

LUIZ GUILHERME PAIVA PEREIRA

**Formação de óxido em superfícies eletropolidas e não eletropolidas de titânio em
diferentes concentrações de H_2SO_4**

Luiz Guilherme Paiva Pereira

Formação de óxido em superfícies eletropolidas e não eletropolidas de titânio em diferentes concentrações de H_2SO_4

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Heloisa Andréa Acciari

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Noberto Codaro

P436f	Pereira, Luiz Guilherme Paiva Formação de óxido em superfícies eletropolidas e não eletropolidas de titânio em diferentes concentrações de H₂SO₄ / Luiz Guilherme Paiva Pereira – Guaratinguetá, 2018. 53 f. : il. Bibliografia: f. 48-53 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientadora: Prof^a Dr^a Heloisa Andréa Acciari Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Noberto Codaro 1. Titânio 2. Metais – Oxidação anódica 3. Implantação dentária endo-óssea I. Título CDU 669.295
-------	--

LUIZ GUILHERME PAIVA PEREIRA

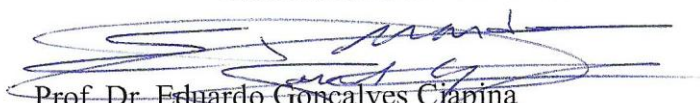
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

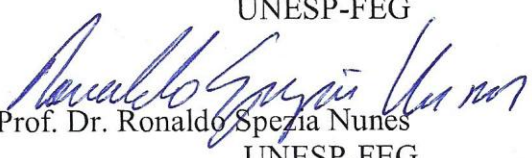
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Eduardo Noberto Codaro
Coorientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. Eduardo Gonçalves Ciapina
UNESP-FEG


Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes
UNESP-FEG

Novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

LUIZ GUILHERME PAIVA PEREIRA

NASCIMENTO	13.04.1995 – São José dos Campos / SP
FILIAÇÃO	Luiz Alberto Pereira Dinora Aureliano de Paiva Pereira
2014/2018	Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho

Dedico este trabalho de modo especial à minha avó Cândida, que me inspirou a me tornar quem sou hoje, e à Andreza, que estaria vibrando esta vitória comigo, mas que está junto do Pai, sorrindo de longe.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte de toda sabedoria e de vida plena. Agradeço pelas bênçãos e por Seu amor incondicional, que me guiou e me sustentou em todo momento,

à minha orientadora, Profa. Dra. Heloisa Andréa Acciari, que auxiliou no meu desenvolvimento desde o início deste projeto. Sua dedicação e apoio foram essenciais para a conclusão desta etapa. Transmitiu-me conhecimento, experiências e dedicou seu precioso tempo para me ajudar. Gratidão por ser seu orientado,

aos meus pais Luiz Alberto e Dinorá e ao meu irmão Luiz Fernando, a base que me sustentou e me ajudou a passar pelas dificuldades e pelos anos longe de casa. Desde sempre, me incentivaram e me motivaram a não desistir,

aos amigos que conquistei neste tempo, essenciais para que eu chegasse até aqui,

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento.

“Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

Josué 1:9

RESUMO

Titânio e suas ligas têm sido grandemente utilizados em implantes dentários e ortopédicos, uma vez que suas propriedades como biocompatibilidade, boa ductilidade e resistência à fadiga e à corrosão em meio fisiológico corroboram para este fim. Por ser um material bio-inerte, há risco de sua perda após um determinado período de tempo de uso e por este motivo os tratamentos superficiais têm sido amplamente estudados. Dentre eles, a anodização tem se mostrado uma técnica eficiente, uma vez que a nova superfície gerada por ela facilita a melhor osseointegração. Esse método consiste na oxidação do metal e na formação de um filme de óxido de titânio (TiO_2), micro ou nanoestruturado, podendo ou não ser poroso. Assim, este trabalho teve por objetivo analisar as características do filme de óxido de titânio formado a partir de diferentes condições do processo eletroquímico, entendendo a influência destas na formação da fase anatase, mais eficiente na resposta celular, e na sua biocompatibilidade. Para isso, foram utilizadas chapas de titânio comercialmente puro, polidas mecanicamente e eletropolidas, e o processo de anodização ocorreu em três soluções com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, sendo estas 0,1, 1,0 e 2,0 mol/L. Os filmes formados foram analisados através da Espectroscopia Raman, Difratometria de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados mostraram que para superfícies onde se encontra uma quantidade baixa de defeitos e irregularidades, como o caso das amostras eletropolidas, foi mais difícil a formação do filme cristalino, ao contrário das superfícies ativas, como foi o caso das amostras com apenas o polimento mecânico. Em sequência, uma das amostras anodizadas foi levada à autoclave por um período de 9 horas, para analisar um possível aumento da cristalinidade do filme a partir da sua exposição ao vapor de água. Os resultados obtidos mostraram que este tratamento térmico contribuiu para o aumento da cristalinidade do filme, formando a fase anatase do óxido de TiO_2 .

PALAVRAS-CHAVE: Anodização. Titânio. Osseointegração. Implante biomédico. H_2SO_4 .

ABSTRACT

Titanium and its alloys have been widely employed at dental and orthopedic implants, since their proprieties as biocompatibility, good ductility and fatigue and corrosion resistance on biological environments contribute for this purpose. As this material is bioinert, there is a risk of loss after a period of time in use and, for that reason, surface treatments have been largely studied. Among them, anodization has been shown as an efficient technique, since the new formed surface through it helps in a better osseointegration. This method consists in the oxidation of the metal and the further formation of an titanium oxide film (TiO_2), micro or nanostructured, which can be or not porous. This work has as goal to analyze the characteristics of the oxide film formed from different electrochemicals conditions, understanding the influence of this particulars in the anatase formation, which offers a better cell response, and in its biocompatibility. For that, this work employed pure commercial titanium sheets, mechanically polished and electroplateds, and the process of anodization occurred on three solutions with different concentrations of sulfuric acid, 0,1, 1,0 and 2,0 mol/L. The anodic films were analyzed through Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. The results showed that, for surfaces where there is a low quantity of defects and roughness, as the electroplated samples, it was harder to form the crystalline film, unlike the active surfaces, as happened with the mechanically polished samples. On the next step, one of the anodized samples was taken to an autoclave, for a period of 9 hours, in order to analyze a possible increase of the film's crystallinity, since its exposure to water steam. The results show that this technique contribute to increase the film cristallinity, forming the anatase fase of the TiO_2 oxide.

KEYWORDS: Anodization. Titanium. Osseointegration. Biomedical implant. H_2SO_4 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas cristalinas do TiO_2 sendo a) anatase, b) rutilo e c) brooquita.....	21
Figura 2 – Representação dos pulsos na anodização com corrente pulsada: a) pulso unipolar e b) pulso bipolar.....	24
Figura 3 – Spectro Raman característico da estrutura anatase	25
Figura 4 – Morfologia da superfície do óxido de titânio antes (a,b) e depois (c,d) das 48 h de exposição de vapor a 180 °C	26
Figura 5- DRX do titânio anodizado em 180 °C para amostras: (a) apenas anodizadas, (b) recozidas em ar seco por 48 h, (c) expostas ao vapor de água por 24 h, e (d) expostas ao vapor de água por 48 h	27
Figura 6 - Cuba eletrolítica e aparelho utilizados para o eletropolimento das amostras	28
Figura 7 – Amostras após o polimento mecânico	29
Figura 8 - Célula eletroquímica utilizada na anodização das amostras	30
Figura 9 - Imagem do óxido formado na amostra (cor azul) após o processo de anodização.	30
Figura 10 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho	32
Figura 11 - Pulsos de corrente analisados em diferentes concentrações de H_2SO_4 durante a anodização de amostras eletropolidas.....	33
Figura 12 – Pulsos de corrente analisados em diferentes concentrações de H_2SO_4 durante a anodização de amostras polidas mecanicamente e decapada	34
Figura 13- Espectros Raman das amostras de titânio eletropolidas e posteriormente anodizadas em diferentes concentrações de H_2SO_4	36
Figura 14 - Espectro Raman da amostra eletropolida que passou pela decapagem, com posterior anodização em 0,1 mol/L de H_2SO_4	37
Figura 15 - Espectros Raman das amostras de titânio polidas mecanicamente e posteriormente anodizadas em diferentes concentrações de H_2SO_4	38
Figura 16 - DRX obtido da amostra decapada e anodizada em 0,1 mol/L de H_2SO_4 (Ti = Titânio)	39
Figura 17 - Imagens obtidas por MEV das amostras anodizadas em 0,1 mol/L com ampliação de 1000x para as superfícies a) polida mecanicamente, b) eletropolida e c) decapada.....	40
Figura 18 - Imagens obtidas por MEV das amostras anodizadas com ampliação de 1000x para as superfícies: polidas mecanicamente em a) 0,1 mol/L, b) 1,0 mol/L e c) 2,0 mol/L; eletropolidas em d) 0,1 mol/L, e) 1,0 mol/L e f) 2,0 mol/L	42

Figura 19 - DRX da amostra após a exposição ao vapor de água em autoclave (A = Anatase; Ti = Titânio)	43
Figura 20 - MEV da amostra decapada (a) antes e (b) depois da exposição ao vapor de água na autoclave com ampliação de 1000x	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do titânio comercialmente puro	20
Tabela 2 – Propriedades mecânicas para cada grau de titânio comercialmente puro	21
Tabela 3 – Grupo de amostras analisadas.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
DEC/FEG	Departamento de Engenharia Civil
DRX	Difratometria de Raios-X
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UNESP	Universidade Estadual Paulista
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
EP	Amostras Eletropolidas
PM	Amostras Polidas Mecanicamente
DEC	Amostra Decapada

LISTA DE SÍMBOLOS

2θ	Ângulo de Difração
A	Unidade de corrente (Ampère)
V	Potencial Elétrico
Hz	Medida de Frequência (Hertz)
α	Estrutura Cristalina do Titânio
β	Estrutura Cristalina do Titânio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	BIOMATERIAIS E A OSSEOINTEGRAÇÃO	18
3.2	TITÂNIO	19
3.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO E A ANATASE.....	21
3.4	ANODIZAÇÃO	22
3.5	ANODIZAÇÃO PULSADA	23
3.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN	24
3.7	EXPOSIÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.2	ANODIZAÇÃO	29
4.3	MÉTODO DE ANÁLISE.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	PULSOS DE CORRENTE	33
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	35
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	39
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	40
5.5	EXPOSIÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA	43
6	CONCLUSÃO.....	46
7	TRABALHOS FUTUROS	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Com o grande desenvolvimento obtido a partir da Revolução Industrial em todas as áreas do conhecimento, a implantologia, uma área da Medicina Dentária, acompanhou esse avanço e passou a desenvolver pesquisas com o intuito de obter biomateriais com uma melhor biocompatibilidade e que garantam uma osseointegração mais rápida, uma vez que estes são aspectos essenciais quando utilizados como implantes (REIS, 2018).

A osseointegração pode ser entendida como a união que ocorre entre o tecido ósseo e o implante, representando o quanto este consegue permanecer no organismo sem que haja sua remoção. A superfície do material do implante, desta forma, tem um papel essencial para esta compatibilidade óssea (MENDES, 2016). Por este motivo, diversos tratamentos superficiais têm sido realizados em implantes para garantir melhores desempenhos, e, consequentemente, uma efetiva osseointegração (FERNANDES, 2015).

Os tratamentos de superfícies utilizados têm como objetivo principal aprimorar o contato entre o implante e as células ósseas, uma vez que permitem uma melhora nas propriedades superficiais do material para este fim. Eles são realizados com base no conhecimento de que o aumento deste contato pode ser atingido a partir de uma mudança na morfologia do material, como, por exemplo, um aumento na rugosidade de sua superfície (RENZ, 2007).

Ao buscar os materiais mais utilizados em implantes dentários e ortopédicos nos dias de hoje, encontra-se o titânio e suas ligas como destaque. Suas propriedades, como alta biocompatibilidade e ótima resistência à corrosão vão ao encontro com as características essenciais para um bom resultado do implante (CIUCCIO, 2015).

O ótimo resultado deste metal como implante se dá pela presença do óxido de titânio, uma camada existente na superfície que, além de garantir uma boa compatibilidade com o organismo, não traz prejuízos à saúde humana. Porém, por ser um material bioinerte, o crescimento ósseo no implante é muitas vezes dificultado, o que torna sua fixação menos eficiente e com uma menor vida útil. Desta forma, os tratamentos superficiais neste metal visam facilitar essa interação entre o tecido ósseo e o óxido formado (FERNANDES, 2017).

Dentre as várias técnicas de modificação de superfícies de titânio comercialmente puro podemos destacar o processo de anodização, que ocorre a partir da oxidação do metal de interesse em um sistema eletroquímico. Nele, há a formação da camada de óxido de titânio na superfície do metal. Este filme, que pode ser micro ou nanoestruturado, é o responsável pela melhora de características importantes para o implante, como a proteção à corrosão e ao

desgaste, devido à sua ótima compatibilidade biológica (Wu. L. et al., 2015). Este processo se destaca pelo baixo custo e pela sua simplicidade. Além disso, é possível, a partir do ajuste nas condições em que a anodização é realizada (como a concentração do eletrólito utilizado, a temperatura em que o processo ocorre, pH e tensão aplicada), obter um maior controle das características do filme formado (RENZ, 2015).

Portanto, a partir da fixação de alguns parâmetros pré-estabelecidos como adequados por contribuir na formação da fase cristalina do óxido de titânio, como o tempo de anodização e a frequência dos pulsos de corrente (MARBA, 2016), este trabalho visou entender a influência da variação da concentração do eletrólito utilizado na anodização para a formação do filme. Para isso, foi utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4) em três diferentes concentrações, sendo estas 0,1, 1,0 e 2,0 mol/L.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do tipo de polimento do titânio bem como a utilização de diferentes concentrações de H_2SO_4 (0,1, 1,0 e 2,0 mol/L) na morfologia e estrutura do filme de óxido formado sobre titânio comercialmente puro após a anodização com corrente pulsada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMATERIAIS E A OSSEOINTEGRAÇÃO

O desenvolvimento dos biomateriais ocorreu com o foco no indivíduo. A sua importância decorre na constante preocupação com a qualidade de vida, saúde e bem-estar da sociedade (MONTEIRO, 2018). Estes materiais, naturais ou sintéticos, podem ser classificados como substitutos de tecidos, órgãos ou alguma função do organismo a partir de seu contato com o organismo humano (SINHORETI, 2013).

Na década de 1950, buscavam-se materiais bionertes, ou seja, que fossem biocompatíveis e pudessem ser usados para substituir um tecido deteriorado, porém sem a necessidade de uma resposta biológica do paciente. Com o passar do tempo, o foco começou a ser em materiais com maior vida útil (bioativos) e com a capacidade de serem biodegradáveis. Hoje, depois de mais de 60 anos, o interesse é por materiais que façam a regeneração do tecido ósseo e provoquem um maior estímulo celular (PIRES, 2015).

Com o desenvolvimento biotecnológico e maior número de pesquisas na área médica, a odontologia tem conseguindo grandes avanços. Com as descobertas científicas, novos materiais têm sido introduzidos nessa área com uma grande rapidez. Esse fato tem contribuído muito para as atividades cirúrgicas, e imputa sobre o profissional dessa área a constante atualização sobre as novas tecnologias (JÚNIOR, 2007).

Uma das funções essenciais de um biomaterial é a sua biocompatibilidade, ou seja, sua habilidade de interagir com o organismo vivo em sua aplicação, evitando qualquer inflamação ou até mesmo sua rejeição pelo organismo. Além dessas, outras funções podem ser citadas, como a porosidade (que facilita o crescimento de tecido ósseo e melhora a fixação do implante), a biodegradabilidade (evitando que os produtos resultantes da degradação sejam tóxicos ao organismo) e a biofuncionalidade (que capacita o implante a desempenhar a função para a qual foi projetado) (SILVA, 2016; FERREIRA, 2016; MEDEIROS, 2006).

A estabilidade do implante depende da correta interação mecânica entre o biomaterial e o osso ao redor. A essa interação dá-se o nome de osseointegração. Ela representa a conexão entre a superfície do material utilizado como implante e o tecido ósseo (DINIZ, 2016).

O processo de osseointegração, entretanto, é resultado de diversos fatores. Estão relacionados a) ao paciente, quanto às condições do organismo, o estilo de vida que ele segue e condições de hábitos e saúde bucal; b) condições cirúrgicas, pois depende da habilidade do profissional, do surgimento de ferimentos agudos e alguma infecção após a operação; e c) à

reabilitação protética, que diz respeito às condições de carregamento, como o caso de sobrecarga oclusal (REZENDE et al., 2015).

Para os implantes dentários diversos tipos de materiais podem ser utilizados tais como metais, cerâmicas e resinas compostas. Os implantes metálicos, dentre eles, se sobressaem devido às suas propriedades mecânicas, como a boa biocompatibilidade e resistência à corrosão (SIMONI, 2013).

PEREIRA (2015) argumenta que a resistência à corrosão é uma propriedade essencial uma vez que as condições do organismo humano propiciam a corrosão de qualquer material que entre em contato com ele. Dentre eles, é possível citar:

- 1) Solução salina, com presença de íons de Na^+ e Cl^- ;
- 2) Variações no valor de pH;
- 3) Movimentação iônica devido à pressão arterial.

3.2 TITÂNIO

O titânio é um metal do grupo IV e período 4 da tabela periódica, que apresenta uma densidade de $4,51 \text{ g/cm}^3$ e um ponto de fusão em torno de 1670°C . Ele foi descoberto na Inglaterra em 1790 e começou a ser efetivamente utilizado a partir do grande avanço das indústrias aeronáuticas e espaciais em 1950, sendo empregado no lugar do alumínio em situações onde se exigiam temperaturas mais elevadas (NOGUEIRA, 2015).

A primeira utilização do titânio como implante se deu em 1940, por Bothe. Porém, foi em 1951, através dos resultados favoráveis de implantes colocados por Gottlieb Loventhal em coelhos, que se confirmou a eficácia deste metal como implante. A partir de mais estudos, o ortopedista Branemark, em 1952, utilizou câmaras de titânio para fazer implantes em fêmur de coelhos. Os resultados mostraram que o osso cresceu tão próximo ao metal que este estava totalmente aderido ao osso (FILHO, 2017).

O titânio, desta forma, tem sido muito utilizado como implante ortopédico e dentário devido às suas excelentes propriedades, os quais tornam o processo de osseointegração favorável, como a resistência à corrosão e à fadiga, a excelente biocompatibilidade e a boa tenacidade. Ele favorece uma melhor interação entre osso e implante, o que garante o sucesso do processo (LI et al., 2013).

O implante dentário consiste em um parafuso que é colocado no osso do indivíduo. Portanto, é de extrema importância sua correta fixação e o preenchimento dos espaços entre o osso e o implante com tecido ósseo. Devido às propriedades que possui, o titânio se enquadra

como um dos materiais mais utilizados e mais eficientes para este fim, sendo que 98% das cirurgias com este metal são bem sucedidas, garantindo uma melhor osseointegração (MONTEIRO, 2018).

Por ser um metal alotrópico, o titânio pode ser encontrado com diferentes estruturas cristalinas. A fase “ α ” corresponde à fase estável do metal à temperatura ambiente, sendo hexagonal compacta (hcp), enquanto a fase “ β ” corresponde à fase estável do material quando este passa dos 888°C e sua estrutura se torna cúbica de corpo centrado (ccc) (SEIXAS, 2015).

Uma das características do titânio é a formação espontânea de óxidos em sua superfície, como o TiO , Ti_2O_3 e o TiO_2 , a partir da reação do metal com o oxigênio. Dentre eles, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais encontrado e o mais estável (SEIXAS, 2015).

O titânio comercialmente puro (Ti CP), que apresenta teor de pureza maior que 98,00% (BAUER, 2007), classificado como uma liga α , tem sido utilizado desde 1950, em situações em que altas resistências à corrosão são requeridas (CALIXTO, 2017). Porém, devido à sua baixa resistência ao desgaste, é limitado em aplicações que necessitam de elevadas tensões (PIRES, 2015). Em sua classificação, ele é dividido em quatro graus distintos, e estes se diferem pela quantidade de impurezas no metal (RENZ, 2007). Na Tabela 1, pode ser observada esta classificação e a composição de cada elemento em cada grau do titânio, enquanto na Tabela 2 são apresentados os valores de algumas propriedades mecânicas referentes aos respectivos graus.

Tabela 1 – Composição química do titânio comercialmente puro

Elemento	LIMITES MÁXIMOS (% fração de massa)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: ASTM F67 (2017); Renz (2007).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas para cada grau de titânio comercialmente puro

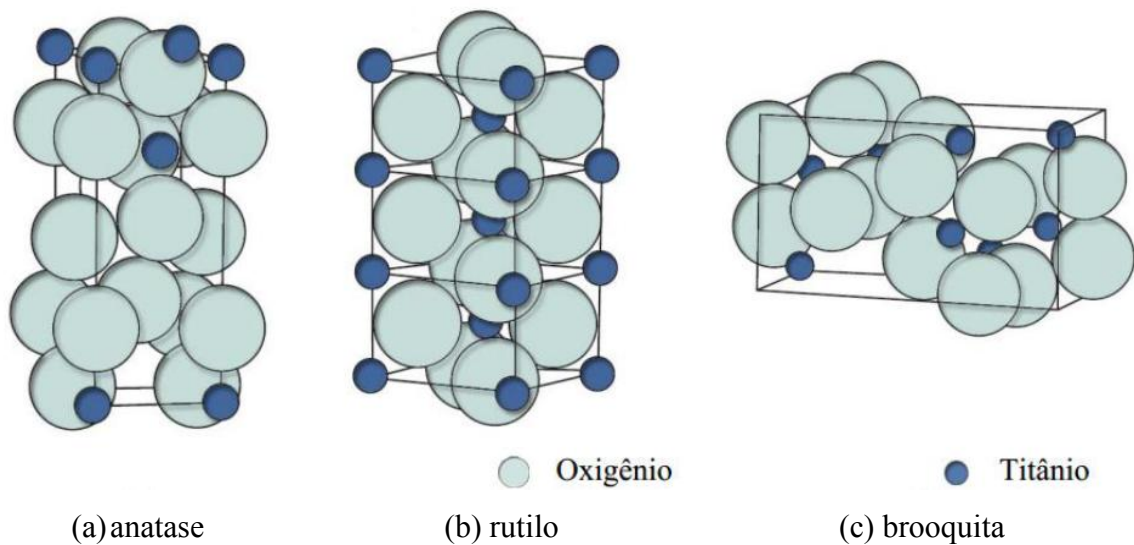
GRAU	Resistência à Tração mín. (MPa)	Limite de Escoamento mín. (MPa)	Porcentagem de Alongamento mín. (%)	Redução de área mín. (%)
1	240	170	24	30
2	345	275	20	30
3	450	380	18	30
4	550	483	15	25

Fonte: ABNT NBR ISO 5832-2 (2001); Renz (2007).

3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO E A ANATASE

O dióxido de titânio possui três formas cristalinas distintas, como pode ser visto na Figura 1, sendo elas o rutilo, a anatase e brooquita. A organização cristalina do rutilo e da anatase são tetragonal, enquanto da brooquita é ortorrômbica. O rutilo, entretanto, é uma fase estável termodinamicamente, enquanto as outras duas fases são metaestáveis e podem ser convertidas a rutilo quando há o aumento de temperatura (LOPES, 2016).

Figura 1 – Estruturas cristalinas do TiO_2 sendo a) anatase, b) rutilo e c) brooquita



Fonte: Savaris (2014).

A anatase pode promover a nucleação de apatita (constituente natural dos ossos) a uma taxa de crescimento mais rápida que o rutilo, devido à sua melhor correspondência com os cristais de apatita (ROACH et al., 2016). A camada de apatita na superfície do implante induz ações das proteínas e células para a formação da estrutura óssea (ALVES-REZENDE et al., 2011).

O mecanismo de formação do óxido amorfo, bem como a sua transição para o óxido cristalino, tem sido relatado por vários autores (FAN, 2013; FU et al., 2015; REGONINI et al., 2013; ROSA et al., 2014; GIORGI et al., 2016; JAEGGI, 2012). A formação de TiO_2 via anodização parte da oxidação e dissociação do metal na interface metal/eletrólito. O campo elétrico aplicado direciona os íons de Ti^{4+} para o eletrólito, enquanto os íons O^{2-} e OH^- estão voltados para o ânodo. Os poros são formados pela migração e oxidação de íons O^{2-} ao longo da matriz de TiO_2 , que são acumulados na forma de bolhas de O_2 . Sabe-se que a fase anatase tem melhor condutividade elétrica do que o TiO_2 amorfo, favorecendo os processos de transferência de carga durante a anodização.

Um mecanismo de cristalização de filmes formados pela anodização foi proposto por CHEN e ZHOU (2015) considerando que as fases amorfa do TiO_2 (anatase e rutilo) apresentam uma estrutura semelhante às unidades octaédricas de TiO_6 reticular que podem ser acopladas compartilhando suas bordas (favorecendo a estrutura da anatase) ou seus vértices (no caso do rutilo). Este processo é iniciado pela desidratação do íon complexo $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ (em que o titânio aparece no estado de oxidação +4), o que depende da quantidade de íons hidroxila e da temperatura do eletrólito.

Uma cristalização progressiva do TiO_2 pode acontecer quando, ao realizar a anodização, são alterados os parâmetros do processo, como a composição do eletrólito, o potencial, ou mesmo o tempo de anodização (FAN, 2013; NAZARI, 2016; FU et al., 2015).

3.4 ANODIZAÇÃO

A anodização tem sido uma alternativa no processo de modificação de superfícies para implantes. Seu funcionamento ocorre a partir da aplicação de um potencial elétrico no implante que está inserido em uma célula eletroquímica. Este potencial, mediante o fluxo de íons gerado na célula eletrolítica, conduz à oxidação (que ocorre no ânodo) e o consequente aumento da espessura da camada do óxido no metal (BRANDÃO et al., 2010). Esta técnica pode ser realizada em vários outros metais, como nióbio, magnésio e alumínio, e uma

característica muito importante para deposição do filme é a sua aderência (DOMENICI, 2015).

O processo de anodização no titânio tem como fundamento formar uma camada de dióxido de titânio (conhecido como titânia) uniforme e com maior espessura em relação à camada que este metal já possui em sua superfície, formada espontaneamente através de sua interação com o oxigênio quando é exposto ao ar (VILLAÇA-CARVALHO, 2016).

Dependendo do eletrólito utilizado no processo, o óxido formado pode apresentar características distintas. Para eletrólitos neutros, há a formação do filme tipo barreira, que é caracterizado por ser praticamente livre de poros. No caso da utilização de eletrólitos ácidos, há a formação de um filme de óxido mais poroso, e dentre os mais utilizados podem ser citados o ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido nítrico (HNO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) (DICK, 2017; RENZ, 2007).

As características do filme formado são, portanto, dependentes das condições experimentais utilizadas durante a anodização. Desta forma, as mudanças nos parâmetros do processo, como a concentração do eletrólito, a temperatura e o tempo utilizados durante a anodização, o transporte de massa, o pré-tratamento realizado nas amostras e o valor do potencial utilizado podem alterar a estrutura do óxido formado, e, conseqüentemente, possivelmente modificar a interação deste com o tecido ósseo (ZANIOLO, 2015).

3.5 ANODIZAÇÃO PULSADA

A anodização pulsada é uma técnica baseada na variação entre a intensidade mínima e máxima dos pulsos de corrente ou da tensão aplicadas no processo (SANTOS, 2017).

Para o processo de anodização, dois tipos de correntes podem ser utilizados, sendo elas a corrente contínua e a corrente pulsada. Esta última consiste na aplicação da corrente por um determinado período de tempo (segundo PINHEIRO (2011) em torno de milissegundos), interrompendo a fonte de corrente logo em seguida (ALVES, 2012).

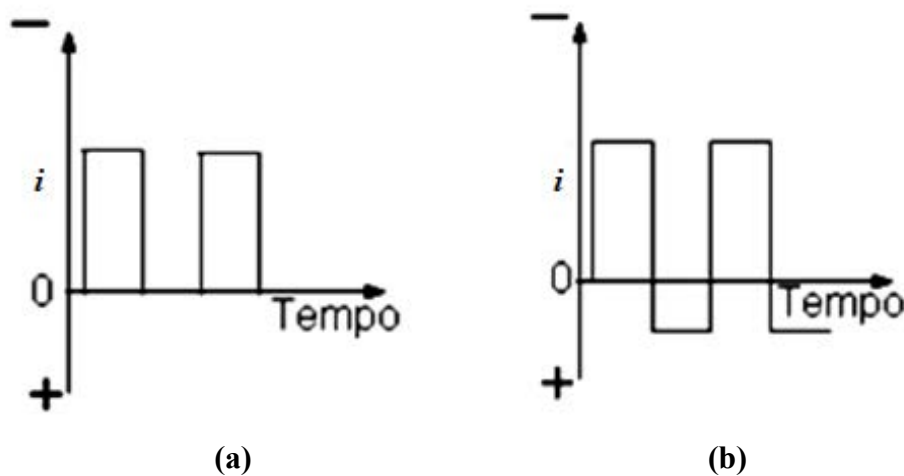
Para filmes provenientes da anodização, a utilização de pulsos de correntes gera mudanças consideráveis em sua morfologia e suas propriedades, podendo fornecer melhores resultados na espessura da camada anodizada, com poros mais uniformes (REGONE, 2014; REGONE, 2016; AOKI, 2003).

A anodização com corrente pulsada pode possuir duas formas diferentes de pulsos como representado na Figura 2. O pulso unipolar (Figura 2.a), chamado também de pulso simples, apresenta somente pulsos característicos da oxidação, enquanto o pulso bipolar (Figura 2.b),

também chamado de pulso reverso, possui pulsos da oxidação e também da redução, porém o primeiro sendo o que possui maiores intensidades. (AOKI, 2003).

A utilização da corrente pulsada unipolar fundamenta-se na associação entre o tempo *on*, que representa o momento em que a corrente está operante na forma dos pulsos de corrente, e o tempo *off*, onde a corrente está inativa e esta chega a zero (como mostrado na Figura 2.a) (REGONE, 2004).

Figura 2 – Representação dos pulsos na anodização com corrente pulsada: a) pulso unipolar e b) pulso bipolar



Fonte: Ramos (2010).

3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Espectroscopia Raman fundamenta-se na dispersão de um feixe de laser incidente sobre uma amostra, provocando uma mudança no seu comprimento de onda. O espectro Raman é uma característica peculiar dos átomos e íons presentes em um material, uma vez que proporciona informações sobre suas energias de vibração. Trata-se de um espalhamento inelástico da luz, em que a radiação espalhada possui uma energia menor que a radiação incidente (espalhamento Stokes). Isso ocorre, pois a radiação incidente excita a molécula a um estado cuja energia é muito maior que seu estado de vibração normal. Porém, por ser um estado pouco estável, a molécula decai para níveis de energia mais baixos, entretanto maiores do que seu estado inicial, gerando uma variação de energia entre os níveis vibracionais das moléculas (BARROS et al., 2017; RIBEIRO, 2017; FREDERICCI, 2016).

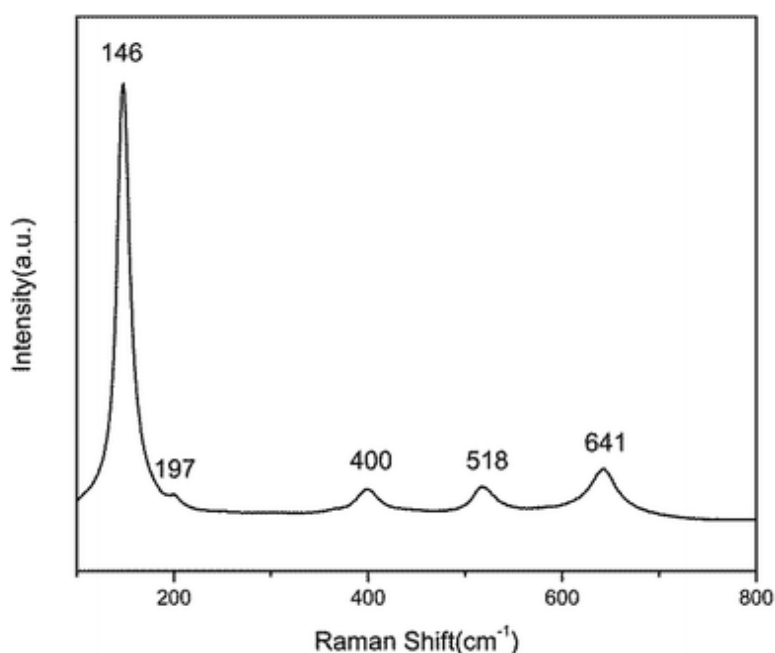
PEREIRA, 2014 descreve que o espalhamento da técnica ocorre através da mudança no estado de vibração da molécula, devido à alteração do estado original das ligações existentes

na molécula acompanhada da emissão de radiação durante sua volta ao estado inicial. A partir disso, é possível obter informações de uma amostra através da comparação do espectro obtido com o que já foi estabelecido na literatura sobre o espectro de referência destas substâncias (BARROS et al., 2017).

Para a caracterização de óxidos, esta técnica tem sido utilizada há vários anos, uma vez que ela proporciona a “impressão digital” característica do óxido em análise bem como sua estrutura cristalina (MATOS, 2017).

A anatase, uma das estruturas cristalinas do óxido de titânio, pode ser identificada através da técnica de Espectroscopia Raman. Ao analisar o espectro Raman, as cinco bandas que correspondem aos modos vibracionais da ligação Ti-O estão localizadas em, aproximadamente, 146, 197, 400, 518 e 641 cm^{-1} , sendo o primeiro de maior intensidade (BING LI et al., 2015). A Figura 3 mostra um exemplo do espectro característico da anatase.

Figura 3 – Spectro Raman característico da estrutura anatase



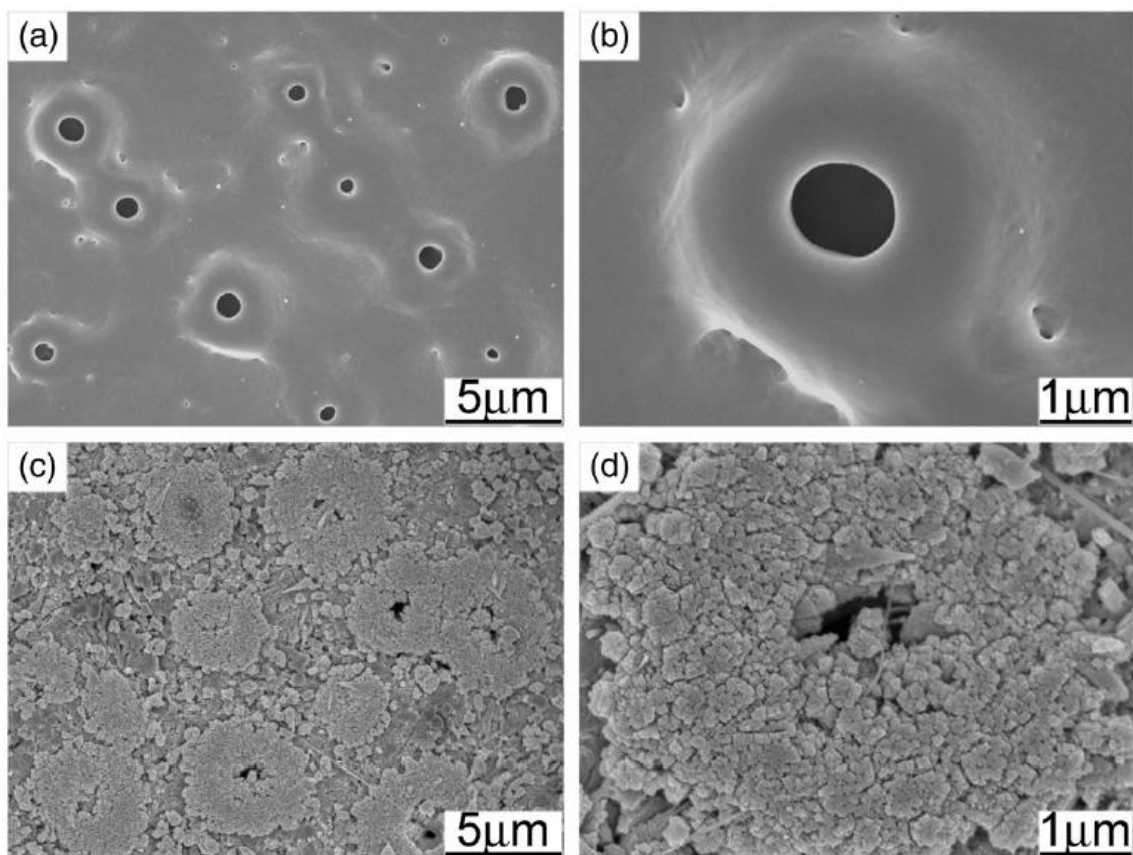
Fonte: Bing Li et al. (2015).

3.7 EXPOSIÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA

A exposição ao vapor de água tem sido uma maneira utilizada para promover mudanças na cristalinidade e na morfologia de óxidos formados a partir da anodização. Segundo CHEN, KHOU e LI (2015), a exposição da amostra ao vapor de água em temperaturas elevadas

aumenta a cristalinidade do filme formado após o processo. Em seu trabalho, os autores compararam os resultados de uma amostra de titânio somente anodizada e desta mesma amostra após a exposição ao vapor. Como podem ser observadas na Figura 4, as imagens obtidas através do MEV mostram que a morfologia do filme mudou significativamente após as 48 h da exposição a 180 °C, sendo que a quantidade de poros originalmente presente na superfície foi consideravelmente diminuída após este processo.

Figura 4 – Morfologia da superfície do óxido de titânio antes (a,b) e depois (c,d) das 48 h de exposição de vapor a 180 °C

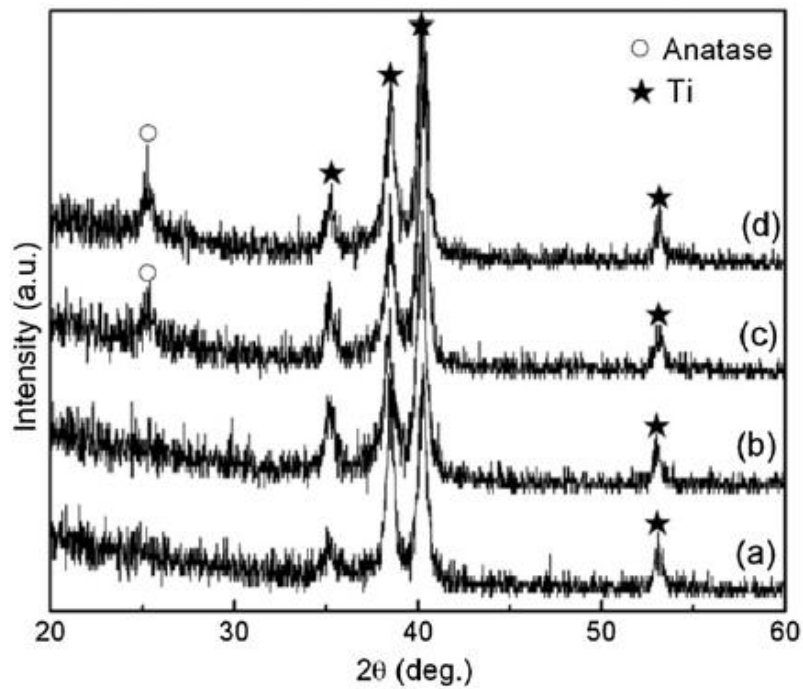


Fonte: Chen (2015).

Quando a análise foi feita por DRX, essa mudança também pode ser observada (Figura 5). Ao comparar os picos obtidos para a amostra apenas anodizada (a) e após a exposição ao vapor de água ((c) e (d)), foi visto que, para o primeiro, os picos são característicos do filme amorfo. Após 24 h da exposição em 180 °C, o pico em 25 °, que representa a anatase, começa a aparecer e, após 48 h, a intensidade deste pico aumenta. Isso mostrou que, com o aumento do tempo da exposição, melhor foi a cristalinidade da anatase formada.

O resultado em (b) representa outro estudo realizado através do processo de recozimento feito na amostra após a anodização, e observou-se que este tratamento não foi eficiente para o objetivo do aumento da cristalinidade do filme (CHEN, 2015).

Figura 5 – DRX do titânio anodizado em 180 °C para amostras: (a) apenas anodizadas, (b) recozidas em ar seco por 48 h, (c) expostas ao vapor de água por 24 h, e (d) expostas ao vapor de água por 48 h



Fonte: Chen (2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas chapas de titânio grau 2 (10 mm x 10 mm) como substratos metálicos para o processo de anodização. Parte destas amostras foram previamente polidas utilizando-se uma politriz elétrica e lixas de SiC de granulações 200, 400, 600 e 1200 mesh, respectivamente. Posteriormente, foi realizado o eletropolimento delas em um equipamento de polimento eletroquímico (Buehler, Electromet 4) dentro de uma cuba eletrolítica como representado na Figura 6 utilizando como eletrólito uma solução contendo 940 mL de CH_3COOH e 60 mL de HClO_4 .

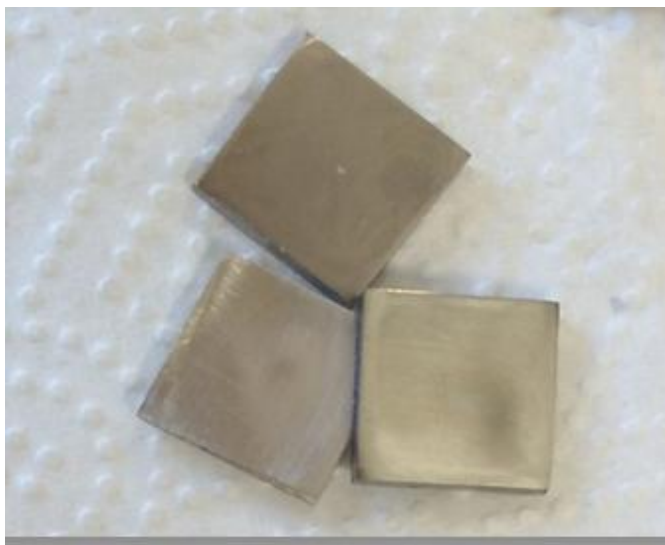
Figura 6 – Cuba eletrolítica e aparelho utilizados para o eletropolimento das amostras



Fonte: Produção do próprio autor.

Outro conjunto de amostras passou apenas pelo polimento mecânico, com a utilização de lixas de SiC de 220 mesh. A Figura 7 mostra algumas amostras após este polimento.

Figura 7 – Amostras após o polimento mecânico



Fonte: Produção do próprio autor.

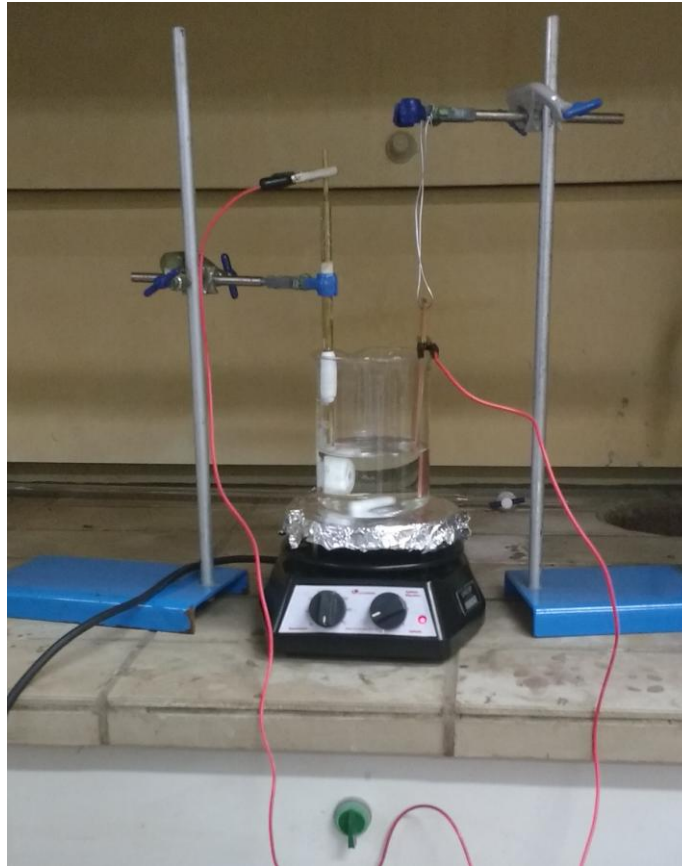
Foi escolhida também outra amostra para realizar em sua superfície o processo de decapagem (posterior ao eletropolimento) pela sua imersão em uma solução ácida (2 mL de HF 40 % + 3 mL de HNO₃ 65 % + 100 mL de H₂O), a fim de retirar a camada de passivação natural da superfície do metal.

Antes da anodização, todas as amostras passaram por uma limpeza em ultrassom em etanol durante 15 minutos e depois em água deionizada por mais 15 minutos. Todos os processos citados foram realizados na UNESP, campus de Guaratinguetá.

4.2 ANODIZAÇÃO

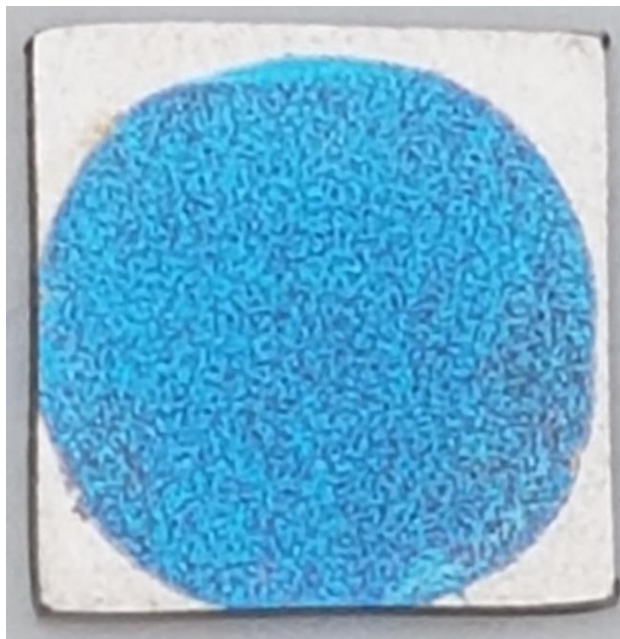
Para a realização da anodização, foi utilizada uma célula eletroquímica com dois eletrodos e sua montagem pode ser vista na Figura 8. Cada chapa de titânio foi usada como o eletrodo de trabalho (ânodo) e uma chapa de cobre foi utilizada como contra-eletrodo (cátodo). No processo foram utilizadas soluções de H₂SO₄, nas concentrações de 0,1, 1,0 e 2,0 mol/L. Para anodizar cada amostra, foi utilizada uma densidade de corrente de 0,1 A/cm² e 30 V de tensão máxima, por um período de 1 hora a uma frequência de 0,33 Hz dos pulsos de correntes (MARBA, 2016), com um ciclo de trabalho de 40 % de eficiência (que representa o tempo em que a corrente assume valores diferentes de zero). Para este processo, foram utilizados um osciloscópio digital (MO2061 modelo da Minipa) e um retificador de onda quadrada (GI21P-10/30). A anodização foi feita na UNICAMP, no departamento de Engenharia Mecânica, e a Figura 9 mostra o óxido formado em uma das amostras.

Figura 8 – Célula eletroquímica utilizada na anodização das amostras



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 9 – Imagem do óxido formado na amostra (cor azul) após o processo de anodização



Fonte: Produção do próprio autor.

Assim, diferentes grupos de amostras foram analisados, variando as condições de polimento de substrato e do processo de anodização conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Grupos de amostras analisadas

Amostra	Condições de pré-tratamento e anodização
EP-01	Substrato de titânio eletropolido e anodizado em H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L;
EP-1	Substrato de titânio eletropolido e anodizado em H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L;
EP-2	Substrato de titânio eletropolido e anodizado em H ₂ SO ₄ 2,0 mol/L;
DEC-01	Substrato de titânio decapado e anodizado em H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L;
PM-01	Substrato de titânio polido mecanicamente e anodizado em H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L;
PM-1	Substrato de titânio polido mecanicamente e anodizado em H ₂ SO ₄ 1,0 mol/L;
PM-2	Substrato de titânio polido mecanicamente e anodizado em H ₂ SO ₄ 2,0 mol/L.

Fonte: Produção do próprio autor.

4.3 METÓDOS DE ANÁLISE

Para analisar o filme fino formado, foram empregadas as seguintes técnicas: Espectroscopia Raman, Difratomia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Adicionalmente, foi realizada a exposição ao vapor de água em uma autoclave para o estudo do possível aumento da cristalinidade do filme formado.

A espectroscopia Raman foi utilizada para a identificação dos filmes formados. A análise foi feita com um espectrômetro Raman Horiba Scientific T64000, com feixe incidente de radiação laser de 514 nm, no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada, do Instituto de Química da UNICAMP.

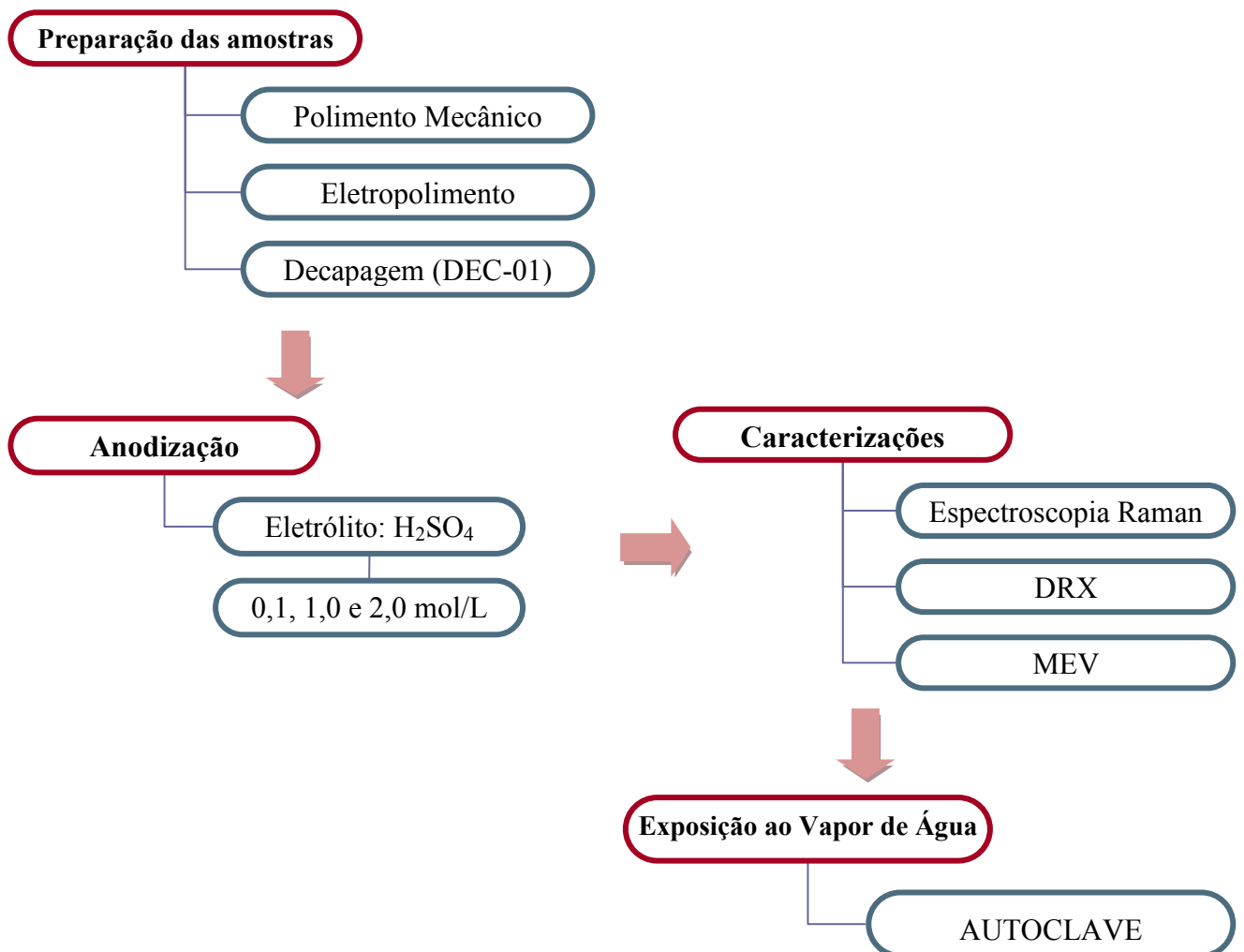
Para o estudo da morfologia do filme formado após a anodização, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através de um equipamento da marca LEO, modelo VP1450, com ampliações de 500, 1000 e 3000 vezes, e as imagens foram obtidas na USP de Lorena (EEL). Para a análise do óxido formado após a exposição ao vapor de água, foi utilizado um equipamento da marca ZEISS, modelo EVO LS15, nas mesmas ampliações, e as imagens foram obtidas na UNESP de Guaratinguetá (FEG).

Para analisar a cristalinidade do filme, foi utilizado a Difratomia de Raio-X (DRX). O intervalo de varredura em 2θ escolhido foi de 20° a 60° . Cada uma das amostras foi analisada em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco equipado com *software*

DIFFRAC.EVA, no Departamento de Materiais e Tecnologia, na UNESP de Guaratinguetá. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões existentes em trabalhos recentes deste mesmo tema.

A análise de prováveis mudanças na estrutura cristalina do filme foi acompanhada através da exposição de uma das amostras ao vapor de água dentro de uma câmara de autoclave da marca FABBE PRIMAR, modelo 103. A exposição foi realizada por 9 horas totais e a pressão e a temperatura aplicada durante o tempo de exposição foram, respectivamente, 100 kg/cm² (96,78 atm) e 120 °C. Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia Civil (DEC/FEG) da UNESP de Guaratinguetá. Após a exposição, as amostras foram levadas para análise por DRX. A Figura 10 apresenta um resumo das etapas realizadas neste trabalho.

Figura 10 –Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho



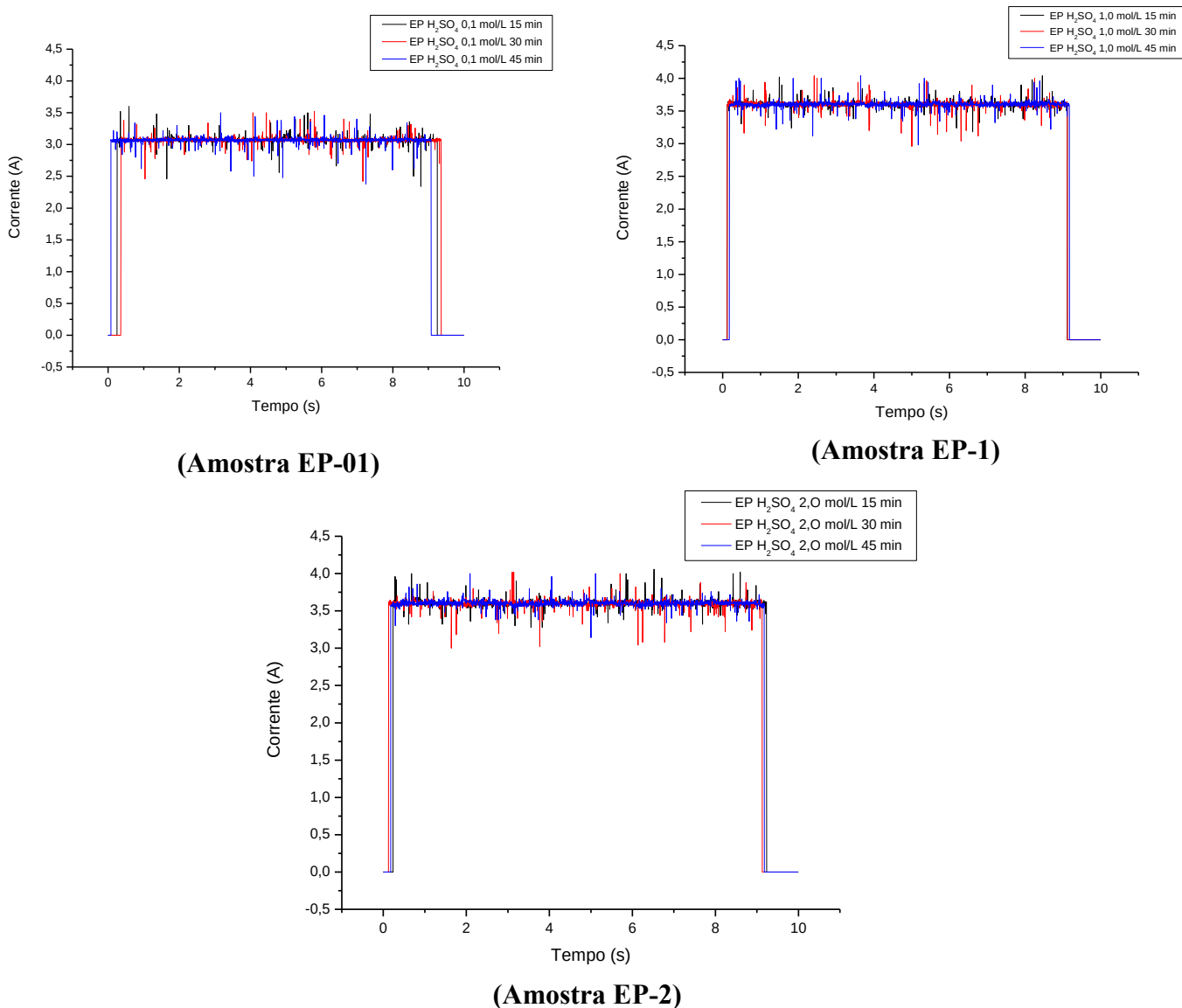
Fonte: Produção do próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PULSOS DE CORRENTE

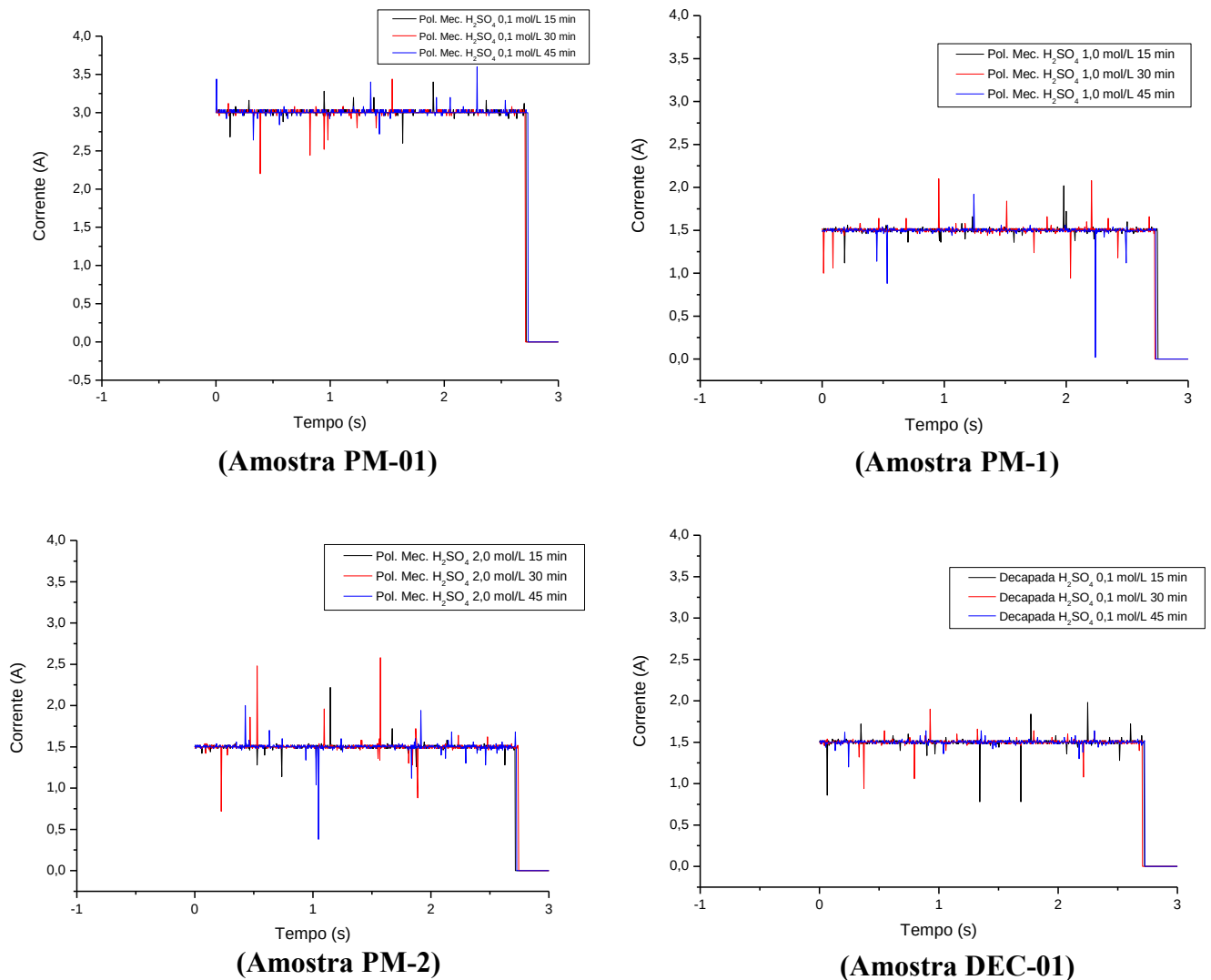
Na Figura 11 e 12 são mostrados os resultados correspondentes à variação da corrente durante o processo de anodização com corrente pulsada das amostras, as quais passaram por diferentes pré-tratamentos nas diferentes concentrações do eletrólito utilizadas.

Figura 11 – Pulsos de corrente analisados em diferentes concentrações de H_2SO_4 durante a anodização de amostras eletropolidas



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 12 – Pulsos de corrente analisados em diferentes concentrações de H_2SO_4 durante a anodização de amostras polidas mecanicamente e decapada



Fonte: Produção do próprio autor.

Os gráficos obtidos apresentam o estado dos pulsos de corrente em determinados momentos do processo de anodização (que durou 1 hora), e esse registro foi feito por um curto período de tempo (aproximadamente 10 segundos para as eletropolidas e 3 segundos para as polidas mecanicamente e decapada), como é mostrado nas figuras. Os valores obtidos, desta forma, representam os pulsos de corrente que foram registrados instantaneamente após 15, 30 e 45 minutos do processo de anodização, representando o estado da corrente naquele momento, obtidos no modo potenciostático. Para isto, foi aplicada uma tensão de 30 V na forma de pulso quadrada.

Ao analisar as figuras, podem-se observar picos da corrente tanto para cima como para baixo durante o tempo de registro. Esta variação ocorre devido à transferência das espécies eletroquimicamente ativas durante a anodização, ou seja, há a difusão de espécies entre a solução (O^{2-}) e o metal que está sofrendo a oxidação (Ti^{4+}).

Ao comparar os dados obtidos para as amostras eletropolidas (Figura 11), vê-se que os resultados referentes aos valores de corrente não apresentaram variações significativas conforme a mudança da concentração do ácido utilizado, indicando que a variação do eletrólito não influenciou a formação e distribuição do filme durante a anodização.

Ao analisar a Figura 12, que apresenta os resultados das amostras polidas mecanicamente, pode-se concluir que estas amostras foram mais sensíveis (principalmente a anodizada na maior concentração) à mudança da concentração do ácido. Desta forma, pode-se observar uma maior influência da concentração do eletrólito na formação do filme nas amostras com o pré-tratamento de polimento mecânico.

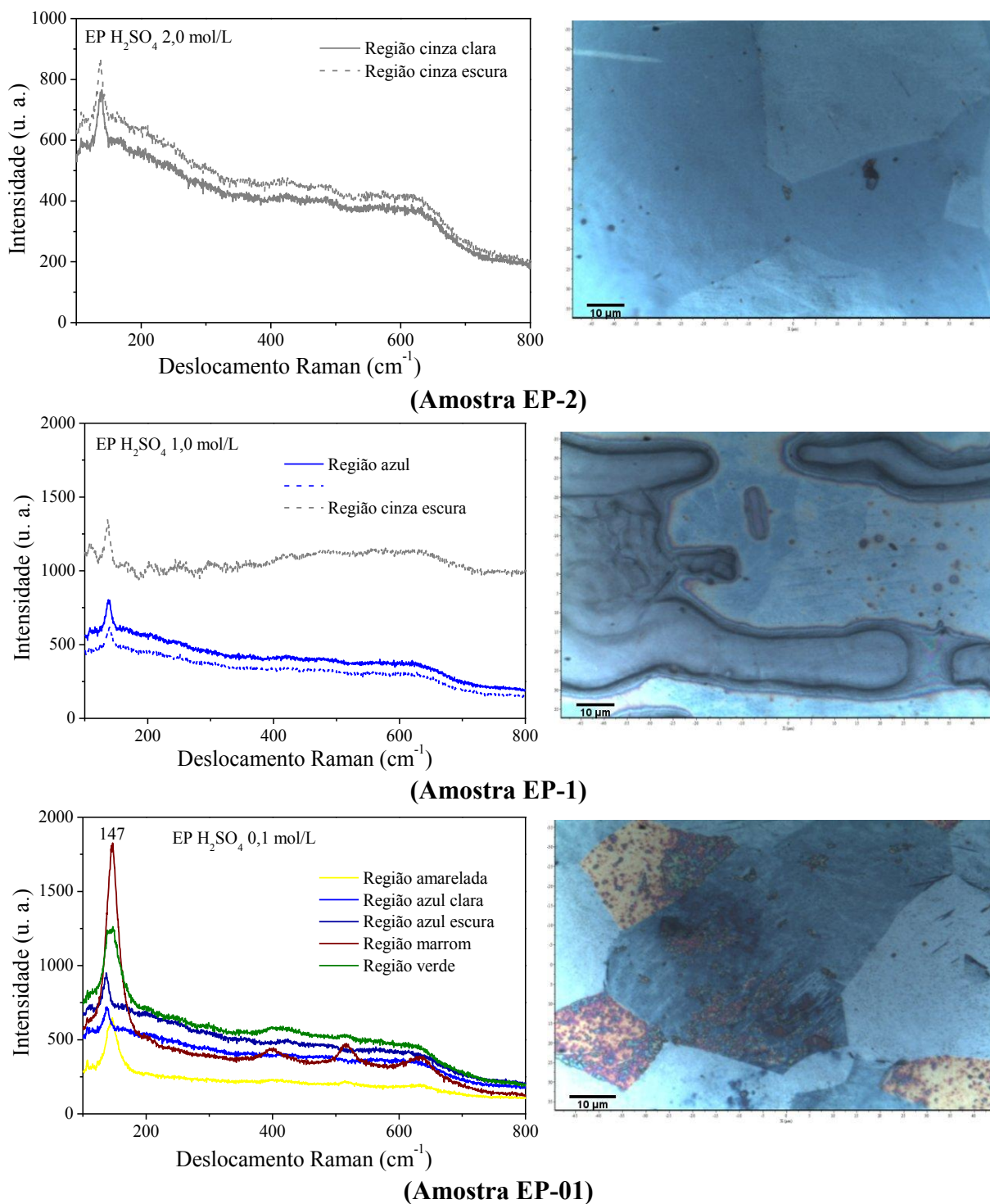
Apesar de não ser possível concluir com estes resultados a causa principal desta variação, observou-se que na superfície polida mecanicamente, provavelmente devido ao maior número de poros e defeitos que a superfície possui, a formação e distribuição do óxido se mostraram mais sensíveis, ou seja, dependendo da concentração ocorrem de uma maneira diferente. Nas eletropolidas, ao contrário, vê-se que seu crescimento e sua distribuição independem da concentração utilizada, uma vez que apresentaram valores de corrente muito próximos nas diferentes concentrações.

Os resultados obtidos para a amostra que sofreu a decapagem antes da anodização (amostra DEC-01) se mostraram próximos aos resultados das amostras polidas mecanicamente e anodizadas em 1,0 e 2,0 mo/L. Esse resultado mostra que o processo de decapagem realmente torna a superfície mais ativa e mais porosa.

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 13 podem ser vistos os espectros obtidos pela Espectroscopia Raman dos filmes formados nas amostras que passaram pelo eletropolimento e a imagem da respectiva região de incidência do feixe de radiação para a obtenção destes espectros. As imagens mostram uma microestrutura granular, como esperada, típica de materiais policristalinos, em que possuem grãos de diferentes tamanhos e diferentes formas. As diferentes cores e tons dos grãos podem ser o resultado de diferenças na espessura do filme.

Figura 13 – Espectros Raman das amostras de titânio eletropolidas e posteriormente anodizadas em diferentes concentrações de H_2SO_4



Fonte: Produção do próprio autor.

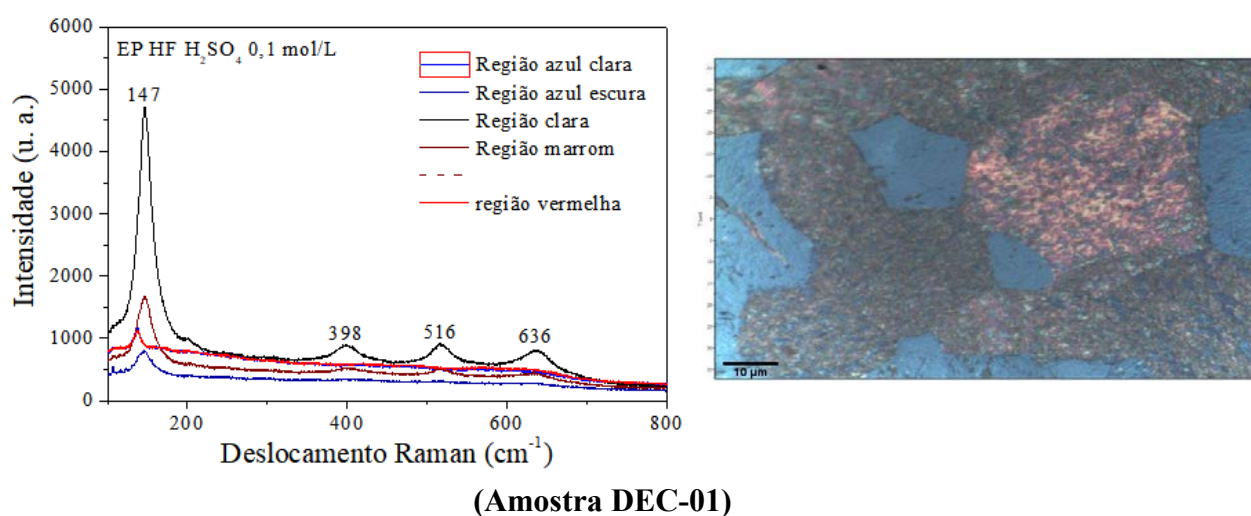
A não identificação de bandas bem definidas nas regiões esperadas nos espectros Raman para as amostras anodizadas em maiores concentrações (2,0 e 1,0 mol/L) pode ser indício de que o filme é muito fino ou amorfo. No caso da amostra anodizada em uma

concentração mais diluída (0,1 mol/L), nota-se, apenas na região vermelha, um pico bem definido em 147 cm^{-1} e outras três bandas mais definidas posicionadas entre 400 e 700 cm^{-1} , que pode ser identificado como a fase cristalina da anatase do TiO_2 (Jaeggi, 2012).

Esse fato pode ser explicado pela amostra, ao passar pelo processo de eletropolimento, adquirir uma superfície mais lisa e com uma menor quantidade de defeitos que poderiam atuar como núcleos no processo de cristalização. Desta forma, mesmo variando a concentração do eletrólito na anodização, o eletropolimento não favorece a formação do filme, ou quando formado, o filme é amorfo ou muito fino.

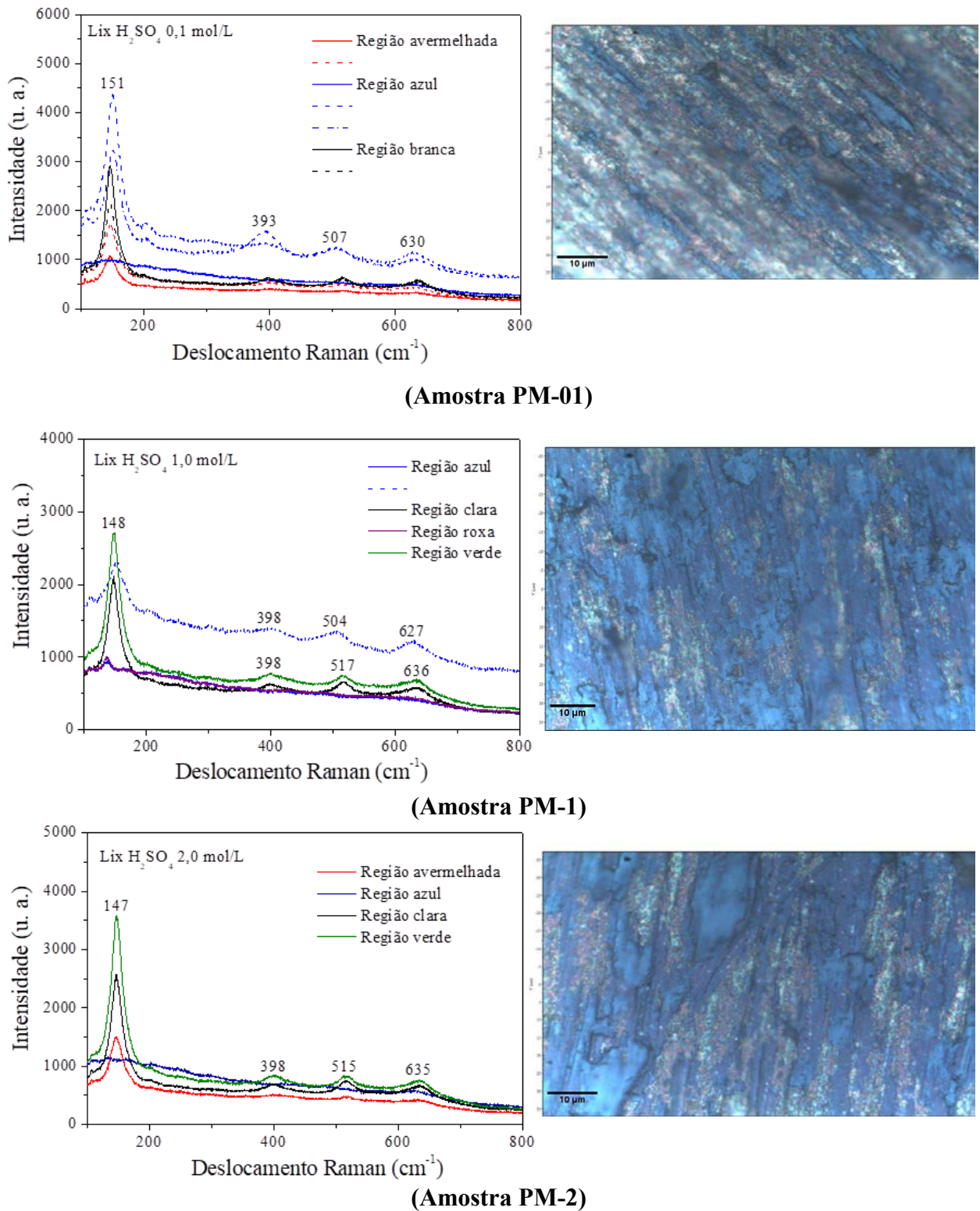
Nas Figuras 14 e 15 podem ser vistos os espectros Raman obtidos, respectivamente, para a amostra que sofreu decapagem e posterior anodização em 0,1 mol/L do eletrólito e para as amostras polidas mecanicamente seguidas da anodização nas três concentrações de H_2SO_4 (0,1, 1,0 e 2,0 mol/L), juntamente com as imagens das regiões de incidência do feixe de radiação. Em todos os casos foi observada a presença de regiões cristalinas do óxido, cujas bandas indicam a formação da anatase, independente da concentração do ácido utilizado na anodização. Esses resultados parciais indicam que há indícios de que superfícies mais ativas, como o caso de amostras polidas mecanicamente ou eletropolidas que passam pelo processo de decapagem, são mais suscetíveis à formação de um filme cristalino, devido ao maior número imperfeições que a superfície adquire, facilitando a nucleação do filme de TiO_2 .

Figura 14 – Espectro Raman da amostra eletropolidada que passou pela decapagem, com posterior anodização em 0,1 mol/L de H_2SO_4



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 15 – Espectros Raman das amostras de titânio polidas mecanicamente e posteriormente anodizadas em diferentes concentrações de H_2SO_4



Fonte: Produção do próprio autor.

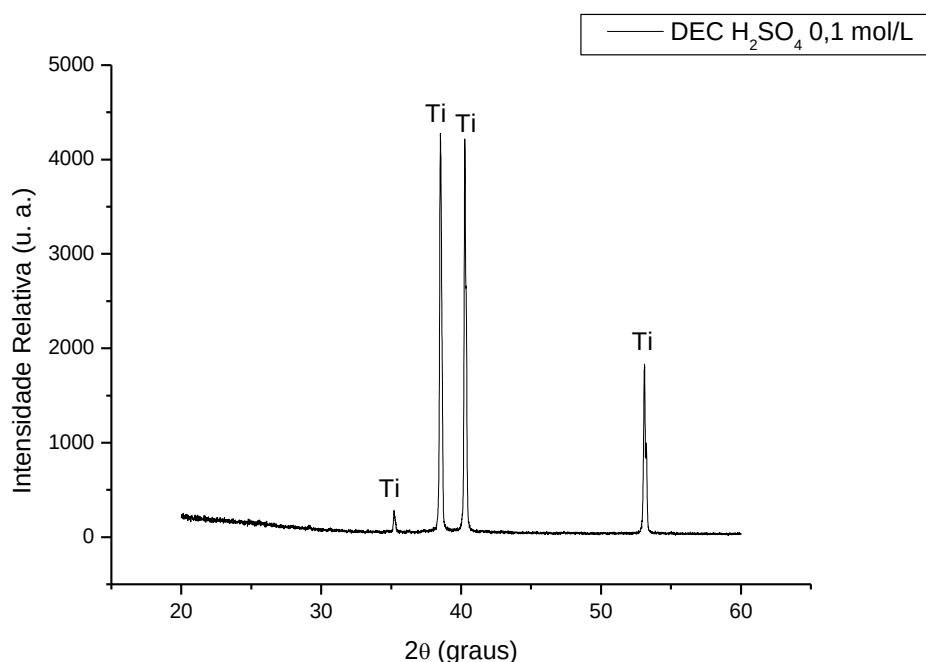
Apesar dos resultados de corrente terem se mostrado bem heterogêneos, a espectroscopia Raman possibilitou verificar que a formação do filme foi mais eficiente nas

amostras polidas mecanicamente e na que sofreu a decapagem, devido à facilidade de nucleação de TiO_2 nestas amostras comparadas com a eletropolida durante o mesmo tempo. Porém, na amostra decapada, o filme cristalino se formou apenas em alguns pontos, possivelmente pelo processo ocorrer após o eletropolimento e, desta forma, possuir apenas algumas regiões com maior quantidade de irregularidades. Já as amostras eletropolidas, em que os resultados de pulsos de corrente mostraram sua independência com a variação da concentração do eletrólito, apresentaram uma maior dificuldade para o crescimento de filme devido à sua baixa quantidade de defeitos e irregularidades, e, por consequência, baixo índice de nucleação.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A análise feita por DRX mostrou apenas picos de difração referentes ao substrato metálico, para todas as amostras, como representado pela Figura 16, não sendo possível analisar inicialmente o filme formado por esta técnica. Isso se deve provavelmente pelo fato do filme ser muito fino ou amorfo e o equipamento utilizado, por não possuir ângulo de incidência rasante, não conseguir detectar o óxido de TiO_2 .

Figura 16 – DRX obtido da amostra decapada e anodizada em 0,1 mol/L de H_2SO_4 (Ti = Titânio)

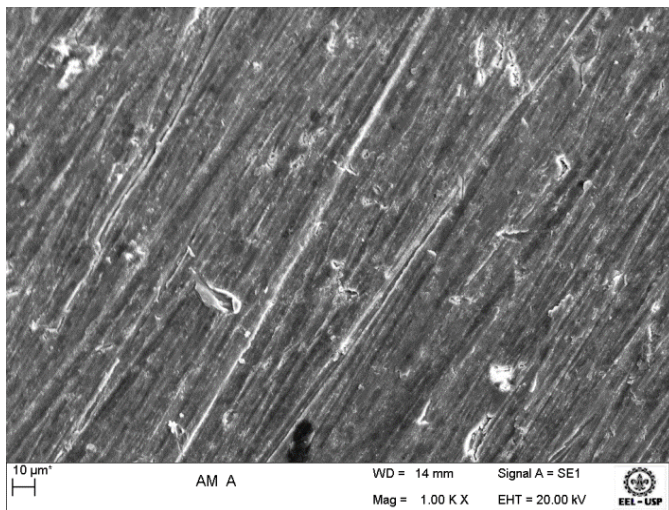


Fonte: Produção do próprio autor.

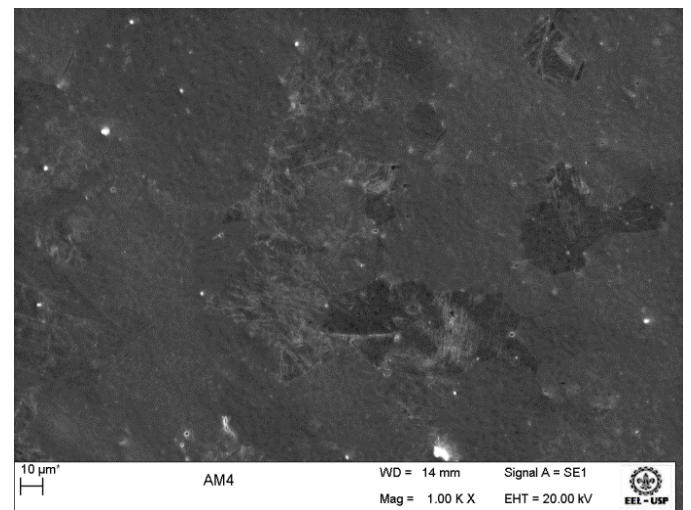
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 17 mostra a comparação do detalhe das superfícies obtidas empregando-se MEV para as amostras anodizadas em 0,1 mol/L de H_2SO_4 .

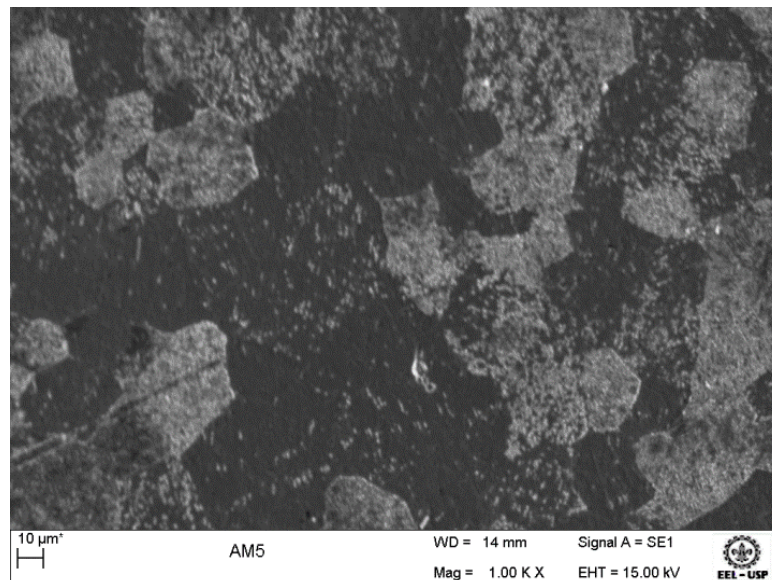
Figura 17 – Imagens obtidas por MEV das amostras anodizadas em 0,1 mol/L com ampliação de 1000x para as superfícies a) polida mecanicamente, b) eletropolida e c) decapada



(a)



(b)



(c)

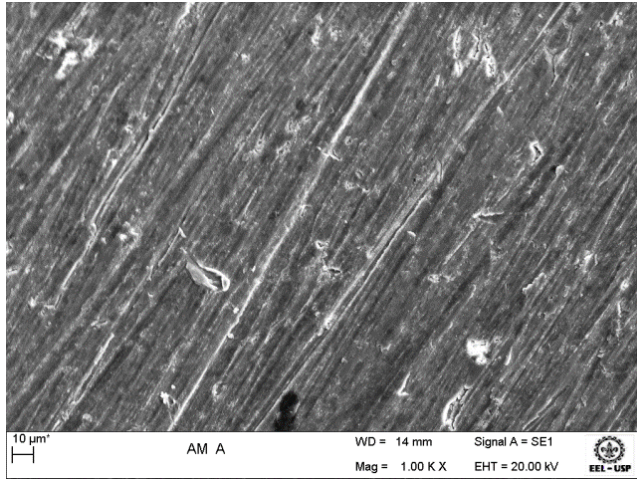
Fonte: Produção do próprio autor.

A amostra polida mecanicamente com uma lixa n. 80 previamente à anodização, na Figura 17(a), possui uma superfície bastante rugosa, apresentando uma topografia irregular em toda a extensão da superfície, fato que provavelmente favoreça a nucleação do óxido cristalino, constituindo assim, essas imperfeições ou defeitos preferenciais para a nucleação do filme (JUNIOR, 2013). Na Figura 17(b), que corresponde à amostra eletropolida, a superfície não apresentou os riscos do polimento mecânico, embora a topografia ainda mostre irregularidades. Na Figura 17(c) está ilustrada a imagem da superfície anodizada com o pré-tratamento de decapagem (imersa em uma solução de HF). Este tratamento tem sido descrito na literatura como a remoção da camada de óxidos formada na superfície dos materiais. Com o resultado foi possível observar que, diferente do resultado da amostra eletropolida, houve a formação de grãos em tom de cinza claro na amostra que sofreu a decapagem.

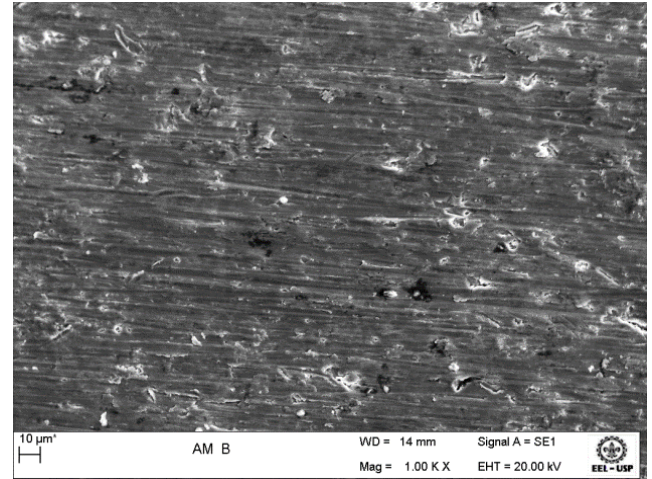
Embora não tenha sido possível observar detalhes conclusivos da morfologia do filme nessa magnificação da imagem, essa análise foi importante para constatar que o tratamento prévio da superfície a ser anodizada altera significativamente a morfologia superficial e isso pode de alguma maneira afetar a nucleação e o crescimento do filme cristalino.

O efeito das diferentes concentrações do H_2SO_4 na morfologia do filme não foi detectado por MEV nas condições utilizadas, de acordo com a Figura 18. A ampliação utilizada para se obter as imagens não permite identificar diferenças significativas com a mudança da concentração do eletrólito na anodização.

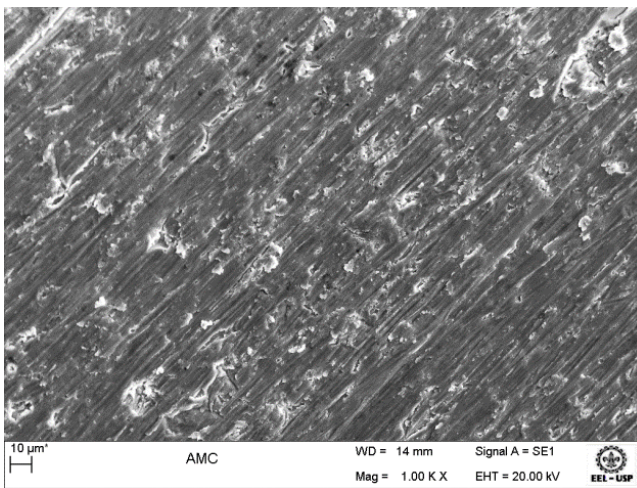
Figura 18 – Imagens obtidas por MEV das amostras anodizadas com ampliação de 1000x para as superfícies: polidas mecanicamente em a) 0,1 mol/L, b) 1,0 mol/L e c) 2,0 mol/L; eletropolidas em d) 0,1 mol/L, e) 1,0 mol/L e f) 2,0 mol/L



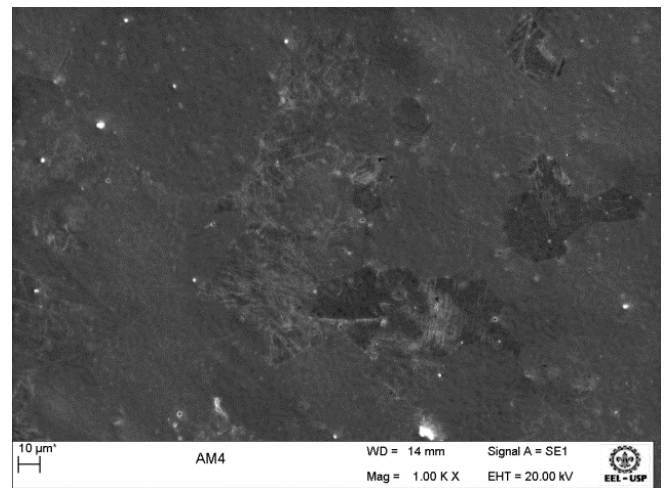
(a)



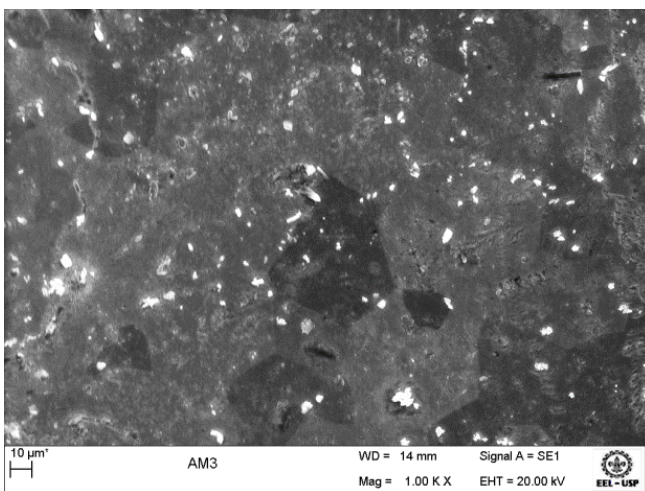
(b)



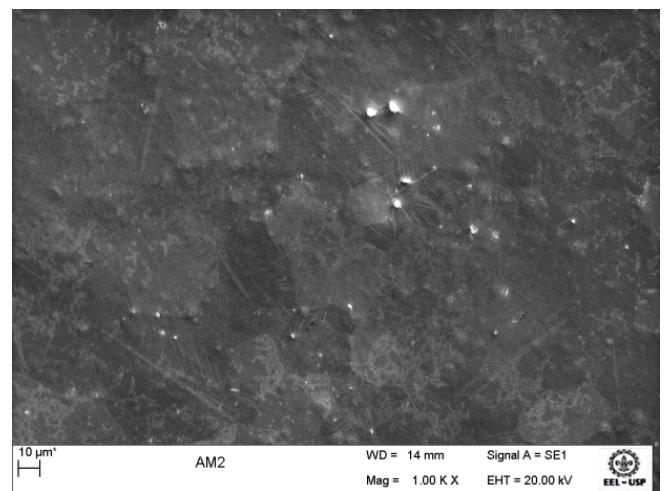
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Produção do próprio autor.

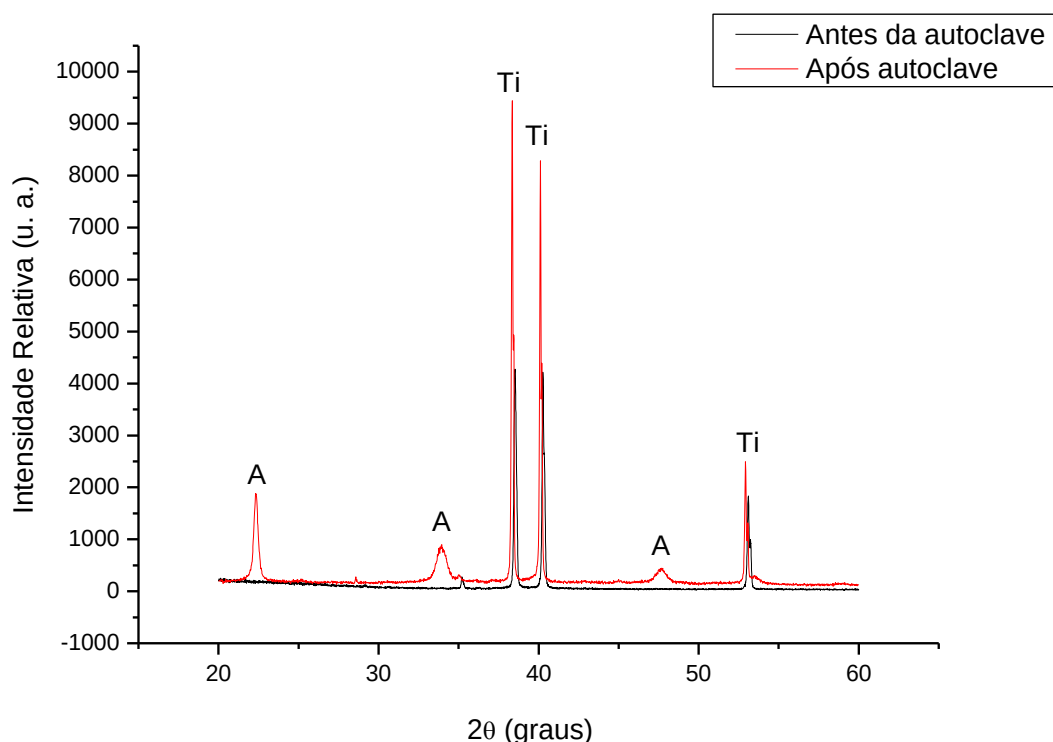
5.5 EXPOSIÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA

A iniciativa de expor amostras anodizadas ao vapor de água dentro de uma autoclave está fundamentada nos trabalhos de CHEN, KHOU e LI (2014). Pretendeu-se verificar se haveria mudança na morfologia e na estrutura do óxido formado após a exposição ao vapor de água, o que poderia indicar o aumento na cristalinidade do filme.

Desta forma, após os resultados da anodização, escolheu-se uma das amostras para dar prosseguimento na análise na autoclave. Para a exposição, foi escolhida a amostra que sofreu a decapagem, anodizada na concentração de 0,1 mol/L de H_2SO_4 .

A Figura 19 mostra a comparação dos resultados antes e depois da exposição através da técnica de DRX.

Figura 19 – DRX da amostra após a exposição ao vapor de água em autoclave (A = Anatase; Ti = Titânio)



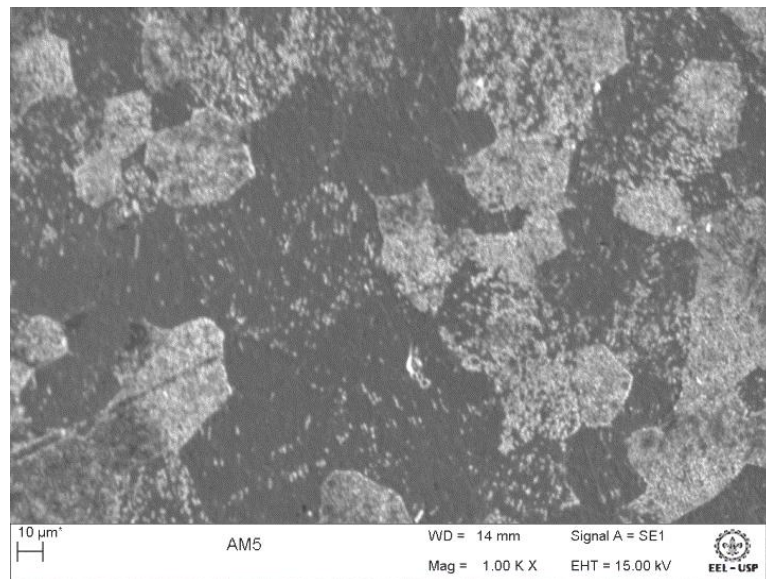
Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados mostram que a exposição ao vapor de água pode ser eficaz para o aumento da cristalinidade do filme formado após a anodização. Isso ocorre pela formação principalmente do pico em 2θ a $22,3^\circ$ no difratograma, que corresponde a fase cristalina anatase do TiO_2 (MARBA, 2016). Desta forma, apesar do DRX da amostra após a anodização

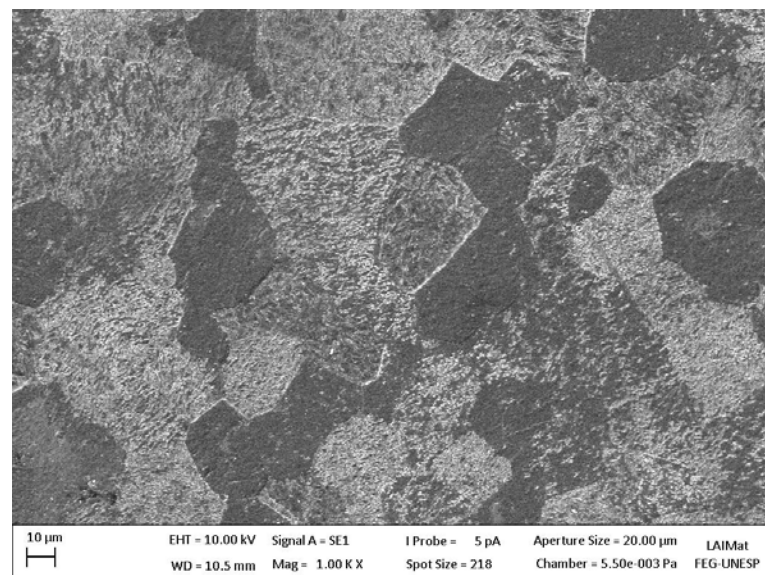
conseguir detectar somente o porta amostra de titânio, pode-se ver que a estrutura do filme sofreu alteração após a exposição ao vapor de água, e, neste caso, contribuiu para a formação da fase anatase do TiO_2 cristalino.

Esta mudança, porém, não é conclusiva a partir do resultado obtido pelo MEV.

Figura 20 – MEV da amostra decapada (a) antes e (b) depois da exposição ao vapor de água na autoclave com ampliação de 1000x



(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Como observado na diferença das imagens após a anodização (Figura 20. a) e após a realização da exposição ao vapor de água (Figura 20.b), não foi possível perceber nenhuma alteração significativa na morfologia do óxido. Apesar de observar esse aumento de cristalinidade pelo DRX, a morfologia do filme, a partir das condições utilizadas do MEV, não permitiu concluir tal mudança.

6 CONCLUSÃO

Pode-se verificar com este trabalho que o pré-tratamento realizado nas amostras interfere na formação do filme cristalino na superfície do titânio após a anodização. Quando realizado o polimento mecânico, o filme cristalino foi formado com mais facilidade em comparação com as amostras eletropolidas, uma vez que nestas houve uma maior dificuldade na formação do filme.

Com os resultados dos pulsos de corrente pode-se observar que, para as amostras eletropolidas, a mudança na concentração do ácido na anodização não pareceu alterar significativamente as características do filme, enquanto que, para as amostras polidas mecanicamente, os resultados se mostraram mais sensíveis à variação do eletrólito.

Os resultados de corrente e da espectroscopia Raman obtidos para a amostra que sofreu o pré-tratamento de decapagem se mostraram próximas aos das amostras polidas mecanicamente. Isso reforça o fato desse processo levar a um aumento da quantidade de defeitos e irregularidades na amostra ao ponto de torná-la mais suscetível à nucleação do filme de óxido cristalino obtido por anodização pulsada.

A exposição da amostra ao vapor de água em uma temperatura elevada contribui para o aumento da cristalinidade do filme formado após a anodização. Mesmo utilizando um tempo de exposição menor que o encontrado na literatura, as 9 horas foram suficientes para causar uma mudança na estrutura do filme e, no caso deste trabalho, formar a fase anatase do óxido de titânio.

7 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados, algumas oportunidades de estudos foram identificadas para um próximo trabalho. São elas:

- A real influência da mudança da concentração do eletrólito H_2SO_4 na formação da anatase;
- A influência do vapor de água na cristalinidade do óxido em tempos prolongados de exposição (maiores que 9 horas, como realizado neste trabalho);
- Analisar os filmes finos formados com a técnica de DRX utilizando ângulo rasante.

REFERÊNCIAS

- ALVES, G. J. T. **Nanocoloração de ligas de alumínio**. 2012. 91 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- ALVES-REZENDE et al. Tratamento de superfície de implantes dentários: SBF. **Revista Odontológica de Araçatuba**. Araçatuba, v. 32, n. 2, p. 38-43, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F67**: standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications. Disponível em: <<https://www.hfjtr.com/news/ASTM-F67>>. Acesso em: 18 set. 2018.
- AOKI, C. S. C. **Eletrodeposição de NiP e NiP + partículas por corrente pulsada**. 2003. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Fabricação) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 5832-2**: implantes para cirurgia – materiais metálicos. Parte 2: titânio puro. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/24441369/nbr-5832>>. Acesso em: 19 set. 2018.
- BARROS, R. L. D. et al. Degradação de óleo lubrificante de mancais de bombas centrífugas avaliada através da espectroscopia Raman. In: ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO, 6., Santos, v.1, p. 307-311, 2017. **Anais...** Santos: Universidade Santa Cecília - Unisanta, 2017.
- BAUER, J. R. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- BING, L. et al. Bio-templated synthesis of hierarchically ordered macro-mesoporous anatase titanium dioxide flakes with high photocatalytic activity. **The Royal Society of Chemistry**. v.1, p. 15572-15578, 2015.
- BRANDÃO, M. L. et al. Superfície dos implantes osseointegrados x resposta biológica. **Caderno científico revista implantnews**. Rio de Janeiro, v. 7, p. 95 – 101, 2010.
- BUGARIN JÚNIOR, J.; GARRAFA, V. Bioética e biossegurança: uso de biomateriais na prática odontológica. **Revista de Saúde Pública**. Brasília, v. 41, p. 223-228, 2007.
- CALIXTO, R. G.; CALDEIRA, L.; FONSECA, J. C. M. Estudo do comportamento eletroquímico de amostras de aço inoxidável e de Ti (CP) com diferentes tipos de revestimentos. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**. v. 3, n. 08, p. 1200-1208, 2017.
- CHEN, Z.; ZHOU, K. Surface morphology, phase structure and property evolution of anodized titanium during water vapor exposure. **Surface Coatings Technology**., Singapore, v. 263, p. 61–65, 2015.

CHEN, Z.; ZHOU, K.; LI, Z. Steam-induced changes in surface characteristics and corrosion resistance of spark-anodized titanium. **Thin Solid Films**, Singapore, v. 584, p. 161-164, 2015.

CIUCCIO, R.; PASTOUKHOV, V. Caracterização do processo de anodização em titânio para aplicações em implantodontia. In: ENCONTRO E EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. São Paulo, p. 144-149, 2015. **Anais...** Taubaté: Universidade de Taubaté – UNITAU, 2015.

DIK, P. A. **Anodização sulfúrica e resistência à corrosão da junta dissimilar entre as ligas AA7050 e AA2024 soldadas pelo método *Friction Stir Welding***. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

DINIZ, D. R. **Osseointegração em pacientes diabéticos**. 2016. 30 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Odontologia) - Fundação Universitária Vida Cristã, Pindamonhangaba, 2016.

DOMENICI, N. V. **Preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre substratos transparentes**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2015.

FAN, M. ; LA MANTIA. Effect of surface topography on the anodization of titanium. **Electrochemistry Communications**, Bochum, v. 37, p. 91-95, 2013.

FERNANDES, C. A. **Tratamento de superfície em implantes dentais: uma revisão sistemática**. 2015. 17 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Cirurgião Dentista) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

FERNANDES, M. C. S.; MORELLI, M. R.. Desenvolvimento de arcabouços de óxido de titânio e Biosilicato para regeneração óssea. **Cerâmica**. São Paulo, v. 63, n. 366, p. 263-270, 2017.

FERREIRA, S. C. S. **Novos biomateriais poliméricos para implantes ósseos**. 2016. 70 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica, com especialidade em Bioquímica Clínica) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2016.

FILHO, R. P. **Superfícies de implantes: revisão de literatura**. 2017. 46 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Odontologia) – Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FREDERICCI, C. et al. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. **Revista IPT - Tecnologia e Inovação**, São Paulo, v. 1, p. 13-20, 2016.

FU, C. et al. Effect of tartaric acid concentration on the anodic behaviour of titanium alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, Beijing, v. 10, p. 3431-3441, 2015.

GALAN JUNIOR, J.; VIEIRA, R. M. Caracterização das superfícies de implantes dentais comerciais em MEV/EDS. **Revista Brasileira de Odontologia**. Rio de Janeiro, v. 70, n. 1, p. 68-79, 2013.

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

JAEGGI, C.; PARLINSKA-WOJTAN, M.; KERN, P. Correlation of electrolyte-derived inclusions to crystallization in the early stage of anodic oxide film growth on titanium. **Thin Solid Films**, Thun, v. 520, p. 1804–1808, 2012.

LI, B. et al. Influence of nanostructures on the biological properties of Ti implants after anodic oxidation. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. New York, v. 25, p. 199–205, 2013.

LOPES, J. S. **Incorporação de óxido de titânio em uma argila natural pelo método sol-gel aplicada na descoloração fotocatalítica de corante aniônico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

MARBA, V. C. **Efeito do polimento de substratos de titânio no crescimento de filmes de TiO₂ por anodização**. 2016. 36 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

MATOS, R. R. Caracterização de hematita e amido por espectroscopia Raman. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 25., Rio De Janeiro, 2017. **Anais...** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2017.

MEDEIROS, W. S. **Estudo da deposição de revestimento biomimético em titânio poroso para implantes cirúrgicos**. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MENDES, V. C.; DAVIES, J. E. Uma nova perspectiva sobre a biologia da osseointegração. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**. São Paulo, v. 70, n. 2, 2016.

MONTEIRO, R. C. **Definição de propriedades mecânicas de biomateriais e materiais biológicos utilizados em odontologia via indentação instrumentada**. 2018. 84 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

NAZARINI, A.; SAEDODIN, S. Porous anodic alumina coating for optimisation of pool-boiling performance. **Surface Engineering**, Serman, v. 844, p. 1–6, 2016.

NOGUEIRA, A. F. **Texturização em superfícies de titânio grau 2 irradiadas com laser de pulsos ultracurtos**. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

PEREIRA, B. L. **Avaliação das propriedades mecânicas e da adesão de filmes de óxidos obtidos por anodização em substrato de nióbio**. 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEREIRA, M. J.; ANTONIO, D. S.; OLIVEIRA, T. D. Utilização da espectroscopia raman em sistemas biológicos. In: ENCONTRO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – ENEPE UFGD, 8., Mato Grosso do Sul, v.6, 2014. **Anais...** Mato Grosso do Sul: Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul – UEMS, 2014.

PINHEIRO, A. C. A. **Modificação da superfície de nanofios magnéticos para bio-aplicações**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química do Ramo Inorgânica e Materiais) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2011.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomaterials: types, applications and market. **Química Nova**. Campinas, v. 38, p. 957–971, 2015.

RAMOS, A. K. **Produção de moldes nanoporosos de alumina**. 2010. 48 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

REGONE, N. N. Avaliação da espessura, dureza e resistência à corrosão de uma camada anódica colorida. In: CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 21., Cuiabá, p. 5876 – 5882, 2014. **Anais...** Poços de Caldas: Universidade Federal de Lavras – UNIFAL, 2014.

REGONE, N. N.; FERREIRA, A. A. Influência do processo galvanostático na anodização e colorimento de uma liga de alumínio. In: CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., Natal, p. 7048 – 7058, 2016. **Anais...** São João da Boa Vista: Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2016.

REGONE, N. N. **Anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada**. 2014. 175 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

REIS, B. A. **Avaliação das propriedades de superfície de ligas de titânio anodizadas com elementos bioativos**. 2018. 56 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia – Biociência, Biomateriais e Ciências Forenses) – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

RENTZ, R. P. **Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos de superfície**. 2017. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RENTZ, R. P. **Avaliação dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de tio2 e suas implicações na morfologia e na adesão ao substrato de titânio**. 2015. 104 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul Porto Alegre, 2015.

REZENDE, M. C. R. A. et al. O papel da adsorção de proteínas na osseointegração. **Archives of Health Investigation**, Araçatuba, v. 4, n. 3, p. 18-25, 2015.

RIBEIRO, H. B. **Espectroscopia Raman em materiais bidimensionais**. 2017. 134 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017.

ROACH, M. D. et al. Tuning anatase and rutile phase ratios and nanoscale surface features by anodization processing onto titanium substrate surfaces. **Materials Science and Engineering: C**, Jackson, v. 58, p. 213–223, 2016.

ROSA, M. B. et al. Formation of titania nanotube arrays by anodisation: DOE approach, **Surface Engineering**, Guaratinguetá, v. 30, p. 115–122, 2014.

SANTOS, C. G. P. **Influência da anodização pulsada nas propriedades da alumina anódica porosa (AAP)**. 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

SANTOS, L. S. **Obtenção e caracterização morfológica, estrutural, mecânica e de molhabilidade de nanotubos de TiO₂ para aplicação em biomateriais**. 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SANTOS, T. C. **Síntese de nanotubos de TiO₂ pelo processo de anodização e caracterização para aplicações fotoeletroquímicas**. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SAVARIS, I. D. **Avaliação de parâmetros do processo de anodização na obtenção de nanotubos de óxido de titânio (TiO₂)**. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia, na área de Ciência e Tecnologia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SEIXAS, M. R. **Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn para aplicações Odontológicas**. 2015. 85 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

SILVA, M. P. et al. Biomateriais e suas atividades sobre proteínas quinases : características químicas e funcionais **Boletim Informativo Geum**, Piauí, v. 7, n. 2, p. 16–23. 2016.

SIMONI, G. M.; SILVA, A. W. As Características físico-químico-biológicas dos biomateriais e suas consequências na saúde humana em aplicações de prótese dentária. **Revista de educação, ciência e tecnologia do IFAM**, Amazonas, vol. 7, n. 2, p. 31-43, 2013.

SINHORETI, M. A. C; VITTI, R. P.; CORRER-SOBRINHO, L. Biomateriais na odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Revista da Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas**, São Paulo, v. 67, n.4, p. 178-183, 2013.

VILLAÇA-CARVALHO, M. F. L. **Efeito na osseointegração de um novo método de nanotexturização de superfície de implantes através de anodização.** 2016. 108 f. Dissertação (Doutorado em Biopatologia Bucal) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, São José dos Campos, 2016.

WU, L. et al. Growth behaviour of anodic oxide film on titanium alloy. **Surface Engineering.** Beijing, v. 31, p. 904–911, 2015.

ZANIOLO, M. M. **Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos.** 2015. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.