

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

JUAREZ TARGINO

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS EM TITÂNIO E
LIGAS DE TITÂNIO-ZIRCÔNIO**

BAURU - SP

2017

JUAREZ TARGINO

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS EM TITÂNIO E
LIGAS DE TITÂNIO-ZIRCÔNIO**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de Biomateriais, sob a orientação do Prof. Dr. Luís Augusto Rocha.

BAURU - SP

2017

Targino, Juarez.

Desenvolvimento de superfícies nanoestruturadas em titânio e ligas de titânio-zircônio / Juarez Targino, 2017

74 f.

Orientador: Luís Augusto Rocha

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Superfícies nanoestruturadas. 2. Ligas de titânio. 3. Anodização. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

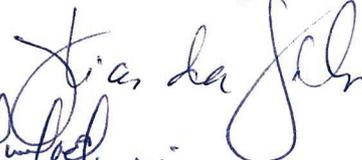
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JUAREZ TARGINO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 13 dias do mês de janeiro do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS do(a) Engenharia de Materiais / INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JUAREZ TARGINO, intitulada **SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS NO TITÂNIO E LIGAS DE TITÂNIO-ZIRCÔNIO**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Apovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA



Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA



Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS



Dedico este trabalho aos meus pais.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original” (Albert
Einstein).

TARGINO, J. **Desenvolvimento de superfícies nanoestruturadas em titânio e ligas de titânio-zircônio**. 2016. 74 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

Resumo

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em diversas aplicações biomédicas devido às suas propriedades, nomeadamente a alta resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade. A elevada resistência à corrosão advém da capacidade de o titânio formar na sua superfície uma camada de óxido amorfo estável com espessura de alguns nanômetros (filme passivo). As propriedades dos filmes passivos nas ligas de titânio são sensíveis à microestrutura (fases presentes e sua proporção relativa) e às condições ambientais que levam à formação desse filme. Por outro lado, a espessura, morfologia e composição do filme de óxido nativo podem ser manipuladas de forma a obter propriedades diferentes. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de superfícies nanoestruturadas nanotubos em titânio comercialmente puro e na liga de Ti-2,5Zr através da técnica de anodização. Fez-se a análise da influência da voltagem aplicada à célula eletrolítica e do tempo de anodização nas características das superfícies produzidas (morfologia e estrutura). Os mecanismos de formação e crescimento dos nanotubos de dióxido de titânio (TiO₂) foram analisados em função da voltagem e do tempo de anodização, os resultados obtidos mostraram que a morfologia da superfície, nomeadamente o diâmetro dos nanotubos formados, é fortemente dependente tanto das condições de anodização quanto do substrato a partir do qual os nanotubos são formados.

Palavras-chave: Superfícies nanoestruturadas. Ligas de titânio. Anodização.

Abstract

Titanium and its alloys are widely used in various biomedical applications because of their properties, namely high corrosion resistance and high biocompatibility. The high corrosion resistance results from the ability of the titanium to form on its surface a layer of stable amorphous oxide with a thickness of a few nanometers (passive film). The properties of the passive films in the titanium alloys are sensitive to the microstructure (present phases and their relative proportion) and the environmental conditions that lead to the formation of this film. On the other hand, the thickness, morphology and composition of the native oxide film can be manipulated in order to obtain different properties. The present work aimed to the development of nano-structured nanotube surfaces in commercially pure titanium and Ti-2,5Zr alloy by anodizing technique. The influence of the voltage applied to the electrolytic cell and the anodizing time on the characteristics of the produced surfaces (morphology and structure) were analyzed. The formation and growth mechanisms of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes were analyzed as a function of voltage and time of anodization, the results showed that the surface morphology, namely the diameter of the nanotubes formed, is strongly dependent on both the conditions of anodizing and of the substrate from which the nanotubes are formed.

Keywords: nanostructure surface, Titanium alloys. Anodization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr.....	19
Figura 2 - Representação esquemática da anodização do Ti (a) na ausência de fluoretos e (b) na presença de fluoretos.....	21
Figura 3 - Fluxograma da preparação das amostras.....	22
Figura 4 - Forno de fusão a arco voltaico.....	24
Figura 5 - Lingotes das amostras das ligas Ti-Zr.....	24
Figura 6 - Amostra da liga Ti-Zr.....	28
Figura 7 - Conjunto de equipamentos para o processo de anodização.....	29
Figura 8 - Esquema de ligação dos equipamentos para o processo de anodização.....	30
Figura 9 - Fluxograma da amostra de Ticp.....	30
Figura 10 - Fluxograma da anodização da amostra de Ti-2,5Zr.....	31
Figura 11 - Caracterização do mapeamento quantitativo por EDS.....	33
Figura 12 - Caracterização qualitativa por EDS.....	34
Figura 13 - Gráfico da densidade experimental e teórica com relação à porcentagem do elemento químico (Zr) na liga Ti-Zr.....	35
Figura 14 - Gráfico dos valores de microdureza de Vickers (HV).....	36
Figura 15 - Gráfico da dependência linear entre a densidade e dureza das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).....	37
Figura 16 - Gráfico do módulo de elasticidade do Ticp e das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).....	38
Figura 17 - Micrografias das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; %p.) efetuadas no Microscópio Eletrônico de Varredura.....	39
Figura 18 - Difratoograma da amostra do Ti-cp e das amostras das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).....	40
Figura 19 - Gráfico referente ao parâmetro de rede com relação à porcentagem do elemento químico (Zr) na liga Ti-Zr.....	41
Figura 20 - Imagens das evoluções do processo de desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO ₂ na superfície da amostra de Ticp aplicando-se uma tensão de 60 V variando-se o tempo de 30 segundos, 1, 8 e 25 minutos.....	43
Figura 21 - Imagens da morfologia da superfície do Ticp anodizada, aplicando-se uma tensão de 60 V por 4 min de anodização.....	44

Figura 22 - Diâmetros de nanotubos de TiO ₂ , na anodização do Ticp sendo, Figura 21 (a) 60 V por 30 min e Figura 21 (b) 60 V por 120 min. Figura 21 (c) 70 V por 30 min e Figura 21 (d) 70 V por 120 min.	46
Figura 23 - Gráfico do potencial de tensão aplicado em (volts) no eixo (X) e do tempo de anodização em (min) no eixo (Y) no Ticp, visando a influência nos diâmetros em (nm) dos nanotubos de TiO ₂ , indicados pelo eixo (Z).	47
Figura 24 - Medidas dos valores das espessuras dos nanotubos de TiO ₂ , na anodização do Ticp. Figura 23 (a) potencial aplicado 60 V, Figura 23 (b) potencial aplicado 70 V, por um tempo de anodização de 30 min em ambas as condições.	48
Figura 25 - Influência dos potenciais aplicados em (volts) eixo (y) no processo de anodização das medidas dos valores das espessuras em (µm) eixo (z) e o tempo em (min) eixo (x) dos nanotubos formados de TiO ₂ , na liga Ti-2,5Zr.	49
Figura 26 - Diâmetros de nanotubos de TiO ₂ na anodização da liga de Ti-2,5Zr. Figura 25 (a) potencial aplicado de 60 V, Figura 25 (b) potencial aplicado de 70 V por um tempo de 30 min.	50
Figura 27 - Gráfico do potencial aplicado em (volts) eixo (y), tempo em (min) eixo (x) e diâmetro em (nm) eixo (z), indicando a influência dos potenciais aplicados no processo de anodização nos diâmetros dos nanotubos de TiO ₂ na liga Ti-2,5Zr.	51
Figura 28 - Gráfico do potencial de tensão aplicado em (volts) no eixo (X) e dos materiais das amostras de Ticp e Ti-2,5Zr eixo (Y), visando a influência nos diâmetros em (nm) dos nanotubos de TiO ₂ , indicados pelo eixo (Z).	52
Figura 29 - Processo de anodização do titânio.	56
Figura 30 - Caracterização da amostra da liga de Ticp qualitativa por EDS em 1 minuto.	57
Figura 31 - Caracterização da amostra da liga de Ticp qualitativa por EDS em 5 minutos.	57
Figura 32 - Caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr por 60 V em 60 minutos, posteriormente por 30 minutos, qualitativa por EDS.	58
Figura 33 - Caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr por 70 V em 60 minutos, posteriormente por 30 minutos, qualitativa por EDS.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas dos elementos titânio e zircônio.....	17
Tabela 2 - Valores quantitativos obtidos por EDS.	32

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO	12
2 OBJETIVO DO TRABALHO	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 TITÂNIO.....	16
3.1.1 Microestrutura do titânio.....	16
3.2 ZIRCÔNIO.....	17
3.3 LIGAS DE TITÂNIO-ZIRCÔNIO.....	17
3.4 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA Ti-Zr	19
3.5 ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS	22
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA	25
4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE.....	25
4.4 ANÁLISE DE RAIOS X.....	26
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	26
4.6 MEDIDAS DE MICRODUREZA.....	27
4.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	28
4.8 ANODIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR EDS	32
5.2 DENSIDADE.....	35
5.3 MICRODUREZA	35
5.5 MICROGRAFIAS	38
5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
5.6.1 Método de Rietveld.....	40
5.7 DESENVOLVIMENTO DA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS.	41
5.7.2 Anodização do titânio e liga Ti-2.5Zr	44
5.8 FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ EM SUPERFÍCIE DE TI	52
5.9 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR EDS.....	56
5.9.1 Resultados das caracterizações das amostras Ti-cp por EDS após a anodização	56
5.9.2 Resultados das caracterizações das amostras Ti-2.5Zr por EDS após a anodização...	57
6 CONCLUSÕES	60
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS.....	62
APÊNDICE - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	68

1. MOTIVAÇÃO

Pesquisas têm sido desenvolvidas na área biomédica em busca de novos materiais que apresentem melhor desempenho após a inserção dos implantes no corpo.

A necessidade de minimizar a velocidade de corrosão tem sido a principal consideração na seleção de metais e ligas a serem utilizados como implantes. Isso se deve à natureza corrosiva do fluido corporal, que promove a degradação dos materiais metálicos, levando à liberação de íons aos tecidos e órgãos circundantes ao implante (PARK; BRONZINO, 2003).

A corrosão pode reduzir a vida útil de um implante, embora a maioria das ligas utilizadas em implantes conte com a formação de filmes passivos. Estes filmes são películas protetoras compactas formadas por óxidos do próprio metal, que se formam espontaneamente e cobrem toda a superfície, contendo uma estrutura atômica que dificulta a migração de íons ou elétrons através da interface óxido-solução desse metal (RATNER et al., 2004). Filmes de óxido presentes na superfície de materiais metálicos desempenham um papel importante, não só para a resistência à corrosão, mas também para biocompatibilidade com os tecidos (MANIVASAGAM; DHINASEKARAN; RAJAMANICKAM, 2010).

Define-se como biocompatibilidade a capacidade de um material com suas propriedades específicas de promover uma resposta biológica plausível ao ser utilizado em uma determinada aplicação no corpo (CRAIG; POWERS, 2004).

Para uma boa biocompatibilidade é necessário minimizar os processos de corrosão (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014). Por outro lado, as propriedades de superfícies de um implante desempenham também um papel fundamental nas respostas biológicas entre as células do tecido ósseo e o implante (ZHU et al., 2004).

Estudos indicam que o titânio e suas ligas possuem biocompatibilidade com tecidos e ossos humanos e apresentam grande resistência à degradação em meios ácidos e contendo cloretos, além de formar espontaneamente a película de proteção passiva (DONACHIE JUNIOR, 2000). Assim, este metal é amplamente utilizado como substituto de tecidos duros, articulações e implantes dentários. Porém, as propriedades do titânio e suas ligas podem ser melhoradas, conforme suas superfícies forem modificadas (LIU; CHU; DING, 2004).

O desempenho dos implantes depende das suas propriedades de superfície. Uma grande variedade de tratamentos de superfície tem sido estudada para melhorar as propriedades do titânio e suas ligas, tais como revestimentos por plasma, tratamentos de superfície termoquímicos como nitretação, carbonatação e boratação, ataque ácido,

anodização, etc. No entanto, quando se aplicam revestimentos, estes são propensos a separação interfacial, ou seja, o seu desempenho depende da adesão do revestimento ao substrato (GEETHA et al., 2009).

Através da deposição de uma fina película de hidroxiapatita (HA) por pulverização na superfície do Ti anodizado, pode-se melhorar as características da superfície do implante dentário visando sua biocompatibilidade (LEE et al., 2010).

A modificação da superfície do titânio e suas ligas através da formação de nanotubos de TiO_2 pelo processo de anodização tem se mostrado um procedimento eficaz para estimular a adesão celular e proliferação direta das células pré-osteoblásticas nas superfícies desses nanotubos de TiO_2 . A formação de nanotubos na superfície do titânio também contribui para diminuir a velocidade de corrosão do titânio (PARK et al., 2007). A taxa de liberação de íons do metal é cerca de dez vezes menor para ligas anodizadas quando comparadas com ligas não tratadas (MORENO et al., 2013).

Estudos indicam que os nanotubos de TiO_2 não causam qualquer resposta adversa às células pré-osteoblásticas. Dito de outra forma, a atividade dos osteoblastos pode ser significativamente melhorada pelo controle da nanotopografia da superfície, permitindo assim uma melhor osseointegração dos implantes ortopédicos (RAHMAM et al., 2016).

A formação de nanotubos de TiO_2 também oferece a possibilidade de um eventual controle da infecção bacteriana através da incorporação de agentes antibacterianos no interior dos nanotubos (MINAGAR et al., 2012).

As vantagens de estruturas regulares de nanotubos são o aumento da área de superfície e a sua geometria. Os nanotubos oferecem caminhos estreitos de difusão, não só para funcionalização do seu interior com substâncias antimicrobianas e/ou medicamentos como para a liberação controlada e lenta (MACAK et al., 2007).

Estudos sobre as interações celulares com nanotubos de TiO_2 mostram que os tamanhos dos diâmetros dos nanotubos pode ter influência na adesão celular e proliferação. Em algumas situações provocam a apoptose das células (MACAK et al., 2007). Portanto, para que ocorra um melhor reconhecimento à adesão de uma célula óssea, há necessidade de estudos para estabelecer parâmetros ideais, as respostas celulares favoráveis, e os tamanhos ideais do comprimento e do diâmetro dos nanotubos de TiO_2 em implantes. Os diâmetros e espessuras das camadas dependem das condições de anodização, tais como, o potencial aplicado entre ânodo e cátodo e o tempo de anodização (MINAGAR et al., 2012).

Implantes que contém nanotubos de TiO_2 apresentam aumento significativo na formação óssea e remodelação durante o período de osseointegração. Diferenças nas respostas

entre a osteogênese nos nanotubos de diâmetros de 30 nm, 70 nm e 100 nm, sugerem que nanotubos com diâmetros de 70 nm possuem o tamanho ideal para os implantes obterem osteocondutividade e osseointegração favorável. Além disso, nanotubos de TiO₂ podem controlar o destino celular e a osteogênese interfacial, alterando a sua dimensão em nanoescala, pois não possui dependência e efeitos colaterais (WANG et al., 2011).

Considerando que a nanotopografia da superfície de um implante tem influência na adsorção dos osteoblastos, e que a caracterização das superfícies dos implantes desempenha um papel importante na interação entre metal e tecido ósseo, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de evolução e desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO₂ em Ti-cp, aplicando-se um potencial de 60 V durante 30 segundos, 1, 8 e 25 minutos. Os resultados obtidos foram complementados pela análise da formação de nanotubos de TiO₂ na superfície do Ti-cp e na liga de Ti-2,5Zr através do processo de anodização variando o potencial aplicado e o tempo. A análise das morfologias foi baseada nas variações dos diâmetros e espessuras dos nanotubos formados.

2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho foi analisar a morfologia de nanotubos formados por anodização na superfície do Ticp e da liga Ti-2,5Zr.

Os objetivos específicos foram analisar a influência do tempo (30 seg, 1 min, 8 min e 25 min) com voltagem de (60 V) no Ticp, também analisar a influência da voltagem (60 e 70 V) e do tempo (30 e 120 min) no diâmetro e na espessura da camada dos nanotubos. Os resultados foram usados para estudar o processo de formação e evolução dos nanotubos de TiO_2 e inferir os mecanismos de formação e crescimentos dos nanotubos de TiO_2 . A parte experimental foi complementada pela análise das fases por difração de raios -X, morfologia por microscopia eletrônica e das propriedades mecânicas (dureza) e físicas (módulo de elasticidade de ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; % peso).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TITÂNIO

O titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono elemento mais abundante na Terra. O metal pode ser extraído de maneira viável a partir dos minerais rutilo (TiO_2), anatásio (TiO_2) ou ilmenita (FeOTiO_2) (DONACHIE JUNIOR, 2000; POLMEAR, 1995).

O titânio, é um metal de transição do grupo IV B. Quando puro possui baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), elevado ponto de fusão ($1668 \text{ }^\circ\text{C}$) e módulo de elasticidade de 107 GPa (LIDE, 1999). Possui melhor resistência à corrosão que o aço inoxidável e ligas de cobalto-cromo-molibdênio na maior parte dos meios (LEE, 1999).

Como já referido, a elevada resistência à corrosão do titânio é devida à formação de uma camada de óxido estável na superfície com uma espessura da ordem de 10 nm (WONG; BRONZINO, 2007). Esta camada de óxido formada na superfície atua como uma barreira dielétrica, dificultando a liberação de íons do metal. Quanto mais espessa for a camada passiva, maior será a resistência à corrosão (IZQUIERDO et al., 2014).

O titânio comercialmente puro apresenta dimorfismo, ou seja, sofre transformação alotrópica à temperatura transus de $882,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α), para a estrutura cúbica de corpo centrado (fase β) (SHACKELFORD, 2008).

As ligas de titânio podem ser fundidas, laminadas e forjadas, obtendo-se produtos de formas variadas. Podem ainda ter suas propriedades controladas por tratamentos térmicos e termomecânicos, podendo obter uma alta resistência mecânica e baixa densidade (DONACHIE JUNIOR, 2000).

O titânio é um elemento muito reativo à temperatura elevada. Portanto, requer uma atmosfera inerte durante o processo de fusão (WONG; BRONZINO, 2007).

3.1.1 Microestrutura do titânio

As propriedades mecânicas das ligas de titânio dependem principalmente de sua microestrutura (HAN et al., 2014).

3.2 ZIRCÔNIO

O zircônio tem as principais fontes a badeleyita e zircão (NEVES; SHENATO; BADRI, 2003). A temperatura ambiente o zircônio é inteiramente α , sofrendo transformação alotrópica para fase β à 872°C (HSU et al., 2009). Na tabela 1, temos a comparação das características físico-químicas do titânio e zircônio.

O zircônio é um elemento com boa resistência à corrosão (MORENO et al., 2013) é muito utilizado como elemento de liga (INDIRA; KAMACHIMUDALI; RAJENDRAN, 2014). Quando exposto em ambiente contendo oxigênio, forma espontaneamente uma camada de óxido protetora (CHEN; THOUAS, 2015).

Tabela 1 - Características físico-químicas do titânio e do zircônio.

Elemento químico	Zircônio	Titânio
Símbolo	Zr	Ti
Grupo	IV B	IV B
Período	5.º	4.º
Número atômico	40	22
Configuração eletrônica	4d ² 5s ²	3d ² 4s ²
Ponto de fusão	1857 °C	1668 °C
Ponto de ebulição	4200 °C	3285 °C
Massa atômica	91,22 g/mol (u)	47,90 g/mol (u)
Raio covalente	1,45 Å	1,32 Å
Raio iônico	0,720	0,605
Eletronegatividade de Pauling	1,4	1,5
Estrutura cristalina α abaixo de 300K	Hexagonal compacta (HC)	Hexagonal Compacta (HC)
Estrutura cristalina β acima de 1145 K	Cúbica de corpo centrado (CCC)	Cúbica de Corpo Centrada (CCC)
Densidade a 20 °C	6,51 g/cm ³	4,51 g/cm ³
Raio atômico	0,158 nm	0,147 nm
Resistividade elétrica	40 $\mu\Omega$ cm	42 $\mu\Omega$ cm

Fonte: (LEE, 1999; CALLISTER JUNIOR, 2006).

Nota: Adaptada pelo autor.

3.3 LIGAS DE TITÂNIO-ZIRCÔNIO

O Ti e Zr são reconhecidos como alguns biocompatíveis (NIINOMI, 2003). No entanto, os estudos indicam que o titânio e as suas ligas podem ser os materiais metálicos mais adequados para aplicações biomédicas (PARK; BORNZINO, 2003). Apesar de muitas aplicações biomédicas utilizarem a liga Ti-6Al-4V, ela foi originalmente desenvolvida para a indústria aeroespacial (GEETHA, 2009; AKAHORI et al., 2005).

Com o objetivo de desenvolver uma liga com maior resistência à corrosão do que a liga Ti-6Al-4V, pesquisas com as ligas Ti-6Al-xZr ($x = 0, 10, 20, 30, 50\%$ em peso), concluíram que a capacidade de passivação da liga aumenta com o aumento do teor de Zr (XIAA et al., 2016).

Atualmente, existem muitas pesquisas sobre o uso do Zr em ligas de titânio, dentre elas a liga Ti-35Nb. A adição de Zr influencia na microestrutura e melhora resistência à corrosão da liga (MÁLEK et al., 2016). A liga Ti-30Nb-xZr ($x = 0, 7.5, 15\%$ em peso) tem melhor comportamento à corrosão eletroquímica (MARTINS et al., 2008).

As ligas de Ti-10Zr (HOA et al., 2009) e Ti-15Zr (MEDVEDEVA et al., 2016) são consideradas viáveis para aplicações em implantes dentários.

Também com a adição do zircônio ao titânio, ocorre aumento dos parâmetros de rede da fase α devido ao fato de o Zr possuir um raio atômico (0,158 nm) maior que o do Ti (0,147 nm) (HO et al., 2008).

Elementos definidos como α estabilizadores tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica. Outros elementos definidos como β estabilizadores reduzem esta temperatura (GEETHA, 2009; ALMEIDA, 2008).

As ligas de Ti tipo β (metaestável ou estável) são ligas de titânio com elevada resistência e boa conformabilidade. As ligas β também oferecem a possibilidade única de combinar baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão, além de facilitar a dopagem com elementos intersticiais (QAZI, 2005; NIEMEYER, 2008). Geralmente, o titânio comercialmente puro e as ligas bifásicas possuem melhor resistência à corrosão, enquanto as ligas α - β apresentam excelente combinação entre resistência e ductilidade (LONG; RACK, 1998). Dentre os elementos α estabilizadores estão os metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho), e os elementos intersticiais leves (hidrogênio) e pesados (oxigênio). Os elementos β estabilizadores correspondem aos metais de transição vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres (JAFEE; PROMISEL, 1970; MURRAY, 1987).

O zircônio possui pouco efeito sobre a temperatura da transformação alotrópica do titânio, sendo considerado um elemento de liga neutro. O efeito β estabilizador do Zr nas ligas de Ti aumenta com o percentual de Zr (MOISEYEV, 2006; HADY et al., 2007).

3.4 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA Ti-Zr

Estudos realizados com diversas ligas Ti-Zr e Ti-Cr mostram que as ligas Ti-Zr possuem melhores propriedades mecânicas que o titânio puro. Como referido acima, o zircônio pertence ao grupo IV B da tabela periódica, o mesmo grupo do titânio, portanto, ambos os elementos possuem propriedades químicas semelhantes (HO et al., 2008).

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de fase do sistema binário Ti-Zr. Por terem características semelhantes, o Ti e o Zr (XIAA et al., 2016) dão origem a um sistema isomorfo. Eles apresentam solubilidade total entre si em todas as composições, tanto na fase α quanto na fase β e no estado líquido.

A Figura 1 também apresenta a indicação das porcentagens de Zr de (2,5), (12,5), (22,5) e (32,5) em peso que, segundo o gráfico, a temperatura de transição para mudança de fase α para fase β sofre uma queda com o aumento da porcentagem de Zr na liga de Ti-Zr.

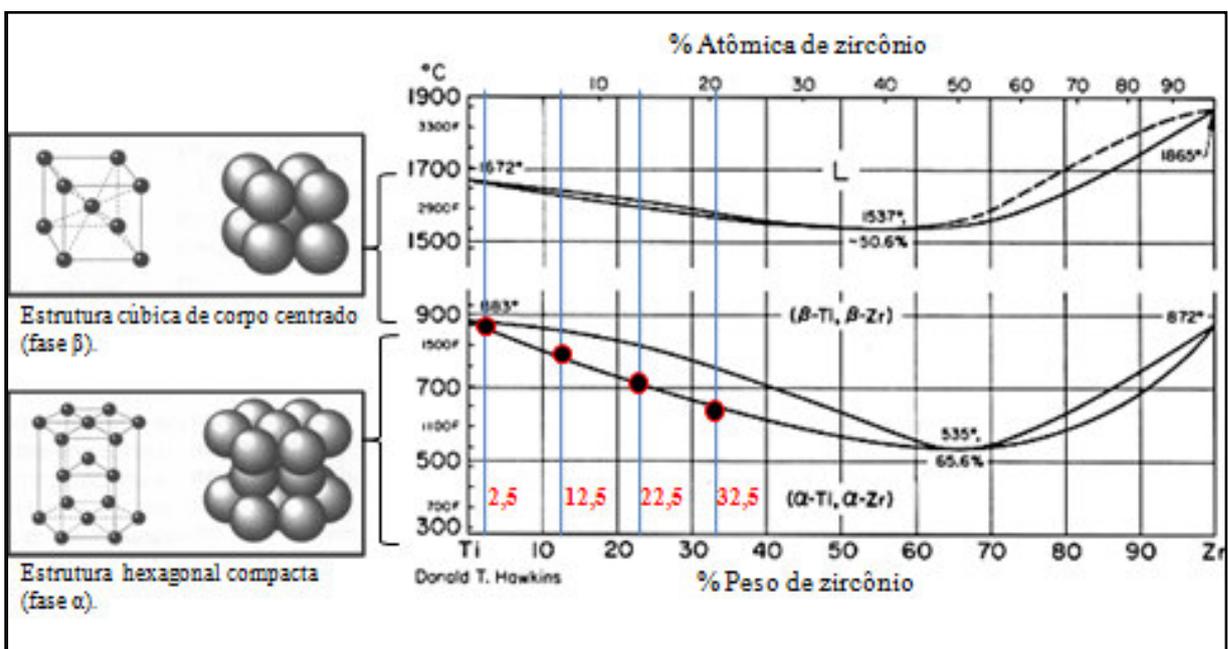


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr.

Fonte: (ALMEIDA, 2008; MURRAY, 1987).

Nota: Adaptada pelo autor.

3.5 ANODIZAÇÃO DO TITÂNIO

A corrosão em meio fisiológico é considerada como uma reação eletroquímica, envolvendo o fluido corporal aquoso, que possui oxigênio dissolvido, provocando a liberação de íons metálicos tóxicos nos tecidos e órgãos do corpo, causando o enfraquecimento de implantes (SHI, 2006).

Mesmo com a baixa concentração de oxigênio dissolvido, íons inorgânicos, proteínas e células podem acelerar a liberação de íons metálicos (MANIVASAGAM; DHINASEKARAN; RAJAMANICKAM, 2010).

No processo inicial de oxidação ocorre a adsorção e nucleação. Ao iniciar a oxidação, o gás oxigênio é quimicamente adsorvido na superfície. Alguns átomos de oxigênio se dissolvem no metal. Após a formação de monocamadas, os núcleos de óxidos aparecem na superfície e começam a expandir. Os núcleos podem ter origem em defeitos estruturais, como contornos de grãos. A concentração de núcleos depende da orientação cristalina do metal (ASM INTERNATIONAL, 1987).

A oxidação anódica é um processo estabelecido para a produção de filmes de diferentes óxidos de proteção de metais em uma solução de eletrólito, por meio de reações dos eletrodos em combinação com um campo elétrico e dissolução de íons (LIU; CHU; DING, 2010).

A anodização de alguns metais e ligas, tais como (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, W e Al), conduz a formação de camada de óxido compacta, que dependendo do eletrólito utilizado, ocorre à modificação da superfície do metal (KOWALSKI; KIM; SCHMUKI, 2013).

A Figura 2 (a) apresenta o crescimento anódico sem a atuação de íons de F^- . Na Figura 2 (b) é representada a ação de íons de F^- na formação de nanotubos.

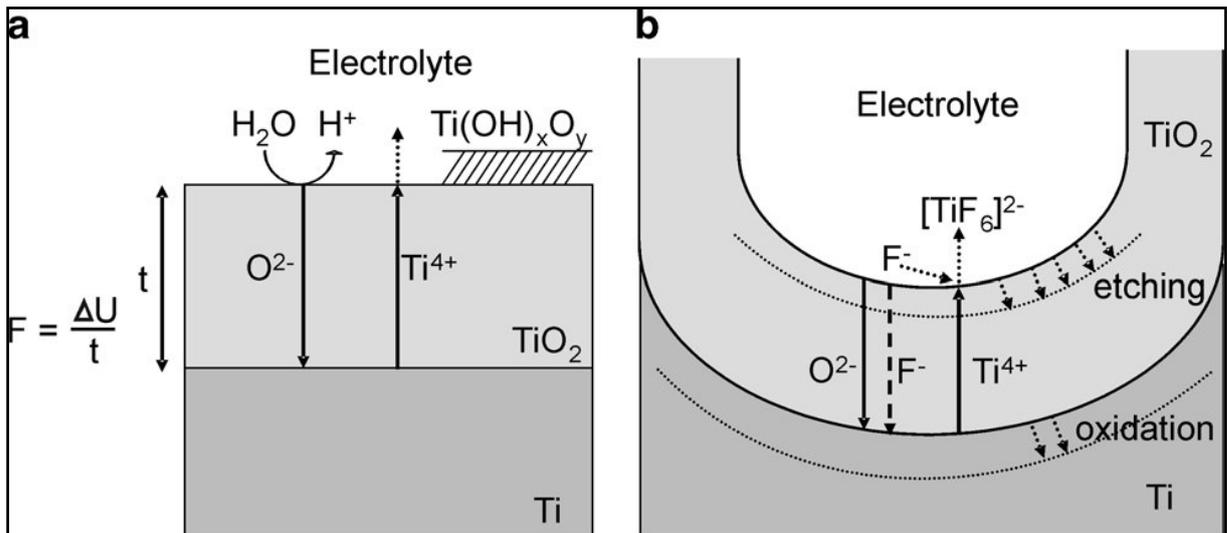


Figura 2 - Representação esquemática da anodização do Ti (a) na ausência de fluoretos e (b) na presença de fluoretos.

Fonte: (MACAK et al., 2007).

Segundo Macak et al. (2007), o crescimento anódico da camada de óxidos compactos em superfícies metálicas ocorre de acordo com a reação (1) e como mostra a Figura 2 (a). O metal reage com íons de O^{2-} e O_2 produzidos pela dissolução e decomposição da água para formar uma camada de óxido. O crescimento do óxido é regulado pelo transporte de íons através da camada crescente de óxido. O potencial aplicado é constante e o processo fica auto limitante (FOJT; MORAVEC; JOSKA, 2010; MINAGAR et al., 2012).



Quando se utiliza na anodização eletrólito contendo íons de F^- os íons de F^- são conduzidos até a camada compacta de óxido, ocasionando a dissolução química. Através do campo elétrico aplicado os cátions de Ti^{4+} são impulsionados para o eletrólito, conforme é ilustrado na Figura 2 (b) (MACAK et al., 2007; MINAGAR et al., 2012; REGONINI, 2013). A intensidade do fluxo de íons de F^- pode ser controlada através do tempo de anodização e do potencial de tensão aplicado a célula eletrolítica (KOWALSKI; KIM; SCHMUKI, 2013).

O crescimento do óxido no estado estacionário é um equilíbrio dinâmico entre a taxa de dissolução do óxido na base inferior do nanotubo, com a de liberação de cátions Ti^{4+} para o eletrólito proporcionado pela ação do F^- na superfície do óxido e a formação de óxido provocado pela oxidação do Ti, indicado na Figura 2 (b) (SULKA, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS

Na Figura 3 é apresentado o fluxograma utilizado na preparação das amostras das ligas de Ti-Zr.

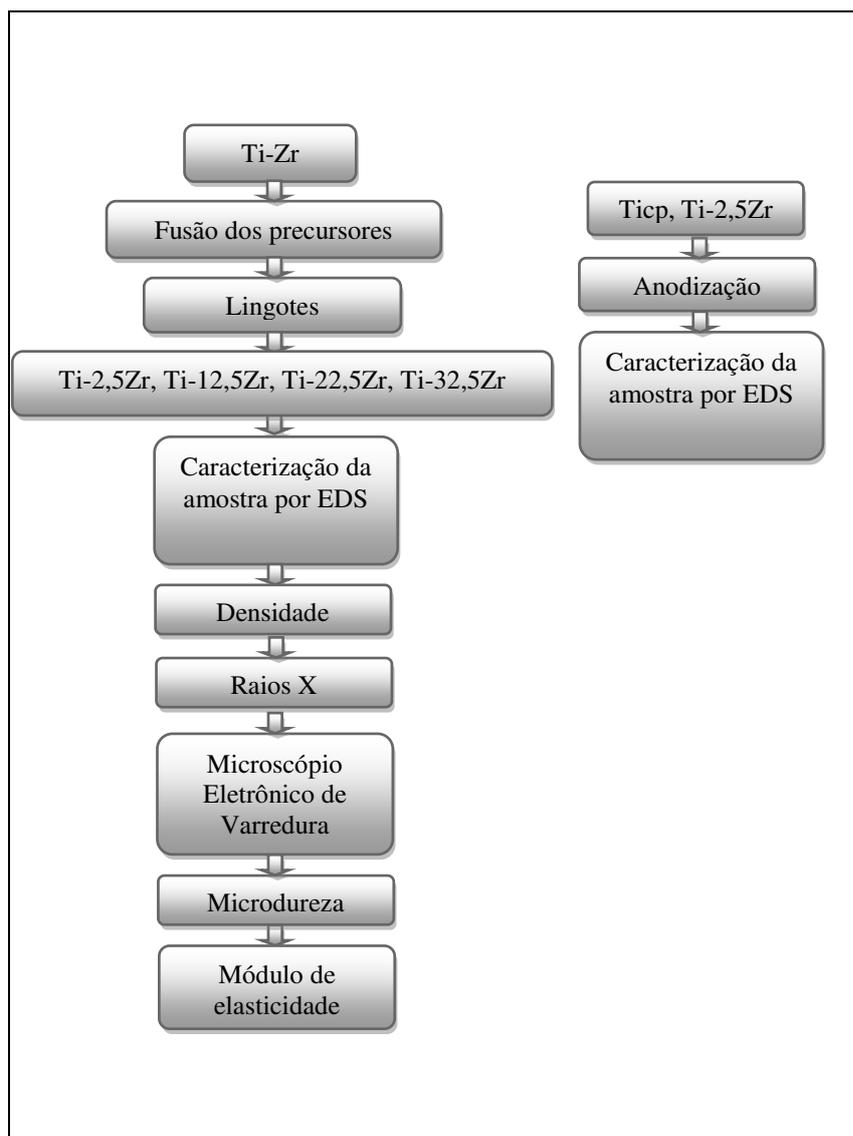


Figura 3 - Fluxograma da preparação das amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A preparação das ligas foi realizada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru. Foram utilizadas como elementos precursores

barras cilíndricas de titânio comercialmente puro (99,7% de pureza) e folhas de zircônio (99,8 % de pureza) da Aldrich Inc. As massas dos elementos precursores foram pesadas nas porcentagens das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.) em uma balança eletrônica modelo Explorer da Ohaus Corporation.

A decapagem do titânio foi realizada, utilizando-se uma solução ácida de 100 ml, na proporção volumétrica de 2:2:1 sendo 40 ml de ácido nítrico HNO_3 (65,0% de pureza), 40 ml de ácido fluorídrico HF (48,0% de pureza) e 20 ml de água destilada. Para decapagem do zircônio, foi utilizada a proporção volumétrica de 6:1, sendo 60 ml de ácido nítrico HNO_3 e 10 ml de ácido fluorídrico HF. Assim foram mergulhados os precursores um a um, nas soluções ácidas no tempo suficiente para remover a camada de óxido e as impurezas contidas na superfície. Em seguida, foram lavados com água corrente, para retirada imediata da solução ácida, interrompendo assim a reação.

Após a decapagem, os precursores foram imersos em acetona, numa lavadora ultrassônica (modelo UNIQUE da Marconi), por 20 minutos, e posteriormente as massas dos precursores foram novamente pesadas e refeitas nas porcentagens das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.) para dar início à fusão dos mesmos.

Como os elementos químicos utilizados na liga Ti-Zr exigem alta temperatura para fusão, especificamente o titânio com o ponto de fusão a (1668 °C) e o zircônio a (1857 °C), os precursores foram fundidos em um forno a arco voltaico no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

A Figura 4 apresenta o forno por fusão em arco voltaico, que consiste de uma câmara de fusão [Figura 4 (a)], contendo um cadinho de cobre refrigerado a água e um eletrodo de tungstênio não consumível com atmosfera inerte de argônio por onde passa uma descarga elétrica proveniente de uma máquina de solda [Figura 4 (b)]. Antes de iniciar o processo de fusão, a bomba de vácuo [Figura 4 (c)], interligada através de um controlador de pressão [Figura 4 (d)], mantém aproximadamente 10^{-2} mbar de pressão no interior da câmara de fusão.

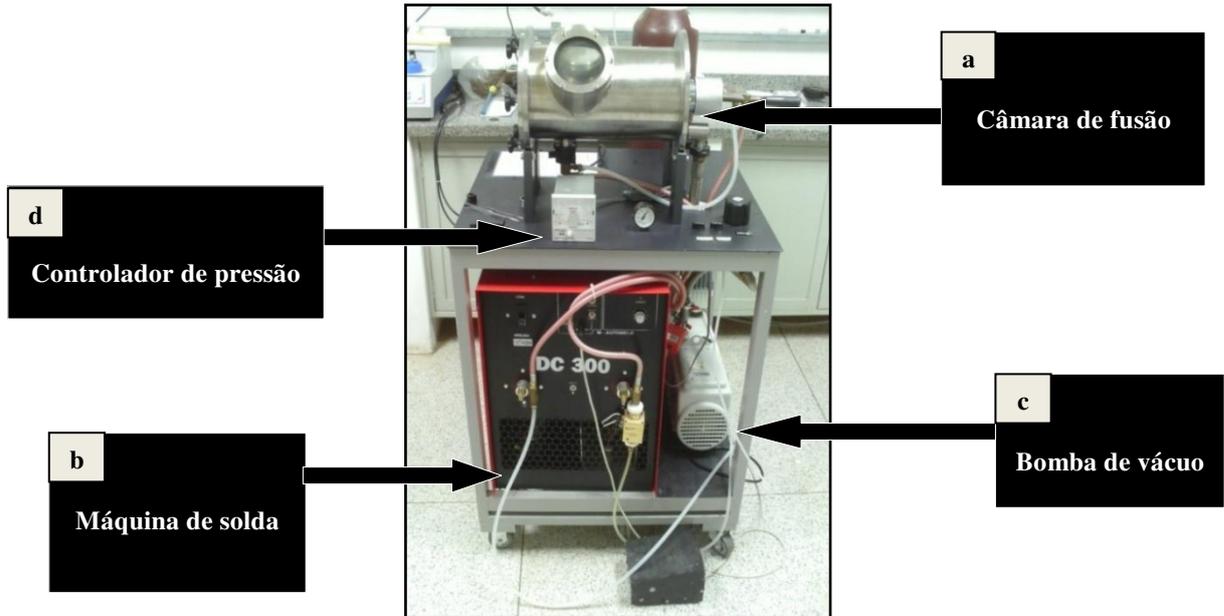


Figura 4 - Forno de fusão a arco voltaico.
Fonte: Elaborada pelo autor

Após a fusão dos lingotes, as massas das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; %p.) foram pesadas na balança eletrônica e identificadas individualmente como ilustra a Figura 5. Não foram observadas perdas de elementos químicos por evaporação em nenhuma das ligas.

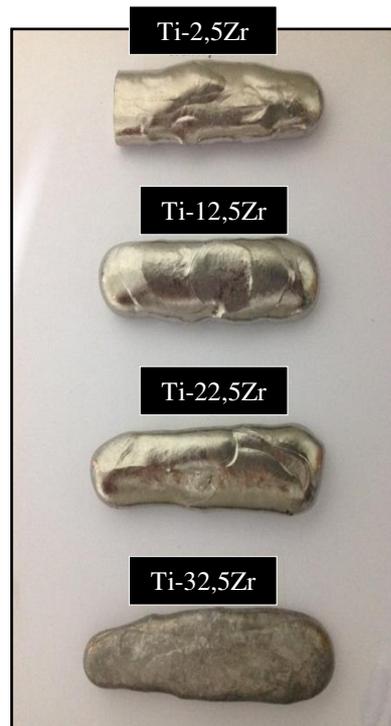


Figura 5 - Lingotes das amostras das ligas Ti-Zr.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA

Para observar a morfologia e identificar os elementos químicos nas amostras das ligas Ti-Zr, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da Carl Zeiss modelo LS15 acoplado com espectrômetro de energia dispersiva da INCA, na Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

Para caracterizar a morfologia das amostras após o processo de anodização foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca, Jeol, modelo 7500F, resolução Teórica de 1nm, no Departamento de Química da UNESP/Araraquara. Assim foi efetuada a caracterização qualitativa e quantitativa das amostras.

4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE

A pesagem das amostras das ligas Ti-Zr para o cálculo de densidade foi efetuada na balança eletrônica modelo Explorer da Ohaus Corporation juntamente com seu kit de determinação de densidade, pelo método de Arquimedes, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

A pesagem foi efetuada por cinco vezes consecutivas.

Foram considerados para cálculo de densidade teórica a equação 1, e para densidade experimental a equação 2 (ASKELAND, 2003).

$$\rho_{teórica} = \frac{\rho_{Ti} \left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \rho_{Zr} \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$\rho_{teórica}$ é densidade teórica;

ρ_{Ti} é a densidade do titânio;

m_{Ti} é a massa de titânio utilizada na amostra;

M_{Ti} é a massa atômica do titânio;

ρ_{Zr} é a densidade do zircônio;

m_{Zr} é a massa de zircônio utilizada na amostra;

M_{Zr} é a massa atômica do zircônio.

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad \text{Equação (2)}$$

$\rho_{amostra}$ é a densidade experimental;

ρ_{liq} é a densidade da água na temperatura ambiente;

m é a massa da amostra;

m_{liq} é a massa da amostra pelo método de Arquimedes.

4.4 ANÁLISE DE RAIOS X

Foi utilizada uma morsa, a qual, com o auxílio de uma lima murça, foi retirado o pó através do o processo de limagem.

Para obtenção dos difratogramas das amostras foi utilizado o difratômetro de Rigaku D/max-2100PC, no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó. Foram utilizados os parâmetros de radiação Cu-K α = 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40 kV, no modo de tempo fixo, com passo 0,02 °/s, no intervalo de 20° a 100°.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para análises de microscopia óptica e microdureza, os lingotes das ligas Ti-Zr foram cortados em lâminas de aproximadamente 2 mm de espessura, numa máquina de corte da marca Buehler Isomet 1000 Precision Saw, com um disco diamantado e refrigerado com o fluido da marca Buehler, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

Após o corte em lâminas, as amostras foram embutidas no embutidor de baquelite a quente da marca Arotec modelo PRE 30M no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

Posteriormente as amostras foram desbastadas utilizando lixas de granulometrias decrescente (100 a 1500 mesh) numa máquina de lixamento Arotec. Este processo foi

realizado para remover possíveis deformações superficiais. Seguidamente, as amostras foram polidas na mesma máquina, utilizando-se suspensão de diamante de 15 μm , 1 μm , ambos da marca Buehler.

Em seguida as amostras foram submetidas ao ataque químico numa solução ácida de 100 ml na proporção de 15 ml de ácido nítrico HNO_3 , 5 ml de ácido fluorídrico HF e 80 ml de água destilada.

4.6 MEDIDAS DE MICRODUREZA

As medidas de microdureza foram efetuadas no laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia da UNESP/Bauru. O microdurômetro utilizado foi o Mitutoyo modelo HM-211. As amostras foram submetidas a uma carga de 100 gf por 60 segundos e efetuadas cinco identificações na superfície da amostra. Para avaliar o efeito da porcentagem de zircônio na composição das ligas, foram realizados os ensaios de microdureza, os quais verificam alterações no comportamento mecânico das amostras, visto que a dureza depende diretamente da força de ligação entre os átomos e do tratamento térmico aplicado na amostra.

O valor de microdureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa relação, expressa em linguagem matemática de acordo com a equação 3.

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \cong 1,854 \frac{F}{d^2} \quad \text{Equação (3)}$$

A Figura 6 indica as posições das identificações. Para os valores de microdureza das amostras, foram tomadas como referências as medidas no centro (C), na horizontal (H) e na vertical (V), saindo como ponto de partida a 1ª (primeira) identificação do centro, em seguida percorridas pelas linhas, horizontal e vertical, de uma extremidade a outra da superfície das amostras.

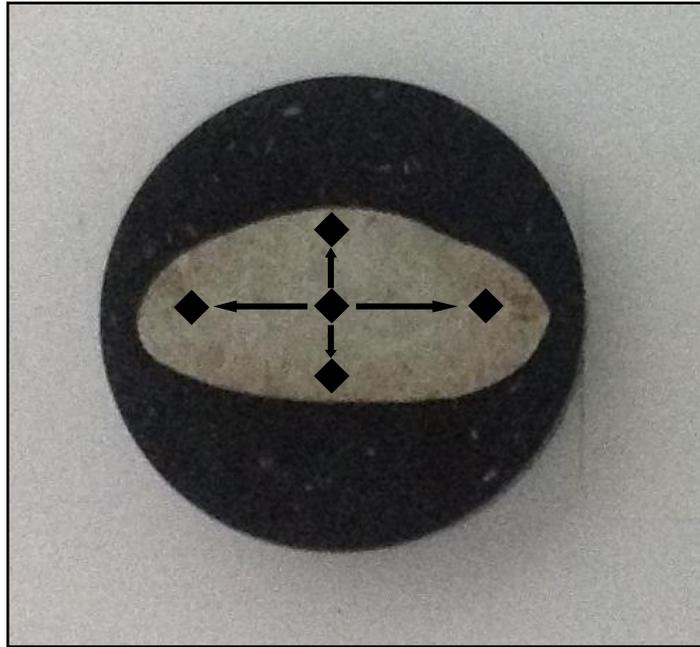


Figura 6 - Amostra da liga Ti-Zr.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Para medidas do módulo de elasticidade do Ticp e das ligas Ti-Zr foi utilizado o equipamento sonelastic do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciência da UNESP/Bauru.

Os lingotes foram cortados na forma de lâminas e o Ticp em barras cilíndricas. Foi utilizado o modo fundamental flexional, com uma tensão de 8,6 V, filtro de frequência de oscilação entre 0,5 – 20 kHz, com 20 ms. O coeficiente de Poison utilizado foi de $0,30 \pm 0,01$, em seguida o procedimento foi efetuado por 5 ciclos da amostragem.

4.8 ANODIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foi utilizado o Ticp de titânio comercialmente puro e a liga Ti-2.5Zr. As amostras foram lixadas, polidas e, posteriormente imersas em álcool isopropílico (C_3H_8O) 99,5%, numa lavadora ultrassônica, por 15 min e, em seguida por mais 15 min em água destilada.

No processo de anodização foi utilizado o conjunto de equipamentos mostrado na Figura 7. O dispositivo contém uma célula eletrolítica com o volume de 200 ml. Para preparação da solução eletrolítica foi utilizado 194 ml de etilenoglicol mono ($C_2H_6O_2$) 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 como contra eletrodo na outra extremidade o eletrodo de trabalho (amostra de Ticp e a liga de Ti-2,5Zr). O dispositivo contém ainda um agitador magnético marca Marcon, uma fonte de tensão da marca Keysight N5751A, 300V/2.5A, 750W (DC), um multímetro da marca Agilente e um computador interligado no sistema com um programa Excel. O programa Excel foi utilizado para monitorar a corrente versus tempo, já que o potencial aplicado foi constante para cada amostragem. A anodização foi efetuada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru.

A Figura 8 apresenta o esquema de ligação utilizado no processo de anodização.

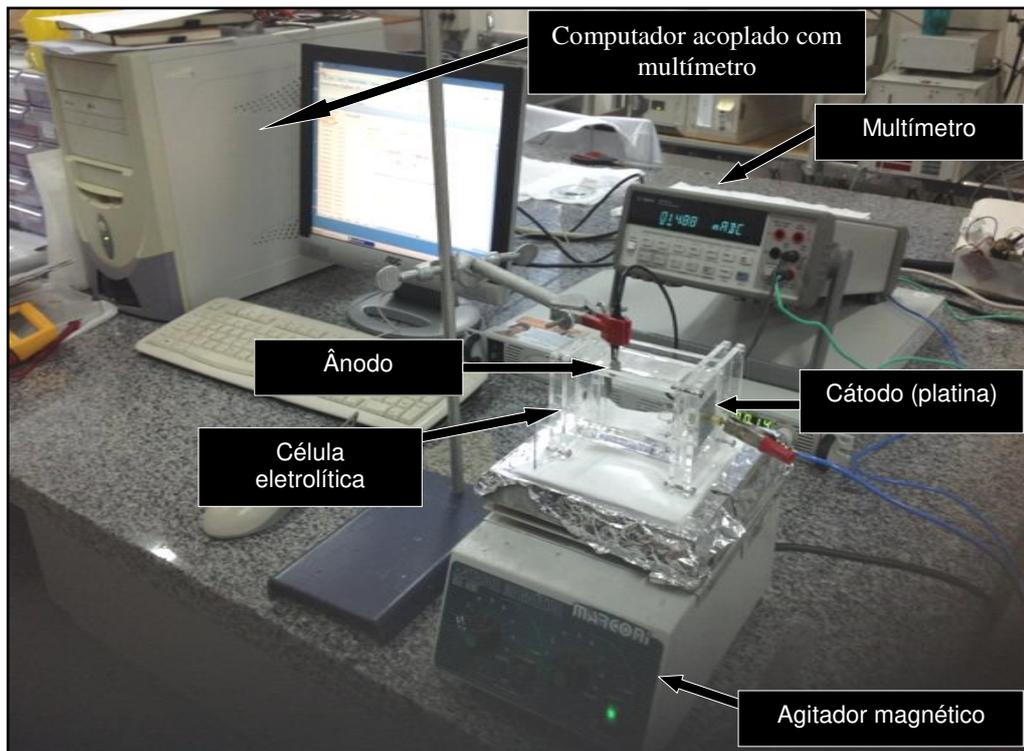


Figura 7 - Conjunto de equipamentos para o processo de anodização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

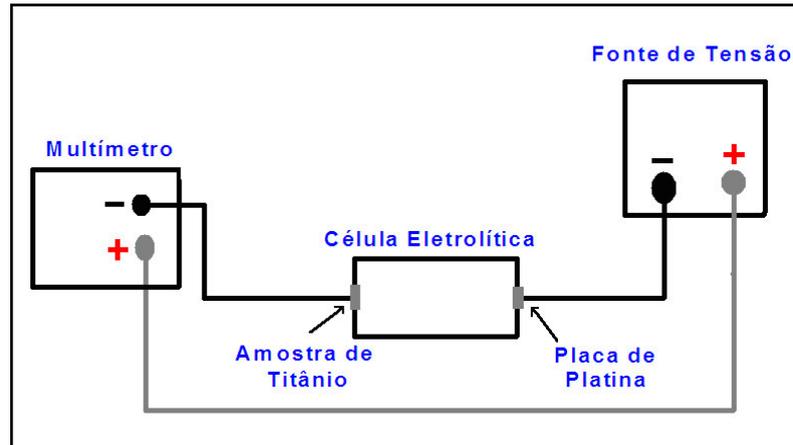


Figura 8 - Esquema de ligação dos equipamentos para o processo de anodização.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram anodizadas as amostras de Ticp com um potencial de 60 V, variando o tempo de anodização de 30 segundos, 1, 8 e 25 minutos, para analisar a evolução e o desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO_2 na superfície da amostra de Ticp.

Para obter nanotubos de TiO_2 na superfície do Ti-cp a cada condição as amostras foram anodizadas durante 60 min. Posteriormente as amostras foram imersas em álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 99,5% numa lavadora ultrassônica por 15 min. Em seguida por mais 15 min em água destilada, para retirada da camada de nanotubos formados e para criar base para nova formação de nova nanotubos.

Posteriormente, depois deste procedimento cada amostra foi anodizada, como ilustra o fluxograma da Figura 9. Outras amostras foram anodizadas com o objetivo de analisar a influência do potencial de tensão aplicado e o tempo, no comprimento e no diâmetro dos nanotubos produzidos.

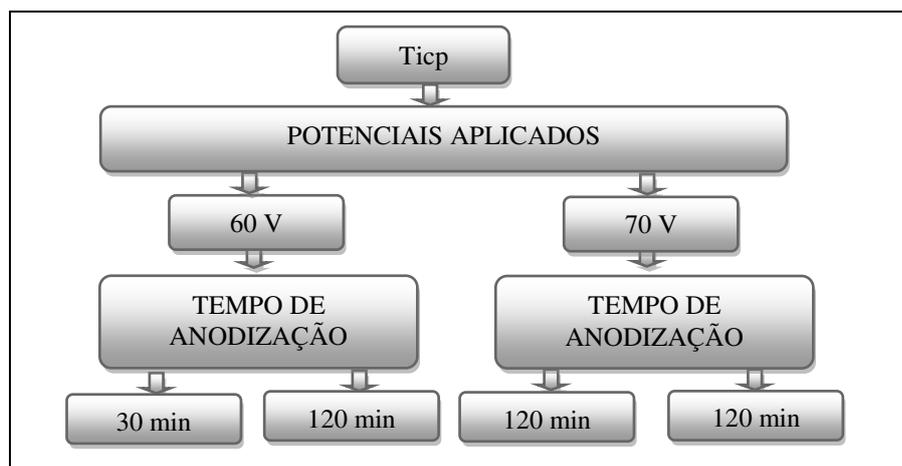


Figura 9 - Fluxograma da amostra de Ticp.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O passo seguinte foi analisar as morfologias das superfícies da liga de Ti-2,5Zr anodizadas como ilustra o fluxograma da Figura 10. O objetivo foi verificar a influência do potencial aplicado na formação dos nanotubos de TiO_2 e determinar os diâmetros e espessuras na liga Ti-2,5Zr.

Para caracterizar a morfologia das amostras de Ti-cp e Ti-2,5Zr após o processo de anodização foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F, resolução Teórica de 1 nm, no Departamento de Química da UNESP/ Araraquara.



Figura 10 - Fluxograma da anodização da amostra de Ti-2,5Zr.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR EDS

Os valores semi-quantitativos das porcentagens das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; % p.), são apresentados na Tabela 2. Os resultados indicam que as porcentagens dos elementos de liga foram as previstas.

Tabela 2 - Valores quantitativos obtidos por EDS.

	Ti-2,5% p. Zr	Ti-12,5% p. Zr	Ti-22,5% p. Zr	Ti-32,5% p. Zr
Ti	97.42	87.67	77.31	68.38
Zr	2.58	12.33	22.69	31.62
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss modelo LS15 acoplado com espectrômetro de energia dispersiva INCA. Não foram efetuadas as análises dos elementos intersticiais (O, H, N, C, etc.)

Na Figura 11, são apresentados os mapeamentos dos resultados para caracterização das amostras das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; %p.). A cor vermelha indica o elemento (Ti) e a cor verde o elemento (Zr).

Através dos mapeamentos, observa-se uma distribuição homogênea dos elementos, indicando que a fusão foi realizada de forma correta, o que não ocasionou a presença de aglomerados ou segregações nas ligas. Teoricamente foram respeitadas as regras de Hume-Rothery, a qual recomenda que uma liga formada por elementos químicos que possuem menos de 15% de diferença nos raios atômicos (raio atômico do Ti 0.147 nm e Zr 0.158 nm), mesma estrutura cristalina (Ti hexagonal compacta e do Zr hexagonal compacta), eletronegatividades equivalentes (Ti 1.5 e Zr 1.4), ocorre solubilização completa no estado sólido, formando-se uma solução sólida substitucional (SHACKELFORD, 2008).

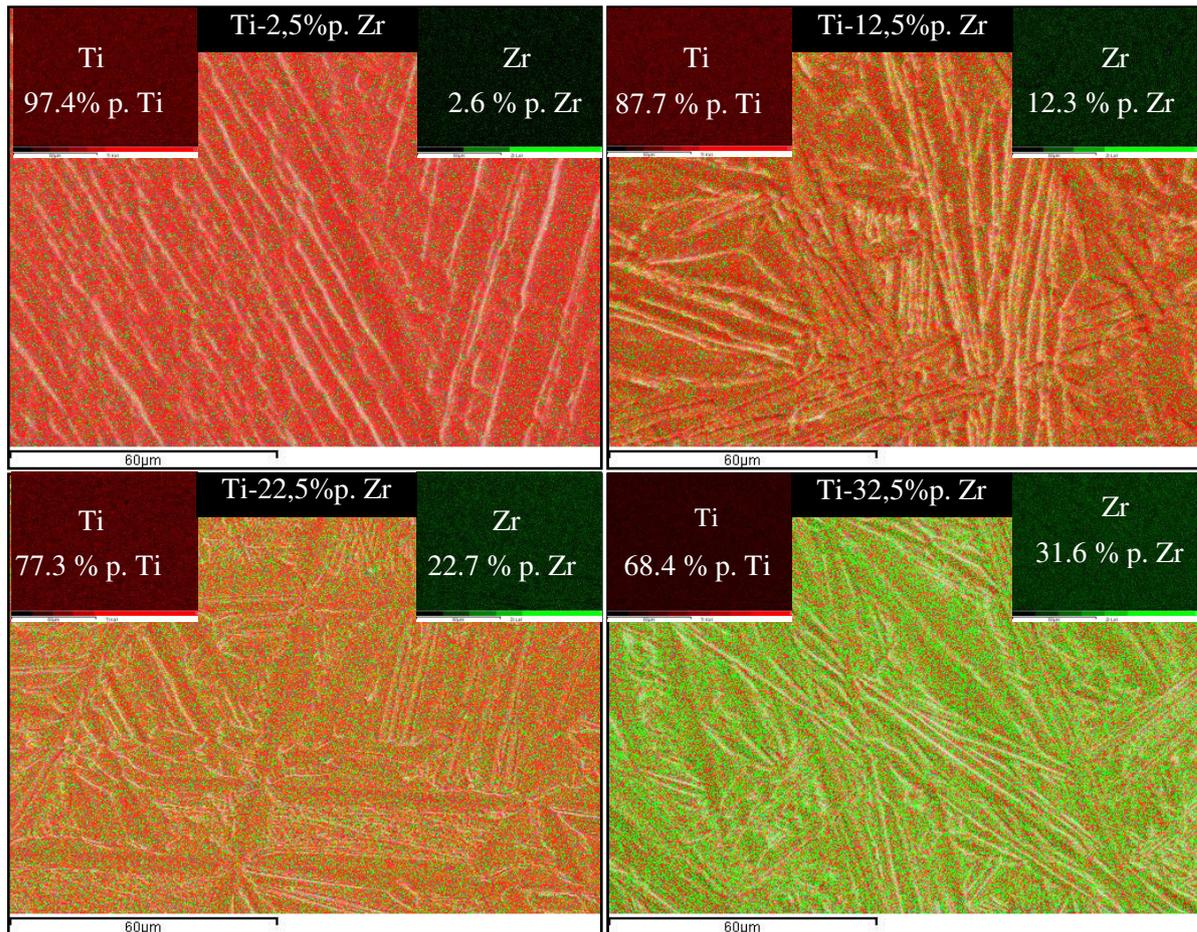


Figura 11 - Caracterização do mapeamento quantitativo por EDS.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss modelo LS15 acoplado com espectrômetro de energia dispersiva INCA.

Na Figura 12, são mostrados os espectros obtidos pelo EDS acoplado ao MEV das amostras de Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr e Ti-22,5Zr. Os espectros mostram os picos correspondentes ao titânio (Ti) e zircônio (Zr) presentes nas ligas, antes do processo de anodização. Já no espectro da liga Ti-32,5Zr os picos correspondem ao titânio (Ti) e zircônio (Zr). Os picos de menor intensidade correspondem ao oxigênio e carbono que são provenientes do polimento.

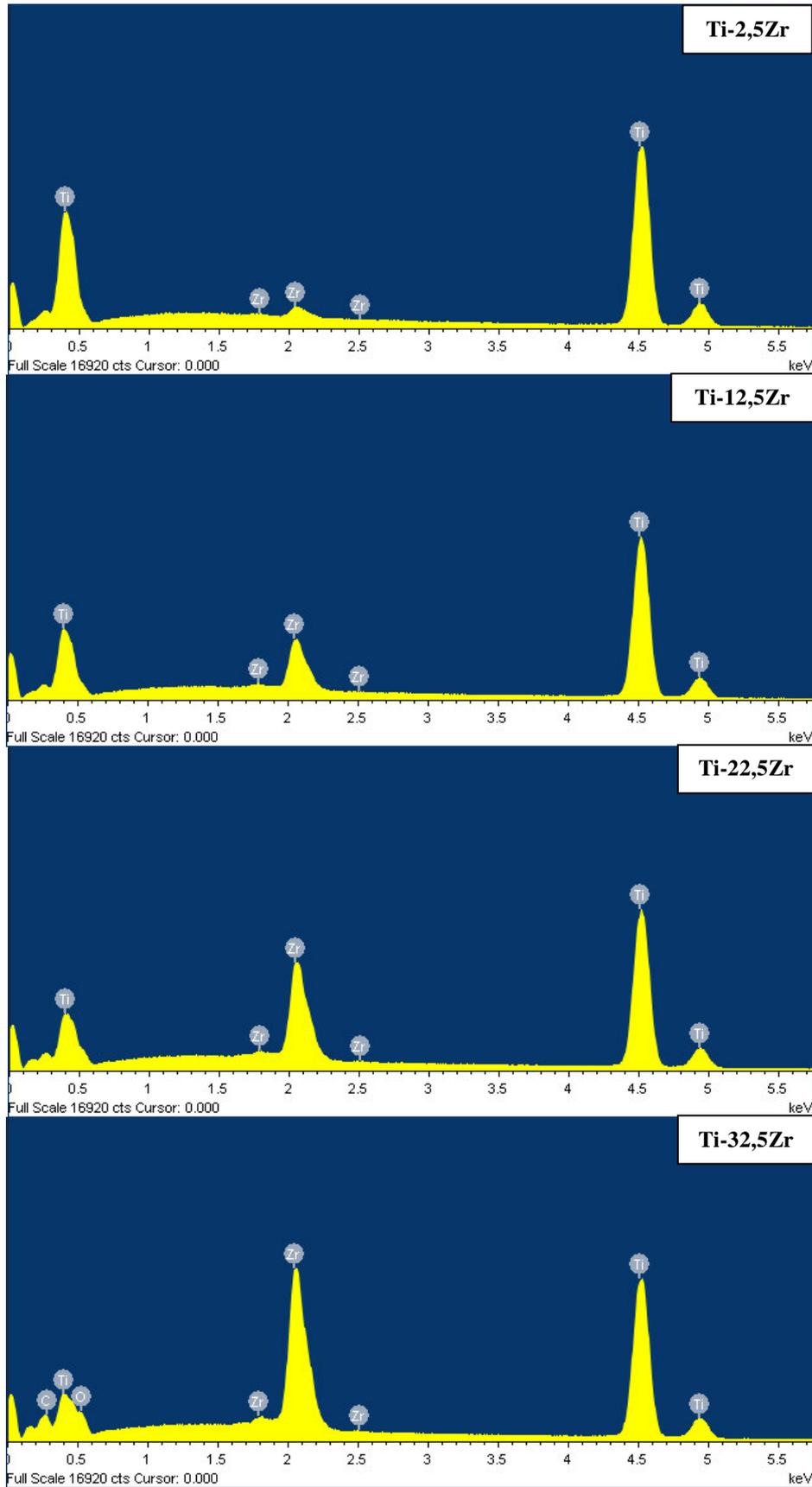


Figura 12 - Caracterização qualitativa por EDS.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura Carl Zeiss modelo LS15 acoplado com espectrômetro de energia dispersiva INCA.

5.2 DENSIDADE

Na Figura 13 são mostrados os valores da densidade experimental e teórica, para as diferentes ligas Ti-Zr.

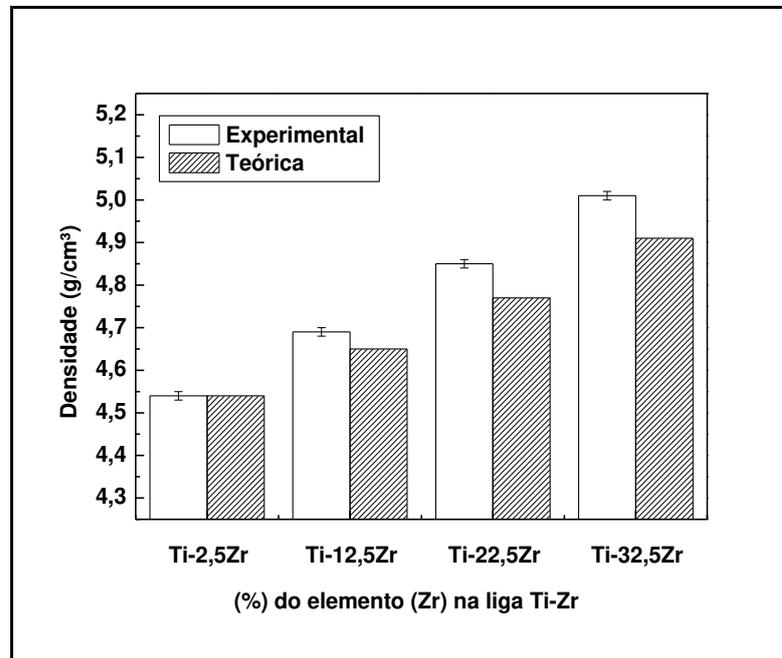


Figura 13 - Gráfico da densidade experimental e teórica com relação à porcentagem do elemento químico (Zr) na liga Ti-Zr.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar na Figura 13 que há aumento nos valores da densidade com o aumento da adição de zircônio. Esse aumento da densidade nas ligas de Ti-Zr é explicável, já que a densidade do Zr é maior do que a do Ti. Sabe-se que a densidade do titânio comercialmente puro é de $4,51 \text{ g/cm}^3$, e do zircônio é $6,51 \text{ g/cm}^3$ (CORREA et al., 2014). Como se observa no gráfico a densidade medida experimentalmente é sempre superior à calculada. Um motivo para este fato, a ser verificado em trabalho futuro, pode ser a presença de impurezas no zircônio utilizado no fabrico nas ligas. Como se sabe, elementos como Hf ($13,31 \text{ g/cm}^3$) ou Ta ($16,69 \text{ g/cm}^3$) são contaminantes que aparecem com frequência em Zr puro, o que poderá justificar em aumento de densidade (PAWEL; CAMPBELL, 1981).

5.3 MICRODUREZA

Na Figura 14 são mostrados os valores de microdureza Vickers (HV) da amostra de Ticp e das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).

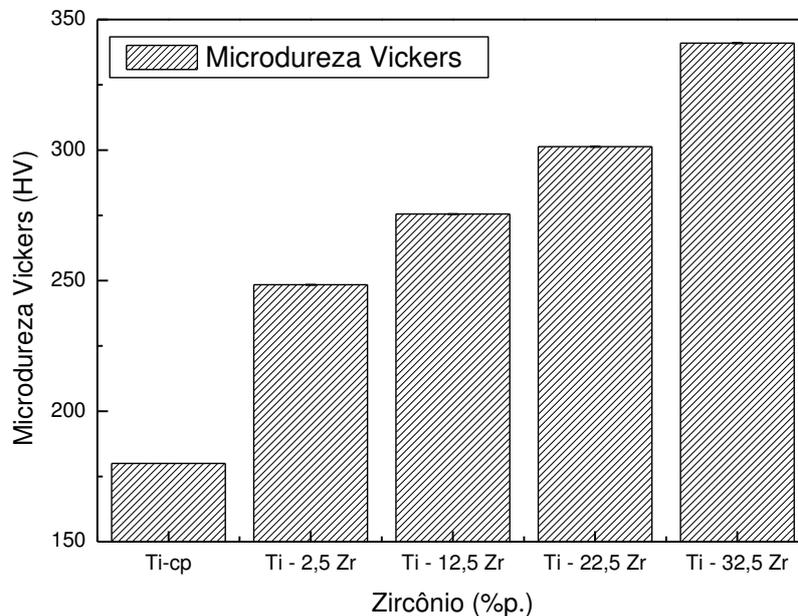


Figura 14 - Gráfico dos valores de microdureza de Vickers (HV).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A influência da adição de Zr na dureza do Ti está relacionada com a capacidade de mobilidade atômica, devido à distorção da estrutura cristalina e às restrições de deslocamento atômico (CORREA et al., 2014).

O titânio comercialmente puro (Ticp) possui o valor de dureza em torno de 186,00 HV (GEETHA, 2009). O gráfico (Figura 14) apresenta os valores de microdureza do Ticp de (186.0 HV), das ligas de Ti-2,5Zr (248.4 HV), Ti-12,5Zr (275.5 HV), Ti-22,5Zr (301.3 HV) e Ti-32,5Zr (341.0 HV). A adição de Zr resultou no aumento de dureza. Como observado na Figura 1 (diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr), o Ti e o Zr apresentam solubilidade total à temperatura ambiente, o aumento de dureza pode ser atribuído a um endurecimento por solução sólida.

Foi também constatado que ao efetuar as medições de microdureza no centro (C), na horizontal (H) e na vertical (V) da superfície de cada amostra, não houve variação significativa de valores, mostrando uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos nas amostras.

Nas ligas Ti-5Zr, Ti-10Zr e Ti-15Zr, os valores de dureza tendem a aumentar com o aumento do teor de Zr nas ligas, causado principalmente pelo endurecimento por solução-sólido da fase α (HSU, 2009). Verifica-se também uma dependência linear entre a densidade e a dureza como apresenta Figura 15.

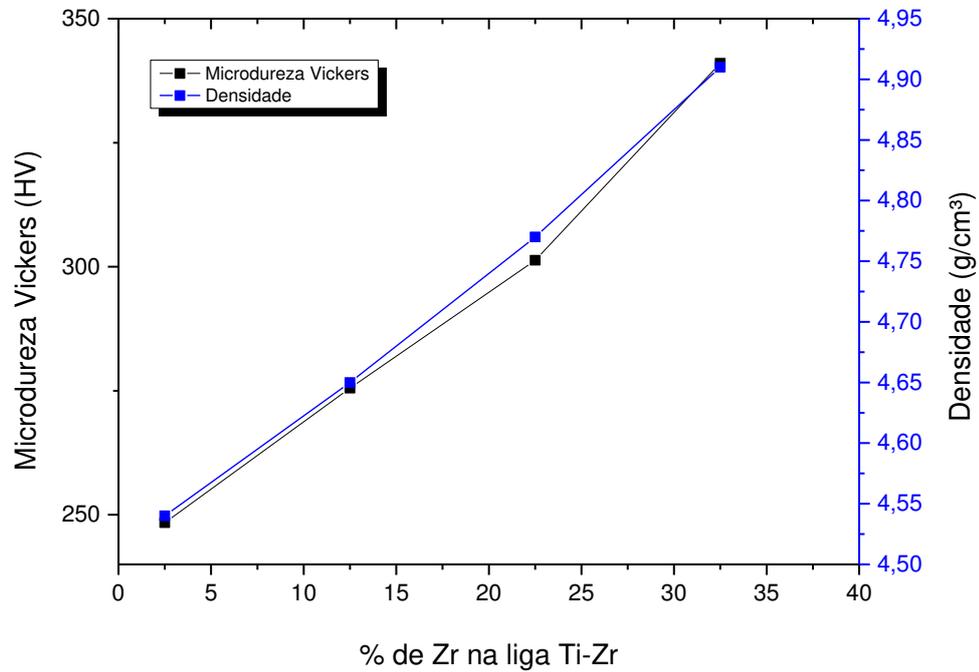


Figura 15 - Gráfico da dependência linear entre a densidade e dureza das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Na Figura 16 são apresentados os valores das medidas do módulo de elasticidade (E) pela técnica flexional.

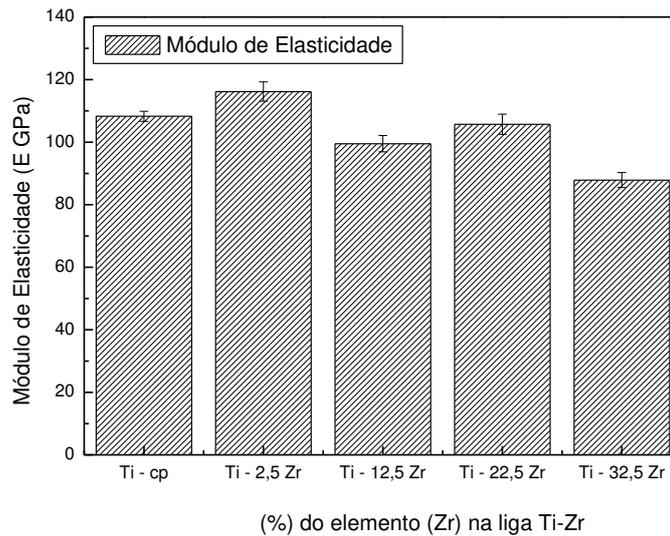


Figura 16 - Gráfico do módulo de elasticidade do Ticip e das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.)
 Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado da medida E da liga Ti-2,5Zr (116.17 GPa) foi superior ao do Ti comercialmente puro (108.23 GPa) e também superior ao osso humano (15-30 GPa). Já as ligas de Ti-12,5Zr (99.59 GPa), Ti-22,5Zr (105.71 GPa) e Ti-32,5Zr (87.87 GPa) tiveram valores menores que o Ti comercialmente puro. O módulo de elasticidade encontrado do Ticip é 107 GPa (LEE, 1999; MOISEYEV, 2006).

A variação dos valores de módulo de elasticidade é associada à alteração na distância entre os átomos de liga. O maior raio atômico do Zr comparado com o Ti. Isto altera a força de ligação entre átomos, modificando o módulo de elástico (CORDEIRO; BARÃO, 2016; CORREA et al., 2014). Também, a presença de α' pode alterar os valores de módulo de elasticidade. Uma análise cuidada da estrutura destas ligas será efetuada por difração de raios-X, com refinamento de Rietveld de forma a tentar explicar melhor as variações observadas.

Segundo Majumdar; Singh e Chakraborty (2008), um módulo de elasticidade menor pode estimular o crescimento ósseo e distribuir as tensões no tecido ósseo adjacente.

A liga de Ti-10Zr possui o módulo de elasticidade de (102-119 GPa) (HO et al., 2012).

5.5 MICROGRAFIAS

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias obtidas no MEV.

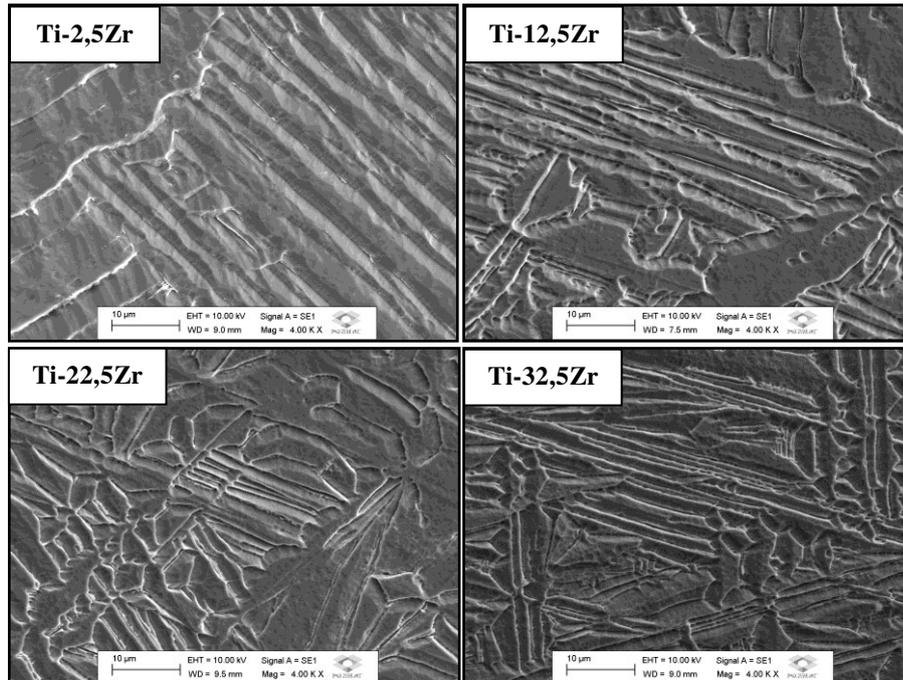


Figura 17 - Micrografias das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr; %p.) efetuadas no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com as micrografias, observa-se a presença de estruturas aciculares (agulhas) características da fase martensítica α , em conformidade com a literatura (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2006). A adição de Zr forma estruturas com morfologia acicular (agulhas), indicando que a estrutura está relacionada com o aumento do teor de Zr.

Também nas microestruturas estudadas nas ligas de Ti-Zr com diferentes teores de Zr (5, 10, 15 e 20 % em peso), foram relacionadas com estrutura cristalina hexagonal compacta de fase α (HAN et al., 2014).

Estudos mostram que as ligas binárias Ti-Zr (10, 20, 30 e 40% em peso de Zr) apresentam estruturas lamelares e estruturas em forma de agulha. Estas estruturas são alteradas com o aumento da porcentagem de Zr na liga, observando-se na liga Ti-40Zr quase inteiramente estruturas em formas de agulhas (KIM et al., 2009; KIM; CHOE, 2009).

Microestruturas das ligas de Ti-xZr são fortemente dependentes da quantidade de Zr incorporada na estrutura atômica do Ti (KIM et al., 2009).

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos pelo método de pó são mostrados na Figura 18.

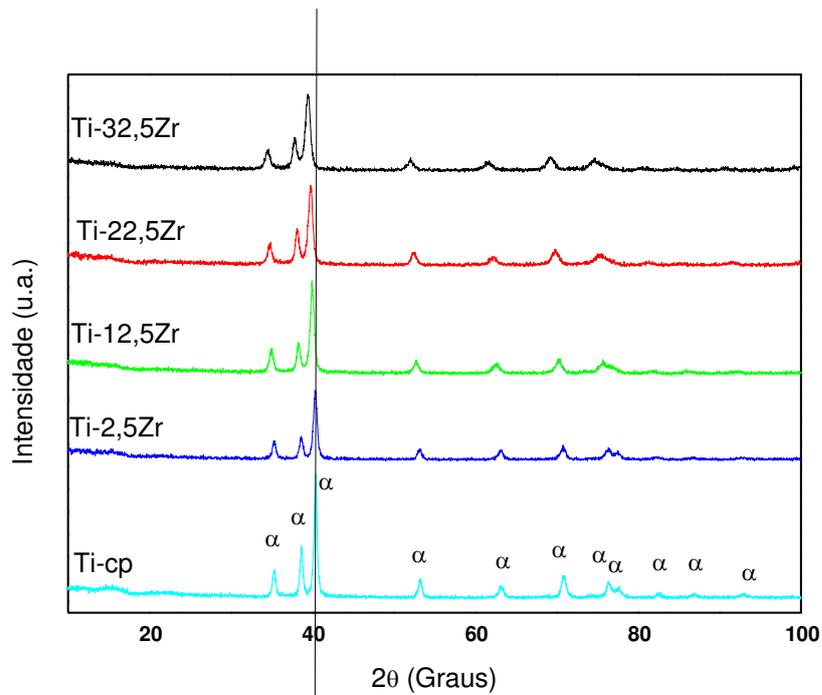


Figura 18 - Difrátograma da amostra do Ti-cp e das amostras das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos gráficos da Figura 18, são observados somente picos α na amostra das ligas, referentes a uma estrutura hexagonal compacta. Foi observado também que com a adição do zircônio no titânio houve deslocamento dos picos para ângulos menores. Isto é explicável porque o raio atômico do zircônio de 0,158 nm é maior que a do titânio de 0,147 nm, ocasionando uma dilatação nos parâmetros de rede da liga (HAN et al., 2014).

5.6.1 Método de Rietveld

Foram obtidos os parâmetros de rede do Ticp e das ligas Ti-Zr (Ti-2,5Zr, Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti 32,5Zr; %p.) através do método de Rietveld conforme ilustra o gráfico da Figura 19.

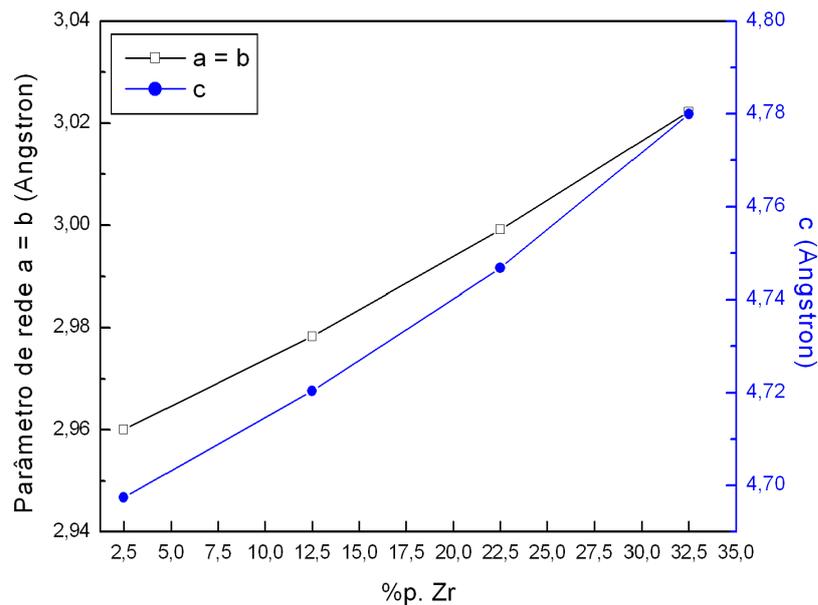


Figura 19 - Gráfico referente ao parâmetro de rede com relação à porcentagem do elemento químico (Zr) na liga Ti-Zr.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico da Figura 19, a, b e c indicam o tamanho da aresta da célula unitária, onde $a = b \neq c$ representando uma estrutura hexagonal compacta (SHACKELFORD, 2008). Através da Figura 19, nota-se que os parâmetros de rede da fase α aumentam com o teor de zircônio. Como o zircônio possui raio atômico maior que o titânio puro, sua solução sólida resultará em uma dilatação na célula unitária do titânio, aumentando os valores de parâmetros de rede. Esta dilatação nos parâmetros de rede das ligas pode influenciar na microdureza.

5.7 DESENVOLVIMENTO DA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS.

Neste primeiro estágio foi analisada a evolução do processo de desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO_2 nas superfícies das amostras do Ticip, aplicando-se potencial de 60 V e variando-se o tempo (30 segundos, 1, 8 e 25 minutos) como ilustra o gráfico de corrente (C.C.) em função do tempo (min) apresentado na Figura 19.

A Figura 20 (A) apresenta a morfologia da superfície da amostra anodizada com 60V durante 30 seg. Observam-se pontos de degradações formados aleatoriamente sobre a camada de óxido no início da anodização. A estrutura porosa é devido à dissolução pela ação de íons de F^- sobre a superfície (PARK et al., 2010). A dissolução localizada do óxido resulta na formação de nanocavidades na camada e, gradualmente, os poros crescem com o tempo de anodização (PANG et al., 2014).

Nos pontos de dissolução ocorre o fluxo de íons F^- , O^{2-} e O_2 atômico direcionados pelo campo elétrico até a superfície do Ti. A densidade de corrente reduz de 7 mA para 1 mA. A formação e crescimento de uma nova camada de óxido compacto de alta resistência abaixo da camada já existente. A formação desta camada compacta aumenta a resistência à passagem de elétrons provocando a queda da densidade corrente elétrica no circuito (GRIMES; MOR, 2009; REGONINI et al., 2013).

A Figura 20 (b) apresenta a morfologia da superfície da amostra anodizada por 1 minuto, neste ponto, observa-se que a densidade de corrente começa a aumentar (MACAK et al., 2007).

A densidade de corrente aumenta à medida que acontece a nucleação dos poros, conseqüentemente devido à uma diminuição na resistência do filme anódico. Esta etapa representa a transição a partir de uma película anódica formada para o início da formação de uma estrutura porosa/tubular pela ação dos íons de F^- (REGONINI et al., 2013).

Estudos indicam que em 5 min de anodização apenas ocorre a formação de uma estrutura nanoporosa e com o tempo de 15 min começa a formação de nanotubos (LI et al., 2014).

A Figura 20 (c), anodizada por 8 minutos, mostra que os nanotubos de TiO_2 são formados abaixo da camada de óxido porosa já existente na superfície do Ti.

Após os íons de F^- ultrapassarem a 1ª camada, abre-se caminho para o O_2 e O^{2-} liberado pela decomposição e dissociação da água, e começa a formação de uma nova camada de óxido. Por um curto período de tempo a densidade de corrente começa a aumentar e, logo em seguida, entra no estado estacionário, indicando um equilíbrio entre o processo de formação da camada de óxido e a dissolução, com a formação de nanotubos organizados na interface óxido/eletrólito. Os dois processos ocorrem simultaneamente, tanto a formação de TiO_2 com o O_2 e O^{2-} , quanto os íons de F^- que incidem sobre a superfície do TiO_2 ocasionando a dissociação do TiO_2 formado, liberando cátions de Ti^{4+} para o eletrólito com a formação de TiO_2 e de complexos (REGONINI et al., 2013).

A Figura 20 (d), anodizada por 25 minutos, apresenta na superfície da amostra os nanotubos de TiO_2 . O tempo de anodização influencia na formação de nanotubos de TiO_2 (LI et al., 2014). A espessura da camada de óxido aumenta com o aumento do tempo de anodização, assim como comprimento dos tubos, até ocorrer o equilíbrio entre a formação e dissolução do óxido de titânio (KHUDHAIR et al., 2016).

A curva de tempo versus densidade de corrente não exhibe flutuações de corrente no eletrólito contendo fluoreto e etilenoglicol (AINOUCHE et al., 2014).

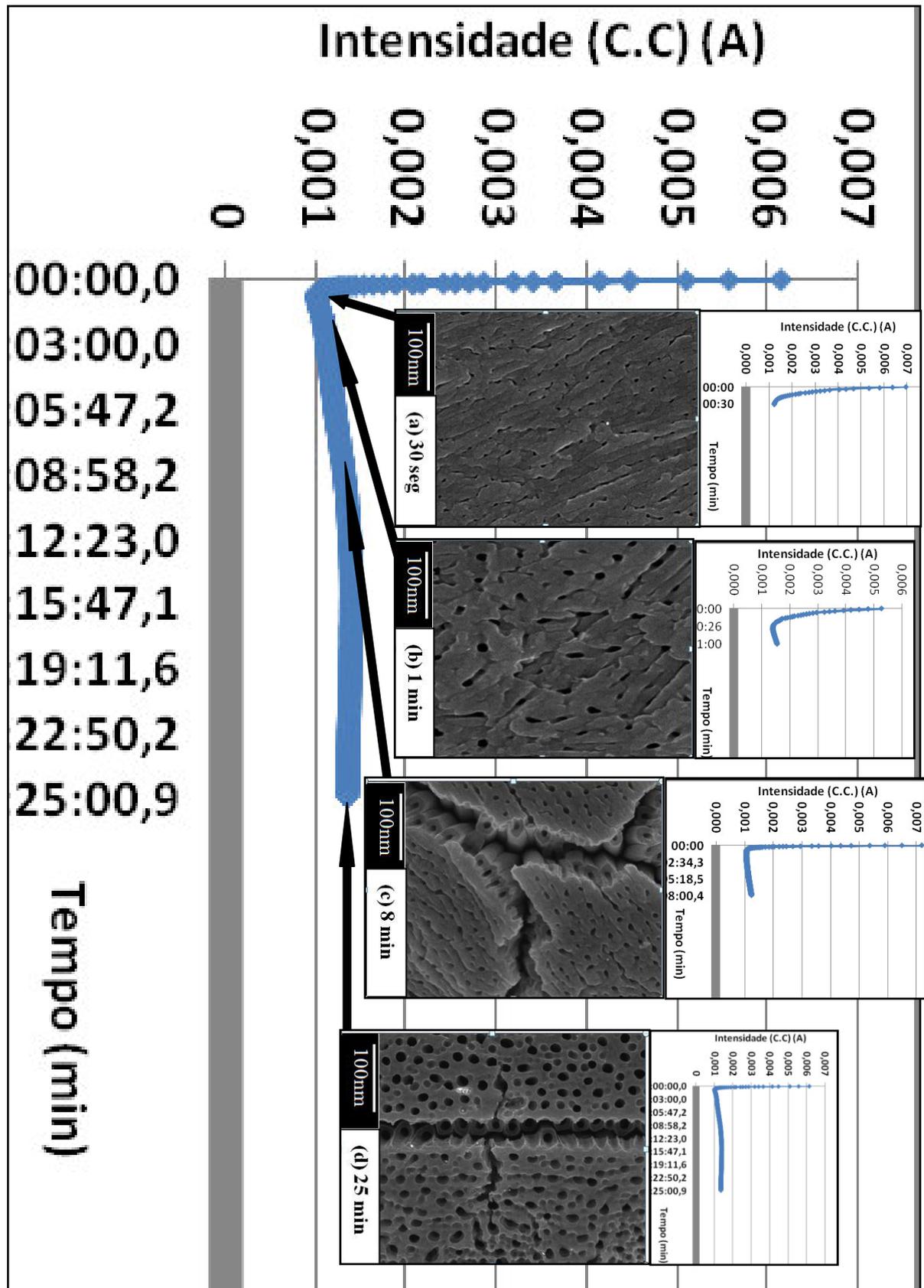


Figura 20 - Imagens das evoluções do processo de desenvolvimento da formação de nanotubos de TiO_2 na superfície da amostra de Ticp aplicando-se uma tensão de 60 V variando-se o tempo de 30 segundos, 1, 8 e 25 minutos.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

A Figura 21 apresenta a morfologia da superfície do Ticp anodizada aplicando um potencial de 60 V por um tempo de 4 min.

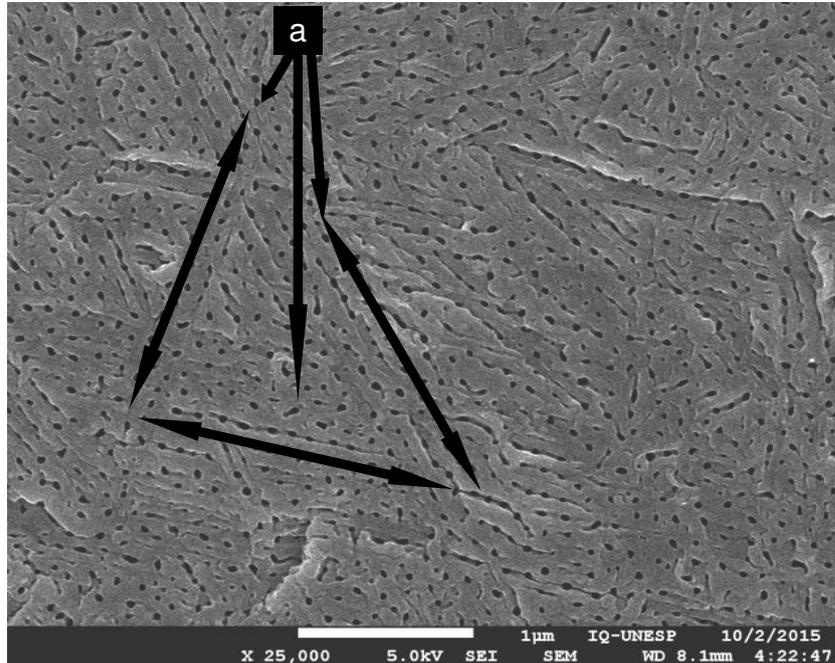


Figura 21 - Imagens da morfologia da superfície do Ticp anodizada, aplicando-se uma tensão de 60 V por 4 min de anodização.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun)
Marca Jeol, modelo 7500F.

Mostra-se na Figura 21 (a) a formação de pontos de dissolução com orifícios formados. Observa-se a formação de orifícios em linhas, este direcionamento não é aleatório, esta relacionado com os limites de contornos de grãos na superfície da amostra onde é mais acessível à passagem dos íons F^- . Experimentos com anodização do Ti revelaram que o tamanho e a orientação dos grãos não influenciam no crescimento e na geometria dos nanotubos de TiO_2 (ALBU; SCHMUKI, 2013).

5.7.2 Anodização do titânio e liga Ti-2,5Zr

Mostra-se na Figura 22 os diâmetros dos nanotubos de TiO_2 formados na superfície das amostras de Ticp, com a finalidade de verificar a influência do potencial aplicado e do tempo de anodização nos diâmetros dos nanotubos de TiO_2 .

Foram aplicados dois potenciais em dois tempos distintos. Inicialmente um potencial de 60 V com o tempo de 30 minutos [Figura 22 (a)] formando-se nanotubos de TiO_2 com

diâmetros entre 66,9 a 90,5 nm. Na anodização durante 120 minutos [Figura 22 (b)] ocorre a formação de nanotubos com diâmetros entre 106 a 118nm. Posteriormente, aplicou-se um potencial de 70 V em 30 minutos [Figura 22 (c)], formam-se nanotubos de TiO₂ com diâmetros entre 78,9 a 122 nm. Com 120 minutos [Figura 22 (d)] são formados nanotubos com diâmetros entre 97,9 a 132 nm.

Dados experimentais indicam que o potencial de tensão de 15, 30 e 45 V há formação de nanotubos de TiO₂ na liga Ti-50Zr com boa biocompatibilidade com células osteoprogenitoras (GRIGORESCU, 2014).

Vários estudos relatam o efeito do tamanho dos poros na adesão celular (YANG; HUANG, 2010; PARK et al., 2007). A nanoporosidade superficial do Ti com tamanho médio de poro de 70 a 100 nm, também tem sido estudada para aumentar a adesão de células em comparação a superfícies lisas (CHIANG et al., 2009; YANG; HUANG, 2010). Superfícies de nanotubos com espaçamento transversal de 15 a 50 nm e nanoporos com distância de separação de 60 a 75 nm melhoram a adesão celular (ARNOLD et al., 2004; PARK et al., 2007). Além disso, a adição de elementos em nanoescala sobre a superfície de implantes de Ti pode aumentar as respostas à osteointegração, alterando a adesão das células (MENDONÇA et al., 2009).

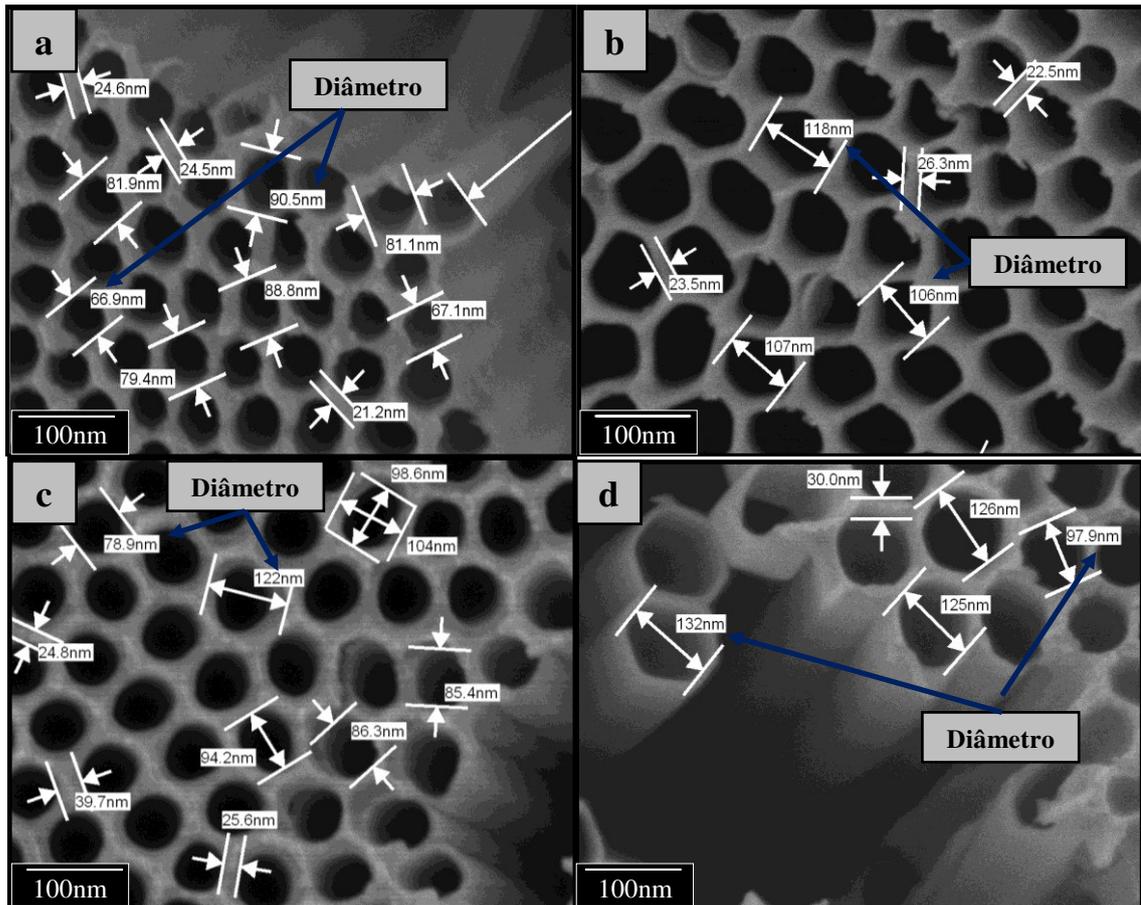


Figura 22 - Diâmetros de nanotubos de TiO_2 , na anodização do Ticp sendo, Figura 21 (a) 60 V por 30 min e Figura 21 (b) 60 V por 120 min. Figura 21 (c) 70 V por 30 min e Figura 21 (d) 70 V por 120 min. Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

Matrizes de nanotubos de TiO_2 altamente organizados com estrutura anatase obtidos por anodização eletroquímica (NH_4F 0,25% em peso e 75 ml de solução de etileno glicol com 2%vol. de água) do Ti de alta pureza, que o potencial aplicado e o tempo influenciaram no diâmetro dos poros formados (QIN et al., 2015).

Os dados das Figuras 22 (a), (b), (c) e (d), foi montado o gráfico da Figura 23. Pode-se observar que o aumento do potencial aplicado de 60 V para 70 V, ocorre aumento nos valores dos diâmetros do nanotubos de TiO_2 . Também com o aumento no tempo do processo de anodização, ocorre aumento nos valores dos diâmetros dos nanotubos, indicando a influência do potencial aplicado e do tempo de anodização. À medida que o tempo utilizado na anodização aumenta, os nanotubos crescem devido a formação repetida de uma camada de óxido de TiO_2 e da sua dissolução por íons de F⁻. Baseado neste mecanismo de formação de nanotubos os poros que estavam anteriormente formados nos sítios de degradação crescem em nanotubos com diâmetros maiores durante a anodização. Nos poros formados em locais criados posteriormente podem crescer nanotubos com diâmetro menor e em espaços menores

entre nanotubos previamente formados. Portanto, dois tipos de nanotubos com diâmetros diferentes foram formados devido a cinética de formação nos locais de degradação sobre a superfície de TiO_2 (PARK et al., 2010).

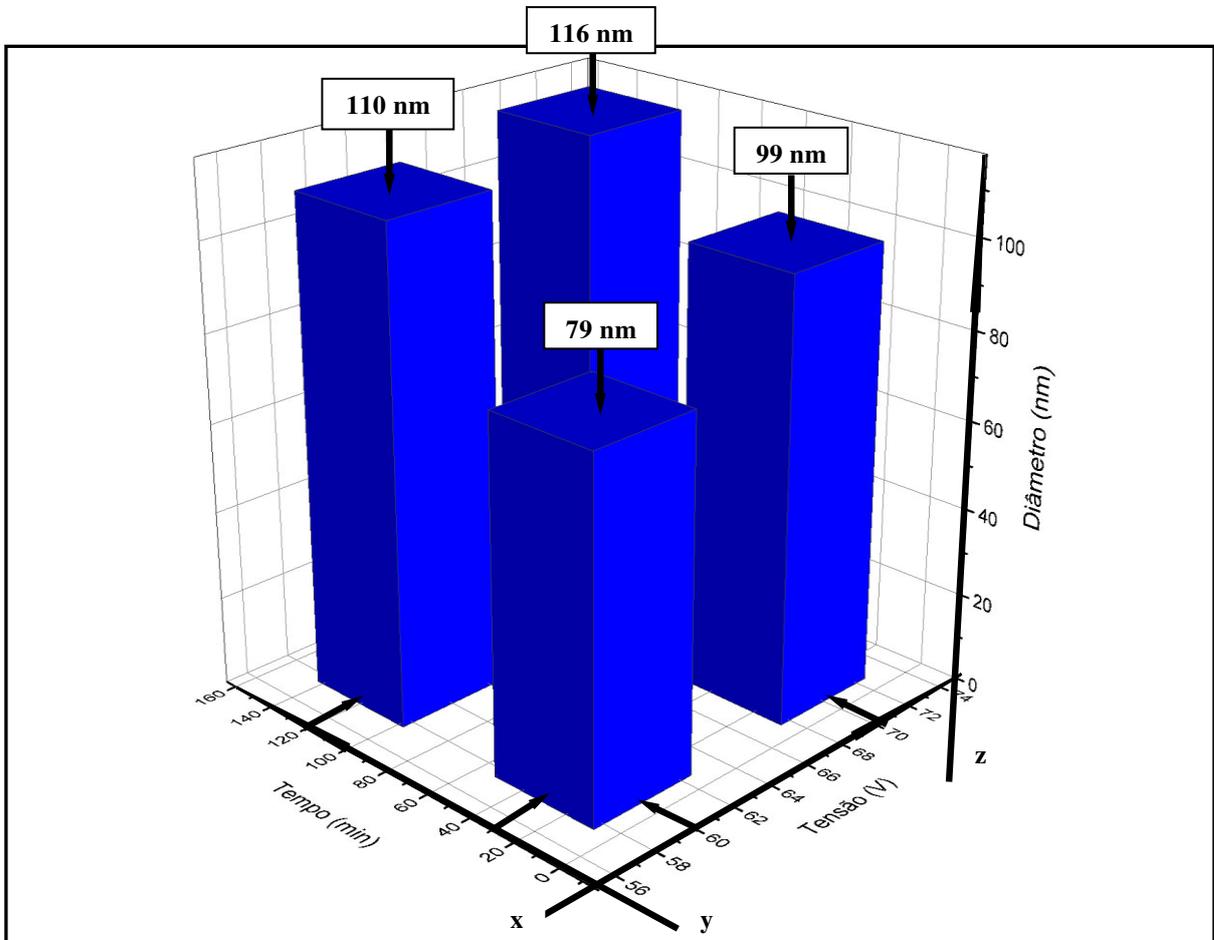


Figura 23 - Gráfico do potencial de tensão aplicado em (volts) no eixo (X) e do tempo de anodização em (min) no eixo (Y) no TACP, visando a influência nos diâmetros em (nm) dos nanotubos de TiO_2 , indicados pelo eixo (Z).

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

Na Figura 24 é apresentada a morfologia da superfície e as medidas das espessuras dos nanotubos de TiO_2 formados na liga Ti-2,5Zr. Aplicando-se 60 V [Figura 24 (a)] e 70 V [Figura 24 (b)] durante 30 min, há aumento significativo de 4.15 para 5.29 μm nas espessuras dos nanotubos formados.

O tempo de anodização afeta a morfologia dos nanotubos formados. Como a espessura da camada de óxido aumenta com o tempo de anodização, os comprimentos dos nanotubos também aumentam com o tempo até um equilíbrio entre a formação e dissolução de óxido (KHUDHAIR et al., 2016).

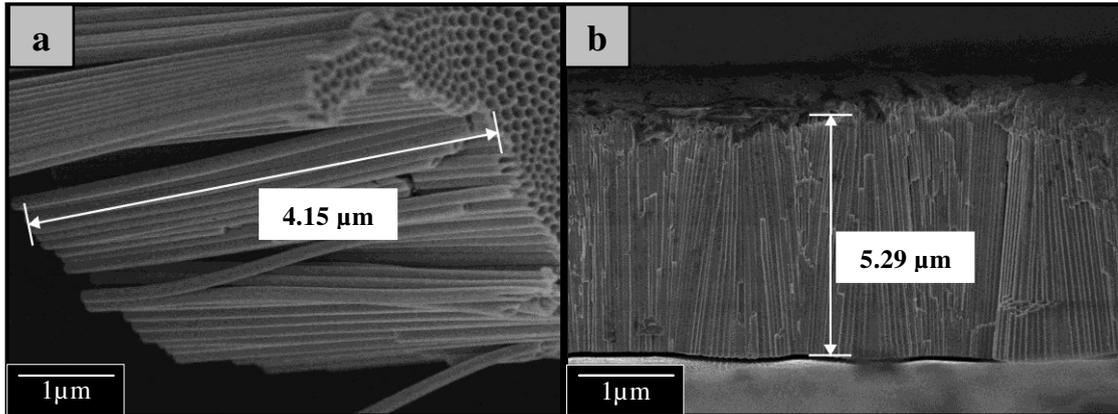


Figura 24 - Medidas dos valores das espessuras dos nanotubos de TiO_2 , na anodização do T1cp. Figura 23 (a) potencial aplicado 60 V, Figura 23 (b) potencial aplicado 70 V, por um tempo de anodização de 30 min em ambas as condições.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

O aumento na espessura dos nanotubos com a aplicação de um potencial de tensão de anodização é atribuído ao aumento da força motriz para o transporte de fluxo iônico, isto é, quanto maior o potencial maior a energia disponível que impulsiona os íons através da camada de barreira na parte inferior do poro. Para a fase aquosa e eletrólitos aquosos tamponados, o diâmetro dos poros aumenta quando se aumenta a tensão de anodização (GRIMES; MOR, 2009).

Na Figura 25 é apresentado o gráfico obtido com base nos dados da Figura 24 (a) e (b), pode-se observar a influência dos potenciais aplicados no processo de anodização na superfície da liga Ti-2,5Zr, e comparar as espessuras dos nanotubos TiO_2 formados.

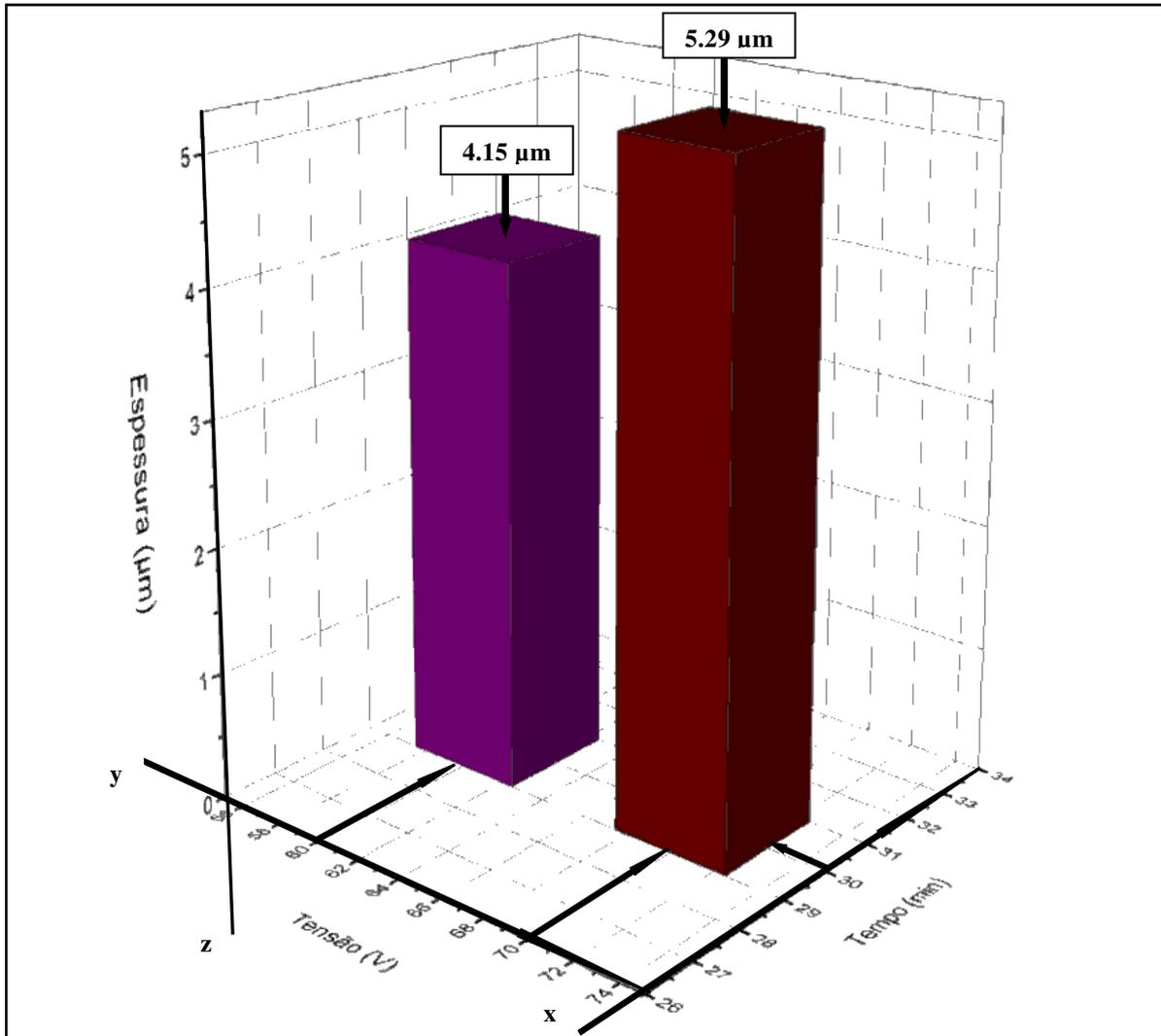


Figura 25 - Influência dos potenciais aplicados em (volts) eixo (y) no processo de anodização das medidas dos valores das espessuras em (µm) eixo (z) e o tempo em (min) eixo (x) dos nanotubos formados de TiO_2 , na liga Ti-2,5Zr.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

A Figura 26 mostra os diâmetros dos nanotubos de TiO_2 formados na superfície da liga Ti-2,5Zr através do processo de anodização. Inicialmente 60 V [Figura 26 (a)] há formação de nanotubos de TiO_2 com diâmetros entre 58,8 a 81 nm. Com 70 V [Figura 26 (b)] são formados nanotubos com diâmetros entre 74,7 a 83,9 nm com um tempo fixo de 30 min em ambas as condições.

Segundo Luo (2008), o potencial de anodização da liga Ti-6Al-4V influencia nos diâmetros dos nanotubos.

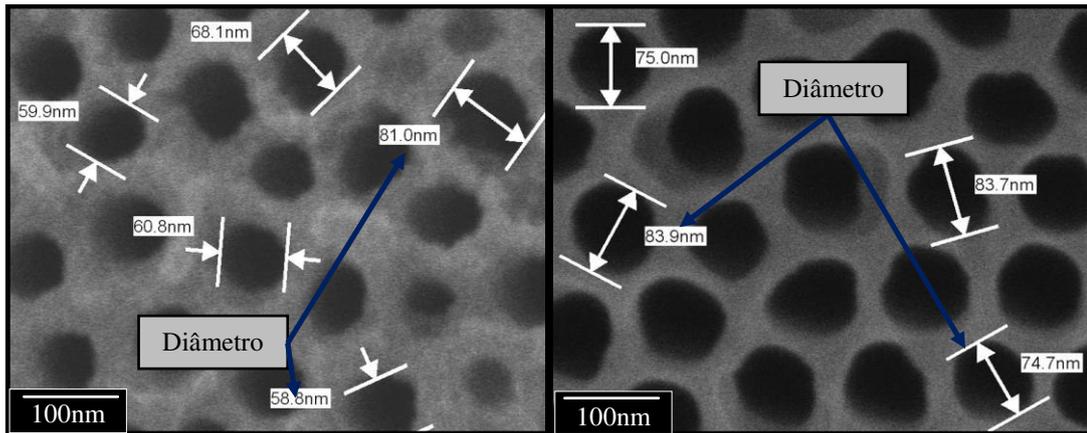


Figura 26 - Diâmetros de nanotubos de TiO_2 na anodização da liga de Ti-2,5Zr. Figura 25 (a) potencial aplicado de 60 V, Figura 25 (b) potencial aplicado de 70 V por um tempo de 30 min.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

Pode-se observar na Figura 27 a influência do potencial aplicado no processo de anodização na liga Ti-2,5Zr, tomando como base a Figura 26 (a) e (b). Observa-se aumento dos diâmetros dos nanotubos de TiO_2 com o aumento do potencial aplicado de 60 V para 70 V.

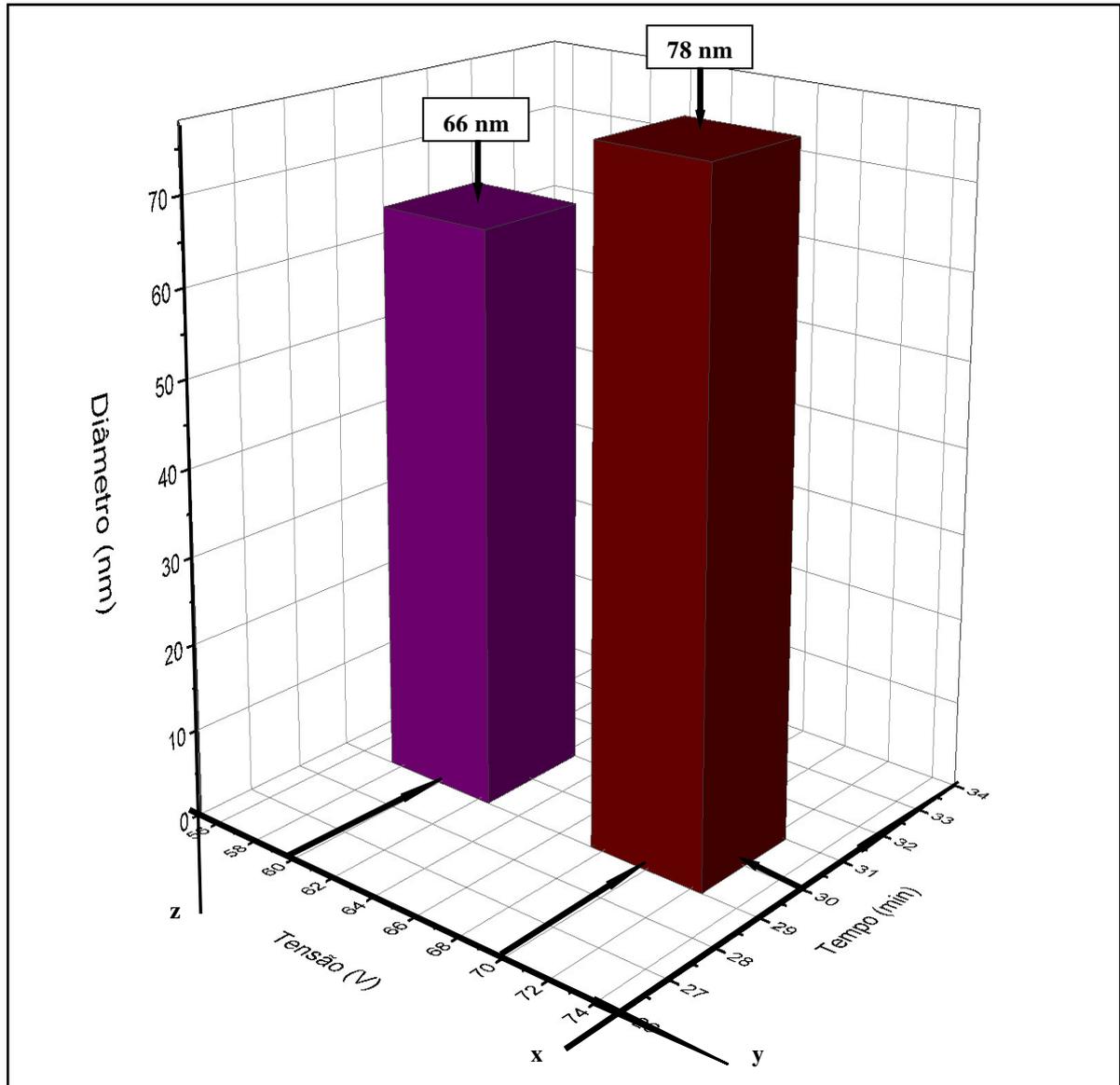


Figura 27 - Gráfico do potencial aplicado em (volts) eixo (y), tempo em (min) eixo (x) e diâmetro em (nm) eixo (z), indicando a influência dos potenciais aplicados no processo de anodização nos diâmetros dos nanotubos de TiO_2 na liga Ti-2,5Zr.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

As medidas dos diâmetros dos nanotubos do Ticip e da liga Ti-2,5Zr aplicando-se 60 V e 70 V durante 30 minutos são apresentadas na Figura 22 (a) (Ticip aplicado um potencial de 60 V), Figura 22 (c) (Ticip aplicado um potencial de 70 V), Figura 26 (a) (Ti-2,5Zr aplicado um potencial de 60 V), e Figura 26 (b) (Ti-2,5Zr aplicado um potencial de 70 V). Observa-se no gráfico da Figura 28, um aumento nos diâmetros dos nanotubos de TiO_2 formados com o aumento do potencial aplicado. Porém as medidas dos diâmetros obtidos na anodização do Ticip foram maiores do que as medidas obtidas na anodização da liga Ti-2,5Zr. Isto é explicável, pois o zircônio dificulta a ação dos íons de F^- na formação de nanotubos de TiO_2 .

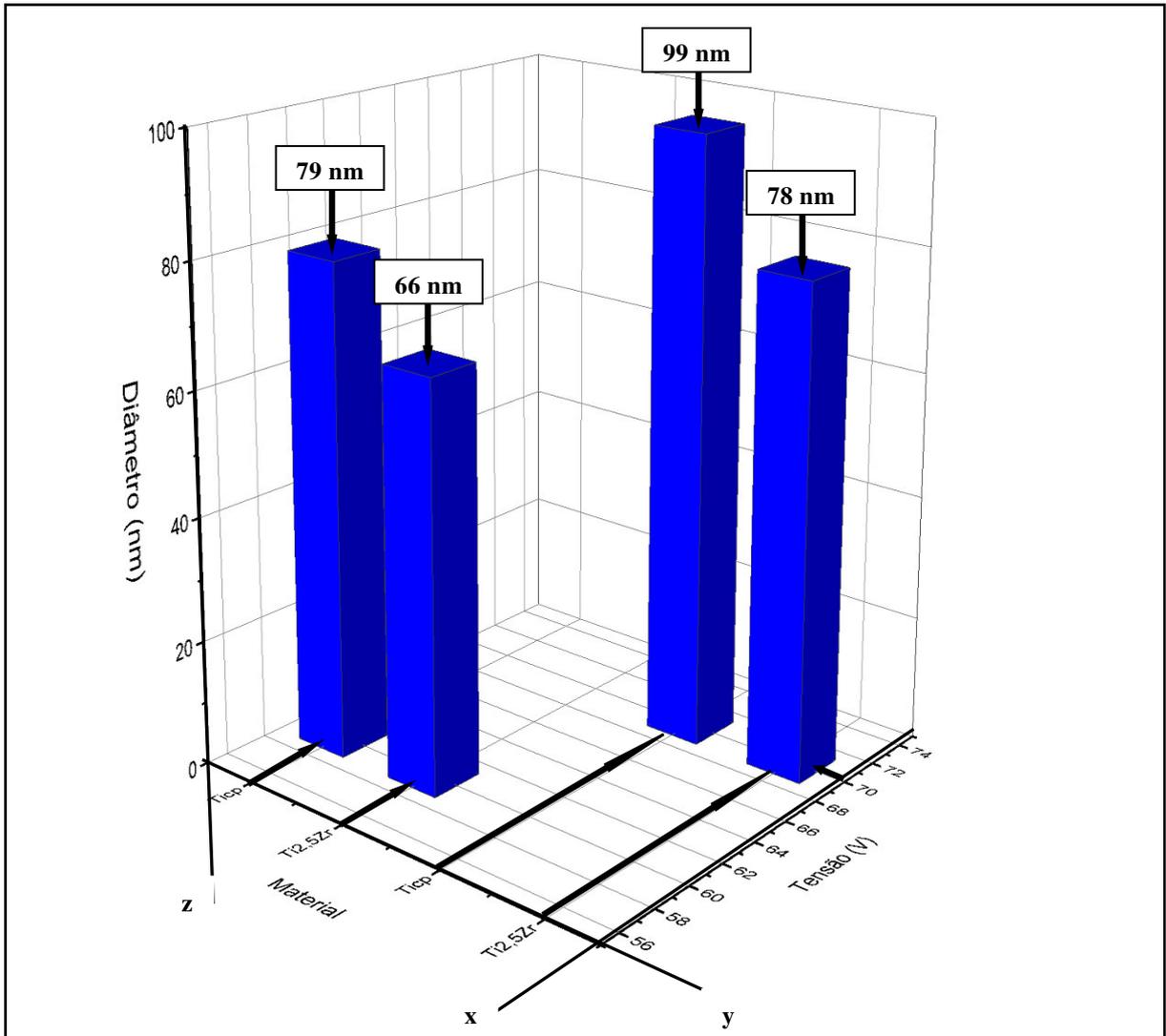


Figura 28 - Gráfico do potencial de tensão aplicado em (volts) no eixo (X) e dos materiais das amostras de Ticp e $\text{Ti}_{2,5}\text{Zr}$ eixo (Y), visando a influência nos diâmetros em (nm) dos nanotubos de TiO_2 , indicados pelo eixo (Z).

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

Os diâmetros dos nanotubos dependem do potencial de tensão de anodização aplicado e também dependem da resistência à corrosão do óxido ao reagir com os íons de F^- (SIEBER et al., 2005). A tensão aplicada influencia fortemente no diâmetro e espessuras dos nanotubos de TiO_2 (INDIRA et al., 2015).

5.8 FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 EM SUPERFÍCIE DE TI

Para desenvolver superfícies nanoestruturadas formadas por nanotubos de TiO_2 ordenados, melhorar a osseointegração entre células ósseas e implante, e melhorar a resistência à corrosão, utiliza-se a anodização (LIU; CHU; DING, 2010). Trata-se de um

processo de baixo custo que permite, em função das condições de processamento, produzir nanotubos com diferentes diâmetros, comprimento e espessura de parede (MINAGAR et al., 2012). Portanto, morfologias de nanotubos distintas podem ser obtidas, como por exemplo, lisas (MACAK et al., 2007), ultra-longas (PAULOSE et al., 2006), de parede dupla (ALBU et al., 2008) e do tipo nanotubos de bambu (ALBU; KIN; SCHMUKI, 2008). A formação de nanotubos de TiO_2 ocorre devido à dissolução química do TiO_2 promovida pelos íons de flúor, simultaneamente com o crescimento de um filme de óxido (GRIMES; MOR, 2009).

A anodização pode ser definida como um conjunto de reações de oxidação-redução que ocorre no ânodo e cátodo de uma célula eletroquímica contendo um eletrólito específico, quando se aplica uma diferença de potencial ou uma corrente.

Alguns metais de transição foram estudados, quanto à sua capacidade de serem anodizados e formar uma camada nanoporosa de proteção de óxido na superfície. Exemplos são o alumínio (MASUDA; HASEGWA; ONO, 1997), titânio (ZWILLING; AUCOUTURIER; CERETTI, 1999), nióbio (SIEBER et al., 2005), tântalo (SIEBER; KANNAN; SCHMUKI, 2005) e o zircônio (TSUCHIYA; SCHMUKI, 2004). Estudos indicam que a anodização da liga de Ti-20Zr proporciona a formação de uma monocamada de proteção mais estável e maior resistência à corrosão (MORENO et al., 2013).

Embora o processo de anodização seja utilizado há mais de 50 anos (essencialmente no alumínio e suas ligas), apenas nas últimas décadas se demonstrou que através da otimização das condições do processo, estruturas altamente ordenadas em nanoescala podem ser obtidas (MASUDA, 1995).

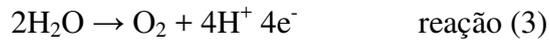
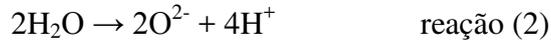
Mais recentemente, nanotubos de TiO_2 alinhados e organizados foram obtidos através da anodização do Ti num eletrólito aquoso contendo HF, verificando-se que o controle dos parâmetros do processo permitem a obtenção de nanotubos, com diferentes diâmetros, comprimento e espessura de parede (ROY; BERER; SCHMUKI, 2011).

A formação de filmes de nanotubos de TiO_2 em um eletrólito contendo íons de flúor, resulta de dois mecanismos de reações assistidas por um campo elétrico (CRAWFORD; CHAWLA, 2009). Estes mecanismos ocorrem através da oxidação do metal, formando uma camada compacta de TiO_2 e dissolução de íons de Ti^{4+} contidos nesta camada para o eletrólito (GRIMES; MOR, 2009).

Na Figura 29 é esquematizado o mecanismo de formação dos nanotubos durante o processo de anodização num eletrólito contendo HF.

A aplicação de um potencial elétrico gerado por uma fonte externa [Figura 29 (I)], tendo um cátodo (platina) como contra eletrodo, e no ânodo (amostra de Ti), ao fechar o

circuito forma um campo elétrico. No eletrólito [Figura 29 (II)] composto de fluoreto de amônia (NH_4F), etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) e água destilada (H_2O), o campo elétrico faz ocorrer a reação de dissociação reação (2) e decomposição reação (3) da água, que acontece simultaneamente em uma solução de pH ± 6 . Em conjunto, acontece a ionização e liberação dos íons F^- contidos no fluoreto de amônio que possui um pequeno raio iônico.



Na interface entre o titânio e óxido acontece oxidação, provocando a formação de íons de titânio de acordo com a reação (4).



Assim, os íons de F^- são conduzidos pelo campo elétrico até a superfície do Ti [Figura 29 (III)], onde encontra uma camada de óxido já existente, provocando a dissolução de vários pontos na superfície (PARK et al., 2010). Esta dissolução libera cátions de Ti^{4+} que, por possuírem maior afinidade pelo meio aquoso, migram para o eletrólito formando um complexo hexafluoreto de titânio estável de acordo com a [reação (5)] (REGONINI et al., 2013).

Com base no processo de dissolução do óxido pela da aplicação do potencial de tensão forma um campo elétrico. A taxa de crescimento dos nanotubos depende da taxa de corrosão dos íons de F^- que irá atuar sobre a superfície do óxido (LUA et al., 2016).



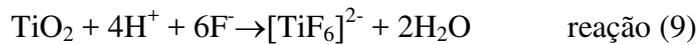
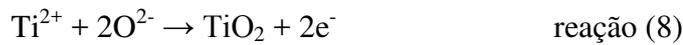
Os íons de F^- também abrem campo para que os íons O_2 e 2O^{2-} produzidos pela decomposição da água [Figura 29 (IV)], reagem com a superfície do Ti produzindo uma camada compacta de TiO_2 , de acordo com as reações (7) e (8). Como o sistema está sob um potencial aplicado constante, a camada de óxido produzida aumenta a resistência à passagem de corrente elétrica, e ocorre um decaimento da densidade de corrente no circuito (MACAK et al., 2007), que acontece simultaneamente com a reação dos íons de F^- provocando a dissolução química da superfície do TiO_2 formado [Figura 29 (V)], através das reações (9) e (5) ocorrendo a formação de complexos (REGONINI et al., 2013).

A Figura 29 (VI) apresenta a formação de nanotubos de TiO_2 através da reação (6). Quando a densidade de corrente estabiliza, começa a formação organizada de nanotubos de TiO_2 , como mostra a [Figura 29 (VII)], indicando um equilíbrio entre a formação de óxido e a dissolução química da camada de óxido por íons de F^- (ZHANG et al., 2015). O crescimento da camada compacta de óxido na superfície de titânio e a formação de tubos são assistidos por

uma competição entre a formação e a dissolução química desta camada de óxido (ALBU; KIM; SCHMUKI, 2008).



As reações com formações de complexos podem levar à formação de grupos de poros e poros individuais. Isto conduz, em condições otimizadas para uma situação em que, os poros igualmente partilham a corrente disponível, e a auto-ordenação sob condições de estado estacionário é estabelecida. Durante a anodização, continua o crescimento de óxido na interface interior e a dissolução química da camada de óxido ocorre simultaneamente. O estado de equilíbrio é estabelecido quando a taxa de crescimento dos poros é igual à taxa de dissolução da película de óxido na interface exterior (GIORGI et al., 2016).



O H_2^+ também produzido pela decomposição da água reage com a superfície da platina, que atua como redutor liberando o H_2 para o meio ambiente em forma de bolhas (MINAGAR et al., 2012; MACAK et al., 2007).

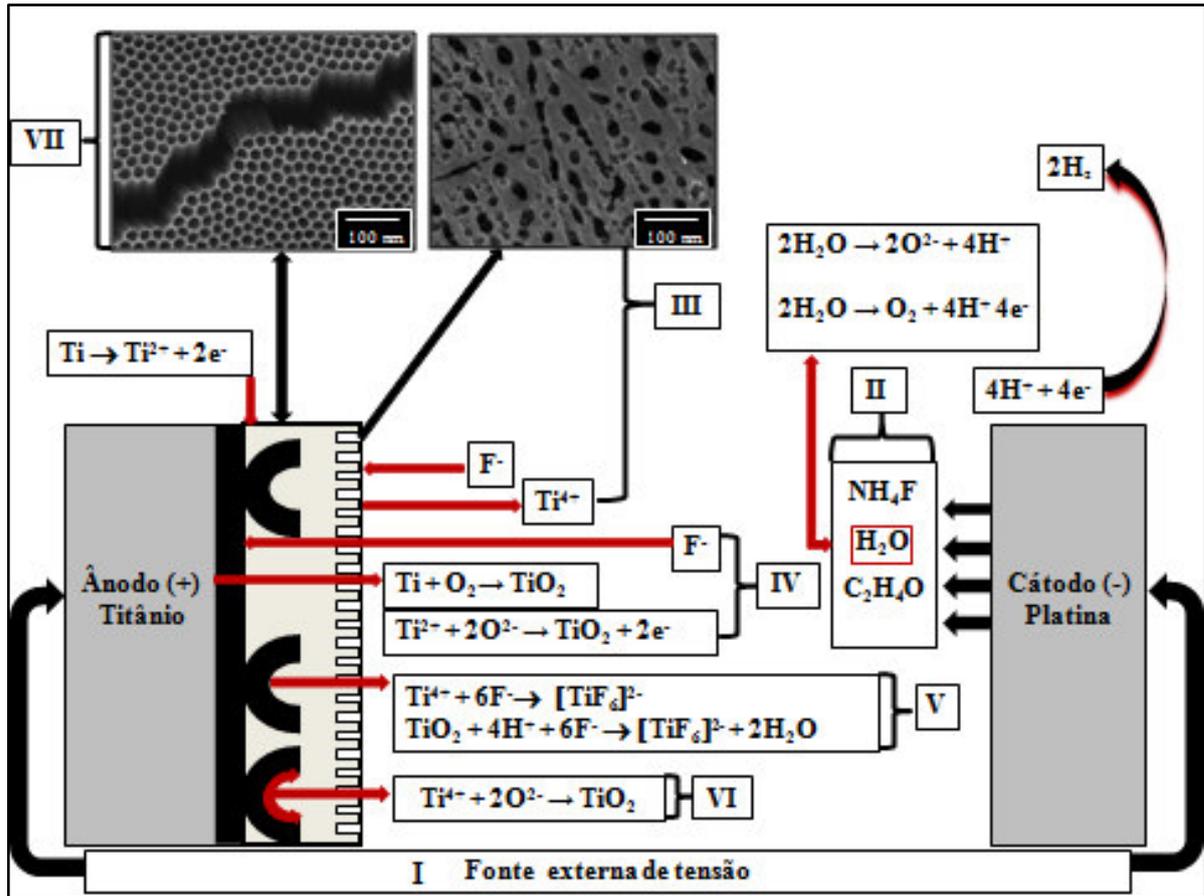


Figura 29 - Processo de anodização do titânio.

Fonte: (MINAGAR et al., 2012; MACAK et al., 2007; ALBU; KIM; SCHMUKI, 2008; GRIMES; MOR, 2009).

Nota: Adaptada pelo autor

5.9 RESULTADO DA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA POR EDS

5.9.1 Resultados das caracterizações das amostras Ti-cp por EDS após a anodização

Foram caracterizadas as amostras de Ticp por EDS no potencial aplicado de 60 V com os tempos de 1 e 5 minutos de anodização de acordo com as Figura 30 e 31.

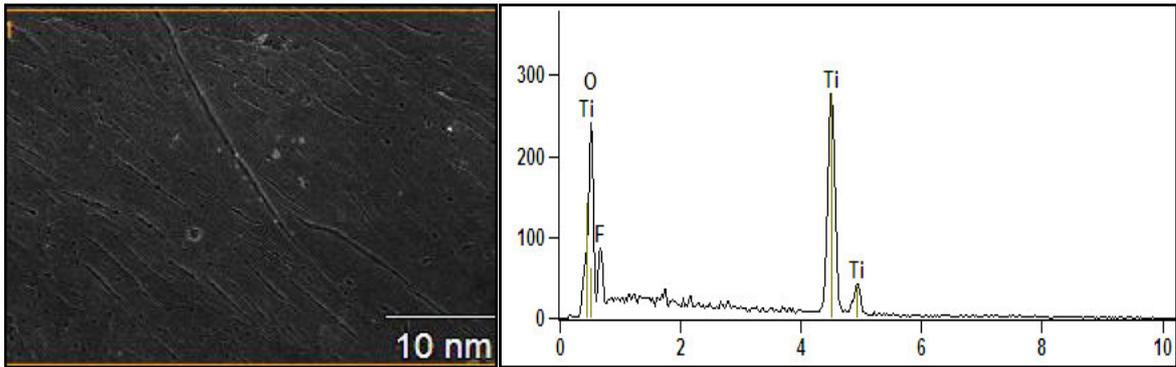


Figura 30 - Caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr qualitativa por EDS em 1 minuto.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

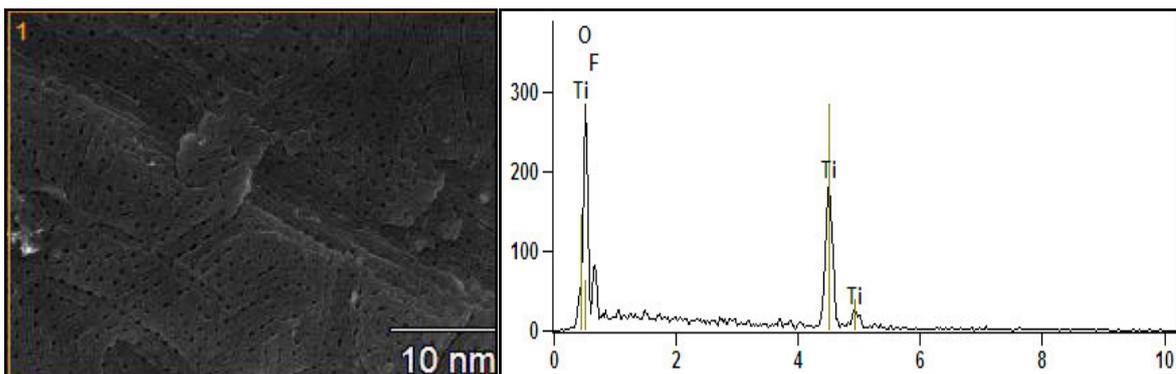


Figura 31 - Caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr qualitativa por EDS em 5 minutos.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

Através dos gráficos das Figuras 30 e 31, foram observados picos relativos ao titânio, oxigênio e flúor. Nestes espectros, o pico referente ao F indica a ação dos íons de F⁻ provenientes do fluoreto de amônio (NH₄F) nos pontos de dissolução de Ti⁴⁺ produzindo pequenos orifícios na superfície. A presença de oxigênio e titânio indica a formação de TiO₂.

5.9.2 Resultados das caracterizações das amostras Ti-2,5Zr por EDS após a anodização

O resultado para caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr, aplicado um potencial de 60 V e submetido um tempo inicial de 60 minutos de anodização, posteriormente por mais 30 minutos, fornecidos por EDS, são expressos em dois pontos específicos nos gráficos da Figura 32.

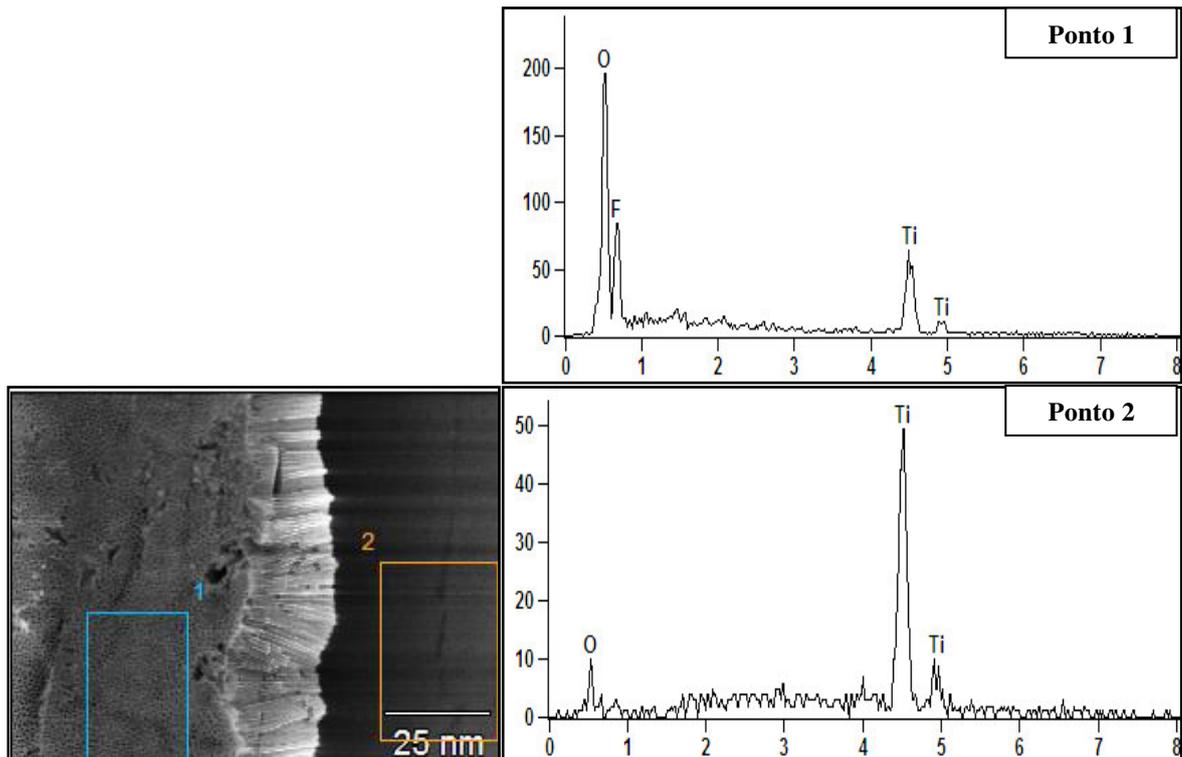


Figura 32 - Caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr por 60 V em 60 minutos, posteriormente por 30 minutos, qualitativa por EDS.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

O espectro relacionado com os picos encontrados no ponto de número (1) do gráfico da Figura 32, correspondentes ao titânio (Ti), oxigênio (O) e flúor (F) e estão relacionados com a anodização, na formação de nanotubos de TiO_2 . O zircônio (Zr), o qual é um elemento constituinte da liga, não foi detectado em nenhum pico na análise dos nanotubos de TiO_2 no espectro de número (1).

No espectro de número (2), os picos correspondentes ao titânio (Ti) e oxigênio (O) indicam que a superfície a qual, foi retirada a camada de nanotubos de TiO_2 ainda contém estes elementos, provenientes de uma camada de óxido.

Os resultados para caracterização da amostra da liga de Ti-2,5Zr, aplicado um potencial de 70 V e submetido um tempo inicial de 60 minutos de anodização, posteriormente por mais 30 minutos, fornecidos por EDS são apresentados na Figura 33, juntamente com o gráfico qualitativo.

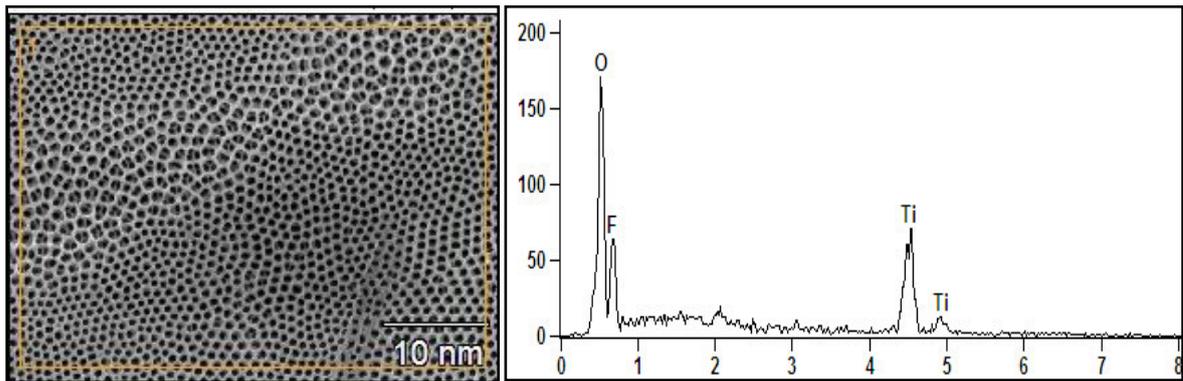


Figura 33 - Caracterização da amostra da liga da Ti-2,5Zr por 70 V em 60 minutos, posteriormente por 30 minutos, qualitativa por EDS.

Fonte: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG- Field Emission Gun) marca Jeol, modelo 7500F.

No gráfico da Figura 33, observa-se o espectro com os picos referentes ao titânio (Ti) e oxigênio (O) provenientes da formação de nanotubos de TiO_2 e o flúor (F) da ação dos íons de F na dissociação da camada de óxido.

6 CONCLUSÕES

As micrografias das ligas TiZr (Ti_{2,5}Zr, Ti_{12,5}Zr, Ti_{22,5}Zr e Ti_{32,5}Zr; %p.) apresentaram estruturas aciculares indicando a presença da fase α em todas as amostras.

Nos difratogramas, a adição do zircônio no titânio induziu o deslocamento dos picos para ângulos menores devido a dilatação dos parâmetros de rede da fase α .

O Zr induziu o endurecimento por solução sólida da liga Ti-Zr.

O módulo de elasticidade da liga Ti-2,5 p. Zr é maior que o módulo do Ti comercialmente puro e das ligas de Ti-12,5Zr, Ti-22,5Zr e Ti-32,5Zr são menores que o Ti comercialmente puro.

Há aumento significativo nos diâmetros dos nanotubos de TiO₂ formados nas superfícies das amostras de Ti-cp, quando aumenta-se o potencial aplicado de 60 V para 70V, como também o tempo de anodização de 30 para 120 min.

Os diâmetros dos nanotubos da liga de Ti-2,5Zr foram menores que aos diâmetros formados na superfície do Ticp, com aplicação do mesmo potencial, indicando que o zircônio na liga dificultou a ação dos íons de F⁻ na formação dos nanotubos.

Portanto, foi constatado que o potencial aplicado e o tempo tem uma influência significativa na formação de nanotubos de TiO₂ na superfície do Ticp e na liga de Ti-2,5Zr.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A fabricação de nanotubos estruturados em superfícies de titânio deve promover uma melhor adesão celular, mas há necessidade de testes *in vitro* para encontrar os melhores comprimentos e diâmetros dos nanotubos estruturados nas superfícies de titânio e na liga de Ti-2,5Zr que promovem o reconhecimento e a adesão das células ósseas.

REFERÊNCIAS

- AINOUCHE, L. et al. Interfacial barrier layer properties of three generations of TiO₂ nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v.133, p. 597-609, 2014.
- AKAHORI, T. et al. Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo- mechanical treatments. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 248-254, 2005.
- ALMEIDA, L. A. **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. 2008. 119 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru, 2008.
- ALBU, S. P. et al. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. **Advanced Materials**, v. 20, p. 4135-4139, 2008.
- ALBU, S. P.; KIM, D.; SCHMUKI, P. Growth of aligned TiO₂ bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace. **AngewChemie**, v. 47, p. 1916-1919, 2008.
- ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 90-95, 2013.
- ARNOLD, M. et al. Activation of integrin function by nanopatterned adhesive interfaces. **Chemphyschem**, v. 5, p. 383-388, 2004.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**, 4^a Ed, Brooks/Cole-Thomson Learning, California, 2003.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 2^a edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v.87, p. 1-57, 2015.
- CHIANG, C.Y. et al. Formation of TiO₂ nano-network on titanium surface increases the human cell growth. **Dental Materials**, v. 25, p. 1022-1029, 2009.
- CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering C**, p. 10-25, 2016.
- CORREA, D. R. N. et al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering**, v. 34, p. 354-359, 2014.
- CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. **Materiais Dentários Restauradores**. 11^a Ed. São Paulo: Editora Santos, 2004.
- CRAWFORD, G. A.; CHAWLA, N. Porous hierarchical TiO₂ nanostructures: Processing and microstructure relationships. **Acta Materialia** v. 57, p. 854 – 867, 2009.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. **Materials Science and Engineering A**. Journal The Orthorhombic α'' -phase in Binary Titanium-base Alloys with d-metals of V-VIII groups, 2006.

DONACHIE JUNIOR, M. J., **Titanium**. A Technical Guide, 2nd Ed, U.S.A.: ASM Internacional, 2000.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

FOJT, J.; MORAVEC, H.; JOSKA, L. Nanostructuring of titanium for medical applications. Nanocon, 2010, Olomouc, Czech Republic, EU, 2010.

GIORGI, L. et al. Titania nanotubes self-assembled by electrochemical anodization: semiconducting and electrochemical properties. **Thin Solid Films**, v. 601, p. 28-34, 2016.

GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays**: synthesis, properties and applications. Pennsylvania: Editora Springer, 2009.

GRIGORESCU, S. et al. The two step nanotube formation on TiZr as scaffolds for cell growth. **Bioelectrochemistry**, v. 98, p. 39-45, 2014.

HADY, M. A. et al. **Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys**. Scripta Materialia, v. 57, p. 1000-10003, 2007.

HAN, M. K. et al. Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 616 p. 268-274, 2014.

HOA, W. F. et al. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, p. 185-189, 2009.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-Zr alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 3179-3186, 2008.

HO, W. F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p. 517-522, 2012.

HSU, H. C. et al. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 279-283, 2009.

INDIRA, K; KAMACHIMUDALI, U. RAJENDRAN, N. In vitro bioactivity and corrosion resistance of Zr incorporated TiO₂ nanotube arrays for orthopaedic applications. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 264-275, 2014.

INDIRA, K. et al. A review on TiO₂ nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. **J. Bio TriboCorros**, p. 1-28, 2015.

IZQUIERDO, J. et al. Electrochemical behavior of Zr-Ti alloys in artificial physiological solution simulating in vitro inflammatory conditions. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 259-266, 2014.

JAFEE, R. I.; PROMISEL, N. E. **The Science, Technology and Application of Titanium**, London: Pergamon Press, 1970.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não Tão Concisa**. 5^a. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

KHUDHAIR, D. et al. Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 1125-1142, 2016.

KIM, W.G. et al. Nanotube morphology changes for Ti-Zr alloys as Zr content increases. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 5033-5037, 2009.

KIM, W. G. CHOE, H. C. Nanostructure and corrosion behaviors of nanotube formed Ti-Zr. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 19, p. 1005-1008, 2009.

KOWALSKI, D.; KIM, D.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications. **Nano Today**, v. 8, p. 232-264, 2013.

LEE, K. et al. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 267-270, 2010.

LI, Y. et al. Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of TiO₂ nanotube arrays. **Applied Surface Science**, v. 297, p. 103-108, 2014.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 80th ed. CRC Press, 1999.

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

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface nano-functionalization of biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 70, p. 275-302, 2010.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998.

LUA, H. et al. Formation and morphology evolution of anodic TiO₂ nanotubes under negative. **Electrochimica Acta**, v. 215, p. 380-387, 2016.

LUO, B. et al, Fabrication and characterization of self-organized mixed oxide nanotube arrays by electrochemical anodization of Ti-6Al-4V alloy. **Materials Letters**, v. 62 p. 4512-4515, 2008.

- MACAK, J. M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, p. 3-18, 2007.
- MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic Modulus of Biomedical Titanium Alloys by Nano-indentation e Ultrasonic Techniques – A Comparative Study. **Materials Science and Engineering**, v. 489, p. 419-425, 2008.
- MÁLEK, J. et al. The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 675, p. 1-10, 2016.
- MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: corrosion and its prevention – A review. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, p. 40 - 54, 2010.
- MARTINS, D. Q. et. al. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical application. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2809-2817, 2008.
- MASUDA, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication os honeycomb structures of anodic alumina. **Science**, v. 268, p. 1466-1468, 1995.
- MASUDA, H.; HASEGWA, F.; ONO, S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. **The Electrochemical Society**, v. 144, p. 127-130, 1997.
- MEDVEDEVA, A. E. et al. Microstruture and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 62. p. 384-398, 2016.
- MENDONÇA, G. et al. The effects of implant surface nanoscale features on osteoblast-specific gene expression. **Biomaterials**, v. 30, p. 4053-4062, 2009.
- MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 2875-2888, 2012.
- MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Suface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: a review. **Materials Science**, v. 6, p. 1610–1618, 2014.
- MOISEYEV, V. N. **Titanium alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications**. 5th Ed, Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- MORENO, J. M. C. et al. Obtaining, structural and corrosion characterization of anodized nanolayers on Ti-20Zr alloy surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 792-802, 2013.
- MURRAY, J. L. **American Society of Metals**. Metals Park, Ohio, p. 345, 1987.

NEVES, P. C. P.; SHENATO, F.; BADRI, A. F. **Introdução à Mineralogia Prática**. Canoas, RS: Editora ULBRA, 2003.

NIEMEYER, T. C. **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Físicas e Biocompatibilidade da Liga Ti-13Nb-13Zr**. 2008. 125 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, p. 445-454, 2003.

PANG, Y. L et al. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂ – based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127-142, 2014

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: principles and applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 1–241, 2003.

PARK, I. S. et al. Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 863-870, 2007.

PARK, J. et al. Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate. **Nano Lett**, v. 7, p. 1686-1691, 2007.

PARK, H. H. et al. Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanobubes on titanium via anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6109-6114, 2010.

PAULOSE, M. et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 16179-16184, 2006.

PAWEL, R. E.; CAMPBELL, J. J. The oxidation of pure zirconium in steam from 1000° to 1416 °C. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 128 (9), p. 1999-2005, 1981.

POLMEAR, I. J. **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**, 3^a Ed., Arnold, Great Britain, 1995.

QAZI, J. I. Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68) O Alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 389-397, 2005.

QIN, L. et al. Effect of anodization parameters on morphology and photocatalysis. Properties of TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 31, p. 1059-1064, 2015.

SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos Materiais**. 6^a Ed, São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2008.

SIEBER, I. et al. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 97-100, 2005.

- SIEBER, I.; KANNAN, B.; SCHMUKI, P. Self-assembled porous tantalum oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, p. 10-12, 2005.
- SULKA, G. D. et al. Anodic growth of TiO₂ nanopore arrays at various temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 526-535, 2013
- RATNER, B. D. et al. **Biomaterials Science**. An Introduction to Materials in Medicine. 2nd ed. Editora Elsevier, San Diego, California, 2004.
- RAHMAM, Z. U. et al. Electrochemical and osteoblast adhesion study of engineered TiO₂ nanotubular surface on titanium alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 58, p. 160-168, 2016.
- REGONINI, A. B. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R** . v. 74, p. 377-406, 2013.
- ROY, P.; BERER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes. Synthesis and applications. **Angewandte Chemie**. v. 50, p. 2904-2039, 2011.
- TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1131-1134, 2004.
- WONG, J. Y.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- WANG, N. et al. Effects of TiO₂ nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs. **Biomaterials** v.32, p. 6900-6911, 2011.
- XIAA, C. et al. Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-4V-xZr alloys. **Corrosion Science**, v. 112, p. 687-695, 2016.
- YANG, W.E.; HUANG, H. H. Improving the biocompatibility of titanium surface through formation of a TiO₂ nano-mesh layer. **Thin Solid Films** v. 518, p. 7545-7550, 2010.
- ZHANG, Y. et al. Growth of anodic TiO₂ nanotubes in mixed electrolytes and novel method to extend nanotube diameter. **Electrochimica Acta** v. 160, p. 33-42, 2015.
- ZHU, X. Et al. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, v. 25, p. 4087-4103, 2004.
- ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; CERETTI, E. D. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 921-929, 1999.

APÊNDICE - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1 DENSIDADE

A densidade pode ser definida como a razão entre a massa e o volume de um material, também conhecida como densidade absoluta ou massa específica. Densidade relativa é a relação entre a massa específica de uma substância e a massa específica de outro material, tomada como padrão para comparação, pode-se considerar a densidade da água, a qual pode variar de acordo com temperatura ambiente (CONSTANTINO; SILVA; DONATE, 2006).

A tabela 1 apresenta os valores da densidade da água conforme a variação de temperatura (pressão a 1 atm).

Tabela 1 - Densidade da água líquida em várias temperaturas.

TEMP (°C)	DENSIDADE (g/ml)	TEMP (°C)	DENSIDADE (g/ml)
21	0,9980	31	0,9954
22	0,9978	32	0,9951
23	0,9975	33	0,9947
24	0,9973	34	0,9944
25	0,9971	35	0,9941
26	0,9968	36	0,9937
27	0,9965	37	0,9934
28	0,9963	38	0,9930
29	0,9960	39	0,9926
30	0,9957	40	0,9922

Fonte: (FEF, 2004).

2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, na Universidade de Würzburg. Em 1895, Röntgen trabalhava com tubos de raios catódicos de Hittorf-Crookes e observou um novo tipo de radiação (PADILHA, 2000). Em virtude do caráter misterioso destes raios capazes de atravessar a mão e tela fluorescente, deu-lhes o nome de raios X. Em 1913, o químico americano W. D. Coolidge, inventor de um tubo catódico (REMY; GAY; GONTHIER, 2002).

Consideram-se raios X como uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda, da ordem de grandeza do espaçamento atômicos para sólidos. Quando o feixe de raios X incide com uma determinada frequência sobre um

átomo isolado, os elétrons são excitados e vibram com a mesma intensidade e frequência do feixe incidente, emitindo raios X em todas as direções e na mesma frequência do feixe incidente (CALLISTER JUNIOR, 2006).

Porém quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorre interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros (PADILHA, 2000).

Define-se então como difração de uma onda quando essa se depara com obstáculos regularmente separados, capazes de dispersá-la, com espaçamentos compatíveis em magnitude ao comprimento da onda, produzindo um resultado de relações de fase específicas entre duas ou mais ondas dispersas pelos obstáculos, como ilustra a Figura 3 (PADILHA, 2000; CALLISTER JUNIOR, 2006).

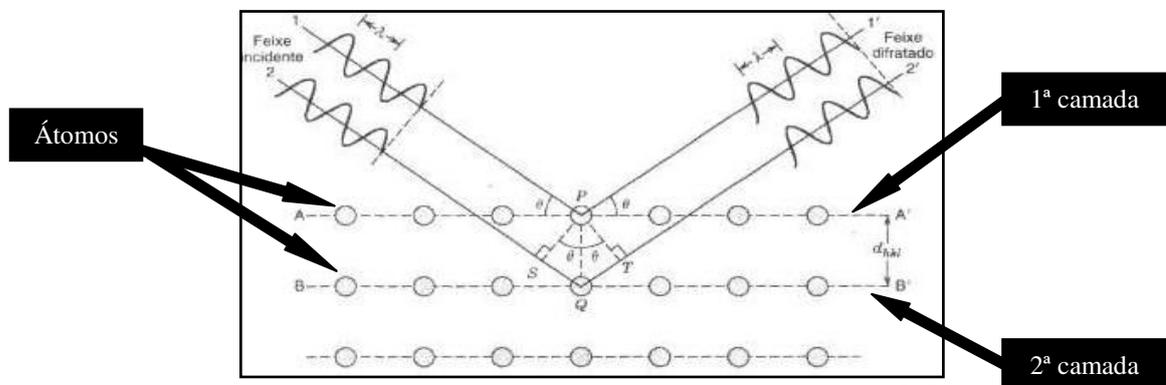


Figura 3 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').
Fonte: (CALLISTER JUNIOR, 2006).

A Figura 3 apresenta centros espalhadores representados por átomos dispostos em intervalos regulares, em que os feixes de radiação eletromagnética ao incidirem sobre estes átomos fazem com que os elétrons oscilem na mesma frequência, assim esta energia de oscilação acelera os elétrons emitindo radiação com a mesma frequência que recebe. Este caminho óptico somente estará em fase se os ângulos de incidência da radiação forem iguais.

Para que o feixe incidente no centro espalhador da primeira camada interfira construtivamente com o feixe difratado pelo centro espalhador da segunda camada, é necessário que a diferença de caminhos ópticos seja múltiplos inteiros do comprimento de onda. A diferença do caminho óptico entre estes dois feixes será a soma dos caminhos entre $SQ+QT$. A relação que explica esta condição é a equação de Bragg equação (4), onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios X, d é o espaçamento entre planos

cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento, assim o ângulo de difração é conhecido como 2θ .

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação (4)}$$

A difração de raios X tem importante papel na análise estrutural da amostra, fornecendo informações sobre a natureza, parâmetros do reticulado e detalhes do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais (PADILHA, 2000).

Nas aplicações da difração, o método do diagrama de pó, o metal a ser investigado constitui de um pó fino no lugar do cristal. Neste método, os raios X difratados produzem arcos de círculos sobre um filme fotográfico, criando um diagrama característico de arcos, como uma impressão digital capaz de identificar, por comparação, com diagrama de pó já conhecido (RUSSELL, 1994).

A radiação é espalhada por uma superfície regular nos centros de difusão, nos quais o espaçamento é comparável em magnitude ao comprimento de onda de mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Essa grade de difração faz com que a luz incida e seja espalhada com mais intensidade em algumas direções específicas (SHACKELFORD, 2008).

3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural. Constituído de uma coluna em alto vácuo, consiste de uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura.

O feixe de elétrons gerado pela fonte é emitido e direcionado na amostra pelas lentes magnéticas e pelas bobinas de varredura percorrendo toda superfície da amostra. A colisão de elétrons com a superfície do material a ser analisado causa a emissão de elétrons e fótons, que são captados por detectores ES (elétrons secundários). Assim, é produzido um sinal elétrico a cada ponto de varredura na superfície, sendo este sinal varrido e amplificado pela tela de tubo de raios catódicos (CRT) dando a noção de profundidade da imagem.

Também, uma grande quantidade de elétrons que atingem a superfície é reemitida através desta, chamados de elétrons retroespalhados, sofrendo espalhamentos elásticos com elevado ângulo na amostra, sendo a intensidade relacionada com o número atômico de cada elemento, isto é, quanto maior for o número atômico dos elementos químicos que a amostra possui, maior será o coeficiente de retroespalhamento, e consequentemente maior o

rendimento. Estes elétrons são captados por detectores ER (elétrons retroespalhados), dando-se a noção da diferença na concentração do material da amostra (CALLISTER JUNIOR, 2006; CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

No MEV, o feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra, fazendo com que os elétrons mais externos dos átomos sejam excitados, saltando de níveis energéticos. Estes, ao retornarem para seu nível de energia inicial, liberam a energia adquirida na forma de um comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector acoplado na câmara de vácuo do MEV detecta e identifica o elemento químico da amostra. Sabe-se que os elétrons de um átomo, quando excitados, liberam uma energia específica, podendo-se identificar no ponto de incidência do feixe os elementos químicos presentes na amostra (PADILHA, 2000; CALLISTER JUNIOR, 2006; ATKINS; LORETTA, 2001).

No microscópio eletrônico de varredura pode ser acoplado um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), utilizado para detectar a energia produzida pelos elétrons secundários. Permitindo a caracterização química e a definição qualitativa, identificando os elementos presentes na amostra ou quantitativa, determinando quanto de cada elemento químico está presente na amostra.

4 DUREZA

A dureza de um metal pode ser definida pela resistência que esse oferece à penetração sob pressão ou com choque de outro metal mais duro que o metal a ensaiar. Geralmente, utiliza-se de processos que permitem a medida sem choque (REMY; GAY; GONTHIER, 2002; SOUZA, 1982).

Ligas de titânio contendo elementos tais como zircônio, quando resfriadas rapidamente, podem formar estruturas martensíticas, ou mesmo a fase metaestável ω , que conduz ao aumento da dureza, módulo de elasticidade e eventualmente à fragilização da liga (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2006).

5 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Sabe-se que, quando um corpo é empurrado ou puxado por outro, gera-se uma força. As forças podem ser aplicadas pelo contato direto dos corpos ou à distância. A mudança de

posição de movimento ou repouso de certo corpo é considerada o resultado da força aplicada, sendo definida pelo ponto de aplicação, magnitude e direção de aplicação. Como consequência quando uma força age num corpo tendendo a produzir deformação, desenvolve-se uma resistência à aplicação desta força externa (CRAIG; POWERS, 2004).

Considera-se o limite de proporcionalidade como sendo a maior tensão que um material sustentará sem desvio de proporcionalidade linear da tensão e deformação. Abaixo do limite de proporcionalidade não ocorre deformação permanente na estrutura.

O material pode apresentar características elásticas dentro de uma faixa de aplicação das tensões. Quando tensões abaixo do limite de proporcionalidade forem submetidas a um material, ocorre uma deformação elástica ou reversível sem ocorrer deformação permanente.

O módulo de elasticidade representa a rigidez de um material dentro da faixa elástica, ou seja, a resistência à deformação elástica, podendo ser determinado pela inclinação da curva de tensão-deformação e calculado pela proporção entre a tensão e a inclinação da região linear da curva.

O módulo de elasticidade é também conhecido como módulo de Young (SHACKELFORD, 2008).

Quanto maior o módulo de elasticidade, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de tensão aplicada (SOUZA, 1982).

A eficácia na inibição da absorção óssea após a implantação, está relacionada com o módulo de Young. O baixo módulo de elasticidade, próximo ao do osso humano permite transmitir a adequada tensão mecânica ao tecido ósseo (ELIAS et al., 2006).

A deformação plástica está diretamente ligada à estrutura cristalina. A estrutura hexagonal compacta provoca uma anisotropia de comportamento mecânico para o titânio. Quanto menor o Módulo de Young, o melhor a carga funcional sobre o implante (LEYENS; PETERS, 2003).

Na aplicação de implante ósseo, o módulo de elasticidade é um importante parâmetro a ser considerado. O descompasso entre a rigidez do material de implante e o osso leva à stress shielding do osso.

O stress shielding é um fenômeno em que uma perda óssea acontece quando um material implantado é mais rígido que o osso. Isto ocorre quando o módulo de elasticidade do metal, ou material a ser implantado, é maior que o conjunto ósseo, provocando um desgaste no osso do corpo (HIN, 2004). Análises de elementos sugeriram que um quadril de baixo módulo de elasticidade pode estimular melhor o crescimento ósseo ao distribuir a tensão no tecido ósseo adjacente (MAJUMDAR; SINGH; CHAKRABORTY, 2008).

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios da Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Editora Bookmann, 2001.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**, uma abordagem integrada. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2003.
- CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. São Paulo: Editora da USP, 2006.
- DOBROMYSLOV, A.V.; ELKIN, V.A. **Materials Science and Engineering A**. Journal The Orthorhombic α'' -phase in Binary Titanium-base Alloys with d-metals of V-VIII groups, 2006.
- ELIAS, L. M. et al. **Microstructural and Mechanical Characterization of Biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys**. *Materials Science and Engineering A*, v. 432, p. 108-112, 2006.
- FEF. **Excreção de creatina como meio de análise da massa corporal magra**. 2004. Disponível em: <http://www.efdeportes.com/> Revista Digital - Buenos Aires - Ano 10 - Nº 69 - Fevereiro de 2004. Acesso em: 29 nov. 2015.
- CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. **Materiais Dentários Restauradores**. 11ª Ed. São Paulo: Editora Santos, 2004.
- HIN, T. S. **Engineering materials for biomedical applications**. *Biomaterials Engineering and Processing Series v. 1*, 2004.
- LEYENS, C., PETERS, M.: **TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS**; Fundamentals and applications. WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. **Elastic Modulus of Biomedical Titanium Alloys by Nano-indentation e Ultrasonic Techniques – A Comparative Study**. *Materials Science and Engineering*, v. 489, p. 419-425, 2008.
- PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**: Microestrutura e Propriedades. Curitiba: Editora Hemus, 2000.
- REMY, A.; GAY, M.; GONTHIER, R. **Materiais**: siderurgia, ensaios de materiais, tratamentos térmicos, teoria elementar das ligas, propriedades e utilização dos aços, fundição, metais não ferrosos, utilização dos metais e sua proteção, combustíveis, carburantes, lubrificantes, materiais plásticos, materiais diversos. 2ª Ed, Curitiba: Editora Hemus, 2002.
- RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2ª Ed, São Paulo: Editora Pearson Makron Books, 1994.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciências dos Materiais**. 6ª Ed, São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, 2008.

SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânico de Materiais Metálicos**. Fundamentos Teóricos e Práticos. 5ª Ed, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1982.