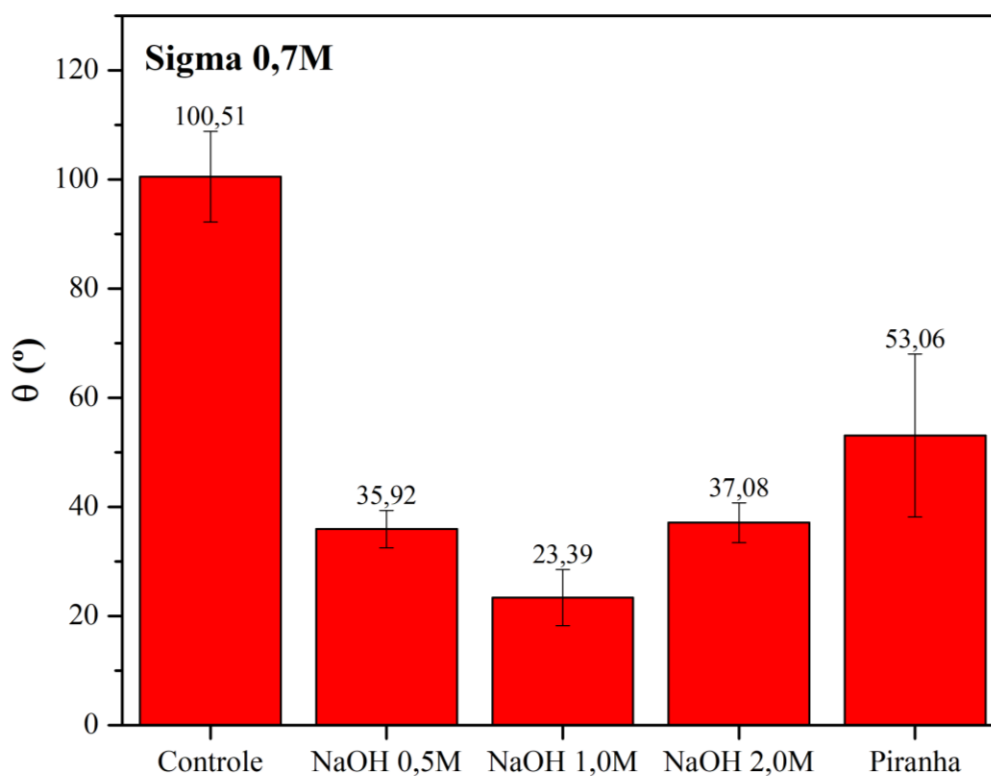
4.2.1 Estabelecendo os parâmetros

4.2.1.1 Ângulo de contato

Para verificar a molhabilidade das amostras, sejam as oxidadas através de NaOH ou H_2SO_4 , a técnica do ângulo de contato foi utilizada segundo o método da gota sésil, valendo-se de uma gota de 2 μL de água deionizada.

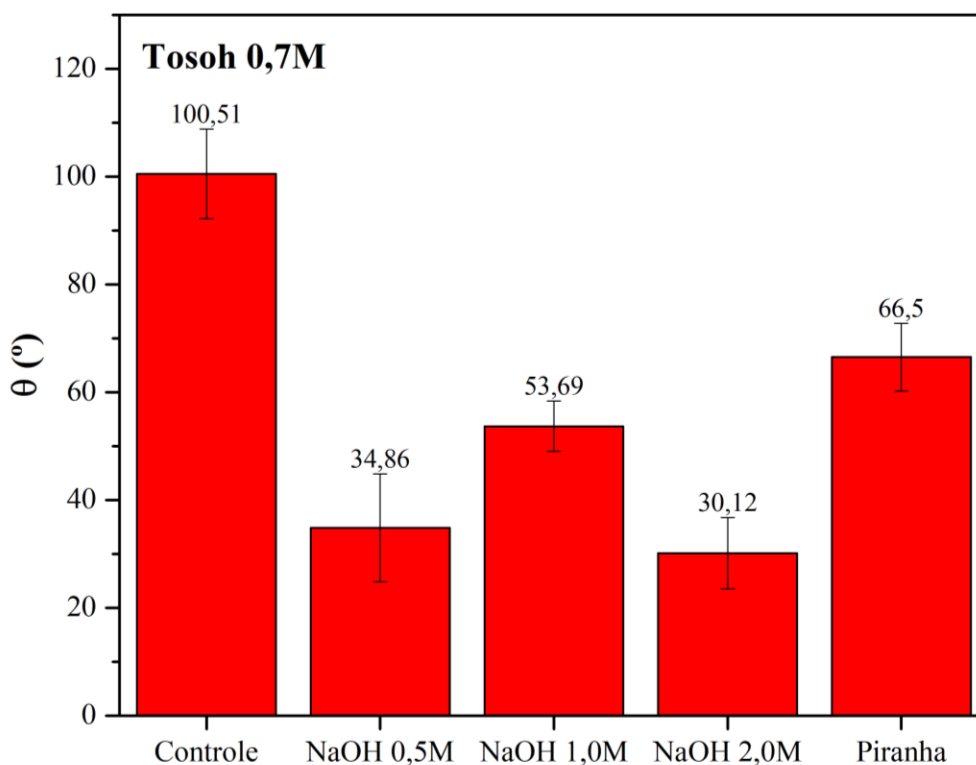
Os valores de ângulo de contato das amostras da liga Ti7.5Mo oxidadas por diferentes concentrações de NaOH e H_2SO_4 , foram comparadas, assim como também, foram comparados dois diferentes fornecedores do monômero de NaSS (Figura 25 e 26).

Figura 25 - Valores de ângulo de contato para grafitação com Sigma



Fonte: autor.

Figura 26 - Valores de ângulo de contato para grafitação com *Tosoh*



Fonte: autor.

Podemos verificar que houve uma diminuição significativa dos valores de ângulo de contato das amostras oxidadas e grafitizadas em relação às aquelas polidas. Esse comportamento já era esperado, uma vez que o polímero NaSS possui característica hidrofílica (HÉLARY et al., 2009).

Os valores de ângulo de contato das amostras atacadas por NaOH foram inferiores às aquelas atacadas por Piranha, para qualquer que seja o fornecedor do monômero. Para as amostras atacadas por NaOH, os valores ficaram em torno de 30°, já para aquelas atacadas por Piranha, ficaram em torno de 60°, como verificadas pelos autores: CHOUIRFA; MIGONNEY; FALENTIN-DAUDRÉ, 2016).

Podemos observar também, que o aumento da concentração de NaOH não está relacionada a uma diminuição do ângulo de contato, apesar de que os valores encontrados sejam de características de superfícies hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$).

4.2.1.2 FTIR

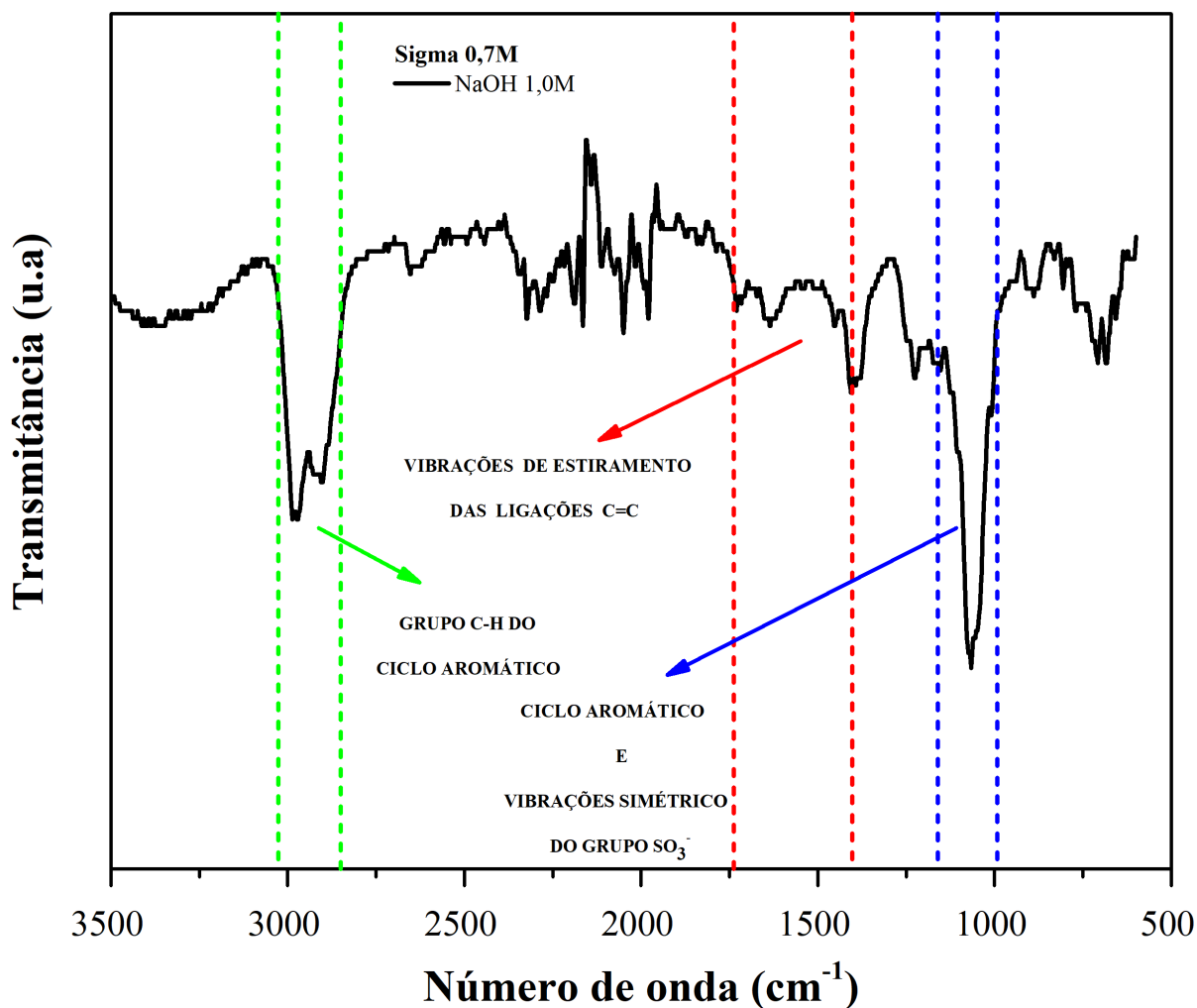
A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* foi empregada para verificar a composição química das superfícies grafitizadas, pois a intensidade das bandas características principais está diretamente relacionada ao número de vezes que certa ligação química está presente na superfície.

O gráfico da superfície polida (não grafitizada), das atacadas tanto por NaOH em diferentes concentrações como por H₂SO₄, bem como os monômeros de NaSS de diferentes fornecedores, foram acrescentados e normalizados no software *Origin 2016*, para possibilitar a sua comparação (Figura 28 e 29).

Na Figura 27, está representado o espectro obtido, com as indicações das bandas características principais do polímero, presentes na superfície. Estas se encontram em **1010, 1040, 1410 e 1420-1700 cm⁻¹**, referentes respectivamente ao **ciclo aromático**, a **vibração simétrica do grupo SO₃⁻¹**, a **vibração assimétrica do grupo SO₂** e as **vibrações de estiramento das ligações C = C do ciclo aromático**.

Todos os grupos estão presentes na estrutura do NaSS, assim como a banda em **3000 cm⁻¹** que representa o grupo a **ligação C – H do ciclo aromático**, como foram verificados pelos autores: CHOUIRFA; MIGONNEY; FALENTIN-DAUDRÉ, 2016; HÉLARY et al., 2009).

Figura 27 - Espectro de FTIR-ATR com indicações das bandas características do polímero

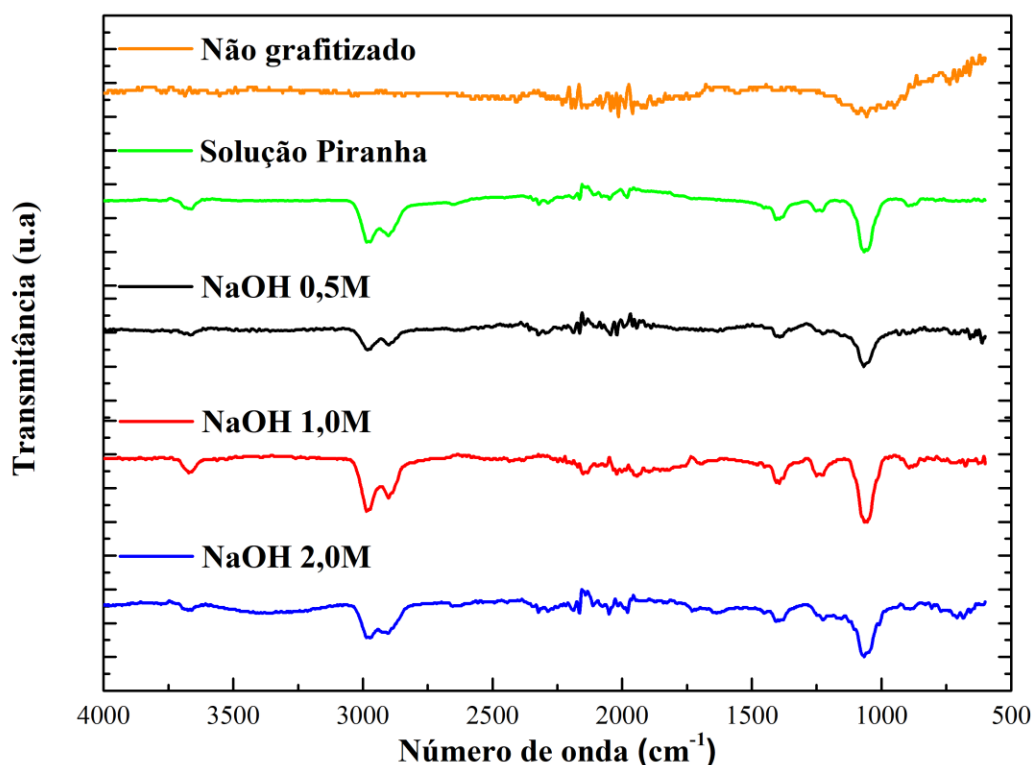


Fonte: autor.

Com base nos seguintes gráficos, representados pela Figura 28 e Figura 29, podemos confirmar a modificação da superfície após o tratamento de grafitação, visto que possuem várias bandas características do filme de poli(NaSS) reveladas pelo espectro analisado, ao passo que, no gráfico das amostras não grafitizadas, não estão presentes.

A concentração da solução de NaOH empregada na oxidação, não está diretamente relacionada a maior ou menor intensidade das bandas características polímero, uma vez que o aumento da concentração não foi acompanhado na intensidade nas bandas.

Figura 28 - Espectro de FTIR-ATR das amostras grafitizadas com Sigma



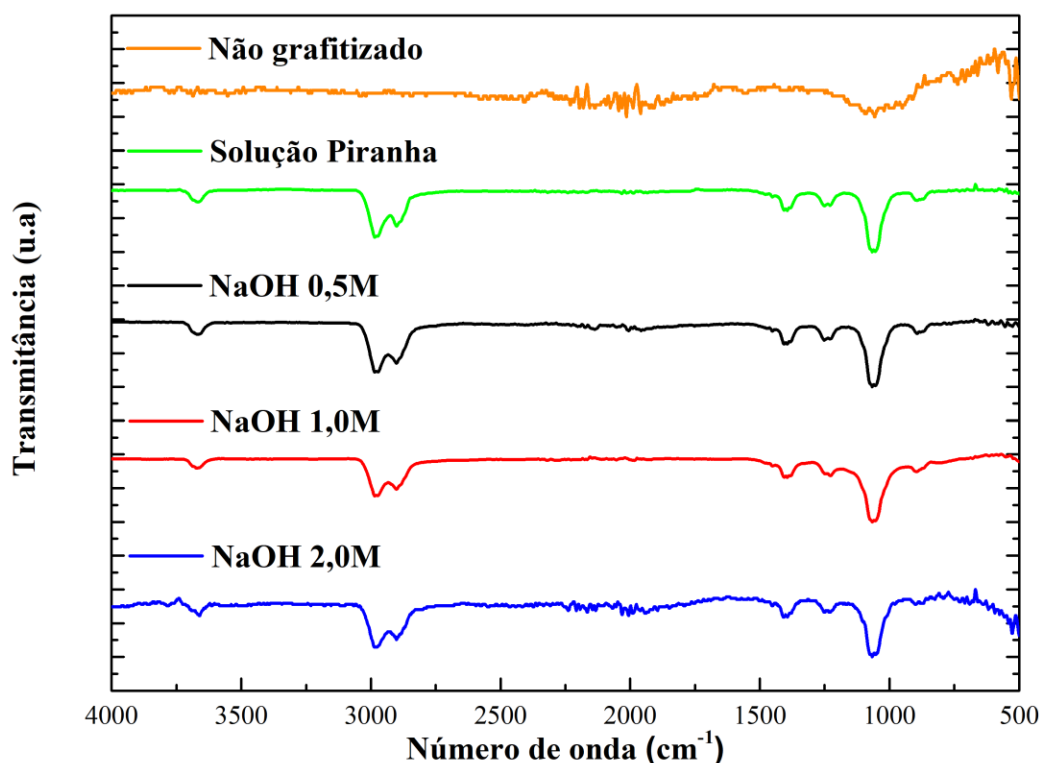
Fonte: autor.

No espectro representado pela Figura 28, na qual fora utilizado o monômero do fornecedor *Sigma* para grafitização, observa-se que na condição de ataque em NaOH na concentração de 1,0 M, a banda em 1040 cm⁻¹ se destaca em relação aos outras, devido a sua maior intensidade.

Um fato que pode corroborar este comportamento, é de que ângulo de contato desta amostra, representado na Figura 25, apresenta um baixo ângulo (23,39°), quando comparado às outras condições.

Outro fato que pode confirmar este comportamento, é de que no gráfico da medida da eficiência de polimerização desta amostra, representado na Figura 30, apresenta uma alta taxa de grafitização (6,4 µg/cm²) com uma menor variação deste valor, quando comparado as outras amostras.

Figura 29 - Espectro de FTIR-ATR das amostras grafitizadas com *Tosoh*



Fonte: autor.

Já em relação ao gráfico representado pela Figura 29, na qual fora utilizado o monômero do fornecedor *Tosoh* para grafitização, observa-se que na condição de ataque em NaOH na concentração de 0,5 M, a banda em 1040 cm^{-1} apresenta uma intensidade ligeiramente maior, quando comparada aos outros.

Semelhantemente a análise em relação a mostra grafitizada por *Sigma*, o fato de que ângulo de contato desta amostra, representado na Figura 26, apresenta um baixo ângulo ($34,86^\circ$), corrobora o comportamento verificado na intensidade da banda.

Em relação ao gráfico da medida da eficiência de polimerização desta amostra, representado na Figura 30, esperava-se um comportamento semelhante a verificada na amostra grafitizada em *Sigma*, no entanto, verificou-se uma média taxa de grafitização ($2,49\text{ }\mu\text{g/cm}^2$) com uma menor variação deste valor, quando comparada as outras amostras.

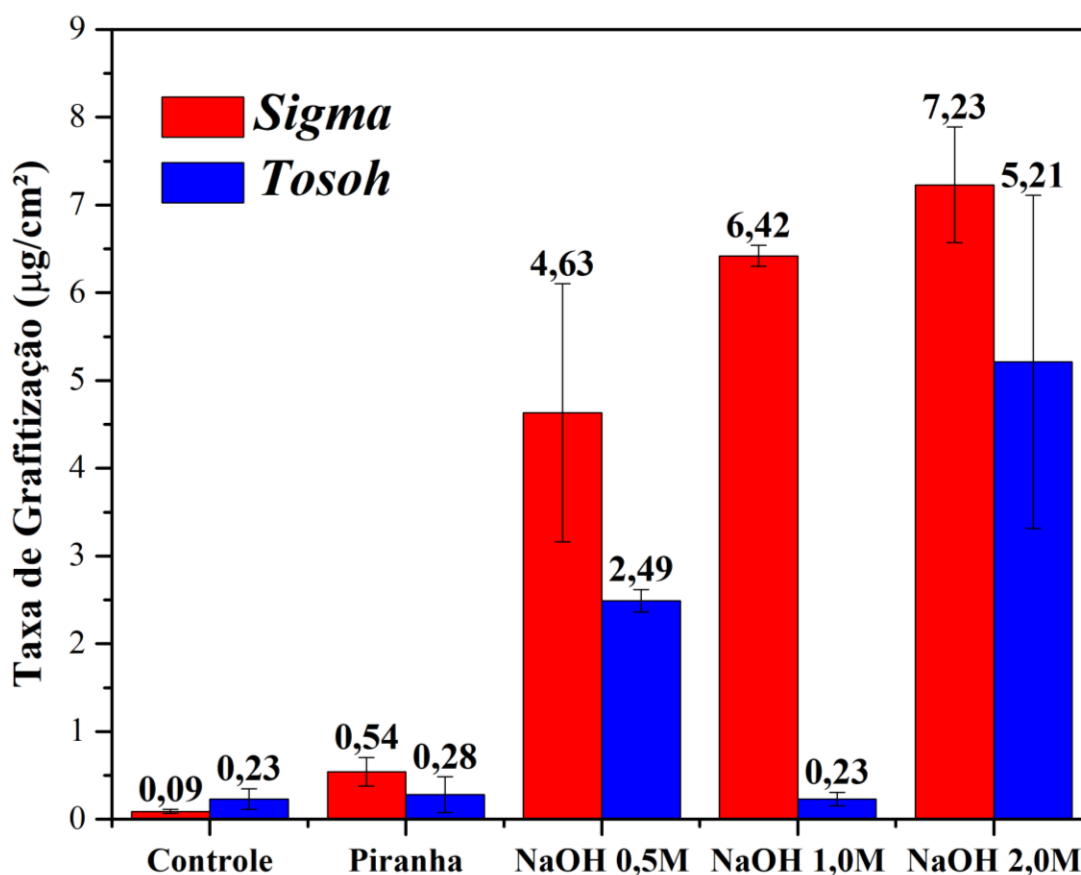
4.2.1.3 Taxa de grafitização

A Figura 30 mostra uma medida da eficiência da polimerização das amostras polida

(controle), das atacadas, tanto por NaOH em diferentes concentrações, como por H₂SO₄, bem como os monômeros de NaSS de diferentes fornecedores.

Os gráficos destes foram acrescentados através do *software Origin 2016*, para possibilitar a comparação entre estes.

Figura 30 - Medida da eficiência da polimerização do NaSS sobre as amostras Ti7.5Mo e Ti7.5Mo oxidadas



Fonte: autor.

Podemos observar que nas amostras polidas (controle) obtiveram uma absorção não-específica do azul de toluidina, no entanto, os valores obtidos são desprezíveis, visto que se trata de, aproximadamente, 0,15 µg/cm² para ambos os fornecedores do monômero.

No segundo caso, das amostras oxidadas por Piranha, obteve-se um leve aumento, porém ainda baixo, em torno de 0,41 µg/cm². O fracasso, nesse caso, pode ser atribuído a incapacidade da solução Piranha de oxidar a superfície de uma maneira adequada, a fim de se obter uma quantidade de peróxido de titânio suficiente para permitir uma alta taxa de grafitação.

Por outro lado, no caso das amostras oxidadas por NaOH e grafitada com *Sigma*, os resultados se mostram mais expressivos em relação ao anterior. Podemos notar que o aumento da concentração de hidróxido de sódio de 0,5 M à 2,0 M foi seguido de um aumento da taxa de grafitação, sendo estas 4,6; 6,4; e 7,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, para as respectivas amostras oxidadas com NaOH 0,5 M, NaOH 1,0 M e NaOH 2,0 M.

O sucesso pode ser explicado por uma oxidação mais efetiva, permitindo, dessa forma, a criação de uma maior quantidade de radicais e quando submetido aos raios UV, possibilitou uma boa taxa de polimerização.

Por fim, no caso das amostras também oxidadas por NaOH, porém grafitizadas com *Tosoh*, um problema foi verificado e pode ser atribuído a uma impureza do monômero (NaSS) em pó deste fornecedor.

Dessa forma, como podemos constatar que utilizando-se *Tosoh*, na oxidação de NaOH 0,5 M, a taxa de grafitação fora a metade do valor que fora obtida para *Sigma*, para o NaOH 1,0 M, obteve-se uma taxa de grafitação muito baixa e por fim, para o NaOH 2,0 M, obteve-se um grande desvio padrão no valor obtido.

4.2.2 Nanotubos de TiO_2

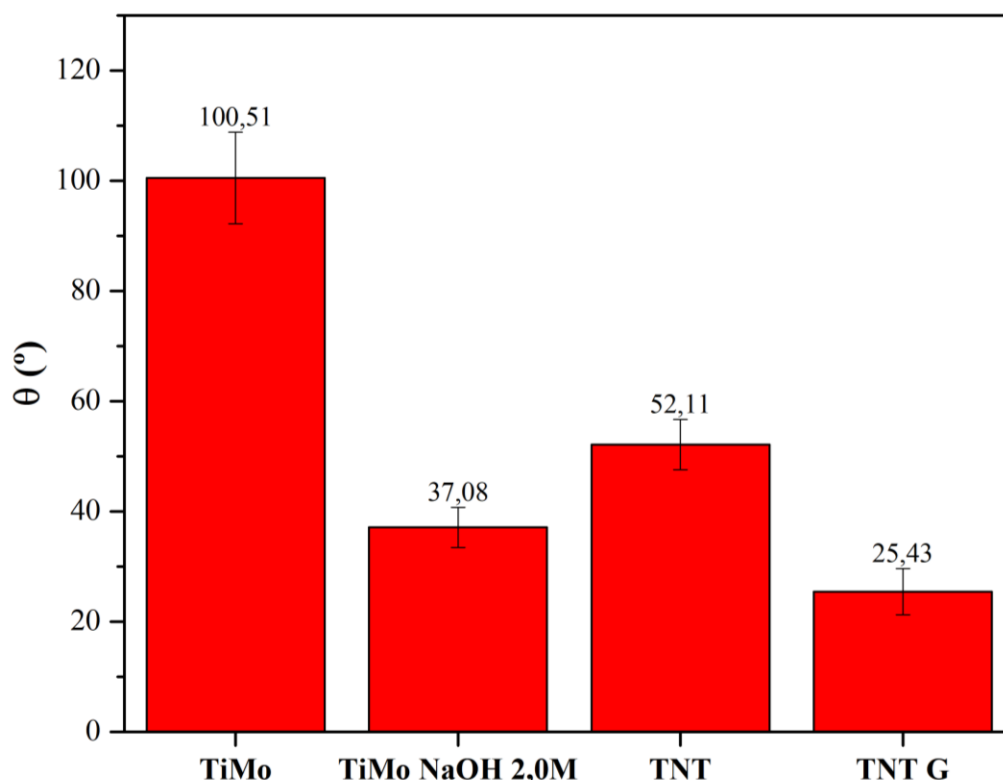
Finalmente, com todos os resultados, podemos observar que a melhor condição de grafitação fora com a utilização do monômero de NaSS do fornecedor *Sigma*, sendo esta escolhida para ser utilizada para as amostras contendo nanotubos. Todos os resultados seguintes se referem às amostras da liga Ti7.5Mo com nanotubos de TiO_2 .

4.2.2.1 Ângulo de contato

Para verificar a molhabilidade das amostras, sejam polidas, anodizadas ou grafitizadas, a técnica do ângulo de contato fora utilizada segundo o método da gota séssil, valendo-se de uma gota de 2 μL de água deionizada.

Os valores de ângulo de contato das amostras da liga Ti7.5Mo polida, Ti7.5Mo grafitada (TiMo NaOH 2,0 M), Ti7.5Mo anodizada (TNT) e Ti7.5Mo anodizada e grafitada (TNT G) foram postos em comparação para verificar a eficiência da grafitação (Figura 31).

Figura 31 - Valores de ângulo de contato para as amostras nas quatro condições



Fonte: autor.

Segundo os resultados obtidos, a liga polida teve um valor de ângulo de contato superior aos outros, em torno de 100°, em seguida da liga oxidada por NaOH 2,0 M, em torno de 35°, seguido da liga anodizada contendo nanotubos, por volta de 50° e finalmente, a liga anodizada e grafitzada, em torno de 25°.

Primeiramente, podemos verificar a diminuição dos valores de ângulo de contato para as amostras polidas e grafitzadas (TiMo NaOH 2,0 M), em relação àquelas somente polidas (TiMo), como também, a diminuição dos valores para as amostras anodizadas e grafitzadas (TNT G) em relação àquelas somente anodizadas (TNT). Nestes dois casos, a mudança dos valores pode confirmar o sucesso deste tratamento que já fora verificado por VASCONCELOS et al. 2014 nas ligas de titânio grafitzadas.

Podemos observar também, que as amostras somente anodizadas (TNT) possuem, em si, uma característica hidrofílica (ou seja, $\theta < 90^\circ$) e após a grafitização com NaSS, a superfície se tornou ainda mais hidrofílica, mudando o ângulo de contato de 52,11° (TNT) para 25,43° (TNT G). Mais uma vez, podemos confirmar a presença do filme de poli(NaSS), visto que este polímero tem característica hidrofílica (HÉLARY et al., 2010).

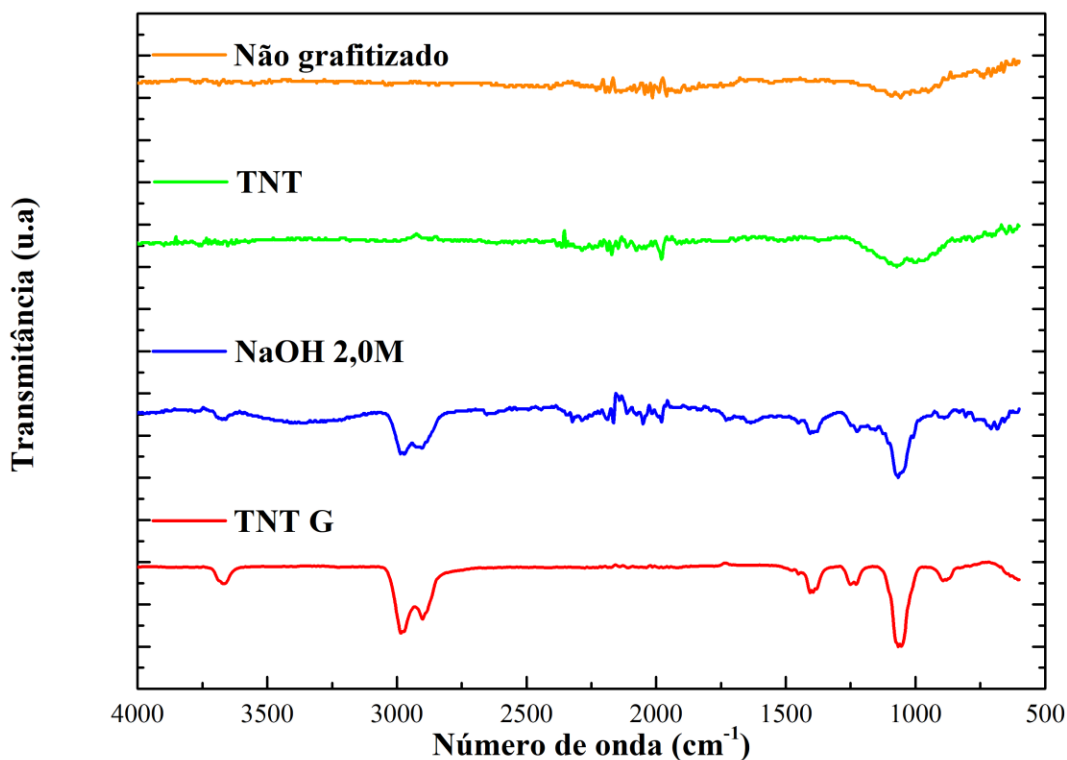
4.2.2.2 FTIR

De maneira idêntica aos procedimentos para as amostras oxidadas quimicamente, a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* fora utilizada para verificar a composição química das superfícies grafitizadas.

O gráfico da superfície polida (TiMo), da atacada por NaOH na concentração de 2,0 M e grafitizada com *Sigma* (TiMo NaOH 2,0 M), da apenas contendo nanotubos (TNT) e por fim, das com nanotubos e grafitizadas (TNT G), foram acrescentados e normalizados no *software Origin 2016*, para possibilitar a comparação entre estes (Figura 32).

Semelhantemente ao anterior, as bandas características principais do poli(NaSS) se encontram nas amostras contendo nanotubos grafitizadas, igualmente para aquelas oxidadas (Quadro 5), exceto que a intensidade, deste último, é inferior em comparação às grafitizadas com nanotubos.

Figura 32 - Espectro de FTIR-ATR das amostras com nanotubos grafitizadas



Fonte: autor-

No espectro representado acima (Figura 32), podemos observar que na amostra

contendo nanotubos de titânia e grafitizada com monômero *Sigma*, apresentou uma banda característica em 1040 cm^{-1} , de intensidade muito maior em relação às outras amostras. Da mesma forma, podemos confirmar este fato devido ao menor valor de ângulo de contato ($25,43^\circ$) apresentado na Figura 31, em relação as outras amostras, assim como podemos corroborar com o fato do maior valor da taxa de grafitização ($21,61\text{ }\mu\text{g/cm}^2$) apresentado na Figura 33.

Quadro 6 - Bandas de absorção característica do poli(NaSS)

Número de onda (cm^{-1})	Grupo químico e interação
1010	Ciclo aromático
1040	Vibração simétrica do grupo SO_3^{-1}
1410	Vibração assimétrica do grupo SO_2
1420-1700	Vibração de estiramento das ligações C=C
3000	Grupo C – H do ciclo aromático

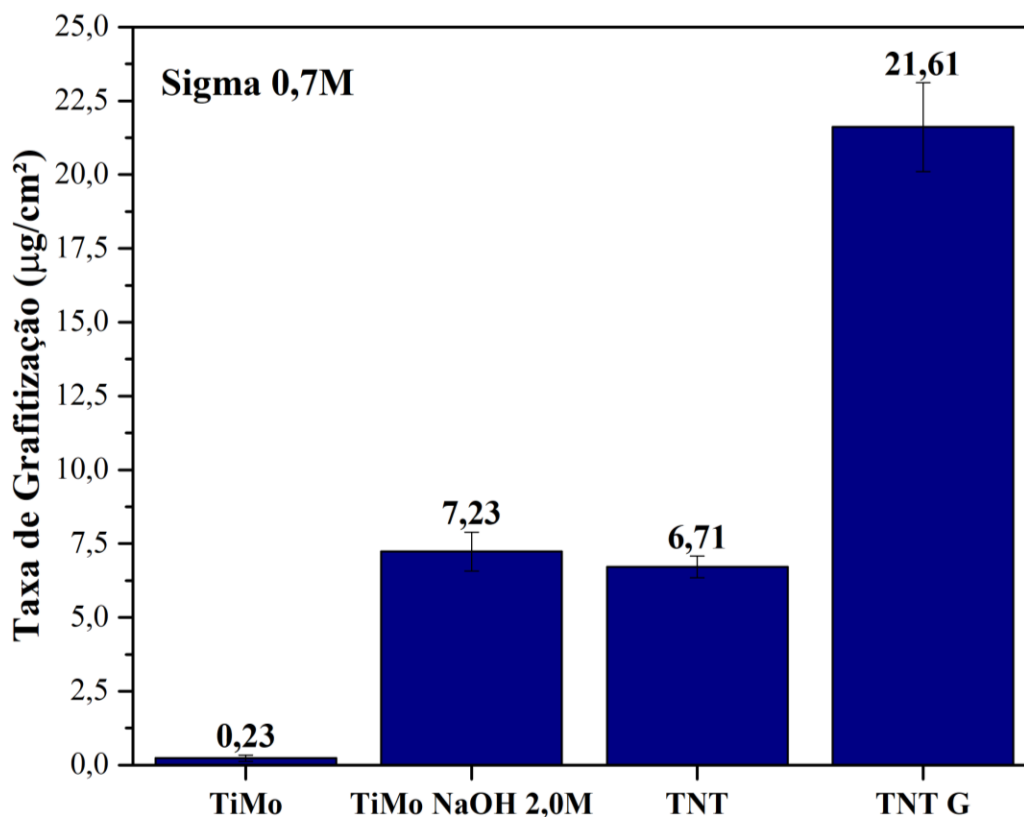
Fonte: autor.

4.2.2.3 Taxa de grafitização

A Figura 33 mostra uma medida da eficiência da polimerização das amostras polidas (TiMo), das atacadas por NaOH na concentração de 2,0 M e grafitizadas com *Sigma* (TiMo NaOH 2,0 M), das apenas contendo nanotubos (TNT) e por fim, das contendo nanotubos e grafitizadas (TNT G).

Os gráficos destes foram acrescentados através do *software Origin 2016*, para possibilitar a comparação entre estes.

Figura 33 - Medida da eficiência da polimerização do NaSS sobre as amostras



Fonte: autor.

Em relação às amostras polidas, já foram discutidas anteriormente (4.2.1.3).

Podemos constatar que as amostras contendo nanotubos e grafitizadas com poli(NaSS) (TNT G) obtiveram um valor, praticamente, três vezes maior, em torno de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, em relação às amostras oxidadas e grafitizadas (TiMo NaOH 2,0 M), em torno de $7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, este fato é, provavelmente, devido à superfície nanoestruturada que apresenta uma área superficial muito maior, quando comparada as amostras oxidadas e grafitizadas e, desta maneira, possibilita uma maior interação.

A absorção não específica nas amostras contendo somente nanotubos (TNT), pode confirmar o fato desta maior área superficial obtida através da nanoestrutura, como pode-se notar que as amostras apresentaram uma taxa de grafitação elevada, em torno de $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, sem mesmo estarem grafitizadas.

Os altos valores de absorção não específicos das amostras contendo nanotubos nos levam a crer que o crescimento de nanotubo por anodização pode substituir a oxidação química, necessária sobre as superfícies planas, uma vez que a superfície efetiva dos nanotubos é muito maior e por consequência, induz uma maior área de polimerização.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste projeto foi a modificação da superfície da liga Ti7.5Mo, através da oxidação anódica, assim como a análise da oxidação química e a análise da superfície após a funcionalização por grafitização com o polímero poli(NaSS).

Os resultados obtidos permitem as conclusões seguintes:

- O processamento da liga Ti7.5Mo, assim como a obtenção das amostras foram exequíveis neste trabalho;
- A oxidação anódica permite o crescimento dos nanotubos de TiO₂ sobre a liga Ti7.5Mo no eletrólito de NH₄F/glicerol sob um potencial de anodização de 20 V. Os nanotubos formam uma camada homogênea e possuem um baixo diâmetro interno;
- Os resultados de taxa de grafitização mostram que a oxidação básica é mais eficaz, em relação a criação de radicais para permitir a polimerização, como podemos verificar pelos altos valores de grafitização em relação a oxidação ácida;
- A camada de TiO₂ formada pelos nanotubos pode ser, eficientemente, grafitada com poli(NaSS), sem a necessidade de uma oxidação química, como é o caso das superfícies anodizadas. A taxa de grafitização verificada para as superfícies contendo nanotubos é mais elevada, quando comparada com as superfícies não anodizadas, como constatadas na literatura;
- Comparando, os dois fornecedores do monômero, *Tosoh* e *Sigma*, esse último se apresentou mais eficiente em relação ao outro, levando-se em conta os resultados de taxa de grafitização;

REFERÊNCIAS

- ALBU, S. P. *et al.* 250 μm long anodic TiO_2 nanotubes with hexagonal self-ordering. **Physica Status Solidi: rapid research letters**, Weinheim, v. 1, n. 2, p. R65-R67, 2007.
- ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO_2 nanotubes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 91, p. 90-95, 2013.
- BARRERE, F. *et al.* Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 25, n. 14, p. 2901-2910, 2004.
- BERTRAND, E. *et al.* Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 8, p. 559-564, 2010.
- BERTRAND, E.; CASTANY, P.; GLORANT, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy. **Acta Materialia**, Oxford, v. 61, n. 2, p. 511-518, 2013.
- BUENCONSEJO, P. J. S. *et al.* Shape memory behavior of Ti-Ta and its potential as a high-temperature shape memory alloy. **Acta Materialia**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 1068-1077, 2009.
- BUENCONSEJO, P. J. S.; KIM, H.Y.; MIYAZAKI, S. Effect of ternary alloying elements on the shape memory behavior of Ti-Ta alloys. **Acta Materialia**, Oxford, v. 57, n. 8, p. 2509-2515, 2009.
- CAI, Q. *et al.* The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, New York, v. 20, n. 1, p. 230-236, 2005.
- CHAVES, J. M. *et al.* Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO_2 nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 370, p. 76-82, 2016.
- CHELARIU, R. *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 137, p. 280-289, 2014.
- CHOUIRFA, H.; MIGONNEY, V.; DAUDRÉ, C. F. Grafting bioactive polymers onto titanium implants by UV irradiation. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 17, p. 13766-13771, 2016.
- CIMPEAN, A. *et al.* Osteoblast cell behavior on the new beta-type Ti-25Ta-25Nb alloy. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 32, n. 6, p. 1554-1563, 2012.
- DAS, K.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. TiO_2 nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction. **Journal of Biomedical Materials Research: part a**, Hoboken, v. 90, n. 1, p. 225-237, 2009.
- DE OLIVEIRA, J. A. G. *et al.* Analysis of the effects of irradiation in osseointegrated dental

implants. **Clinical Oral Implants Research**, Hoboken, v. 23, n. 4, p. 511-514, 2012.

ESCADA, A. L. A. *et al.* Surface characterization of Ti-7.5Mo alloy modified by biomimetic method. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 205, n. 2, p. 383-387, 2010.

ESCADA, A. L. A. *et al.* Biomimetic calcium phosphate coating on Ti-7.5Mo alloy for dental application. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, New York, v. 22, n. 11, p. 2457-2465, 2011.

ESCADA, A. L. A. *et al.* Obtaining of nanoapatite in Ti-7.5Mo surface after nanotube growth. **Materials Science Forum**, Pfaffikon, v. 727-728, p. 1199-1204, 2012.

ESCADA, A. L. A. *et al.* Growth of calcium phosphate coating on Ti-7.5Mo alloy after anodic oxidation. **Defect and Diffusion Forum**, Pfaffikon, v. 334-335, p. 297-302, 2013.

ESCADA, A. L. A.; NAKAZATO, R. Z.; CLARO, A. P. R. A. Growth of TiO₂ nanotubes by anodization of Ti-7.5Mo in NH₄F solutions. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, Valencia, v. 5, n. 4, p. 510-512, 2013.

FELGUEIRAS, H. P. *et al.* Contributions of adhesive proteins to the cellular and bacterial response to surfaces treated with bioactive polymers: case of poly(sodium styrene sulfonate) grafted titanium surfaces. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, New York, v. 26, n. 11, p. 261-275, 2015.

FOMIN, A. *et al.* Structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings produced on titanium using plasma spraying with induction preheating. **Ceramics International**, New York, v. 43, n. 14, p. 11189-11196, 2017.

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: a review. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.

GONG, D. *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, New York, v. 16, n. 12, p. 3331-3334, 2001.

HÉLARY, G. *et al.* A new approach to graft bioactive polymer on titanium implants: improvement of MG 63 cell differentiation onto this coating. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 5, n. 1, p. 124-133, 2009.

HÉLARY, G. *et al.* A bioactive polymer grafted on titanium oxide layer obtained by electrochemical oxidation. Improvement of cell response. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, New York, v. 21, n. 2, p. 655-663, 2010.

HO, W. F.; JU, C. P.; LIN, J. H. C. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

JAROENWORALUCK, A. *et al.* Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. **Journal of Materials Science**, New York, v. 42, n. 16, p. 6729-6734, 2007.

JUN, W.; ZHIQUN, L. Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: effects of electrolyte temperature and anodization potential. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 10, p. 4026-4030, 2009.

KACZMAREK, A.; KLEKIEL, T.; CYDZIK, E. K. Fluoride concentration effect on the anodic growth of self-aligned oxide nanotube array on Ti6Al7Nb alloy. **Surface and Interface Analysis**, Oxford, v. 42, n. 6-7, p. 510-514, 2010.

KARTHIK, S. *et al.* Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220mm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 6, p. 65-76, 2007.

KULKARNI, M. *et al.* Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces. **Advanced Materials Letters**, London, v. 7, n. 1, p. 23-28, 2016.

LAVENUS, S. *et al.* Cell interaction with nanopatterned surface of implants. **Nanomedicine**, London, v. 5, n. 6, p. 937-947, 2010.

LEI, M. K. *et al.* Wear and corrosion properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted titanium. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 205, n. 19, p. 4602-4607, 2011.

LI, S. *et al.* Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 29, p. 12759-12765, 2009.

LIN, D. J. *et al.* Bone formation at the surface of low modulus Ti-7.5Mo implants in rabbit femur. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 28, n. 16, p. 2582-2589, 2007.

LIN, Z. *et al.* Characterizations of the TiO_{2-x} films synthesized by e-beam evaporation for endovascular applications. **Biomedical Materials**, Bristol, v. 4, n. 1, p. 0-6, 2009.

LIU, N.; LEE, K.; SCHMUKI, P. Small diameter TiO₂ nanotubes vs. nanopores in dye sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 15, n. 1, p. 1-4, 2012.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: reports**, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004.

MACAK, J. M. *et al.* Smooth anodic TiO₂ nanotubes. **Angewandte Chemie: international edition**, Weinheim, v. 44, n. 45, p. 7463-7465, 2005.

MACAK, J. M. *et al.* Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 16, n. 1, p. 29-34, 2006.

MACAK, J. M. *et al.* TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 11, n. 1-2, p. 3-18, 2007.

MACAK, J. M. *et al.* Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 621, n. 2, p. 254-266, 2008.

MACAK, J. M.; ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. **Physica Status Solidi: rapid research letters**, Weinheim, v. 1, n. 5, p. 181-183, 2007.

MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 3, p. 1258-1264, 2006.

MACAK, J. M.; SIRODNA, K.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 50, n. 18, p. 3679-3684, 2005.

MACÁK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie: international edition**, Weinheim, v. 44, n. 14, p. 2100-2102, 2005.

MAYINGI, J. *et al.* Grafting of bioactive polymers onto titanium surfaces and human osteoblasts response. *In: ANNUAL INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE IEEE ENGINEERING IN MEDICINE AND BIOLOGY - PROCEEDINGS*, 2007, Washington, p. 5119-5122.

MICHIARDI, A. *et al.* Bioactive polymer grafting onto titanium alloy surfaces. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 667-675, 2010.

MINAGAR, S. *et al.* A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 8, n. 8, p. 2875-2888, 2012.

NEACSU, P. *et al.* In vitro performance assessment of new beta Ti-Mo-Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 47, p. 105-113, 2015.

OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 13, n. 4, p. 247-262, 2012.

PAULOSE, M. *et al.* TiO₂ nanotube arrays of 1000µm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 111, n. 41, p. 14992-14997, 2007.

PILLAY, V. *et al.* A review of polymeric refabrication techniques to modify polymer properties for biomedical and drug delivery applications. **AAPS PharmSciTech**, New York, v. 14, n. 2, p. 692-711, 2013.

POPAT, K. C. *et al.* Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 28, n. 21, p. 3188-3197, 2007.

PRIDA, V. M. *et al.* Temperature influence on the anodic growth of self-aligned titanium

dioxide nanotube arrays. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 316, n. 2, p. 110-113, 2007.

REGONINI, D. *et al.* Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 74, p. 244-253, 2012.

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

RIEDEL, N. A.; WILLIAMS, J. D.; POPAT, K.C. Ion beam etching titanium for enhanced osteoblast response. **Journal of Materials Science**, New York, v. 46, n. 18, p. 6087-6095, 2011.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie: international edition**, Weinheim, v. 50, n. 13, p. 2904-2939, 2011.

SALOU, L. *et al.* Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: an experimental study in rabbits. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 11, n. 1, p. 494-502, 2015.

SOBIESZCZYK, S. Surface modifications of Ti and its alloys. **Advances in Materials Sciences**, Warsaw, v. 10, n. 1, p. 29-42, 2010.

SU, Z.; ZHOU, W. Formation, morphology control and applications of anodic TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 25, p. 8955, 2011.

TSHABALALA, Z. P.; MOTAUNG, D. E.; SWART, H. C. Structural transformation and enhanced gas sensing characteristics of TiO₂ nanostructures induced by annealing. **Physica B: condensed matter**, Amsterdam, v. 535, p. 227-231, 2017.

VALOTA, A. *et al.* Influence of applied potential on titanium oxide nanotube growth. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 157, n. 12, p. K243-K247, 2010.

WANG, Q. *et al.* TiO₂ nanotube platforms for smart drug delivery: a review. **International Journal of Nanomedicine**, Macclesfield, v. 11, p. 4819-4834, 2016.

YIN, L. *et al.* Understanding the growth behavior of titania nanotubes. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 13, n. 5, p. 454-457, 2011.

YU, Y.; SUN, T.; WANG, Y. Bioactive titanium oxide coatings fabricated on NiTi SMA via thermal treatment for medical applications. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 141, p. 115-120, 2016.

ZHOU, X. *et al.* Anodic TiO₂ nanotube layers: why does self-organized growth occur - a mini review. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 46, p. 157-162, 2014.