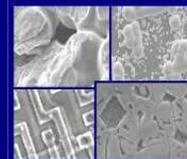




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ EM IMPLANTES DE TITÂNIO

LUCIANO HERBSTRITH BESSAUER

QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

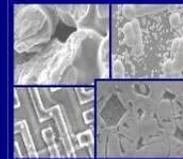
**Porto Alegre
Agosto, 2011**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ EM IMPLANTES DE TITÂNIO

LUCIANO HERBSTRITH BESSAUER

Químico Industrial

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO HUBLER

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2011**

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ EM IMPLANTES DE TITÂNIO

CANDIDATO: LUCIANO HERBSTRITH BESSAUER

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Roberto Hübler – Orientador – PUCRS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos – PGETEMA / PUCRS

Prof. Dr. Cláiton Heitz – Faculdade de Odontologia / PUCRS

*“Tantas vezes pensamos ter
chegado. Tantas vezes é preciso
ir além.”*

(Fernando Pessoa)

DEDICATÓRIA

Dedico a todos que colaboraram para a concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Fernanda dos Santos Fernandes por apoiar-me, incondicionalmente, durante estes dois anos de estudo e trabalho e em todas as situações.

As minhas filhas Luísa Fernandes Bessauer e Flávia Fernandes Bessauer por mesmo em sua inocência cooperarem comigo quando precisei e nos momentos difíceis me confortarem com seu carinho.

A minha mãe Maria do Carmo Lopes Herbstrith pelos ensinamentos, exemplos e dedicação para com os filhos.

Aos meus sogros Waldir e Loiva Fernandes por serem verdadeiros companheiros e mostrarem os valores cristãos.

Ao meu orientador, Roberto Hubler, pelo apoio, auxílio e compreensão em todas as situações.

Ao amigo Felipe pela ajuda e companheirismo.

Aos colegas do GEPSI: Renata, André, Rubia, Mariane, Fabiana, Paula, Demingos, por compartilharem suas experiências e conhecimentos.

Ao CNPQ por oportunizar uma bolsa remunerada e o apoio à pesquisa realizada.

A PUCRS por disponibilizar as condições educacionais necessárias para a conclusão deste trabalho.

À equipe do Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS, pelo atendimento as especificidades necessárias para obtenção das análises.

A todos que contribuíram de alguma forma na elaboração deste trabalho e por esquecimento foram omitidos.

SUMÁRIO

Dedicatória.....	v
Agradecimentos	vi
Sumário.....	vii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de símbolos	xvi
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Evolução dos Biomateriais.....	20
3.2. Biomateriais.....	20
3.2.1. Osseointegração.....	22
3.2.2. A Modificação de Superfície dos Implantes.....	23
3.3. Titânio	24
3.3.1. Resistência do Titânio à Corrosão.....	26
3.3.2. Titânio e Biocompatibilidade.....	27
3.3.3. Composição e Estrutura do TiO ₂	28

3.4. Termodinâmica Eletroquímica	30
3.4.1. Diferença de Potencial Associada ao Metal	34
3.4.2. Diferença de Potencial Associada à Superfície Metálica.....	34
3.4.3. Diferença de Potencial Associada ao Meio Corrosivo	36
3.5. Anodização	37
3.5.1. Passivação	38
3.5.2. Formação dos Nanotubos	39
3.6. Oxidação do Ti-cp	43
3.7. Técnicas de Caracterização.....	45
3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
3.7.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva	46
3.7.3. Difração de Raios X.....	47
3.8. Banho de Ultrassom.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1. Preparação das Amostras de Ti-cp.....	49
4.2. Anodizações	50
4.3. Tratamento Térmico	54
4.4. Técnicas de Análise	55
4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.4.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva	55
4.4.3. Difração por Raios X.....	56

4.4.4. Caracterização Dimensional dos Poros.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1. Escolha da Solução Eletrolítica e Ajustes Preliminares.....	57
5.2. Análise da Morfologia e Estrutura da Superfície dos Corpos de Prova	59
5.2.1. Tratamento Térmico	68
5.3. Análise da Composição Química	76
5.4. Análise das Estruturas Cristalográficas	78
5.5. Caracterização Dimensional dos Poros	83
6. CONCLUSÕES	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. – Representação da estrutura cristalina do titânio pelo método das esferas (A) fase α e (B) fase β [9].	24
Figura 3.2. – Diagrama de Pourbaix, indicando a faixa de estabilidade da água e do titânio [29].	27
Figura 3.3. – Estrutura cristalina do rutilo e anatase.[34]	28
Figura 3.4. – Diagrama de fases titânio-oxigênio, com fases formadas a temperaturas superiores a 400 °C.[35]	29
Figura 3.5. – Esquema de crescimento das camadas de nanotubos de TiO_2 [47].	40
Figura 3.6. – Formação do filme de óxido de titânio compacto [51].	40
Figura 3.7. – Estrutura do campo de potencial para formação do nanotubo. [51]	41
Figura 4.1. – Corpo de prova de Ti (grau 1).	49
Figura 4.2. – Configuração da célula eletrolítica.	51
Figura 4.3. – Configuração do eletrodo acoplado a haste de cobre.	51
Figura 4.4. – Configuração do sistema eletroquímico utilizado.	53
Figura 4.5. – Equipamento forno mufla por microondas utilizado no T.T.	55
Figura 5.1. – Micrografia da superfície do Ti substrato.	59
Figura 5.2. – Imagem dos corpos de prova após anodização. (a) Ti substrato, (b) 14V, (c) 16V, (d) 18V e (e) 20V.	60

Figura 5.3. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 10mm.	61
Figura 5.4. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 20mm.	61
Figura 5.5. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 30mm.	62
Figura 5.6. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 10mm.	63
Figura 5.7. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 20mm.	63
Figura 5.8. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 30mm.	64
Figura 5.9. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 10mm.	64
Figura 5.10. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 20mm.	65
Figura 5.11. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 30mm.	65
Figura 5.12. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 10mm.	66

Figura 5.13. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 20mm.	66
Figura 5.14. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 30mm.	67
Figura 5.15. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 500°C.	68
Figura 5.16. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 500°C.	69
Figura 5.17. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 500°C.	69
Figura 5.18. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 600°C.	70
Figura 5.19. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 600°C.	71
Figura 5.20. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 600°C.	71
Figura 5.21. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14 V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 700°C.	72
Figura 5.22. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de (b) 20mm submetidas a T.T. 700°C.	72

Figura 5.23. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 700°C.	73
Figura 5.24. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 800°C.	73
Figura 5.25. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 800°C.	74
Figura 5.26. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 800°C.	74
Figura 5.27. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 900°C.	75
Figura 5.28. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 900°C.	75
Figura 5.29. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 900°C.	76
Figura 5.30. – Difratoograma do corpo de prova típico de Ti-cp.	78
Figura 5.31. – Difratoograma dos filmes de TiO ₂ formados com aplicação de tensão de 14V.	79
Figura 5.32. – Difratoograma dos filmes de TiO ₂ formados com aplicação de tensão de 16,18 e 20V.	80
Figura 5.33. – Difratoogramas dos corpos de prova T.T. a 500°C.	80
Figura 5.34. – Difratoogramas dos corpos de prova T.T. a 600°C.	81

Figura 5.35. – Difractogramas dos corpos de prova T.T. a 700°C	81
Figura 5.36. – Difractogramas dos corpos de prova T.T. a 800°C.	82
Figura 5.37. – Difractogramas dos corpos de prova T.T. a 900°C.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. – Propriedades físicas e químicas do titânio.	25
Tabela 3.2. – Composição química do titânio comercialmente puro (Ti-cp) (ASTM F67).....	26
Tabela 3.3. – Estequiometria dos óxidos de titânio.....	44
Tabela 4.1. – Parâmetros utilizados no processo de anodização.	54
Tabela 4.2. – Parâmetros utilizados no processo de anodização.	54
Tabela 5.1. - Resultado da composição química dos corpos de prova.	77
Tabela 5.2. – Análise dimensional dos nanotubos obtidos pelo processo de anodização.....	83
Tabela 5.3. – Análise dimensional dos nanotubos tratados termicamente.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>	
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>	
ccc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
CEMM	Centro de Microscopia e Microanálises	
CP-Ti	<i>Comercial Purê Titanium</i>	
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva	
GEPSI	Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces	
H	Hidrogênio	
hcp	estrutura cristalina hexagonal compacta	
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	
nm	Nanômetros	10^{-9}m
O	Oxigênio	
Ti	Titânio	
XRF	Espectrômetro Seqüencial de Fluorescência de Raios X	

RESUMO

BESSAUER, LUCIANO HERBSTRITH. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 EM IMPLANTES DE TITÂNIO**. Porto Alegre. 2011. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O comportamento passivante da camada formada de óxido de titânio é uma característica relevante para a aplicação biomédica. As interações com o meio biológico após a implantação de uma prótese estão diretamente ligadas, entre outros fatores, com as propriedades físico-químicas da superfície do material implantado. As superfícies de titânio que são tratadas química ou eletroquimicamente tendem a desenvolver camadas específicas com composição química e porosidade que promovem a osseointegração. O objetivo deste trabalho é estudar o processo de anodização para desenvolver o crescimento de nanotubos de TiO_2 em substrato de titânio comercialmente puro. Foram utilizadas soluções eletrolíticas de 1M H_3PO_4 e 0,2 % de HF variando a tensão aplicada e alterando o distanciamento entre os eletrodos. Após o processo anódico as espécimes foram tratadas termicamente nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 e 900°C. Os filmes formados e tratados termicamente foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difratometria de raios X (DRX). Os resultados indicaram a formação de nanotubos nos filmes de óxidos de titânio tratados anodicamente em toda extensão da superfície, além de boa uniformidade da camada de óxido e regularidade do diâmetro dos nanotubos de 171nm. As análises da composição química indicaram a presença de fósforo, oriundos das condições do experimento. A estrutura cristalográfica verificada foi hexagonal, a qual corresponde à estrutura do titânio.

Palavras-Chaves: titânio, nanotubos, anodização, osseointegração.

ABSTRACT

BESSAUER, LUCIANO HERBSTRITH. **Development and nanotubes uncl characterization TiO_2 in titanium implants.** Porto Alegre. 2011. (Master's degree in Materials Engineering and Technology). Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The passive behavior of the titanium oxide layer formed is an important characteristic for the biomedical application. The interactions with the biological environment after the implantation of a prosthesis are directly linked, among others factors, with the physicist-chemical properties of the surface of the implanted material. Titanium surfaces that are chemical or electrochemical treated tend to develop specific layers with chemical composition and porosity that promote osseointegration. The goal of this work is to study anodization process, to develop the nanotubes growth in titanium substrate. Electrolytic solutions of 1M H_3PO_4 and 0.2 % HF were used varying the applied voltage and the distance among the electrodes. After the process anodic the specimens were treated thermally in the temperatures of 500, 600, 700, 800 and 900°C. The formed films and treaties thermally were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-rays diffraction (DRX). The results nominated to the formation of nanotubes in the anodic treated titanium oxides films in every extension of the surface, in addition to uniformity of the oxide layer and regularity of the diameter of nanotubes the 0,171 μm . The analyses of the chemical composition indicated the presence of match, derived of the terms of the experiment. The structure crystallographic verified was hexagonal, which corresponds to the titanium structure.

Keywords: titanium, nanotubes, anodic treatment, osseointegration.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida e das atividades desempenhadas por pessoas de faixa etária mais elevada é apontado pelos especialistas como as principais causas do crescimento do número de cirurgias para implantes ortopédicos. Outros fatores a serem considerados são: os acidentes por lesões domésticas, deformidades mais graves provocadas por violência no trânsito e grande incidência de patologias contínuas em pacientes jovens expostos a prática de alguma atividade física [1-4].

Segundo a Associação Brasileira de Importadores e Distribuidores de Implantes e Associação Brasileira da Indústria Médica, Odontológica e Hospitalar, os tratamentos com implantes odontológicos são responsáveis por 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias consumidos por ano no Brasil. O aumento na demanda pela reabilitação oral com implantes está atribuído ao crescimento do número de especialistas, ao melhor diagnóstico por imagem, aprimoramento dos procedimentos, abertura de crédito a população e principalmente ao bom desempenho do setor que coloca no mercado produtos de qualidade e de custo mais baixo [5,6].

Entre as características fundamentais para o sucesso de um implante deve-se destacar o tipo de material usado e as técnicas de tratamento de superfície empregadas. As propriedades biológicas de um determinado material, tais como toxicidade, resistência à corrosão, controle de degradabilidade, módulo de elasticidade e resistência à fadiga entre outros têm sido amplamente pesquisadas. A escolha do material ideal para a utilização como biomaterial numa aplicação biomédica específica possui alta relevância no sucesso da aplicação [7-9].

Se a escolha do biomaterial define o sucesso da aplicação, o tipo de superfície é a principal responsável pela resposta satisfatória do ambiente biológico em relação aos dispositivos médicos artificiais. Nos implantes feitos de titânio¹, usados no tratamento do tecido ósseo, uma das etapas habituais para a produção dos dispositivos é a anodização², que promove a formação de camadas superficiais protetoras de TiO₂ e o aumento da dinâmica de neoformação óssea devido à incorporação de elementos como cálcio e fósforo. Pesquisas recentes mostram que implantes produzidos com titânio apresentam respostas biológicas completamente diferentes dependendo do tipo de superfície utilizada [7-12].

As maiorias das falhas ocorrem nos períodos iniciais após a implantação ou no primeiro ano de suporte de carga. Além do mais, sabe-se que as respostas biológicas a superfície dos implantes nas fases primárias da osseointegração são de fundamental importância para o sucesso clínico dos implantes endósseos. Um dos principais objetivos das pesquisas é o desenvolvimento de artifícios que induzam a uma reparação óssea rápida, guiada e controlada. Mais especificamente, além de acelerar o fenômeno de reparação, os implantes deveriam resultar em uma matriz interfacial com composição e estrutura características de tecido ósseo com propriedades biomecânicas adequadas. Estes resultados permitiriam não somente a recuperação mais rápida do paciente, mas também a fixação estável entre osso e o implante, que forneceria a possibilidade da instalação de carga protética imediata ou precoce sobre o implante. Estes pontos são de grande significância em termos de diminuição do tempo de tratamento e de morbidade, melhor aspecto psicológico do paciente e diminuição de custos [7-12].

¹ O titânio e suas ligas são os materiais metálicos mais comumente utilizados na fabricação de próteses e componentes ortopédicos, devido às suas propriedades mecânicas, elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade. O titânio reage espontaneamente com o oxigênio formando uma fina camada de óxido na superfície. A camada funciona como uma barreira, impedindo que íons metálicos oriundos da matriz metálica sejam liberados para o meio e também prevenindo a corrosão do material.

² A anodização é um método eletroquímico capaz de produzir filmes com diferentes propriedades nas superfícies de materiais. Uma vez que o conhecimento das propriedades físico-químicas das camadas de óxidos de titânio é importante para a biocompatibilidade, é de extrema importância estudar a influência da estrutura do filme formado, bem como da sua da composição química, no processo interação células/implantes [6,7].

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um aparato experimental que permita a formação de nanotubos autoorganizados de óxido de titânio sobre substratos de titânio grau 1 através da técnica de anodização.

2.1. Objetivos Específicos

- Determinar qual o melhor eletrólito para a produção de nanotubos autoorganizados de óxido de titânio para aplicações biomédicas;
- Otimizar as concentrações do eletrólito escolhido (HF / H₃PO₄), a fim de obter superfícies limpas e com uma distribuição homogênea de nanotubos;
- Caracterizar as superfícies formadas para qualificar a influência da diferença de potencial aplicada durante o processo anódico no crescimento dos nanotubos formados;
- Caracterizar as superfícies formadas para qualificar a influência da distância entre os eletrodos de titânio e platina durante o processo anódico no crescimento dos nanotubos;
- Avaliar através do tratamento térmico as mudanças de fases e as temperaturas para o melhoramento da estrutura cristalográfica;
- Analisar os filmes de dióxido de titânio formados na superfície para determinar a sua morfologia, composição química e estrutura cristalina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Evolução dos Biomateriais

Pesquisadores da área de Implantodontia vêm dedicando esforços para encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição de tecidos ósseos no corpo humano. Em uma fase inicial, a procura de tais materiais deu-se através da utilização de materiais de origem biológica, como no caso dos enxertos e dos transplantes, os quais são classificados como autógenos (onde o doador é o próprio receptor), alógenos (onde o doador e o receptor são da mesma espécie) e xenógenos (onde o doador é de origem animal) [1,13].

Ao passar dos anos, a utilização de materiais de origem biológica foi substituída por materiais sintéticos. Estes novos materiais são confeccionados a partir de metais, cerâmicas, polímeros e, mais recentemente, compósitos. As pesquisas com estes materiais envolvem modificações das composições químicas ou métodos de fabricação, alterando significativamente suas propriedades, as quais possibilitam uma melhor aplicação dos materiais e melhor resposta do organismo [1,13].

3.2. Biomateriais

Os biomateriais são definidos como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo [1,13].

Para um biomaterial ser considerado eficiente, o mesmo deve induzir uma rápida, previsível e controlada cicatrização dos tecidos, permitindo sua implantação permanente ou como suporte temporário no corpo humano. A interação da superfície do biomaterial com o organismo, deve prover sinais químicos e físicos que guiem à diferenciação e agrupamento das células promovendo a biofuncionalidade [1,13].

Requisitos são necessários para o biomaterial ser implantado, independentemente da estrutura do tecido, tais como:

- Biocompatibilidade do material em contato com os tecidos: o material não deve apresentar toxicidade, evitando indução das respostas inflamatórias e da imunogenicidade, não pode ser carcinogênico, alergênico ou mutagênico.
- Biofuncionalidade: é necessário que o material utilizado realize as funções para qual foi projetado com uma resposta apropriada do organismo hospedeiro;
- Resistência à degradação frente aos fluidos corporais pela corrosão;
- Bioadesividade: o material deve promover uma boa adesão biológica, físico-química e mecânica, com intuito de promover uma ligação entre a prótese e o tecido adjacente combinando um período apropriado de cicatrização, evitando uma encapsulação fibrosa do implante;
- Prevenir e eliminar qualquer adesão bacteriana.

A seleção dos biomateriais é baseada principalmente na aplicação a que se destinam. Para dispositivos de aplicações em tecidos moles, se propõe a aumentar ou redefinir o tecido (ex.: implantes de seios e faciais). Em indicações ortopédicas e odontológicas, os materiais são componentes estruturais (ex.: próteses de juntas e implantes de raiz de dentes) ou são usados para reparar defeitos ósseos (ex.: parafusos e pinos de fixação). Ao idealizar a aplicação de

um biomaterial, este deve estimular o ambiente biológico a responder de modo positivo, resultando em uma excelente osseointegração [1,13].

3.2.1. Osseointegração

Dados oriundos da Implantodontia demonstram que o sucesso clínico dos implantes está diretamente associado ao fenômeno da osseointegração, definido por diversos autores como “uma conexão direta e estrutural entre um tecido ósseo vivo e organizado e um implante funcional” [14-19].

Os mecanismos pelos quais os implantes endósseos de titânio se integram ao osso podem ser divididos em três diferentes fenômenos: a osteocondução, a neoformação óssea e a remodelação. Durante a fase de osteocondução ocorre a migração de células osteogênicas em diferenciação, provenientes de tecido ósseo vizinho e tecido conjuntivo perivascular indiferenciado, para a superfície do material. A migração das células ocorre através da rede de fibrina que se forma pela resolução do coágulo sanguíneo presente entre o osso e o implante. Assim, a superfície do implante se torna colonizada por uma população de células osteogênicas antes do início da produção de matriz óssea. A seguir, inicia-se a neoformação óssea, a partir da secreção de uma matriz orgânica sem colágeno pelas células osteogênicas. Tal matriz, constituída principalmente pelas proteínas, fornece sítios para a nucleação de fosfato e cálcio, sendo seguida pela formação de cristais, e só então haverá a formação do colágeno a sua subsequente mineralização. A terceira fase de cicatrização, a remodelação óssea, é de particular importância para a estabilidade em longo prazo de um implante [14-19].

Após a implantação, os eventos iniciais que ocorrem na interface osso-implante determinam a falha ou o sucesso dos implantes. Imediatamente após a implantação ocorre dissolução e/ou precipitação de íons, adsorção de lipídios, açúcares e proteínas, adesão proliferação celular e deposição de produtos de secreção celular [14-19].

As modificações nas superfícies dos implantes de titânio têm aumentado o contato entre o osso e o implante, auxiliando no processo de osseointegração. Modificações na superfície atuam em diferentes estágios da osseointegração, incluindo na diferenciação das células presentes na interface osso-implante imediatamente após a implantação cirúrgica, bem como na qualidade da matriz óssea calcificada na superfície do implante [14-19].

A rugosidade da superfície tem fundamental importância nos primeiros estágios da vascularização do tecido, que se forma em torno do implante imediatamente após a cirurgia. Ela é responsável pelos parâmetros de migração, alinhamento, orientação, adesão, crescimento das proteínas e das funções celulares [14-19].

3.2.2. A Modificação de Superfície dos Implantes

Com o objetivo do aumento da área de superfície e da qualidade de adesão da interface osso-implante, processos de modificação de superfície têm sido propostos, sendo muito baseados no princípio de que uma melhor e mais rápida osseointegração pode ser alcançada por meio da alteração topográfica do implante. Um dos principais objetivos da atual pesquisa em implantes é o desenvolvimento de propriedades que induzam à uma reparação óssea rápida, guiada e controlada. Mais especificamente, além de acelerar o fenômeno de reparação, os implantes deveriam influenciar na formação de uma matriz óssea interfacial, denominada de neo-óssea, com composição, estrutura e propriedades biomecânicas adequadas e semelhantes àsquelas da matriz óssea original. Estas adequações permitiriam não somente a recuperação mais rápida do paciente, mas também a fixação estável entre o osso e o implante, a qual forneceria a possibilidade da aplicação de carga mecânica mastigatória de modo imediato sobre o implante. Isto induz a um grande diferencial na diminuição do tempo de tratamento, aumento da casuística de sucesso, melhor efeito psicológico no paciente além da diminuição dos custos clínicos. Os diversos processos de modificação de superfície nos implantes de titânio levam a necessidade de se caracterizar estas superfícies, a fim de correlacioná-las às respostas biológicas correspondentes [20-24].

Para ocorrer à formação de tecido ósseo é necessário que haja a captação e a reprodução de células precursoras de osteoblastos, que as mesmas se diferenciem em osteoblastos e produzam matriz extracelular não mineralizada, que serão posteriormente calcificadas. Estes eventos são bastante influenciados por algumas propriedades dos implantes, tais como, as características físico-químicas, a energia de superfície e a topografia da superfície [20-24].

3.3. Titânio

O titânio pertence à família IV B da tabela periódica, tem número atômico 22, com peso atômico 47,9 g/mol e densidade 4,54 g/cm³. Em sua forma elementar possui estrutura hexagonal compacta (HCP - fase α) até a temperatura de 882,5°C. Acima desta temperatura, o titânio transforma-se em estrutura cúbica de corpo centrado (CCC – fase β). Ambas as estruturas podem ser observadas na Figura 3.1 [20-24].

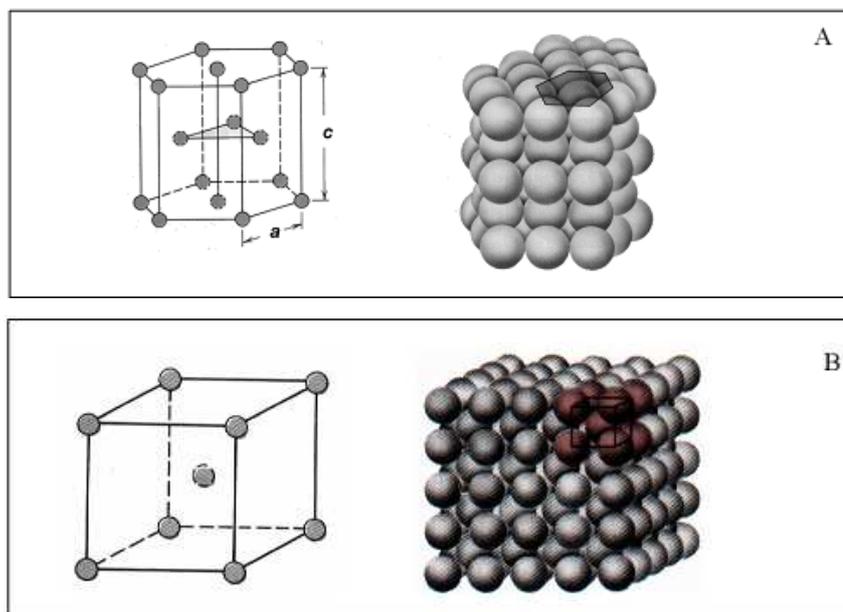


Figura 3.1. – Representação da estrutura cristalina do titânio pelo método das esferas (A) fase α e (B) fase β [9].

O titânio pode formar compostos bivalentes, trivalentes e tetravalentes. A valência variável é uma das características dos elementos de transição, pois

possuem os orbitais eletrônicos internos incompletos. A Tabela 3.2 apresenta resumidamente as principais propriedades do titânio [20-24].

Tabela 3.1. – Propriedades físicas e químicas do titânio.

PROPRIEDADE	VALOR
Configuração eletrônica externa	3d ² 4s ²
Ponto de fusão	1668°C
Ponto de ebulição	3260°C
Potencial de ionização	6,83 eV
Eletronegatividade	1,6
Módulo de elasticidade	107 GPa
Módulo de cisalhamento	45 GPa
Coefficiente de Poisson	0,34
Limite de escoamento	450 MPa
Limite de resistência à tração	520 MPa

FONTE: [20]

O titânio é um metal bastante reativo, possui baixa densidade e elevada resistência à corrosão. A resistência à corrosão é baseada na formação de um óxido estável que funciona como uma camada protetora, a qual é determinante para as propriedades superficiais. Este comportamento passivante permite diferentes aplicações, desde equipamentos de processamento químico, implantes cirúrgicos e aparelhos protéticos [25-28].

O titânio comercialmente puro (Ti-cp) é normalmente utilizado como implante em humanos. Possui módulo de elasticidade compatível ao osso humano, quando comparado a outros metais que também são utilizados como implantes, distribuindo a carga aplicada pela interface implante-osso. Quando há necessidade de altas resistências mecânicas, algumas ligas metálicas podem ser utilizadas, como, por exemplo, Ti-6Al-4V, Ti318 e Ti350 [25-28].

O Ti-cp possui teores entre 98 e 99,5% de pureza e está disponível em quatro graus, conforme os teores dos elementos presentes em sua composição, apresentados na Tabela 3.2 [25-28].

Pesquisadores consideram o titânio como um excelente metal para a Implantodontia devido as suas propriedades físico-químicas, especialmente a capacidade de formação espontânea de uma camada fina e protetora de óxido na superfície do metal a temperatura ambiente, a qual confere ao titânio bioinércia quando inserido em tecidos, não liberando íons que possam reagir com moléculas orgânicas dentre outras características. As propriedades do óxido formado nas superfícies dos implantes é um fator importante durante o processo de osseointegração [25-28].

Tabela 3.2. – Composição química do titânio comercialmente puro (Ti-cp) (ASTM F67)

<i>Elemento</i>	<i>GRAU 1</i>	<i>GRAU 2</i>	<i>GRAU 3</i>	<i>GRAU 4</i>
Nitrogênio	0,03	0,05	0,05	0,05
Hidrogênio	0,0125	0,0125	0,0125	0,0125
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50

Obs.: composição máxima (%) ppm FONTE: [25]

3.3.1. Resistência do Titânio à Corrosão

O titânio é um dos materiais de engenharia mais resistentes à corrosão. Esse metal apresenta excelente resistência à corrosão devido à presença de uma camada de óxido superficial natural que cresce espontaneamente quando a superfície do titânio é exposta ao ar. Pode ser utilizado em uma ampla faixa de soluções aquosas e sobre uma ampla faixa de temperaturas sem sofrer dissolução significativa. O titânio e suas ligas apresentam corrosão apreciável apenas em soluções concentradas de alguns ácidos, particularmente os ácidos fluorídrico, clorídrico, sulfúrico, fosfórico, oxálico e fórmico, além de quaisquer soluções contendo o íon fluoreto [29-31].

A aplicação de elevados potenciais anódicos em meio aquoso torna a água instável, e segundo se observa no Diagrama de Pourbaix da Figura 3.2, ocorre à reação de evolução de oxigênio, pois os potenciais aplicados são

muito superiores ao da linha B. Se a formação de O_2 ocorre dentro do filme surgirão bolhas que podem romper a camada de óxido. Toda a faixa de estabilidade termodinâmica da água a 25°C e a 1 atm o Ti apresenta o óxido TiO_2 estável [29-31].

Tanto a resistência à corrosão do titânio como a região de estabilidade química do TiO_2 podem ser observadas no Diagrama exibido na Figura 3.2 [29-31].

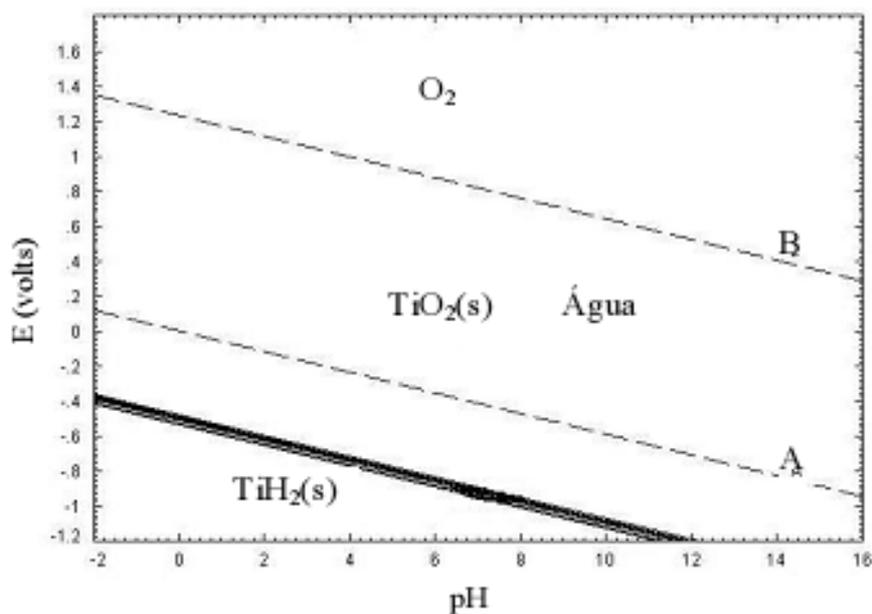


Figura 3.2. – Diagrama de Pourbaix, indicando a faixa de estabilidade da água e do titânio [29].

3.3.2. Titânio e Biocompatibilidade

A capacidade de o material produzir uma resposta apropriada no hospedeiro, em uma aplicação específica é denominada biocompatibilidade, ou no caso de um implante ósseo, é a capacidade de o material induzir a formação de um novo tecido ósseo pela diferenciação de células osteoprogenitoras. Para ser definido como biocompatível, o material usado como implante permanente, deve, ser resistente aos ataques degradativos ou corrosivos por fluidos fisiológicos; o implante não poderá modificar a

composição eletrolítica do tecido ou do plasma onde será instalado; não deverá interferir no sistema de defesa do organismo; não deverá proporcionar qualquer trauma sangüíneo; deve preservar a natureza das proteínas do plasma; deverá ser conformado de forma anatomicamente adequada e os constituintes do material devem suportar as solicitações sem ocorrência de fadiga ou fratura catastrófica durante o tempo de vida útil estimado do implante [32-33].

3.3.3. Composição e Estrutura do TiO_2

O dióxido de titânio possui caráter anfótero e é um dos mais estáveis óxidos do elemento titânio. Ele é alotrópico ocorrendo em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal, $a=b=4,584 \text{ \AA}$), anatase (tetragonal, $a=b=3,782 \text{ \AA}$, $c=9,502 \text{ \AA}$) e brookita (romboédrico, $a=5,436 \text{ \AA}$, $b=9,135 \text{ \AA}$, $c=5,135 \text{ \AA}$). Os arranjos cristalinos nas estruturas do rutilo e anatase, apresentam os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativos, respectivamente. Entretanto, cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a aproximadamente $1,98 \text{ \AA}$ e outros 4 a $1,94 \text{ \AA}$, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido conforme a Figura 3.3 [34-35].

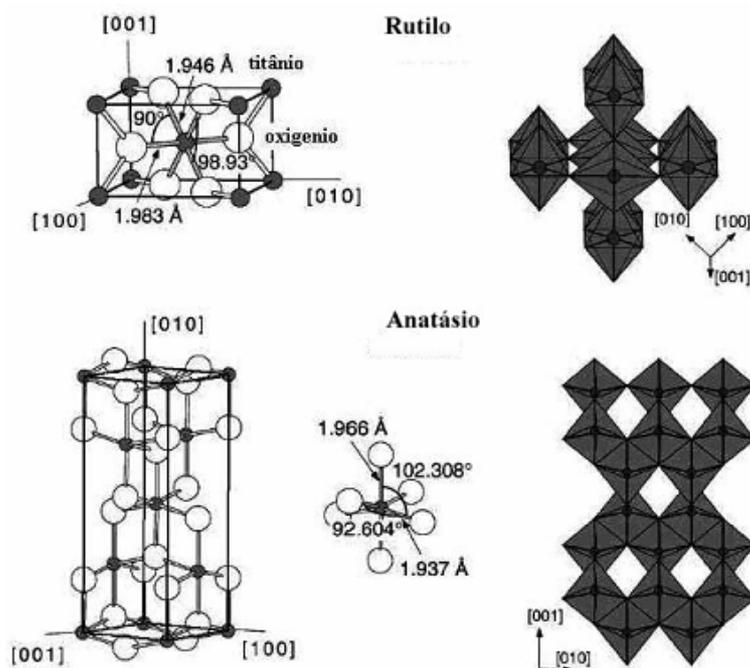


Figura 3.3. – Estrutura cristalina do rutilo e anatase.[34]

O titânio existe em vários estados de oxidação devido ao seu elevado potencial de oxidação. Além disso, o oxigênio possui grande solubilidade em sua estrutura metálica, e conseqüentemente pode dar lugar à formação de vários óxidos com uma relação O/Ti muito extensa no intervalo de 0 a 2. Esta propriedade tão específica do titânio leva a uma grande quantidade de óxidos, como apontado pelo diagrama de fases Ti-O da Figura 3.4 [34-35].

O titânio é capaz de absorver no seu retículo cristalino até cerca de 40% de oxigênio atômico em solução sólida intersticial. A este tipo de estrutura pertencem todas as fases Ti_yO_x com $x < 0,7$ %atom, entre as quais se destacam Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 e até $Ti_{10}O_{19}$ [34-35].

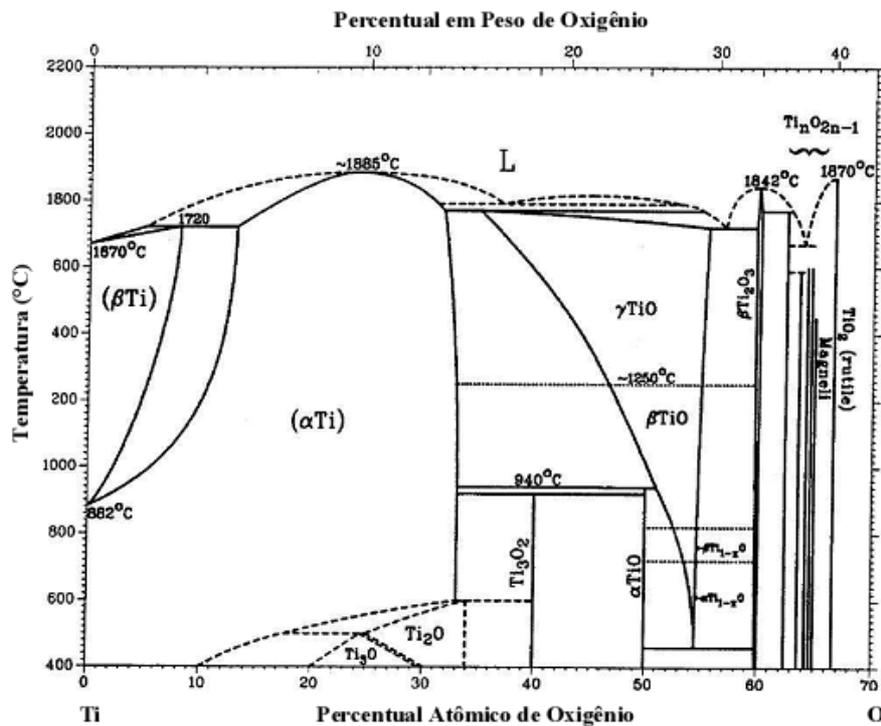


Figura 3.4. – Diagrama de fases titânio-oxigênio, com fases formadas a temperaturas superiores a 400 °C.[35]

A primeira fase intermediária TiO , corresponde a todas as formas TiO_x com $0,7 < x < 1,3$ %atômica de oxigênio. A próxima fase intermediária esta baseada na composição Ti_2O_3 . Antes da região de formação de TiO_2 forma-se uma fase com menor teor de oxigênio, a serie de óxidos de titânio, Ti_nO_{2n-1} , que engloba, o intervalo de $n = 3 - 10$, e compreende uma grande variedade de

espécies. As fases denominadas magneli com $n = 4 - 10$ correspondem a uma série homóloga de óxidos, desde Ti_4O_7 [34-35].

Vários experimentos com amostras de Ti-cp, oxidam termicamente em amostras de ar ambiente, entre 300° e $800^\circ C$, durante 48 horas, observando a formação de anatase cristalina a partir de aproximadamente $300^\circ C$. Em torno de $450^\circ C$ o rutilo começa a nuclear, e o filme de óxido passa a ser constituído das fases rutilo e anatase. Entre $680^\circ C$ e $730^\circ C$ a anatase já não era mais estável, convertendo para rutilo, que foi o único óxido estável acima de $730^\circ C$ [34-35].

3.4. Termodinâmica Eletroquímica

Para qualquer sistema químico, a descrição do estado e equilíbrio de cada um de seus componentes pode ser feita através da grandeza do potencial químico. Para o componente j define-se o potencial químico (μ_j) através da relação

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial x_j}\right)_{x_i \neq j, T, p} \quad (1)$$

onde G é a energia livre de Gibbs do sistema e x_j a fração molar da espécie j . O sistema encontra-se a temperatura T e pressão p . A base desta definição fundamenta-se no fato do potencial químico representar variação de energia livre que ocorre quando *um mol* do componente j é adicionado ao sistema, mantendo-se a composição com relação aos demais componentes, a temperatura e a pressão constantes [36-37].

Se um sistema está em equilíbrio, sua composição permanece inalterada em função do tempo, ou seja, de acordo com os conceitos acima, os potenciais químicos de seus componentes não variam com o tempo e são iguais em qualquer parte do sistema. Caso a última condição não seja satisfeita, as energias livres dos componentes mudariam em diferentes locais ou fases, o que levaria a uma evolução de eventos, direcionando o sistema ao seu estado de menor energia, ou seja, o sistema estaria fora de seu estado de

equilíbrio. Assim sendo, para o componente j presente em duas fases distintas que formam o mesmo sistema (fase α e fase β), o equilíbrio será descrito pela igualdade

$$\mu_{j\alpha} = \mu_{j\beta} \quad (2)$$

Para as duas fases que formam a interface eletrodo/solução eletrolítica, a descrição do equilíbrio deve considerar a presença dos campos elétricos ali existentes. Deste modo, a descrição do equilíbrio deve ser feita através do conceito mais completo denominado de potencial eletroquímico. Para certa espécie iônica j com valência z_j , o potencial eletroquímico relaciona-se com o potencial químico através da equação

$$\mu_j = \mu_j + z_j F \phi \quad (3)$$

onde F é a constante de Faraday e ϕ é o potencial elétrico ao qual a espécie estará submetida. Assim, o potencial eletroquímico terá um significado semelhante ao do potencial químico acima apresentado com a diferença de que também os componentes do trabalho elétrico são incluídos no trabalho local. A descrição de equilíbrio em termos de potencial eletroquímico é análoga a anterior, ou seja, para um sistema em que as fases α e β estão em contato entre si,

$$\mu_{j-\alpha} = \mu_{j-\beta} \quad (4)$$

$$\mu_{j\alpha} + z_j F \phi_\alpha = \mu_{j\beta} + z_j F \phi_\beta \quad (5)$$

de onde se pode obter:

$$\Delta\phi = \phi_\alpha - \phi_\beta = (\mu_{j\beta} - \mu_{j\alpha}) / z_j F \quad (6)$$

sendo que $\Delta\phi$ representa a diferença de potencial elétrico existente entre as fases α e β . A equação (6) é a definição termodinâmica da diferença de

potencial. Em um sistema eletroquímico, se as fases α e β for o metal do eletrodo e a solução eletrolítica, respectivamente, $\Delta\phi$ representará a diferença de potencial galvânico da interface eletrodo/solução [36-37].

O potencial químico de uma espécie em um determinado sistema é função de sua concentração, expressa em termos da fração molar. Para soluções ideais pode-se escrever:

$$\mu_j = \mu_{j0} + RT \ln a_j \quad (7)$$

sendo, portanto, o estado-padrão aquele correspondente à situação em que a atividade do componente é unitária. A correlação entre as escalas termodinâmica e convencional de concentração é feita em termos de um coeficiente de atividade γ de tal forma que, para a escala de fração molar,

$$a_j = \gamma_j x_j \quad (8)$$

sendo que γ_j resulta função de x_j . Assim, para calcular os valores de a_j e a partir destes os valores dos potenciais químicos, os correspondentes valores de γ_j devem ser conhecidos [36-37].

Uma forma de se obter os coeficientes de atividades é através da teoria de Debye-Huckel. Para soluções diluídas de um eletrólito univalente, pode-se empregar a seguinte relação obtida a partir de:

$$\log \gamma_j = -A \quad (9)$$

onde A é uma constante dependente apenas da constante dielétrica do solvente e da temperatura. Para água a 25°C, $A \cong 0,507$.

Outro conceito importante pode ser discutido a partir da equação (6) e equações subseqüentes. Suponha-se que em uma interface eletrodo/solução se estabeleça o equilíbrio



através da equação (6) pode-se escrever:

$$\Delta\phi = \phi_s - \phi_M = \mu_{M^+} / z+F \quad (11)$$

e assim, substituindo as equações para os potenciais químicos dadas pela equação (7) e observando que a concentração de M^{z+} no metal é uma constante correspondente à fração molar unitária, obtém-se:

$$\Delta\phi = \mu_{M^+,M} - \mu_{M^+,s} / z+F - RT / z+F \ln a_{M^+} \quad (12)$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 - RT / z+F \ln a_{M^+} \quad (13)$$

onde a_{M^+} é a atividade da espécie M^+ na solução. A expressão (13) é conhecida como equação de Nernst que, no presente caso, é válida para a interface galvânica. Considerando as duas interfaces que formam os sistemas eletroquímicos e assumindo que um dos eletrodos é o eletrodo padrão de hidrogênio, para o qual se define $\Delta\phi = 0$, pode-se escrever a equação (13) na notação convencional em termos do potencial do eletrodo ou seja, para o caso considerado

$$E = E^0 - RT/z+F \ln a_{M^{z+}} \quad (14)$$

ou, genericamente, considerando um caso qualquer,

$$E = E^0 - RT/n \ln \prod a_v(\text{produtos}) / \prod a_v(\text{reagentes}) \quad (15)$$

onde os termos no interior do logaritmo representam a produtória das atividades dos produtos e reagentes, cada uma delas elevada aos respectivos coeficientes estequiométricos e n é o número de elétrons intercambiados na reação global da célula eletroquímica [36-37].

3.4.1. Diferença de Potencial Associada ao Metal

As principais diferenças de potenciais associadas ao metal são:

a) *contorno dos grãos*: ao redor dos grãos cristalinos, os átomos apresentam desarranjos, em virtude do encontro entre os grãos, determinando certas imperfeições no interior dos cristais. O espaço entre dois grãos é uma zona ou região heterogênea quando comparada com o grão, seja por impurezas existentes na interface, ou diferentes orientações nos átomos adjacentes [28, 36-38].

Geralmente, o contorno dos grãos funciona como área anódica (corrosão intergranular) e o grão, como área catódica. No entanto, há metais que, em certas soluções, podem apresentar o contorno do grão como região *catódica* em relação ao grão *anódico*.

b) *orientação dos grãos*: em distintas direções devem apresentar diferentes potenciais;

c) *diferença de tamanho dos grãos*: quando o metal é constituído de partículas em distribuição granular heterogênea, um grão fino apresenta maior diferença de potencial do que um grão grosseiro e

d) *tratamento térmico ou metalúrgico diferentes*: na hipótese de uma parte de certa superfície metálica sofrer um tratamento térmico diferente das demais regiões da superfície haverá diferença de potencial. Entre elas, situação comum em soldagem de peças metálicas. O aquecimento modifica a natureza das fases ou de suas composições, originando diferença de potencial [28, 36-38].

3.4.2. Diferença de Potencial Associada à Superfície Metálica

Quanto à superfície metálica tem-se, em destaque:

a) *polimento da superfície metálica*: é um aspecto evidenciado em metais formadores de película protetora como o ferro, o alumínio, o zinco e outros. Superfícies metálicas, altamente polidas, podem apresentar potenciais diferentes daqueles de superfícies rugosas. Esta ddp parece ser devida ao fato de que a película formada em uma superfície rugosa apresenta descontinuidade com relação à camada criada em uma superfície polida ou lisa [28, 36-38].

A presença de situações que possam provocar escoriações ou danificações, como riscos na superfície dos metais quando estes formam película protetora, pode causar corrosão visto que a área riscada, portanto desprotegida, funciona como área anódica. Nestes casos têm-se, geralmente, grandes áreas catódicas em presença de pequenas áreas anódicas, ocorrendo corrosão acentuada nestas últimas;

b) *bordas de superfície metálica*: as bordas geralmente rugosas e desiguais, originárias de cortes, são submetidas a certas deformações a frio, criando condições ao ataque, em determinados meios corrosivos, pois são áreas anódicas;

c) *diferença de forma*: a forma de um material metálico poderá ocasionar ataque de corrosão. Superfícies convexas apresentam menores sobretensão para o hidrogênio do que superfícies côncavas, daí podem surgir potenciais diferentes. Filmes de menores diâmetros são mais susceptíveis ao processo corrosivo;

d) *deformações diferenciais*: a parte de um metal sujeita as deformações poderá apresentar potencial diferente de uma não deformada. Assim, quando o metal é submetido à tensão, observa-se que a região tensionada funciona como anodo.

e) *Pré-exposição diferentes*: quando áreas de um metal são expostas a certo meio corrosivo e, logo em seguida, todo o metal é colocado em um meio

corrosivo distinto, podem surgir correntes de corrosão entre as áreas diferentemente expostas.

Quando um metal é exposto, parcialmente, ao ar, oxigênio ou outro meio ambiente que possa formar película protetora e em seguida, exposta totalmente a um meio corrosivo, são observados ataques mais freqüente nas áreas não expostas inicialmente (sem película protetora). As zonas protegidas funcionam como *áreas catódicas* e as outras como *zonas anódicas* [28, 36-38].

3.4.3. Diferença de Potencial Associada ao Meio Corrosivo

Principais diferenças de potenciais associadas ao meio:

a) *agitação diferencial*: consiste na agitação forte de um eletrólito, próximo à superfície metálica, enquanto outra parte continua em repouso ou sofre pouca agitação. Tal condição poderá ocasionar diferença de potencial e, portanto, *corrente de corrosão*.

Se o líquido, que sofre agitação, estiver em atmosfera de ar ou oxigênio, poderão existir os efeitos de *aração diferencial*, pois, em dado momento, o efeito da agitação permite que mais oxigênio entre em contato com a superfície metálica, próxima da agitação [28, 36-38].

Os metais ferro e alumínio apresentam, como áreas anódicas, as regiões em contato com a parte do líquido em repouso, ou seja, prevalece o efeito de *aração diferencial*. Já o cobre comporta-se inversamente, isto é, as áreas anódicas são as próximas ao líquido agitado;

b) *concentração diferencial*: a diferença de concentrações em um metal forma uma pilha onde a área anódica é a de menor concentração do íon metálico, enquanto que a área catódica é a de maior concentração do íon metálico. Geralmente, essa pilha ocorre em locais onde há formação de frestas, devido às superfícies metálicas superpostas ou na interface de superfície metálica e não-metálica. A fresta só será prejudicial se for estreita

para manter o meio corrosivo estagnado ou suficientemente largo para permitir a penetração na fresta, do meio corrosivo.

c) *iluminação diferencial*: No caso de áreas de uma superfície metálica, imersa em uma solução, receberem iluminações diferentes, pode haver potenciais distintos entre essas áreas. Parece que a *área menos iluminada é anódica e a área mais iluminada é catódica*.

d) *aquecimento diferencial*: quando há aquecimento diferencial, ou seja, parte de uma superfície metálica está em contato com um eletrólito de temperatura T e outra parte, do mesmo metal, permanece imerso no eletrólito de temperatura t , haverá presença de diferença de potencial podendo haver correntes de corrosão. Nestas condições forma-se uma pilha *termogalvânica*. No caso de $T > t$ a região sob a temperatura T será área anódica e a área de temperatura t será a catódica [28, 36-38].

3.5. Anodização

Anodização é um processo eletroquímico de tratamento da superfície que permite preservar todas as qualidades do metal, protegendo-o contra agressividade do meio ambiente, a partir da criação de uma camada de óxido sobre a superfície [39-42].

A célula eletroquímica é o dispositivo no qual ocorrem reações de oxidação-redução, permitindo a interconversão de energia elétrica e química. As células eletroquímicas podem ser divididas em dois tipos: célula galvânica e célula eletrolítica. Nas células galvânicas o processo é um trabalho elétrico. Na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, no qual é utilizada energia elétrica para produzir uma reação química [39-42].

Na anodização ocorrerá a adsorção dos ânions da solução sobre a camada de óxido em formação. Este fenômeno desencadeará também outras reações que poderão promover o crescimento do óxido de titânio, processo

complexo que não envolve apenas o estudo do titânio e da natureza do eletrólito. Outros parâmetros devem ser considerados, como a temperatura, densidade de corrente aplicada e velocidade de agitação da solução [39-42].

As superfícies de titânio tratadas eletroquimicamente desenvolvem topografias específicas, refletindo diferenças nas velocidades de passivação/dissolução do material. Pode-se preparar a superfície com topografia específica e composição química que influencie e promova a osseointegração [39-42].

O processo de anodização é feito através da utilização de um anodo de titânio e um catodo de platina, prata ou aço inoxidável, etc., com o objetivo de produzir uma camada de óxido estável e biocompatível sobre a superfície do substrato [39-42].

Este filme passivo possui normalmente poucos nanômetros de espessura e diferentes óxidos podem estar presentes, dentre os quais TiO_2 , sendo o mais estável. A heterogeneidade da superfície é fator da passividade, a qual difere de óxido para óxido, pois a formação depende significativamente da sua composição [39-42].

A nova camada de óxido formada é porosa e está firmemente aderida ao substrato, o que beneficia a resposta biológica do implante. Outra vantagem deste processo é a possibilidade de incorporar íons de cálcio e fósforo à superfície, através do controle da composição e concentração do eletrólito. Estudos recentes demonstram que os implantes de titânio anodizados promovem uma otimização na interação metal/tecido [39-42].

3.5.1. Passivação

Para a maioria dos metais, a passividade está baseada na formação espontânea de uma fina camada de óxido sobre a superfície metálica em contato com o ambiente. Esses filmes, que em muitos casos não passam de

poucos nanômetros, agem como uma barreira à reatividade entre a superfície metálica e o ambiente agressivo. São as características do filme, em termos das propriedades de transporte iônico e eletrônico ou em termos da sua estrutura química, que determinam a taxa de dissolução de metais passivos em um ambiente específico [43-47].

A ocorrência da passividade está intimamente relacionada à natureza do metal, sua composição e estrutura cristalina, bem como a composição da fase líquida ou gasosa em contato com o mesmo, ou seja, a quantidade e natureza dos ânions presentes e o pH da solução [43-47].

A estabilidade eletrônica do filme passivo é geralmente determinada pela distribuição de níveis de energia eletrônicos, enquanto que a estabilidade à corrosão é principalmente associada aos níveis de energia químicos dos constituintes da camada superficial dos materiais sólidos. É necessário o conhecimento das propriedades tanto atômicas quanto eletrônicas dessa camada superficial para o melhor entendimento da passividade de metais [43-47].

As diferentes propriedades dos filmes passivos são: composição química, estrutura, espessura e estequiometria, propriedades iônicas e eletrônicas [43-47].

3.5.2. Formação dos Nanotubos

O processo de formação de nanotubos de TiO_2 em substrato de Ti pode ser descrito conforme é ilustrado no esquema mostrado na Figura 3.5 [47-51].

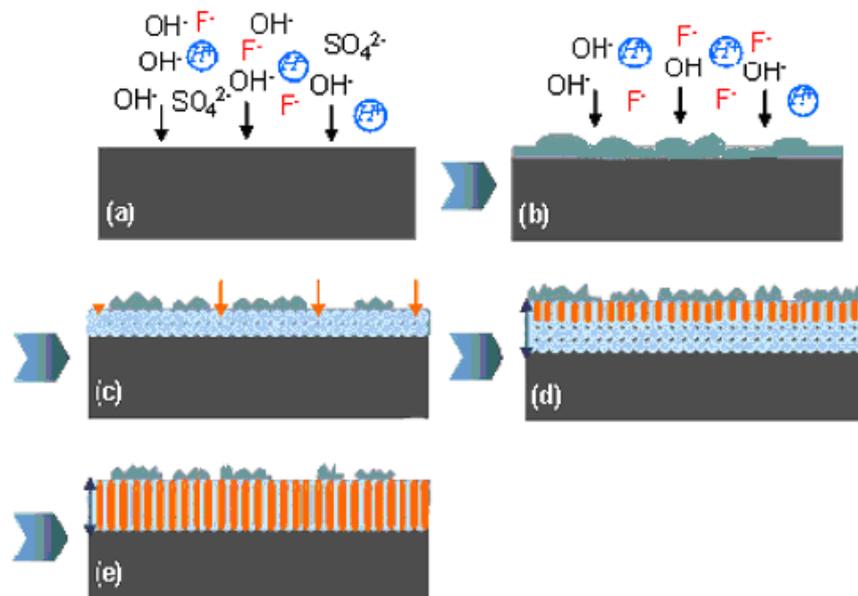


Figura 3.5. – Esquema de crescimento das camadas de nanotubos de TiO_2 [47].

No início do processo, no qual a voltagem está promovendo a ionização, o substrato está imerso no eletrólito e ainda não sofreu influência do mesmo. Com o aumento dos íons OH^- na solução aquosa, é promovido o crescimento anódico de óxidos na superfície do metal e ganho adicional pelo movimento de íons O^{2-} e Ti^{4+} no óxido em crescimento. A reação (16) descreve a formação dos óxidos compactos.



O resultado da formação do filme óxido compacto é esquematicamente mostrado na Figura 3.6.

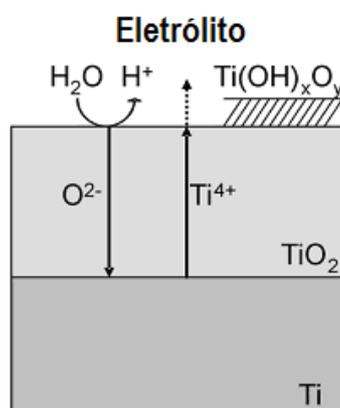


Figura 3.6. – Formação do filme de óxido de titânio compacto [51].

Com o crescimento da camada de óxido compacta, a força do campo de potencial decresce exponencialmente, limitando a espessura da camada. A migração dos íons Ti^{4+} para a interface óxido/eletrólito pode formar um hidróxido que precipitará no substrato, fazendo com que a tensão aplicada decaia, formando uma camada pouco aderida e porosa, retardando a difusão. Na presença de íons fluoreto, ocorre à minimização deste efeito pela capacidade de dissolução do óxido para formação do complexo $Ti(F_6)^{2-}$, demonstrado na reação (17).



Por possuir um pequeno raio atômico, o íon fluoreto penetra facilmente na camada de barreira de TiO_2 crescente, sendo transportado pelo óxido pelo campo de potencial. A dissolução da camada de barreira pelo eletrólito provoca a formação de inúmeros pontos de ataque na superfície. Estes são produzidos no centro das células hexagonais iniciando os poros. Cada ponto de ataque, ou poro, pode ser considerado uma fonte de corrente, a partir da qual vai se desenvolver um campo de potencial, como mostrado na Figura 3.7 [47-51].

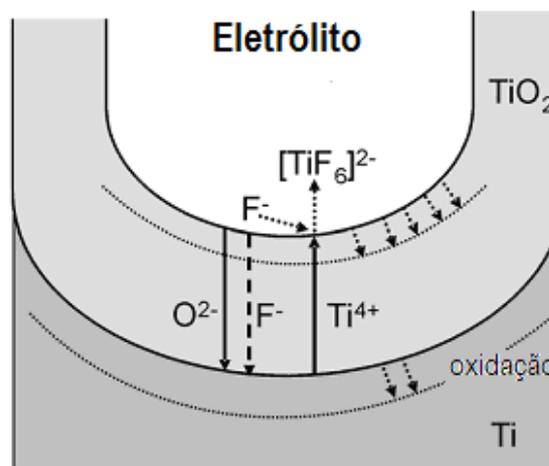


Figura 3.7. – Estrutura do campo de potencial para formação do nanotubo. [51]

A contínua complexação promove um ataque químico permanente ou formação de TiO_2 , que previnem a precipitação do hidróxido, fazendo com que

os íons Ti^{4+} cheguem à interface óxido/eletrólito para ocorrer a solvatação para TiF_6^{2-} , demonstrado na reação (18).



Para obter uma formação adequada dos nanotubos, além da cinética de formação, devem-se considerar parâmetros necessários para o processo eletrolítico:

- Eletrólito - as concentrações dos eletrólitos devem possuir um equilíbrio, pois se forem baixas resultam em resistência elétrica muito alta, exigindo altas tensões que impedem a formação apropriada do filme de óxido. Concentrações elevadas dissolvem o filme muito rápido e também impedem a formação apropriada do filme.
- Corrente – a corrente usual para processo de anodização equivale a 10 a 20 volts. Correntes mais altas formam uma camada de óxido irregular e mais baixa, formam camadas porosas com menor resistência.
- Agitação – promove a homogeneidade dos íons na solução eletrolítica, gera ataque na totalidade da superfície e formação de sobrecamadas.
- Temperatura – é necessário o controle rigoroso da temperatura, pois a necessidade de formação de filmes óxidos com boa resistência a corrosão, formam-se a baixas temperaturas. O filme anódico tem alta resistência elétrica, gerando calor com a passagem de corrente elétrica. Portanto, existe uma tendência ao aquecimento do banho ao longo da anodização, necessitando o resfriamento do mesmo.
- Fonte de alimentação – para o processo de anodização, é de grande importância a corrente que percorre a superfície do eletrodo. Esta corrente deve ser mantida constante durante o processo. Uma vez que a resistência do conjunto varia ao longo do processo, têm-se duas opções: usar uma fonte de tensão variável regulada manualmente para manter a corrente constante, ou utiliza-se uma fonte ajustável de corrente [52-57].

3.6. Oxidação do Ti-cp

O titânio e suas ligas são capazes de absorver oxigênio em solução sólida no seu retículo cristalino. O Ti-cp é resistente à corrosão em ambientes naturais, incluindo água do mar, fluidos corpóreos, sucos de frutas e vegetais; e, quando submetido à exposição contínua à água do mar por cerca de 18 anos apresenta somente uma descoloração superficial – não sendo susceptível à corrosão sob tensão, a não ser que o Ti-cp possua teor de oxigênio superior a 0,3% . No entanto, o Ti-cp pode sofrer corrosão causada pelos fluidos corpóreos, que contêm vários íons e moléculas orgânicas e inorgânicas [52-57].

No Ti-cp e na maioria das ligas de titânio, zonas de solda são tão resistentes à corrosão quanto o metal base. Outros processos de conformação mecânica, como o dobramento e a usinagem, parecem não influenciar significativamente na resistência à corrosão destes materiais [52-57].

Quando ocorre a absorção de oxigênio pelo Ti-cp, as propriedades metálicas são preservadas, mas o retículo cristalino sofre uma ligeira expansão [52-57].

Os átomos de oxigênio são randomicamente distribuídos no espaço hexagonal do retículo cristalino do Ti-cp. Quando o oxigênio ultrapassa o que corresponde a estequiometria 0,42, o Ti-cp forma uma fase não metálica do tipo CCC, que pertence ao óxido de titânio do TiO. Após $\text{TiO}_{1,46}$ aparece uma região com duas fases, sendo que esta apresenta um arranjo 1,46 à $\text{TiO}_{1,70}$, que corresponde ao cristalino do tipo CCC, com um teor de oxigênio de TiO_2 [52-57].

Antes da região de formação do TiO_2 forma-se uma fase com menor teor de oxigênio, sendo denominada de fase de Magnelli. Para teores acima do $\text{TiO}_{1,90}$ tem-se a fase α , correspondente ao TiO_2 [52-57].

Na Tabela 3.3 é apresentado um resumo dos óxidos de Ti-*cp* estequiométricos, e na Figura 3.4 observa-se o diagrama de fases do titânio-oxigênio, que mostra as fases formadas a temperaturas superiores a 400°C [52-57].

Tabela 3.3. – Estequiometria dos óxidos de titânio.

Faixa de fase formada	Fases e estruturas
Ti a TiO _{0,42}	Fase Ti α - estrutura hc
TiO _{0,42} a TiO _{0,6}	Fase intermediária Ti α - Ti β
TiO _{0,6} a TiO _{1,25}	Fase Ti δ , estrutura ccc (TiO)
TiO _{1,25} a TiO _{1,46}	Transição de fase Ti β - Ti γ
TiO _{1,46} a TiO _{1,70}	Fase de Ti γ , estrutura hc (Ti ₂ O ₃)
TiO _{1,70} a TiO _{1,90}	Fase de Magneli
TiO _{1,90} a TiO ₂	Fase Ti α , sistema tetragonal deformado (TiO ₂)

Fonte: [52]

O dióxido de titânio, TiO₂, é polimórfico, ou seja, pode ter várias formas cristalinas. Ocorre na natureza, principalmente como rutilo (tetragonal) e, mais raramente, como anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Na estrutura do rutilo aparecem os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivo e negativo, respectivamente. Entretanto cabe destacar que cada átomo de titânio tem dois átomos de oxigênio a 1,98 Å e outros quatro, a 1,94 Å, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido. Na estrutura cristalina da anatase, cada átomo de titânio possui dois átomos de oxigênio a 1,95 Å e outros quatro a 1,91 Å. A estrutura da brookita é mais complexa e apresenta mais um átomo de titânio rodeado por seis átomos de O representa um oxigênio não exatamente equivalente. As três diferentes estruturas de TiO posição intermediária entre redes de coordenação e moléculas puras [52-57].

3.7. Técnicas de Caracterização

A superfície do material influencia as respostas após a inserção no organismo de um biomaterial, sua caracterização é considerada um componente importante nos protocolos de fabricação e na avaliação do desempenho dos biomateriais. As superfícies dos implantes devem ser caracterizadas quanto a sua topografia, composição e estrutura química [58-62].

3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento de microscopia eletrônica de varredura consiste de uma fonte que gera elétrons que são colimados ao passar por lentes eletromagnéticas, sendo focalizados em uma região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente colocada promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários, por exemplo, que são captados por um detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos, que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada. A técnica é geralmente utilizada para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons. A sua grande vantagem é sua excelente profundidade de foco, que permite a obtenção de imagens de superfícies de fraturas ou superfícies irregulares com alta definição. Por outro lado, a técnica não permite uma análise quantitativa de topografia [58-62].

O MEV pode formar imagens a partir de diversos mecanismos de contraste. Os mais utilizados são: contraste de número atômico e o topográfico.

O contraste topográfico é o mais utilizado no equipamento de MEV. Ele é próprio para superfícies que contem relevo, utilizando-se sinais produzidos pelos elétrons secundários, que são elétrons com baixa energia oriundos da superfície da amostra permitindo visualização de detalhes topográficos com elevada definição. No contraste por elétrons retroespalhados, os elétrons

coletados são os de maior energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra e cuja energia é altamente dependente do número atômico das espécies envolvidas, podendo ser usado para identificar fases com composição químicas diferentes [58-62].

Vários trabalhos recentes empregando MEV mostram que o óxido formado sobre substratos de Ti-cp é poroso e a morfologia é organizada. O tamanho dos poros, bem como os espaçamentos entre eles depende das condições aplicadas na oxidação anódica [58-62].

A formação da camada de fosfato de cálcio sobre o filme em testes *in vitro* também tem sido caracterizada por MEV. Outros pesquisadores apresentaram micrografias de células aderidas ao filme óxido [58-62].

3.7.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva

A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1mm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1 – 2% dos elementos presentes na amostra [58-62].

A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10s e cerca de 100s para avaliar um elemento na ordem de 1% [58-62].

Outra característica importante da espectroscopia por energia dispersiva é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação,

permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicionais detalhadas [58-62].

Esta técnica é eficiente para as avaliações de óxidos destacados do metal, mas possibilita analisar os óxidos presentes na superfície do substrato [58-62].

3.7.3. Difração de Raios X

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a estrutura cristalina de materiais por Difractometria de Raios-X. Um difratograma de um material pode ser a superposição de dois ou mais padrões de difração. Dessa forma, para descobrir que materiais formam uma determinada amostra, devemos testar simulações de diferentes materiais até obtermos um padrão de difração que coincida com o da amostra na posição e intensidade dos picos. Estas simulações são realizadas com programas computacionais específicos [58-62].

A maioria dos trabalhos na literatura apresenta os difratogramas dos óxidos de titânio, indicando presença das fases anatase e rutilo conforme as condições de oxidação do titânio [58-62].

3.8. Banho de Ultrassom

O banho de ultrassom tem suas aplicações com grande importância nas áreas de medicina, biologia e engenharia. A capacidade de emitir ondas mecânicas com frequência maior que 16kHz que se propagam em ciclos sucessivos de compressão e rarefação através de qualquer meio material e que não podem ser sentidas pelo homem [63].

Na engenharia os ultrassons são utilizados para realizar a limpeza de materiais e no preparo de amostras. A característica dos banhos empregados na engenharia é por serem vasos metálicos, acoplados no fundo de

transdutores piezelétricos com capacidade de oscilarem em determinadas frequências [63].

Ao ser aplicado corrente alternado no transdutor, este assume vibrações características. Essas vibrações, com frequências na faixa dos ultrassons, são transferidas para o banho e, conseqüentemente, para tudo que nele estiver contido [63].

A sonoeletroquímica, um dos primeiros estudos sobre o efeito de ultrassons em soluções foi realizado nos primeiros anos do século passado e tinham por essência o rompimento da camada de solvatação pela ação de ultrassons, com o claro intuito de aumentar significativamente a atividade de íons em solução [63].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos todas as etapas necessárias para a formação de nanotubos de TiO_2 a partir da anodização de amostras de Ti comercial. Será descrito ainda, o processo de tratamento térmico das amostras anodizadas e as técnicas de caracterização para análise das superfícies de TiO_2 formadas.

4.1. Preparação das Amostras de Ti-cp

Os corpos de prova foram cortados com geometria retangular nas dimensões de 7mm x 16mm a partir de chapas com 1mm de espessura de Ti comercialmente puro (grau 1) adquiridos da empresa Titânio Brasil S.A., como mostrado na Figura 4.1. Na extremidade superior foram usinados orifícios com 3mm de diâmetro, para fixação da amostra na haste condutora e posterior acoplamento a célula eletroquímica.



Figura 4.1. – Corpo de prova de Ti (grau 1).

Para realizar a limpeza dos corpos de prova, os mesmos foram lavados cuidadosamente com detergente e água corrente, retirando quaisquer vestígios de sujeiras incorporados durante o preparo das amostras. Posteriormente, os corpos de prova foram limpos em banho ultrassônico em um becker contendo acetona P.A. durante uma hora.

Após o banho ultrassônico, os corpos de prova foram secos com fluxo de gás nitrogênio seco (N_2 2.2) e posteriormente, armazenado em um porta amostras plástico.

4.2. Anodizações

Para atender as especificidades do processo de crescimento de TiO_2 , foi desenvolvido o aparato necessário para efetuar o processo de anodização. Através do trabalho em conjunto realizado no GEPSI, definiu-se o aparato experimental a ser utilizado no processamento anódico, produzindo os componentes não disponíveis no laboratório.

As tensões utilizadas foram provenientes de uma fonte de alimentação com capacidade de gerar tensão entre 0-30V e corrente de até 3A, marca Minipa modelo MPL-1303M adquirida para atender as especificidades do projeto.

Para agitar a solução eletrolítica foi utilizado o banho ultrassônico, marca Unique modelo USC-1450A com frequência de 25KHz disponível no laboratório do GEPSI. Para resfriar a célula eletrolítica durante o processo de anodização, foi feita adição de gelo à água presente na cuba do banho ultrassônico, sendo monitorada a temperatura por um termômetro imerso.

A célula eletrolítica foi usinada em teflon no laboratório mecânico do GEPSI, sendo produzida uma cuba plástica de 85mm de diâmetro interno e uma tampa com encaixe para fechamento. Ainda, foram usinados na tampa orifícios passantes em sua espessura para fixação dos eletrodos como mostrado na Figura 4.2



Figura 4.2. – Configuração da célula eletrolítica.

Para inserir os eletrodos na solução eletrolítica, foi necessário acoplá-los em uma haste, o eletrodo de platina foi fixado por esmagamento e o de titânio fixado por parafuso galvanizado, como mostrado na Figura 4.2 e 4.3, sendo responsável pela condução da tensão aplicada e fixação do eletrodo nos orifícios da tampa.



Figura 4.3. – Configuração do eletrodo acoplado a haste de cobre.

A obtenção de resultados positivos durante o processo anódico depende da solução eletrolítica, de sua concentração e seus constituintes. Para tanto foram realizados testes com diferentes soluções, aquosas ou glicerinadas e vários ácidos tais como: H_2SO_4 , H_3PO_4 e HF .

Durante os testes para definição da solução eletrolítica, verificaram-se problemas vinculados ao sistema eletrolítico. O banho ultrassônico apresenta limites fixos do nível da água no interior da cuba para manter sua eficiência

durante a utilização. Ao longo do processo anódico é necessário manter a temperatura constante repondo o gelo na cuba do banho ultrassônico e observou-se o aumento do nível da água pelo degelo, afetando o processo de agitação da solução eletrolítica. Para minimizar este problema prendeu-se a mangueira da saída de água do banho ultrassônico em uma haste, ajustando o bocal da mangueira com o nível da água da cuba indicado, sendo eliminada durante o processo a água do degelo.

A necessidade de manter a temperatura baixa durante o processo exigiu o monitoramento da temperatura da solução eletrolítica e do banho ultrassônico, verificou-se que a temperatura da solução eletrolítica estava 10°C maior em relação à água do banho. Após análise se constatou que a parede da cuba eletrolítica apresentava 4mm de espessura, isolando termicamente a solução eletrolítica. Substituiu-se a cuba de teflon por uma de polipropileno com 1mm de espessura das paredes favorecendo o processo de troca térmica necessário para refrigerar a solução eletrolítica.

Outros ajustes foram realizados, como a definição do posicionamento da célula eletrolítica no interior da cuba do banho ultrassônico, o tamanho do bloco de gelo introduzido no banho, à limpeza das hastes de fixação dos eletrodos antes de cada processo, utilização das soluções eletrolíticas por seis horas no máximo no processo anódico, tamanho das amostras e armazenamento dos corpos de prova.

Após a definição dos equipamentos e os ajustes das condições do processo anódico, a configuração do sistema eletrolítico utilizado para a obtenção dos nanotubos de TiO_2 foi montado dentro de uma capela de fluxo laminar como mostrado na Figura 4.4.

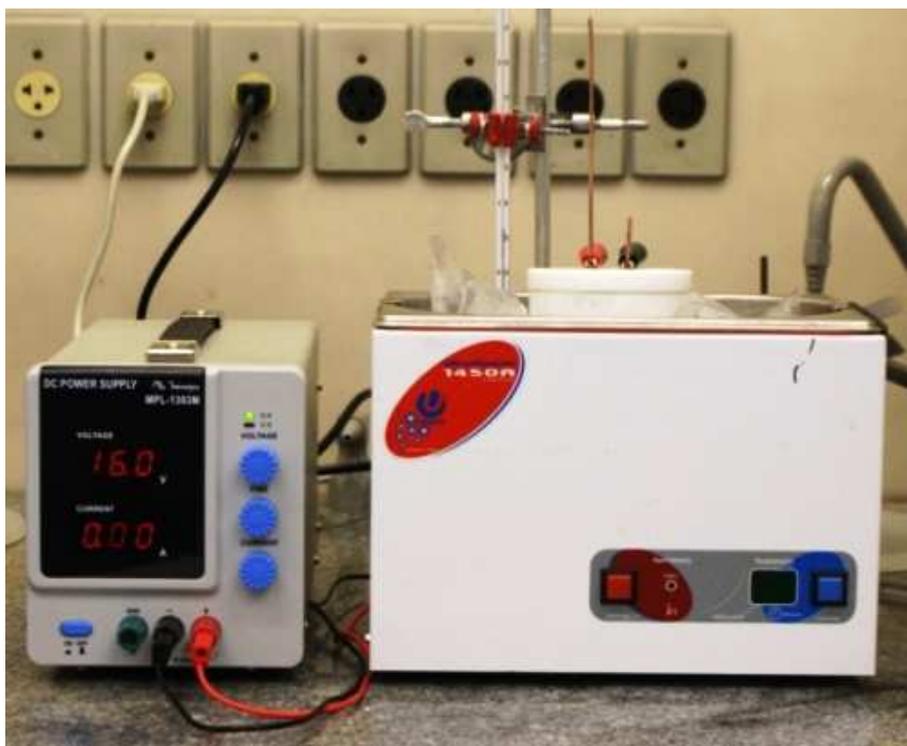


Figura 4.4. – Configuração do sistema eletroquímico utilizado.

A solução eletrolítica escolhida para este trabalho foi preparada com ácido fosfórico 1M (H_3PO_4) e ácido fluorídrico 0,2% (HF), a qual proporcionou excelente crescimento dos nanotubos de TiO_2 durante os testes para desenvolvimento da metodologia.

O processo de anodização foi realizado variando a distância entre os eletrodos de referência (platina) e o eletrodo de trabalho (Ti comercialmente puro), sendo variada as tensões para cada distância.

A Tabela 4.1 mostra as condições de anodização, usadas para crescimento dos nanotubos de TiO_2 , as quais foram produzidas em regime de triplicata das amostras.

Após o término da anodização, os corpos de prova foram imersos em acetona P.A. durante uma hora para limpeza de possíveis vestígios da solução eletrolítica, posteriormente foram secos com nitrogênio e acondicionados em recipiente adequado para a realização dos ensaios de caracterização.

Tabela 4.1. – Parâmetros utilizados no processo de anodização.

<i>Amostra</i>	<i>Tensão (V)</i>	<i>Distância entre eletrodos (mm)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Solução eletrolítica</i>	<i>Tempo (h)</i>
TiA-01	14	10	5	1M H ₃ PO ₄ 0,2% HF	2
TiA-02		20			
TiA-03		30			
TiA-04	16	10	5	1M H ₃ PO ₄ 0,2% HF	2
TiA-05		20			
TiA-06		30			
TiA-07	18	10	5	1M H ₃ PO ₄ 0,2% HF	2
TiA-08		20			
TiA-09		30			
TiA-10	20	10	5	1M H ₃ PO ₄ 0,2% HF	2
TiA-11		20			
TiA-12		30			

4.3. Tratamento Térmico

Para estudar o efeito da cinética de cristalização dos nanotubos de TiO₂, foi realizado tratamento térmico (T.T.) conforme as condições apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. – Parâmetros utilizados no processo de anodização.

<i>Corpos de prova</i>	<i>Parâmetros da anodização</i>		<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
	<i>Tensão (V)</i>	<i>Distância entre eletrodos (mm)</i>		
TiO ₂ T.T. 500	14	10	500	1
TiO ₂ T.T. 500		20		
TiO ₂ T.T. 500		30		
TiO ₂ T.T. 600	14	10	600	1
TiO ₂ T.T. 600		20		
TiO ₂ T.T. 600		30		
TiO ₂ T.T. 700	14	10	700	1
TiO ₂ T.T. 700		20		
TiO ₂ T.T. 700		30		
TiO ₂ T.T. 800	14	10	800	1
TiO ₂ T.T. 800		20		
TiO ₂ T.T. 800		30		
TiO ₂ T.T. 900	14	10	900	1
TiO ₂ T.T. 900		20		
TiO ₂ T.T. 900		30		

O processo de T.T. foi realizado em forno mufla por microondas como mostra a Figura 4.5, marca Provecto Analítica modelo MFL 1000, com potência regulável entre 900 e 2980W permitindo ajustar a temperatura de 0 até 1000°C.



Figura 4.5. – Equipamento forno mufla por microondas utilizado no T.T. .

4.4. Técnicas de Análise

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e a estrutura das superfícies dos filmes de óxido de titânio foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento marca Phillips, modelo XL 30, realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise – CEMM – da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. As micrografias foram obtidas com aumentos de 20000 X, 40000 X e 60000 X.

4.4.2. Espectroscopia por Energia Dispersiva

A composição química dos filmes de óxido foi avaliada por espectroscopia por energia dispersiva, o espectrofotômetro fica acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. As análises foram realizadas na região

superficial de cada amostra, com tempo de duração da avaliação de 40s e a energia dos elétrons incidentes utilizada foi de 20keV para permitir a observação de possíveis contaminantes.

4.4.3. Difração por Raios X

As fases presentes nos filmes de óxido de titânio foram determinadas por difratometria de raios X. As medidas foram realizadas no equipamento XRD 7000 SHIMADZU, no Laboratório de Caracterização de Superfícies do GEPSI.

Os difratogramas são do tipo $\theta - \theta$ na geometria de Bragg-Brentano. A radiação aplicada foi de Cu ($K\alpha$) com comprimento de onda de 1,5418Å. Foi utilizada uma corrente de 30 mA e tensão de 40kV no tubo, variando o ângulo em 2θ de 10 até 120 graus, com passo de 0,02° e 0,6s por ponto para a realização das análises.

4.4.4. Caracterização Dimensional dos Poros

O processo de caracterização dimensional dos nanotubos de TiO_2 foi realizado através do software ImageJ[®]. As medidas foram realizadas segundo a ASTM F 1854, *Stereological Evaluation of Porous Coatings on Medical Implants*, que orienta a sobreposição da grade padrão (distância de 1cm entre pontos) sobre as micrografias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A busca constante por materiais que possibilitem a substituição óssea é de interesse dos profissionais da área da saúde. A utilização do titânio como elemento metálico para inclusão no corpo humano foi impulsionado pela capacidade em resistir à corrosão, sua excelente resistência mecânica, estabilidade química e biocompatibilidade. É o metal mais usado em implantes.

Com a evolução da implantologia, não basta o titânio ser apenas bioinerte, mas sua superfície deve proporcionar uma resposta do organismo a qual acelere o processo regenerativo do tecido ósseo. A modificação da superfície para formação de nanotubos de TiO_2 em substratos de Ti surge como opção por ser inerte, fácil de se adaptar ao titânio (adesão) e por permitir o armazenamento de fármacos como antibióticos, células tronco e hormônios e fatores de crescimento que serão liberados gradativamente no exato local onde são necessários. Contudo, esta nova tecnologia apresenta grande complexidade devido à cinética química envolvida no processo de anodização, sendo necessário o desenvolvimento de um processo específico.

5.1. Escolha da Solução Eletrolítica e Ajustes Preliminares

Inicialmente testou-se o H_2SO_4 e glicerina como solução eletrolítica, a qual não promoveu o crescimento dos nanotubos de TiO_2 sobre o substrato de Ti-cp. Após revisão bibliográfica e discussões dos resultados obtidos anteriormente, definiu-se a utilização do H_3PO_4 e HF como eletrólitos. O HF foi utilizado para gerar pites na camada óxida em formação, facilitando o processo cinético do crescimento dos nanotubos de TiO_2 . O H_3PO_4 foi utilizado por possibilitar a ionização de três cátions H^+ e apresentar fósforo residual. Estes íons fosfatos podem reagir com os titanatos de cálcio presentes no fluido

corpóreo formando um fosfato de cálcio, podendo transformar-se em apatita, ligando quimicamente o implante ao tecido vivo.

Posteriormente a modificação da solução eletrolítica, os resultados demonstraram a presença de regiões com formação dos nanotubos de TiO_2 e regiões com camada óxida compacta na superfície. Verificou-se que algum fator durante o processo de anodização comprometeu a formação dos nanotubos de TiO_2 , impossibilitando a formação por toda a extensão da superfície do substrato de Ti-cp.

Além do problema de gradiente de temperatura já relatado anteriormente, a não formação de nanotubos de TiO_2 em algumas regiões na superfície é devida a agitação ineficiente. A perda da eficiência na agitação foi atribuída ao aumento do nível da água do banho ultrassônico, excedendo os níveis indicados na cuba do equipamento devido ao degelo durante o processo de resfriamento. Para manter o nível da água constante e conforme indicado pelo fabricante, utilizou-se a saída de água do banho ultrassônico para drenar continuamente a água do degelo durante o processo de resfriamento. Outro fator determinante no resfriamento foi o tamanho dos cubos de gelo utilizados, onde se padronizou os cubos de 10 x 10cm e posicionou-se a célula eletrolítica a esquerda do bloco. Estes ajustes garantiram a eficiência da agitação, permitindo a dispersão dos íons e dissolução do óxido em formação favorecendo o processo de formação dos nanotubos de TiO_2 .

Os resultados e as discussões desse capítulo serão divididos em quatro partes. A primeira parte terá como enfoque a análise da morfologia e a estrutura das superfícies dos filmes de óxido de titânio obtidos pelo processo de anodização e T.T..

Na segunda parte desta seção, serão mostrados os resultados referentes à análise elementar das amostras. Os difratogramas das estruturas cristalinas dos nanotubos de TiO_2 formados durante os processos de anodização e T.T., serão descritos na terceira parte deste capítulo.

Na quarta parte deste capítulo será mostrada a caracterização dimensional dos nanotubos de TiO_2 .

5.2. Análise da Morfologia e Estrutura da Superfície dos Corpos de Prova

Devido às características reativas do titânio, foi analisada a superfície do substrato de Ti-CP empregado na preparação das amostras, os quais não apresentaram qualquer porosidade e ou defeitos superficiais. A Figura 5.1 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do substrato de Ti-CP.

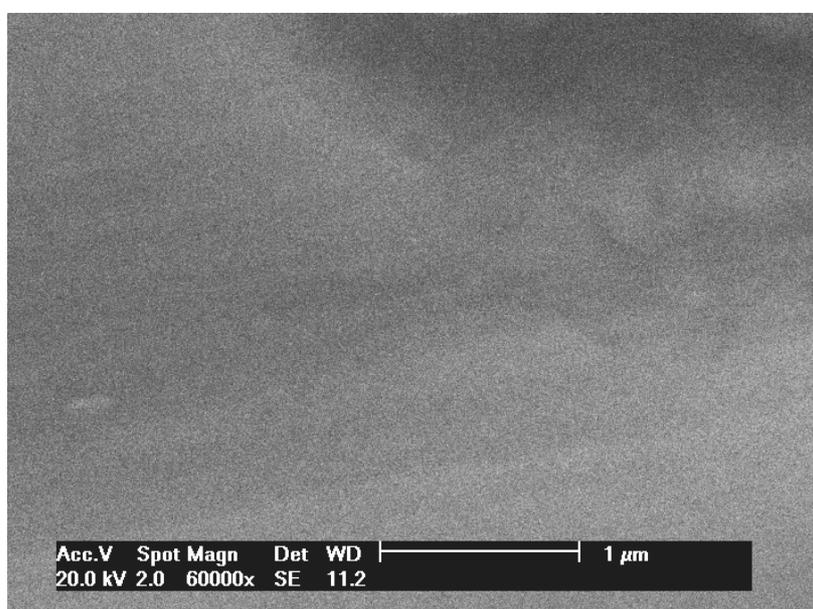


Figura 5.1. – Micrografia da superfície do Ti substrato.

Posteriormente ao processo de anodização as amostras apresentaram uma modificação na coloração da superfície, sendo mostrada na Figura 5.2.

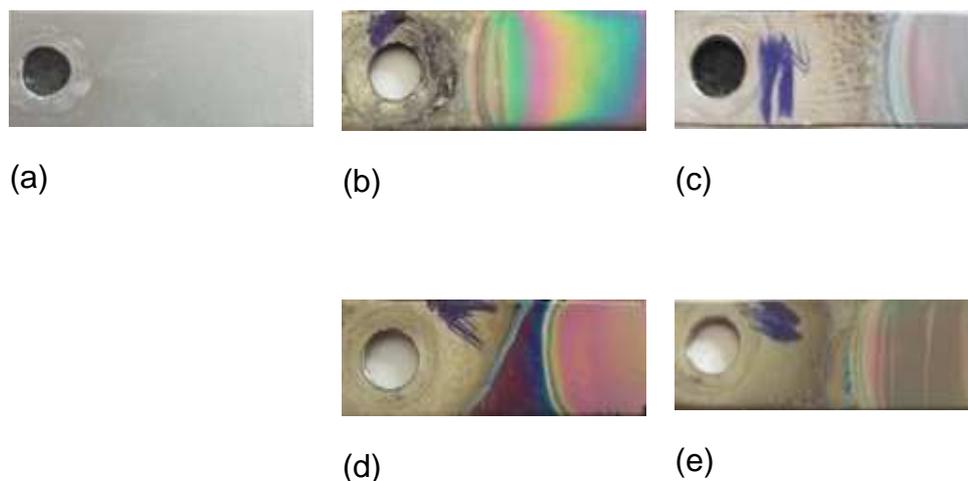


Figura 5.2. – Imagem dos corpos de prova após anodização. (a) Ti substrato, (b) 14V, (c) 16V, (d) 18V e (e) 20V.

A coloração do óxido produzido através da anodização pode ser um indicativo de sua espessura. Esta relação entre cor e espessura do óxido é fortemente ligada às condições de anodização e natureza do eletrólito. Qualquer mudança num parâmetro pode modificar a coloração da superfície do óxido, o que foi proposto neste trabalho, resultando em corpos de prova com coloração características às faixas de tensões aplicadas.

A caracterização das superfícies dos corpos de prova por MEV resultou em morfologia típica de formação de nanotubos autoorganizados, o que indica que o tratamento utilizado foi eficiente. A Figura 5.3, 5.4 e 5.5 mostram as micrografias obtidas dos filmes anódicos produzidos aplicando tensão de 14V e variação da distância entre os eletrodos de 10, 20 e 30mm com aumento 60000 vezes.

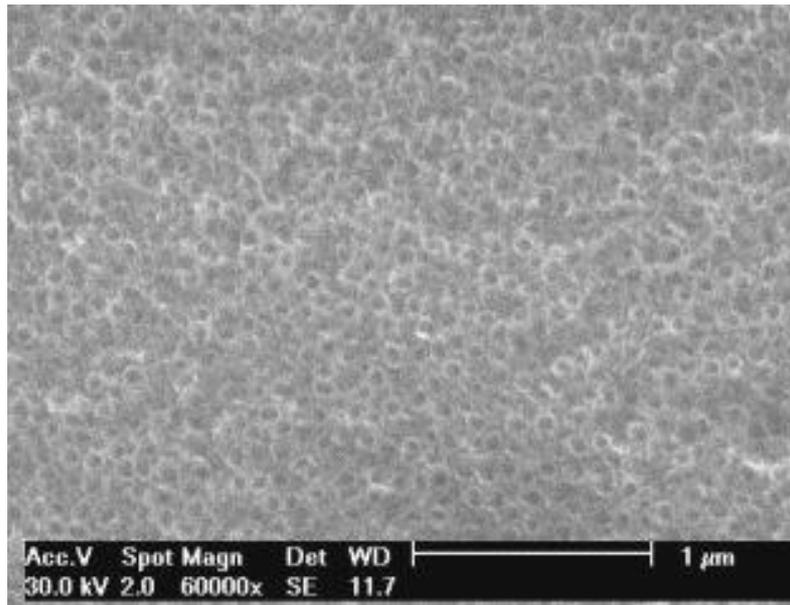


Figura 5.3. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 10mm.

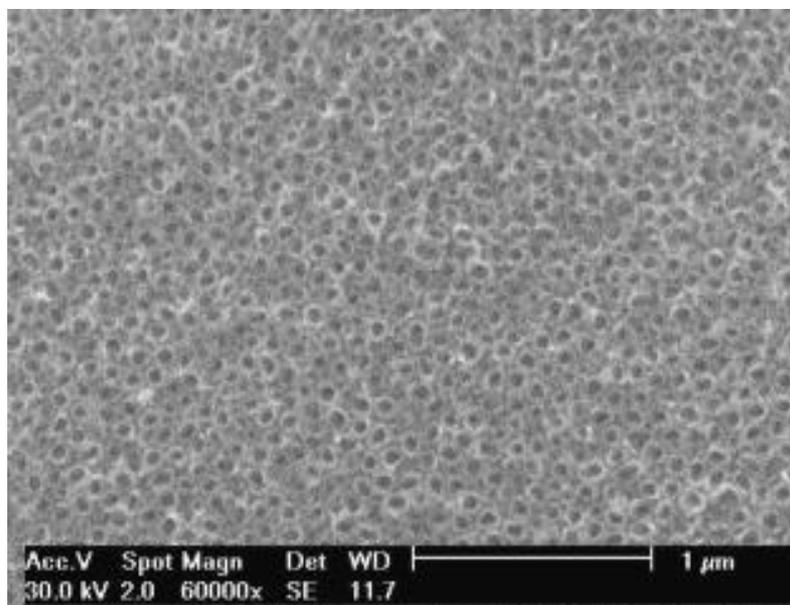


Figura 5.4. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 20mm.

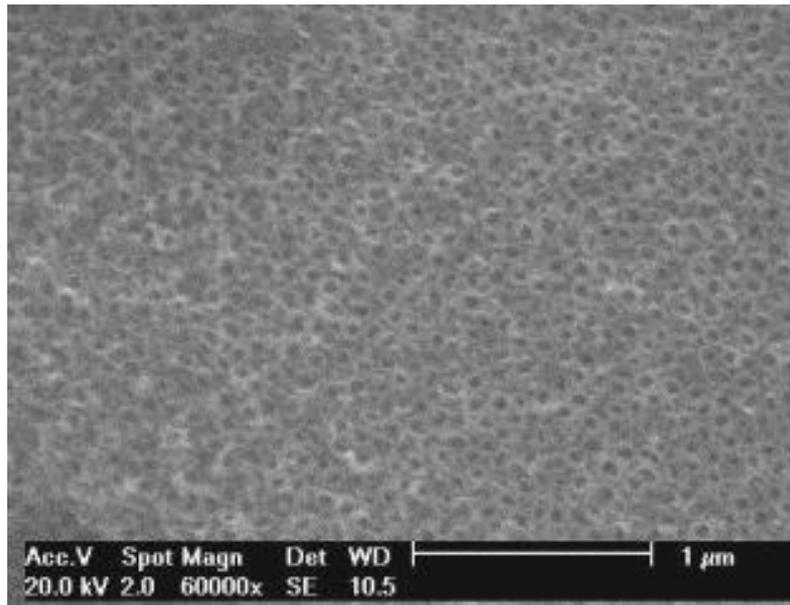


Figura 5.5. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 14V e distância entre eletrodos de 30mm.

Como pode ser observado nas micrografias das Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, os corpos de prova submetidos ao processo de anodização tiveram alterações significativas na sua superfície. Neste caso, a formação de pequenos poros por toda extensão da superfície, caracterizados por sua escala nanométrica, nomeados pelos pesquisadores por nanotubos. Os filmes óxidos crescidos na superfície do Ti demonstram uniformidade da camada e regularidade do diâmetro dos nanotubos formados na superfície.

As Figuras a seguir mostram as micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16, 18 e 20V respectivamente e variação das distâncias entre os eletrodos. As superfícies analisadas apresentam áreas com formação dos nanotubos e sobreposição por óxido.

Nas áreas com presença de nanotubos, verifica-se uniformidade na formação e regularidade dos diâmetros mostrado nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, verificando a presença destas áreas por toda a extensão da superfície.

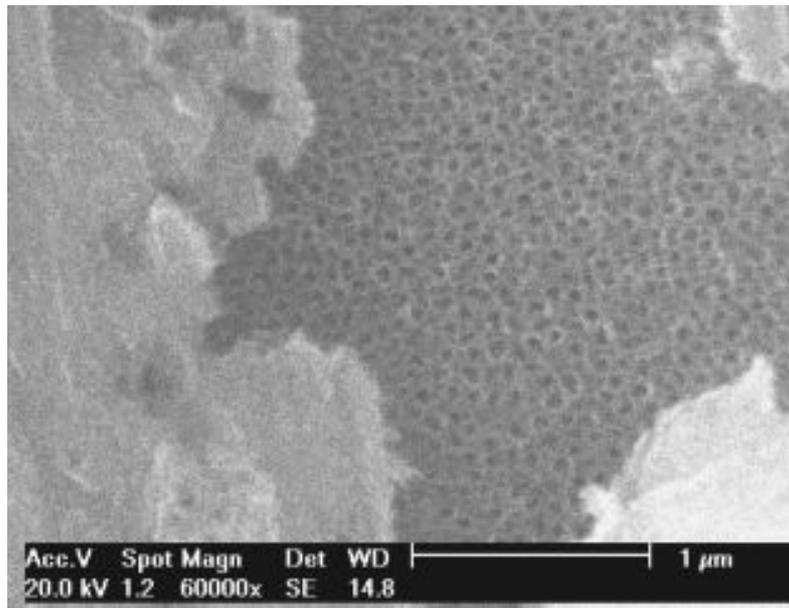


Figura 5.6. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 10mm.

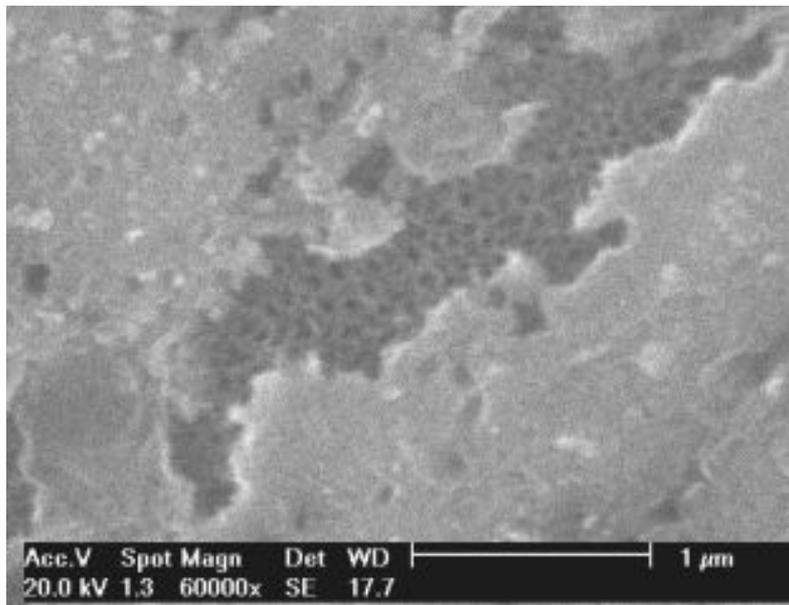


Figura 5.7. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 20mm.

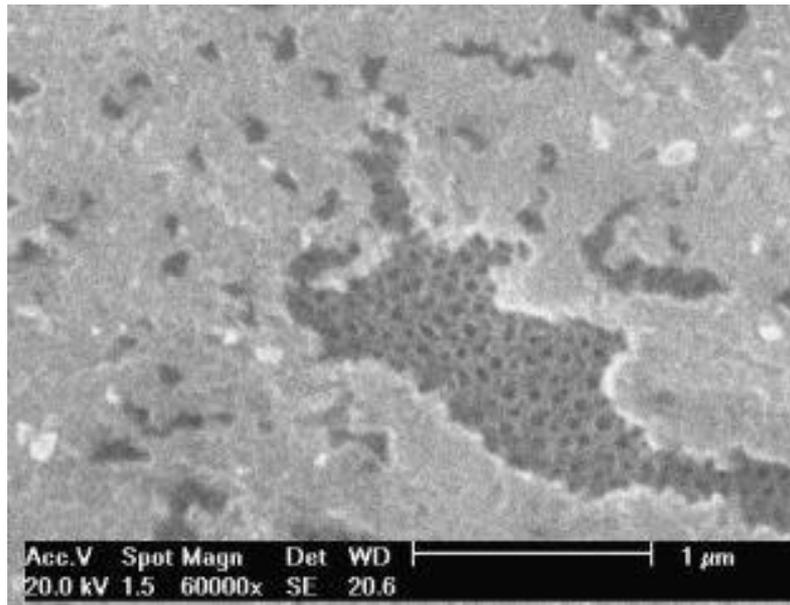


Figura 5.8. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 16V e distância entre eletrodos de 30mm.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram as micrografias obtidas dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V, à distância entre os eletrodos de 10mm apresentou regularidade dos nanotubos nas áreas formadas. As distâncias de 20 e 30mm apresentaram estruturas irregulares e pouca formação dos nanotubos.

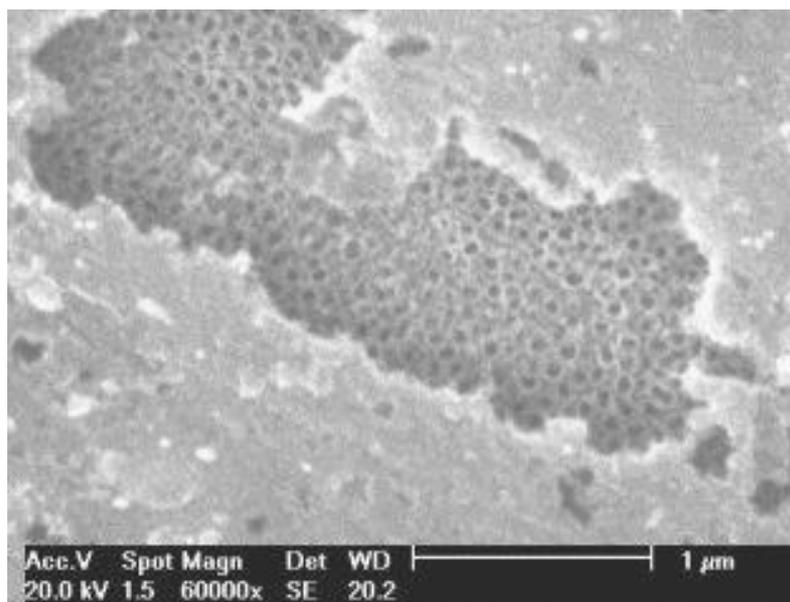


Figura 5.9. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 10mm.

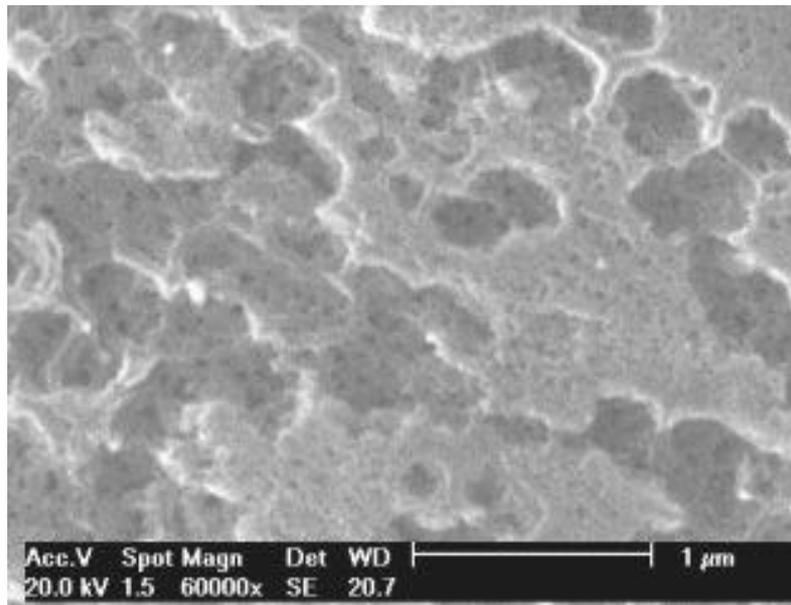


Figura 5.10. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 20mm.

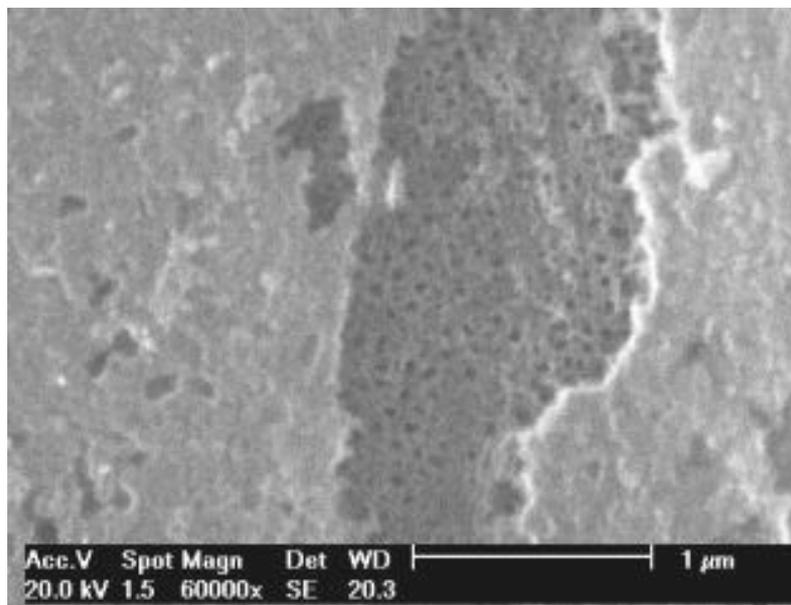


Figura 5.11. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 18V e distância entre eletrodos de 30mm.

As micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V mostradas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam mínimas áreas de formação, com estruturas dos nanotubos totalmente irregulares.

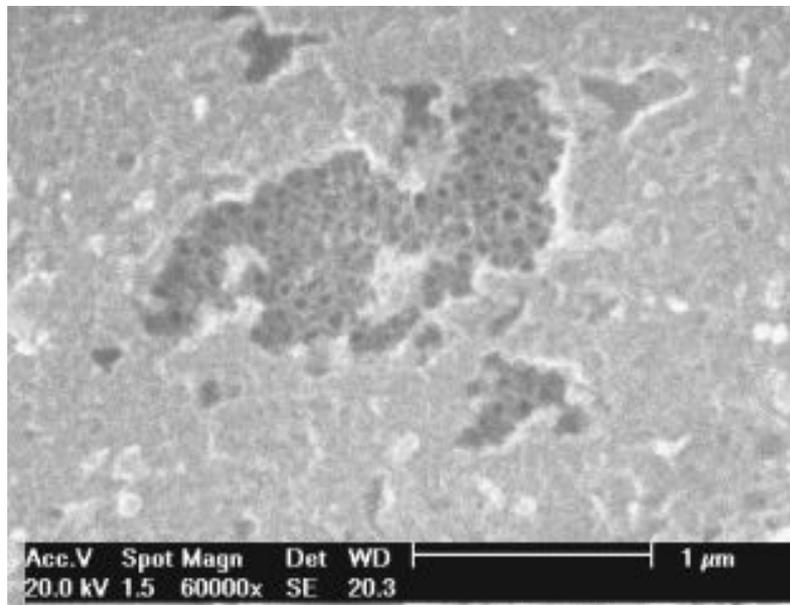


Figura 5.12. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 10mm.

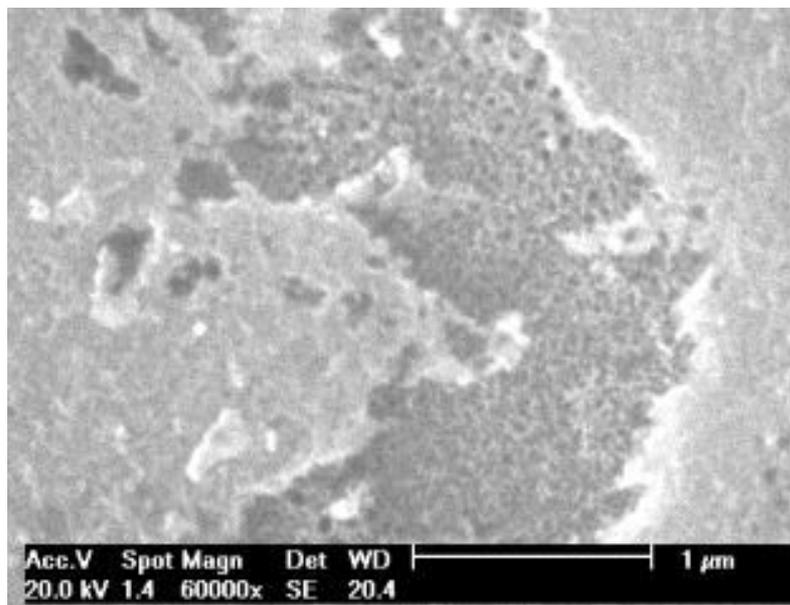


Figura 5.13. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 20mm.



Figura 5.14. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com tensão de 20V e distância entre eletrodos de 30mm.

Os corpos de prova anodizados com tensão 16, 18 e 20V apresentaram resultados negativos quanto à uniformidade e a qualidade dos nanotubos formados. Pode-se verificar que ocorreu um acúmulo do material óxido na superfície dos nanotubos formados.

O aumento da tensão aplicada no processo de anodização faz a taxa de formação de óxido aumentar, a quantidade de íons OH^- presente na solução eletrolítica aumenta. Com isso a formação de hidróxidos na superfície é favorecida recobrando a camada inferior, na qual os nanotubos estavam crescendo.

O acúmulo de óxidos sobre os nanotubos pode ser ocasionado pela agitação insuficiente, pois os íons F^- que são responsáveis pela dissolução do óxido ficam concentrados em determinadas áreas, mantendo o processo de formação dos nanotubos pela difusão dos íons na interface filme/eletrolito.

As variações de temperatura durante o processo de anodização, também podem afetar o processo de crescimento dos nanotubos de TiO_2 , aumentando a temperatura haverá um favorecimento na reação de oxidação e

conseqüente aumento da espessura da camada de óxido. As migrações dos íons para interface óxido/eletrólito podendo formar um hidróxido, fazendo com que a corrente aplicada decaia retardando a difusão.

5.2.1. Tratamento Térmico

Com o aumento da utilização de próteses e a necessidade da diminuição do tempo de recuperação dos pacientes, torna-se necessário a preparação de superfícies que favoreçam os processos de osseointegração. O desenvolvimento de propriedades que induzam a uma reparação óssea rápida, guiada e controlada. Além de acelerar o fenômeno de reparação, os implantes deveriam influenciar na formação de uma matriz óssea interfacial, denominada neo-óssea, com composição, estrutura e propriedades biomecânicas adequadas e semelhantes aquelas da matriz óssea original.

O tratamento térmico da superfície com nanotubos formados tem por finalidade alterar a fase cristalográfica, a qual favorecerá a reparação óssea e melhorar a adesão pela grande área superficial gerada pelos nanotubos.

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram os corpos de prova anodizados com tensão de 14V e tratados termicamente a 500°C.

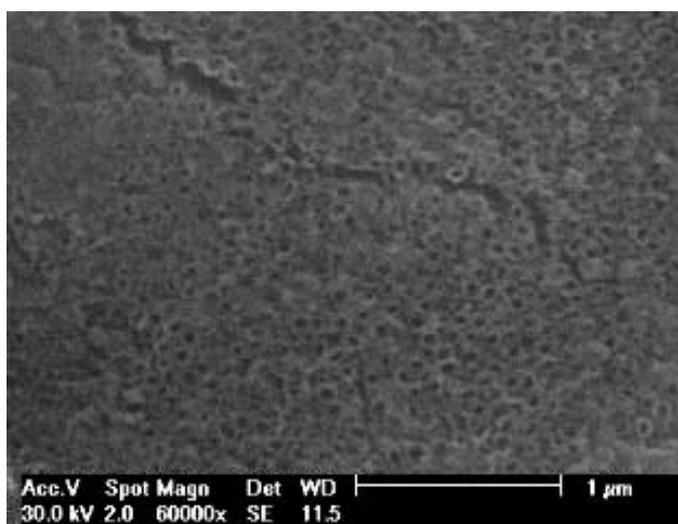


Figura 5.15. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 500°C.

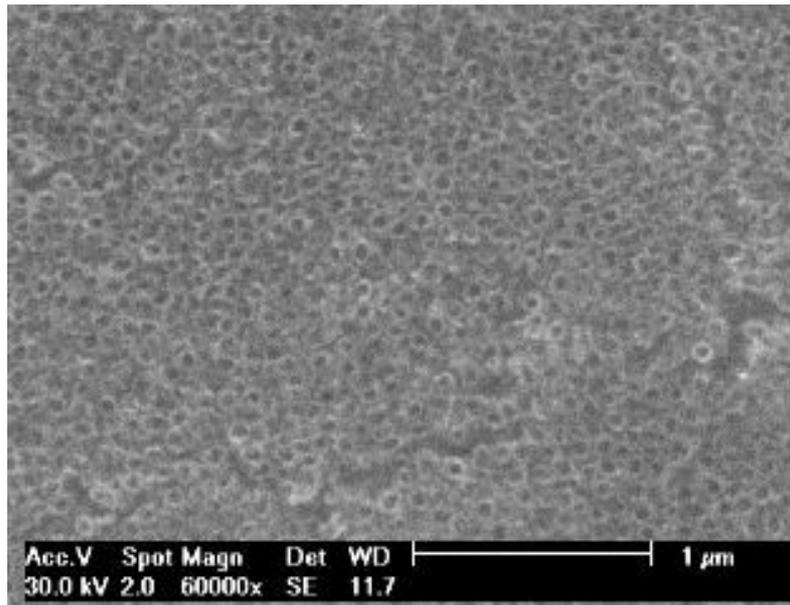


Figura 5.16. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 500°C.

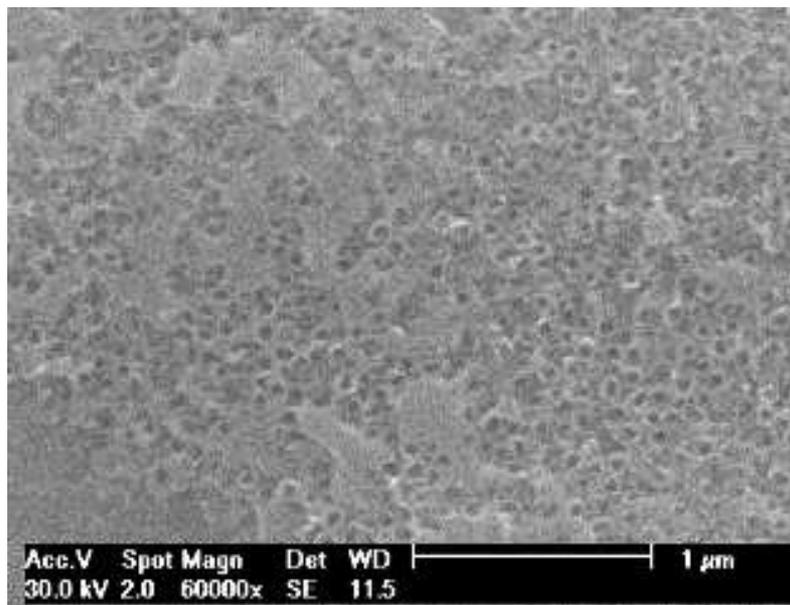


Figura 5.17. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 500°C.

As superfícies das Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram que houve um incremento na camada óxida em pequenas regiões. Também se verificou

irregularidade no diâmetro dos nanotubos e desorganização da estrutura com aparecimento de algumas falhas superficiais.

As micrografias das Figuras 5.18 à 5.21 mostram que as áreas que continham nanotubos ficaram totalmente recobertas por óxidos gerados no tratamento térmico. Pode se verificar a formação de cristais nas superfícies dos corpos de prova, indicando a cristalização da camada óxida.

A cristalização verificada nas micrografias é decorrente das mudanças de fases do Ti, as quais são de grande interesse para a melhoria do processo de osseointegração.

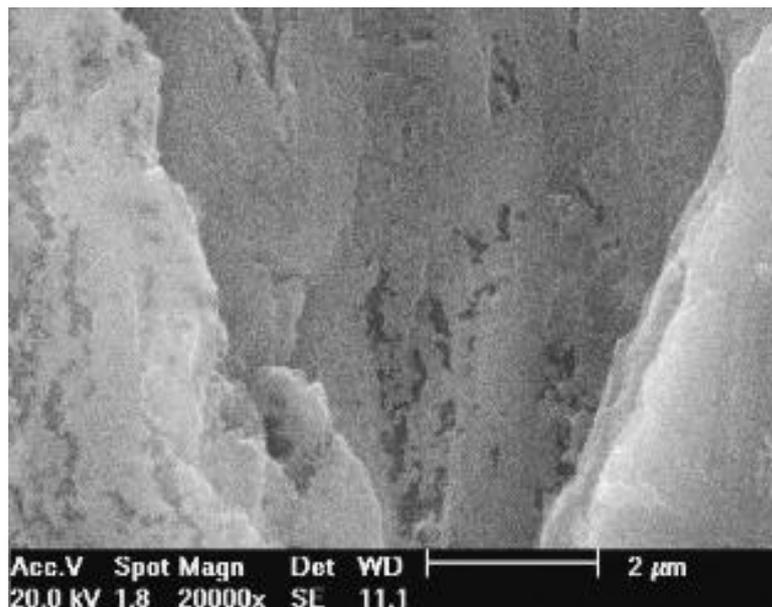


Figura 5.18. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 600°C.

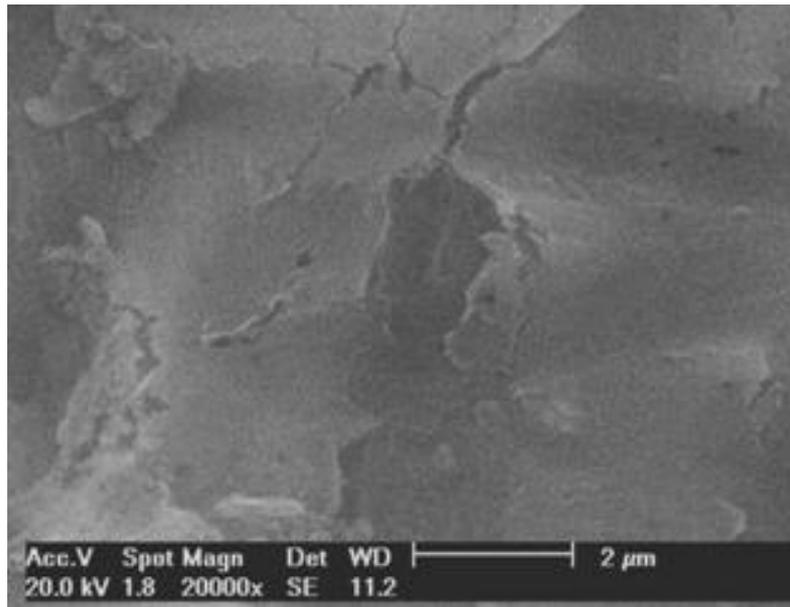


Figura 5.19. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 600°C.

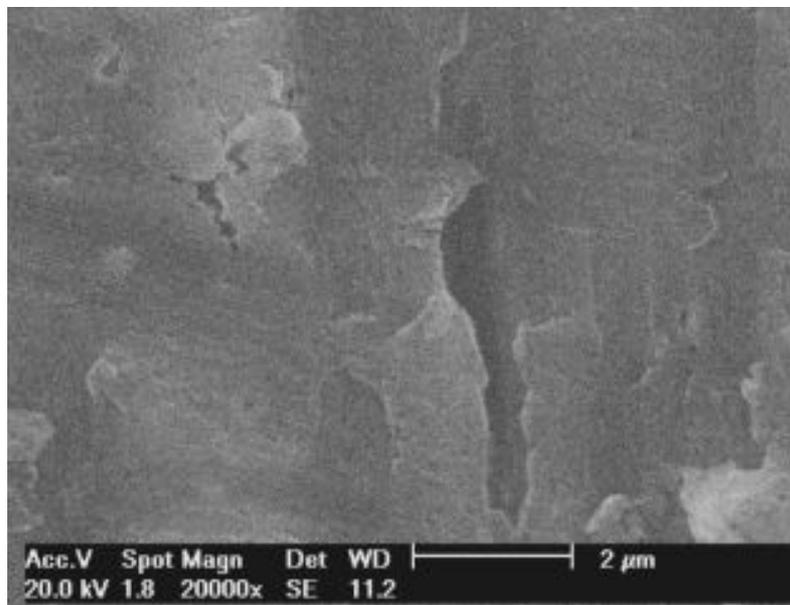


Figura 5.20. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 600°C.

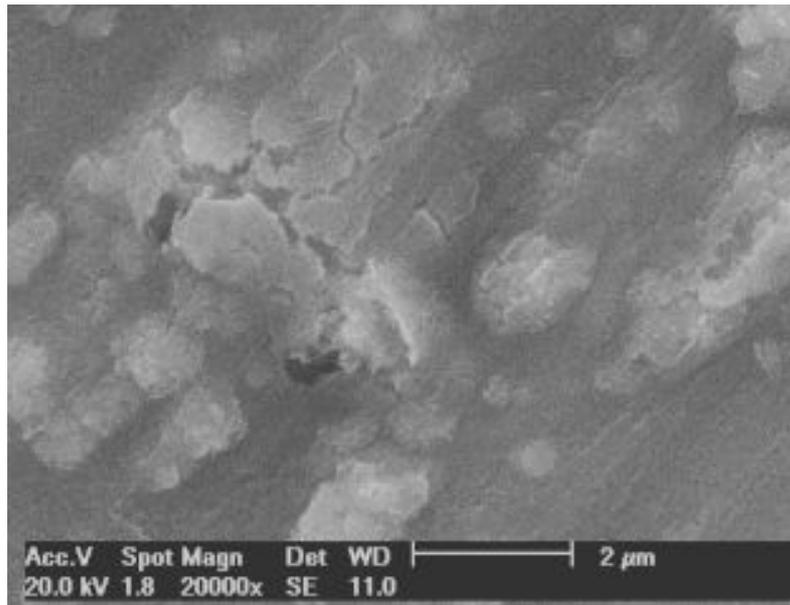


Figura 5.21. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14 V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 700°C.

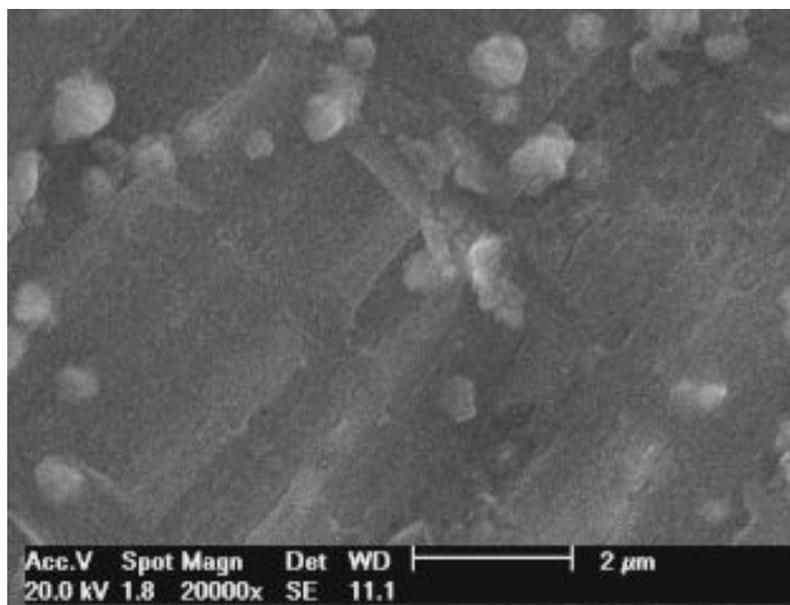


Figura 5.22. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de (b) 20mm submetidas a T.T. 700°C.

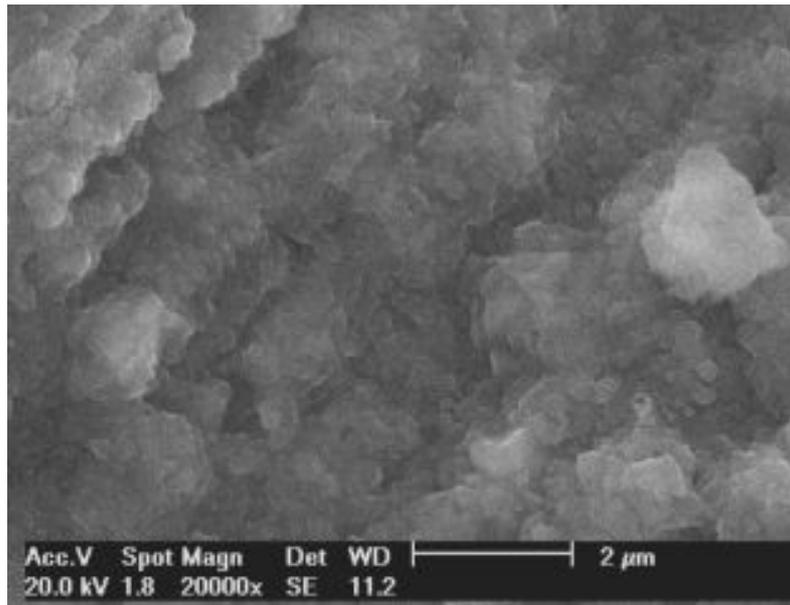


Figura 5.23. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 700°C.

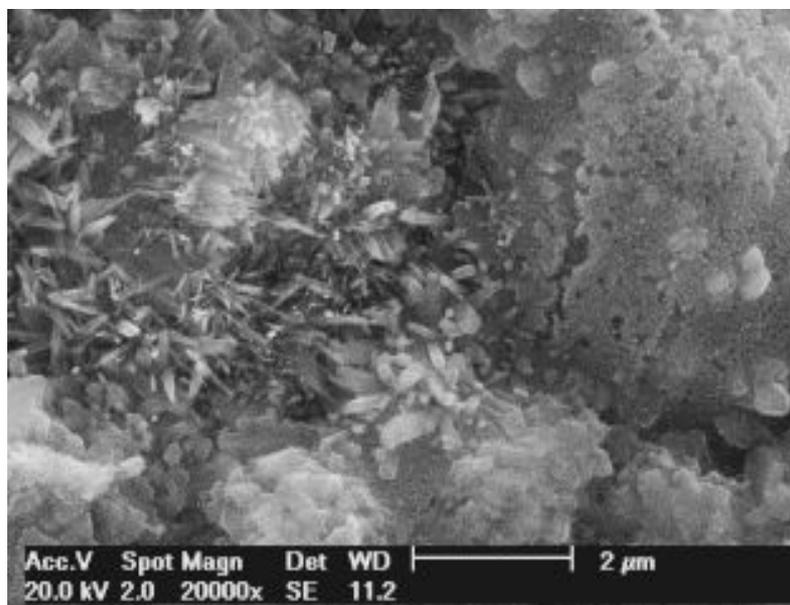


Figura 5.24. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 800°C.

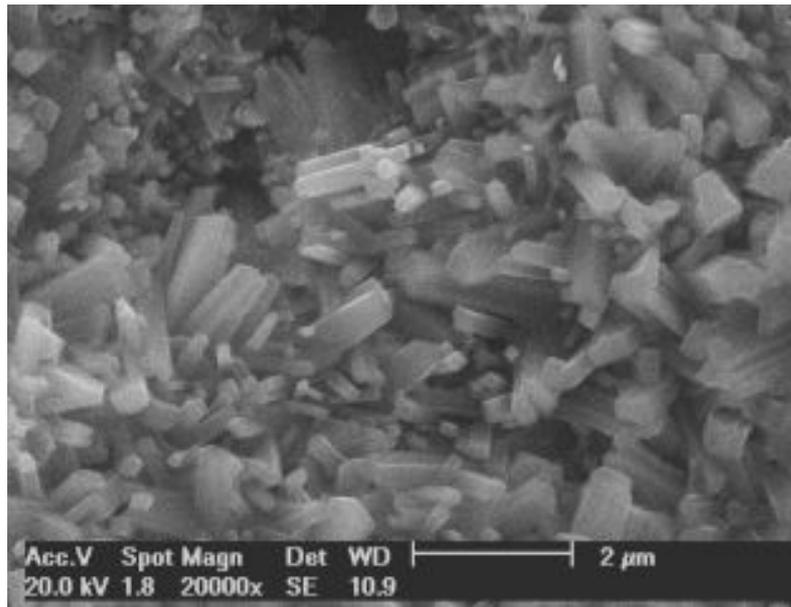


Figura 5.25. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 800°C.

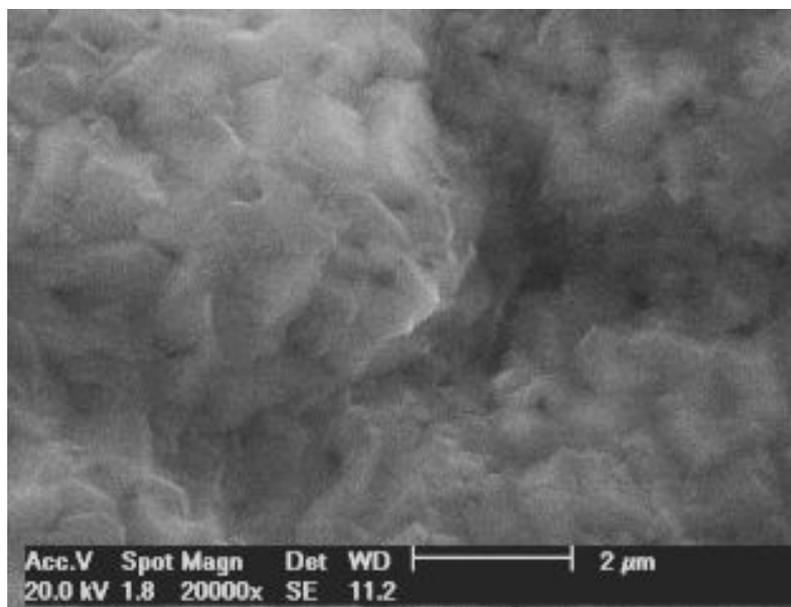


Figura 5.26. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 800°C.

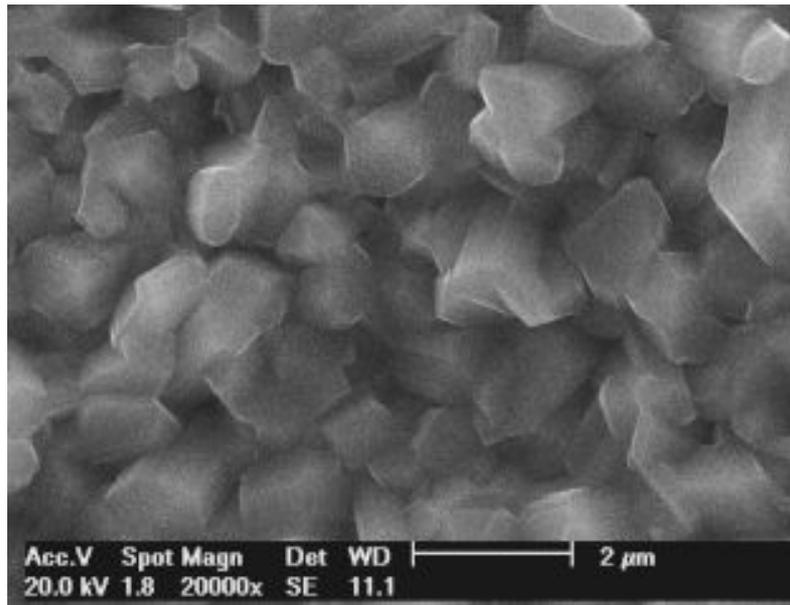


Figura 5.27. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 10mm submetidas a T.T. 900°C.

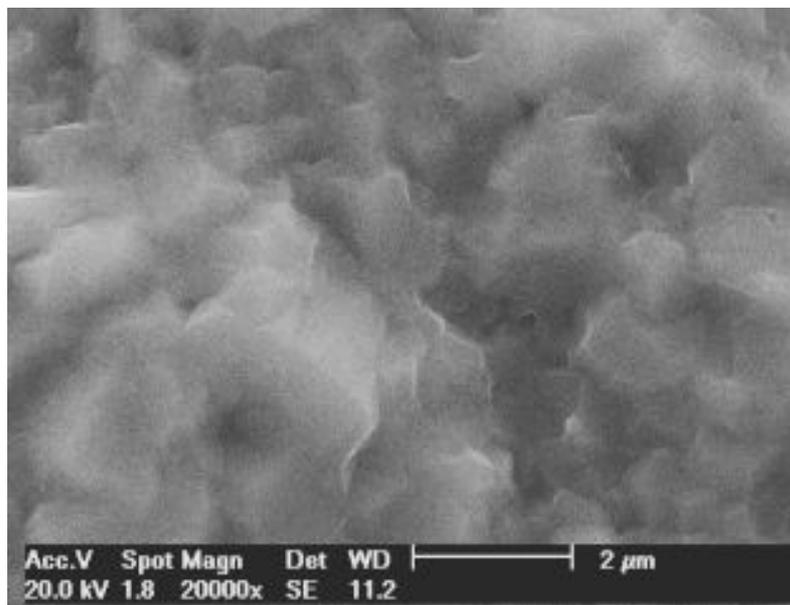


Figura 5.28. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 20mm submetidas a T.T. 900°C.

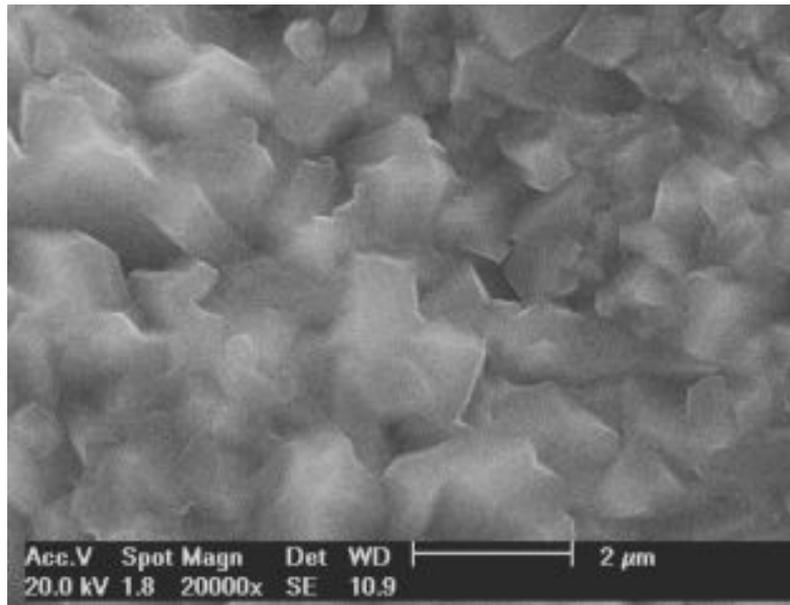


Figura 5.29. – Micrografias dos corpos de prova anodizados com 14V e distância entre eletrodos de 30mm submetidas a T.T. 900°C.

Fica evidenciada a alteração da fase cristalográfica dos nanotubos crescidos na camada de TiO_2 , o qual poderá favorecer o processo de osseointegração.

As superfícies com os nanotubos de TiO_2 sofreram alterações ou recobrimento total pela oxidação térmica, é necessário futuros estudos das faixas de temperaturas as quais preservem as características da superfície obtidas pelo processo de anodização e que preservem os nanotubos de TiO_2 crescidos na camada oxidada.

5.3. Análise da Composição Química

A composição química dos nanotubos de TiO_2 foi avaliada pela técnica de EDS, foi constatado que a espessura do substrato e do filme óxido formado são muito finas.

Constatou-se a presença de fósforo nos filmes de TiO_2 , nem a presença de elementos que compõe a solução eletrolítica e reagente utilizado no processo de preparação dos corpos de prova, sendo de grande relevância para

as aplicações na área da implantodontia não ocasionando reações inflamatórias.

Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados das concentrações do Ti, O e P presentes nos filmes de TiO₂ obtidos pelo processo de anodização.

Tabela 5.1. - Resultado da composição química dos corpos de prova.

Corpos de prova	Tensão (V)	Distância entre eletrodos (mm)	Concentração (atom%)		
			Titânio	Oxigênio	Fósforo
Ti-cp	-	-	100	-	-
TiA-01		10	68,35	30,73	0,93
TiA-02	14	20	74,89	25,11	-
TiA-03		30	72,10	27,58	0,32
TiA-04		10	78,82	21,18	-
TiA-05	16	20	71,96	28,04	-
TiA-06		30	74,33	24,73	0,94
TiA-07		10	73,37	26,63	-
TiA-08	18	20	70,74	28,39	0,87
TiA-09		30	74,33	27,79	-
TiA-10		10	71,28	28,72	-
TiA-11	20	20	74,92	24,15	0,93
TiA-12		30	76,08	23,49	0,43

Os resultados mostraram que os corpos de prova anodizados apresentaram proporções de oxigênio entre 24 e 30 At% devido a formação de um filme de TiO₂ na sua superfície. Os valores são inferiores a proporção estequiométrica de 66,7 at% para o TiO₂ devido ao fato de a camada analisada ser superior a espessura do filme, logo as análises mostram um pouco do substrato que é de titânio puro e presença de fósforo na mesma concentração dos corpos de prova anodizados.

Verificou-se que posteriormente ao tratamento térmico houve um incremento na camada oxidada, alterando a proporção entre oxigênio e titânio, com respectivo aumento da concentração do oxigênio e diminuição da concentração do titânio.

5.4. Análise das Estruturas Cristalográficas

Pelo método de difração de raio X foi possível determinar as fases presentes nos filmes de TiO_2 produzidos pelo processo de anodização e posterior tratamento térmico.

Para análise foram usadas setas nos picos relevantes dos difratogramas, identificando através das letras Ti, A e R que sinalizam os picos característicos para o titânio metálico e as fases anatase e rutilo, seguido de seu respectivo plano cristalino.

A Figura 5.30 mostra o difratograma típico para os corpos de prova de Ti-cp, os quais apresentam uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, com pico intenso em torno de 40° e menor intensidade em 53° .

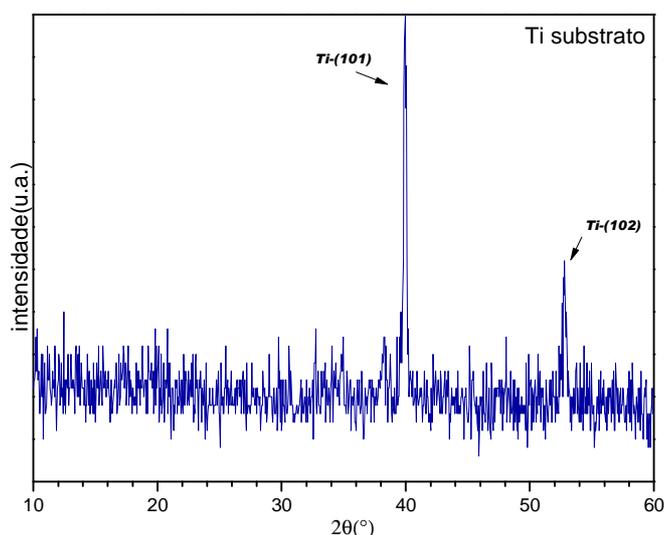


Figura 5.30. – Difratograma do corpo de prova típico de Ti-cp.

As estruturas de TiO_2 crescido sobre o Ti-cp podem ser amorfa ou cristalina, de acordo com os parâmetros usados no processo de anodização.

Estudos mostram que potenciais baixos, os quais foram utilizados neste trabalho, a estrutura de TiO_2 tende a ser amorfa. Dependendo dos outros parâmetros de anodização, a estrutura formada pode ser anatase, uma mistura de anatase e rutilo ou somente rutilo.

A Figura 5.31 mostra o difratograma do filme de TiO_2 obtido com aplicação de tensão de 14V com distâncias de 10, 20 e 30mm entre os eletrodos, as quais apresentaram a formação de nanotubos de TiO_2 em toda extensão da superfície, como evidenciado na seção 5.1.

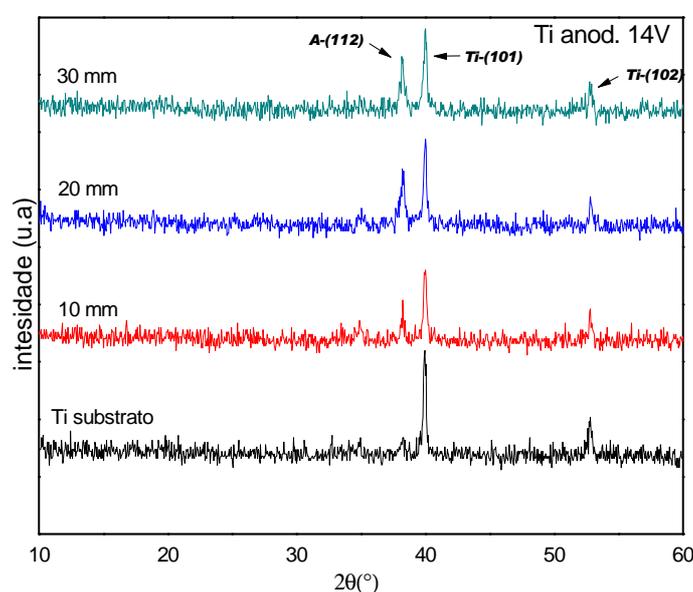


Figura 5.31. – Difratograma dos filmes de TiO_2 formados com aplicação de tensão de 14V.

Os picos observados na Figura 5.31 mostram a presença de planos cristalinos do Ti em 40° e 53° e um pico de média intensidade em torno de 38° referente à estrutura anatase.

A Figura 5.32 mostra os difratogramas para as tensões aplicadas de 16, 18 e 20 V em diferentes distâncias entre os eletrodos. Aumentando-se a tensão fica evidenciada uma diminuição da intensidade do pico referente à fase anatase. Pode-se observar que o aumento da diferença de potencial aplicada diminui a presença da fase anatase, proporcionando o aparecimento da fase rutilo no filme de TiO_2 mesmo sem o uso de tratamento térmico.

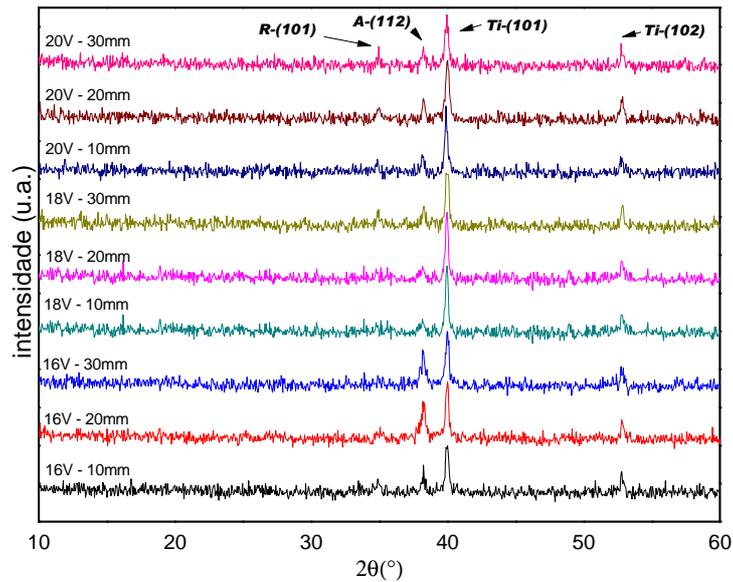


Figura 5.32. – Difratoograma dos filmes de TiO₂ formados com aplicação de tensão de 16,18 e 20V.

Foram tratadas termicamente os corpos de prova anodizados com tensão de 14V, com distâncias entre os eletrodos de 10, 20 e 30mm. As faixas de temperatura utilizadas de 500, 600, 700, 800 e 900°C.

A Figura 5.33 mostra os difratogramas dos filmes de TiO₂ tratados termicamente a 500°C, onde se verificou a formação das fases rutilo e anatase.

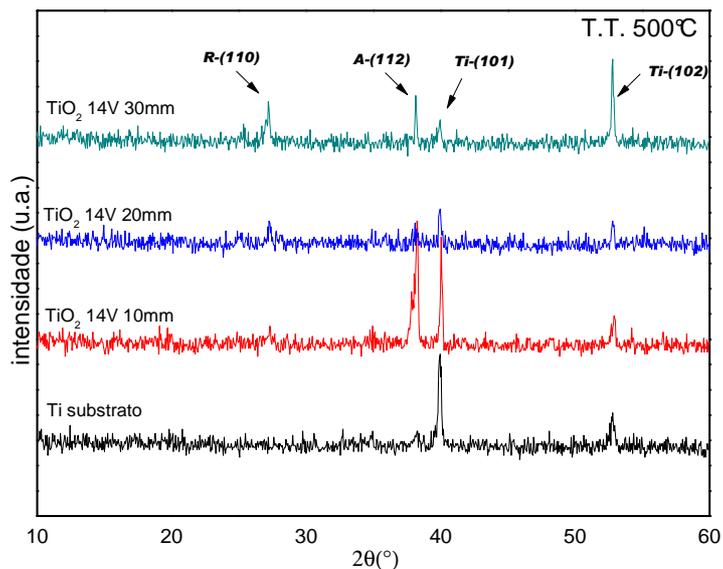


Figura 5.33. – Difratoogramas dos corpos de prova T.T. a 500°C.

Nas Figuras 5.33 e 5.34 foi observado o aumento de intensidade da fase anatase, presença de um pico de baixa intensidade da fase rutilo em torno de 27° e diminuição de intensidade para o Ti em 40° . Nas temperaturas 500°C e 600°C foram observados a nucleação da fase rutilo, sendo que o filme de TiO_2 passou a ser constituído pelas fases anatase e rutilo.

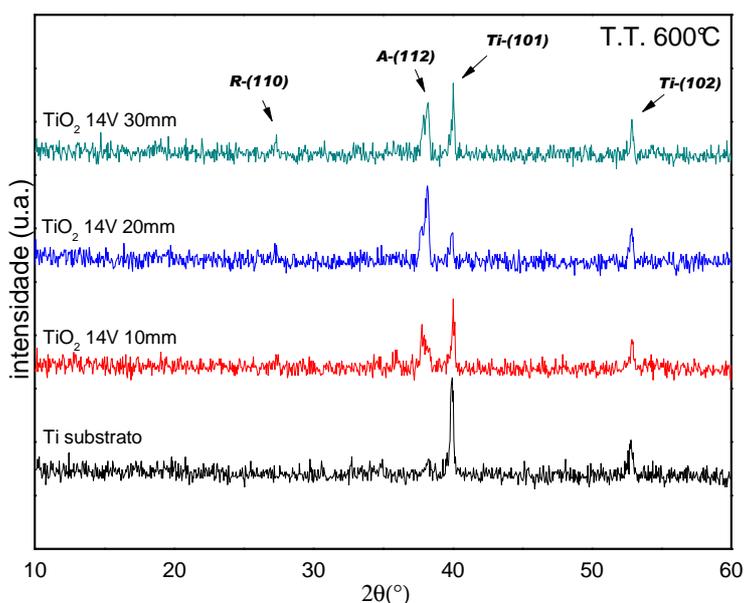


Figura 5.34. – Difratoformas dos corpos de prova T.T. a 600°C .

Na temperatura de 700°C a fase anatase ficou instável, sendo convertida para a fase rutilo, o qual é o único óxido estável mostrado no difratograma da Figura 5.35.

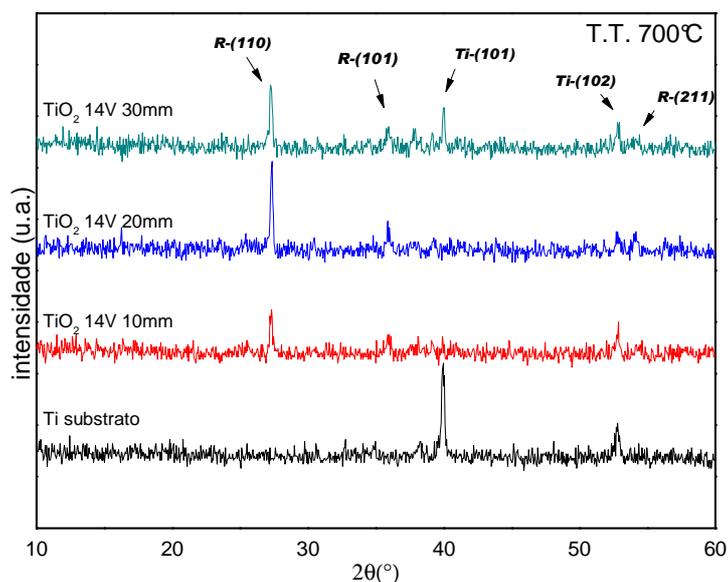


Figura 5.35. – Difratoformas dos corpos de prova T.T. a 700°C .

As Figuras 5.36 e 5.37, mostra os difratogramas dos corpos de prova tratados termicamente a 800° e 900° respectivamente . Observa-se à predominância da fase rutilo dos filmes de TiO₂.

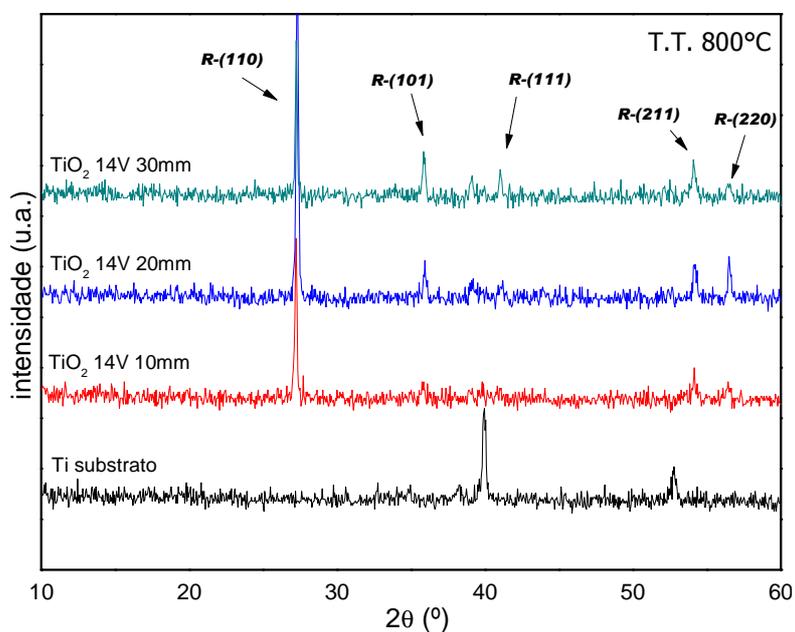


Figura 5.36. – Difratogramas dos corpos de prova T.T. a 800°C.

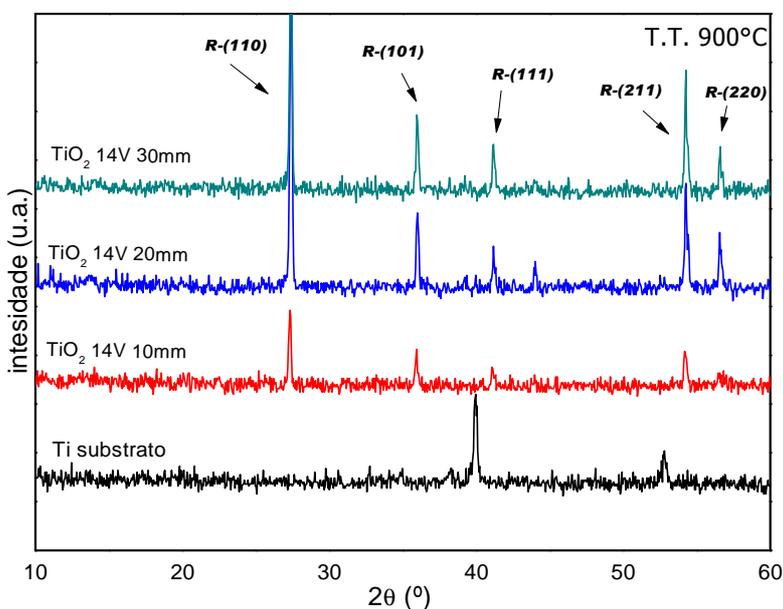


Figura 5.37. – Difratogramas dos corpos de prova T.T. a 900°C.

Os corpos de prova Ti-cp apresentaram uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, após o processo de anodização presença da fase

anatase tetragonal e posteriormente ao tratamento térmico fase anatase e rutilo tetragonal corroborados com dados encontrados na literatura do *software* do equipamento de DRX.

5.5. Caracterização Dimensional dos Poros

A análise dimensional dos nanotubos formados pelo processo de anodização foi realizada nos corpos de prova com tensão aplicada de 14,16, 18 e 20V nas distâncias de 10, 20 e 30mm entre os eletrodos, e posteriormente ao tratamento térmico efetuado.

Para os corpos de prova anodizados com tensão de 14V foi realizada a medida no centro da micrografia, nos demais se mediu as áreas que apresentavam presença dos nanotubos.

A Tabela 5.2 mostra os resultados dos diâmetros dos nanotubos de TiO₂ formados sobre o substrato de Ti-CP.

Tabela 5.2. – Análise dimensional dos nanotubos obtidos pelo processo de anodização.

<i>Amostra</i>	<i>Condição de preparo</i>	<i>Parâmetros</i>		<i>Diâmetro dos poros (nm)</i>	<i>Desvio padrão (nm)</i>
		<i>Tensão (V)</i>	<i>Distância entre eletrodos (mm)</i>		
TiA-01	Anodizado	14	10	133	27
TiA-02			20	179	18
TiA-03			30	201	20
TiA-04	Anodizado	16	10	154	18
TiA-05			20	144	15
TiA-06			30	164	23
TiA-07	Anodizado	18	10	189	29
TiA-08			20	201	31
TiA-09			30	215	29
TiA-10	Anodizado	20	10	231	17
TiA-11			20	-	-
TiA-12			30	-	-

Analisando os resultados da Tabela 5.2, constata-se que o aumento da tensão e distância dos eletrodos modifica o diâmetro dos nanotubos. Tal fato

pode ser ocasionado pela ruptura dielétrica, em tensões elevadas, no qual o campo elétrico torna-se suficientemente elevado podendo romper o dielétrico, gera a quebra do filme, conseqüentemente a formação dos nanotubos.

Durante a formação dos nanotubos as taxas de crescimento de TiO_2 são menores que nos estágios iniciais de formação do filme, enquanto que o potencial é elevado. Os nanotubos são preenchidos pelo eletrólito, conseqüentemente estes locais são preferenciais a passagem de corrente e adicionalmente a ruptura do dielétrico, formando ainda O_2 na interface filme/eletrólito, sendo responsável pelo aumento da esfericidade dos nanotubos.

No decorrer do processo anódico a camada do filme de TiO_2 torna-se mais espessa, a resistência do filme aumenta e uma energia potencial maior é necessária à ruptura da camada dielétrica, propiciada pela maior diferença de potencial.

Após o tratamento térmico realizado, foi possível analisar os corpos de prova anodizados com tensão de 14V, os quais apresentavam formação de nanotubos por toda extensão da superfície e não foram sobrepostos por camada, sendo mostrado os resultados na Tabela 5.3. Os demais corpos de prova foram completamente recobertos por acréscimo de camada óxida durante o tratamento térmico.

Tabela 5.3. – Análise dimensional dos nanotubos tratados termicamente.

<i>Amostra</i>	<i>Condição de preparo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Distância entre eletrodos (mm)</i>	<i>Diâmetro dos poros (nm)</i>	<i>Desvio padrão (nm)</i>
TiO_2 T.T.	Anodizado / T.T.		10	135	12
TiO_2 T.T.	Anodizado / T.T.	500	20	160	13
TiO_2 T.T.	Anodizado / T.T.		30	170	16

Os diâmetros dos nanotubos mostrados na Tabela 5.3, não sofreram alterações no dimensional consideráveis em comparação aos sem tratamento térmico.

Fica evidenciado, que a elevação da corrente utilizada no processo anódico e o distanciamento dos eletrodos propiciam aumento do diâmetro dos nanotubos de TiO_2 .

A preparação de superfícies com diferentes diâmetros de nanotubos de TiO_2 realizada neste trabalho possibilitará a otimização das características superficiais dos implantes para promover maior a adesão implante/osso.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- O aparato experimental montado neste trabalho permitiu, através do método experimental proposto, formar filmes de nanotubos autoorganizados de TiO_2 na superfície dos substratos de titânio.

- O emprego do HF e H_3PO_4 mostrou-se efetivo para a formação de filmes anódicos uniformes, especialmente quando aplicados tensões de 14V.

- As concentrações da solução eletrolítica que propiciaram as condições ideais para a formação dos nanotubos foram 1M H_3PO_4 e 0,2% HF.

- A realização do tratamento térmico promoveu a total mudança de fase do filme de dióxido de titânio nas temperaturas propostas, contudo, a estrutura de nanotubos autoorganizados se manteve inalterada apenas para a temperatura de 500 °C. Seria interessante analisar tratamentos térmicos com temperaturas inferiores a esta para verificar o melhor compromisso entre cristalização das fases e presença de nanotubos em toda a superfície.

- O diâmetro final médio dos nanotubos apresentou pequena dispersão para cada condição de preparo. Foi possível verificar que os diâmetros aumentavam com o aumento das diferenças de potencial aplicadas e com o aumento do distanciamento entre os eletrodos.

- Verificou-se através da análise elementar a presença de fósforo residual do processo de anodização nos nanotubos formados. Este resultado é

de grande interesse prático, pois pode representar uma maior afinidade entre o implante e o tecido ósseo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do aparato experimental, permitindo minimizar influências de temperatura, agitação e diferenças de potenciais.

- Determinação da temperatura de oxidação térmica para modificação da fase cristalográfica sem alterações da superfície com nanotubos de TiO_2 formadas.

- Adequação do método de formação de nanotubos de TiO_2 em superfícies planas para superfícies cilíndricas.

- Realização de testes *in vivo* para avaliação do desempenho da modificação da superfície no processo de osseointegração.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GIAVARESI, G. et al. Histomorphometric ultrastructural and microhardness evaluation of the osseointegration of a nanostructured titanium oxide coating by metal-organic chemical vapour deposition: an in vivo study. **Biomaterials**. v. 25, p. 5583–5591, 2004.

[2] GEETHA, M. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants. **Progress in Materials Science**. 2009.

[3] ROBERTSON, D. S, The relationship of physical and chemical processes in bone and blood formation. **Medical Hypotheses**. Vol. 61, p. 623-635, 2010.

[4] INSTITUTO AFFONSO FERREIRA, especializada em ortopedia, traumatologia e fisioterapia. Campinas. 2010.

[5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE IMPORTADORES E DISTRIBUIDORES DE IMPLANTES (ABRAIDI). São Paulo. 2010.

[6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA MÉDICA, ODONTOLÓGICA E HOSPITALAR (ABIMO), São Paulo. 2010.

[7] LIU, X. et al., Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**. V. 47, p. 49-121.

[8] YI, J. H. Characterization of a bioactive nanotextured surface created by controlled chemical oxidation of titanium. **Surface Science**. V. 600, p. 4613-4621, 2006.

[9] JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. V. 42, p. 75-205, 2001.

[10] SUH, J. Y. et al., Effect of Hydrothermally treated anodic oxide films on osteoblast attachment and proliferation. **Biomaterials**. v. 24, p. 347-335, 2003.

[11] SUL, Y. T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering & Physics**. V. 23, p. 329-346, 2001.

- [12] LEE, W. J. Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application. **Current Applied Physics**. V. 8, p. 818-821, 2008.
- [13] FILHO, E. A. et al. Biomateriais: Deposição de Hidroxiapatita sobre superfície de Ti-Cp modificada por Aspersão Térmica. **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, p. 1229-1232, 2007.
- [14] CUNHA, A. et al. A SURGICAL PROCEDURE USING SHEEP AS AN ANIMAL MODEL TO EVALUATE OSSEOINTEGRATION. *Revista de Clínica e Pesquisa Odontológica / Journal of Dental Clinics and Research*, v. 3, p. 59-62, 2007.
- [15] RENZ, R. P. OSSEOINTEGRATION EVALUATION OF TREATED SURFACES OF TITANIUM IMPLANTS APPLYING TENSILE PULL OUT TEST. **Revista de Clínica e Pesquisa Odontológica / Journal of Dental Clinics and Research**, v. 3, p. 149-157, 2007.
- [16] JUNIOR, E. S.. **Anodização de Titânio Comercialmente Puro para Aplicações Biomédicas**. Rio de Janeiro. 2005. 118p. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais. UFRJ, Brasil.
- [17] RENZ, R. P. **Avaliação da Osseointegração de Implantes de Titânio Submetidos a Diferentes Tratamentos de Superfícies**. Porto Alegre. 2007. 111p. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. PUCRS, Brasil.
- [18] NETO, C. L. B. G. **Avaliação da Osseointegração de Implantes de Ti Nitretados em Plasma**. Natal. 2005. 106p. Doutorado em Engenharia de Materiais. UFRGR, Brasil.
- [19] CUNHA, A. **Avaliação do Crescimento Ósseo em Implantes de Titânio Revestidos por Plasma Spraying com diferentes Interfaces metal – filme**. Porto Alegre. 2008. Mestrado em Engenharia e tecnologia de Materiais. PUCRS, Brasil.
- [20] RYAN, G. et al. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**. V. 27, p. 2651-2670, 2006.
- [21] PULEO, D. A. Implant Surfaces. **The Dental Clinics of North America**. V. 50, p. 323-338, 2006.
- [22] AGHELI, H. Nanostructure Biointerfaces. **Materials Science and Engineering**. V. 26, p. 911-917, 2006.
- [23] KIPALDI, D. V. et al., Effect of passivation and dry heatsterilization on surface energy and topography of unalloyed titanium implants. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering aspects**. V. 135, p. 89-101, 1998.

- [24] SCHWARTZ, Z. et al., Underlying mechanisms at the bone-biomaterial interface. **Journal of Cell Biochemistry**, v. 56, n.3, p. 340-347, 1994.
- [25] POUILLEAU, J. et al. Structure and composition of passive titanium oxide films. **Materials Science and Engineering**. V. 47, p. 235-243, 1997.
- [26] SCHULTZE, J. W. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**. V. 45, p. 2499-2513, 2000.
- [27] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants– A review. **Progress in Materials Science**. 2009.
- [28] RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu Controle**. Editora Hemus. São Paulo, 1995. 337p.
- [29] FILHO, J. T. **Modificação Superficial de Titânio para a Produção de Implantes**. Rio de Janeiro. 2007. 120p. Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais. UFRJ, Brasil.
- [30] JONASOVA, L. et al. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. **Biomaterials**. V. 25, p. 1187-1194, 2004.
- [31] ROACH, M. Base Metal Alloys Used for Dental Restorations and Implants. **The Dental Clinics of North America**. V. 51, p. 603-627, 2007.
- [32] WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**. V. 29, p. 2941-2953, 2008.
- [33] CRAWFORD, G.A. et al. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. **Acta Biomaterials**. V. 3, p. 350-367, 2007.
- [34] BRAGA, F. J. C. **Modificação de superfície empregando-se laser e recobrimento de implantes dentários de titânio com apatitas**. Araraquara. 2007. 158p. Doutorado em Química. UNESP, Brasil.
- [35] ZHAO, J. et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 434, p. 792-795, 2007.
- [36] TICIANELLI, E. A., GONZALES, E. R. **Eletroquímica**. 2 ed. São Paulo, Ed. EDUSP, 2005.
- [37] RUSSEL, J.B. **Química Geral**. v. 2, São Paulo, Ed. Makron Books. 1994.
- [38] PRIDA, V. M. et al. Temperature influence on the anodic growth of self-aligned titanium dioxide nanotube arrays. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. V. 316, p. 110-113, 2007.

- [39] VETTER, K. J. **Electrochemical kinetics, theoretical and experimental aspects**. New York: Academic Press, 1967. Cap. 6.
- [40] YANG, D. J. Thickness-conversion ratio from titanium to TiO₂ nanotube fabricated by anodization method. **Materials Letters**. V. 2, p. 775–779, 2008.
- [41] TSUCHIYA, H. et al. Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization. **Corrosion Science**. V. 47, p. 3324-3335, 2005.
- [42] CHANMANCE, W. Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils. **Electrochemistry communications**. V. 9, p. 2145-2149, 2007.
- [43] KANECO, S. et al. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions. **Scripta Materialia**. V. 56, p. 373-376, 2007.
- [44] XIAO, P. et al. TiO₂ nanotube fabricated by anodization in different electrolytes for biosensing. **Electrochemistry communications**. V. 9, p. 2441-2447, 2007.
- [45] OH, S. et al. Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth. **Materials Science and Engineering**. V. 26, p. 1301-1306, 2006.
- [46] KAR, A. et al. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. **Surface & Coatings technology**. V. 204, p.3723-3731, 2006.
- [47] KASUGA, T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. **Thin solid films**. V. 496, p. 141-145, 2006.
- [48] BAUER, Sebastian et al. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. **Electrochemistry Communications**. V. 8, P. 1321–1325, 2006.
- [49] ZHAO, J. et al. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Solid State Communications**. V. 134, 705-710, 2005.
- [50] KANG, S. H. et al. Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 14, p. 52-59, 2008.
- [51] MACAK, J. M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. V. 10, 2007.
- [52] GHICOV, A. et al. TiO₂ nanotubes: H⁺ insertion and strong electrochromic effects. **Electrochemistry Communications**. V. 8, p. 528-532, 2006.

- [53] KUNZE, J. et al. Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**. V. 53, p. 6995-7003, 2008.
- [54] BAYOUMI, F. M. et al. Formation of self-organized titania nanotubes by dealloying and anodic oxidation. **Electrochemistry Communications**. V. 8, p. 38-44, 2006.
- [55] CHEN, X. et al. Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. **Thin Solid Films**. V. 515, p. 8511-8514, 2007.
- [56] YU, X. et al. Fabrication of nanostructured TiO₂ by anodization: A comparison between electrolytes and substrates. **Sensors and Actuators**. 2007.
- [57] MACAK, J. M. et al. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. **Electrochimica Acta**. V. 52, p. 1258-1264, 2006.
- [58] Junior, Sebastião V. Canevarolo. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 2 ed. Artiber Editora Ltda; 2007.
- [59] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Laboratório de Materiais. Anuário de Microscopia Eletrônica de Varredura. Santa Catarina, 2004. 98 p.
- [60] CAI, Q. et al. Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization. **Thin Solid Films**. V. 515, p. 1802-1806, 2006.
- [61] TSUCHIYA H. et al. Characterization of electronic properties of TiO₂ nanotube films. **Corrosion Science**. v. 49, p. 203-210, 2007.
- [62] LAI, Y. K. et al. Optical and electrical characterization of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate. **Applied surface science**. V. 252, p. 1101-1106, 2005.
- [63] KOM, M. et al. Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultra-som. **Revista Analytica**. V. 3. 2003.