



NATHÁLIA CAROLINA VERISSIMO

Efeito do Nb e do Sn na Transição Anatase-Rutilo em Nanotubos de TiO_2 em Ligas de Ti Biocompatíveis

69/2013

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

NATHÁLIA CAROLINA VERISSIMO

Efeito do Nb e do Sn na Transição Anatase- Rutilo em Nanotubos de TiO_2 em Ligas de Ti Biocompatíveis

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Engenharia de Materiais.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA NATHÁLIA CAROLINA VERISSIMO E
ORIENTADA DO PROFESSOR DOUTOR
RUBENS CARAM JÚNIOR.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

V588e Verissimo, Nathália Carolina, 1987-
Efeito do Nb e do Sn na transição anatase-rutilo em nanotubos de TiO₂ em ligas de Ti biocompatíveis / Nathália Carolina Verissimo. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Rubens Caram Júnior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Titânio biocompatibilidade. 3. Transformações de fase (Física estatística). 4. Metais - Tratamento termico. 5. Nanotecnologia. I. Junior, Rubens Caram, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Effect of Nb and Sn on anatase-rutile transition in TiO₂ nanotubes on biocompatible Ti alloys

Palavras-chave em inglês:

Titanium alloys

Titanium biocompatibility

Phase transformations (Statistical physics)

Heat treatment of metals

Nanotechnology

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rubens Caram Júnior [Orientador]

Rubens Caram Júnior

Rodnei Bertazzoli

Cristiane de Arruda Rodrigues

Data de defesa: 27-02-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

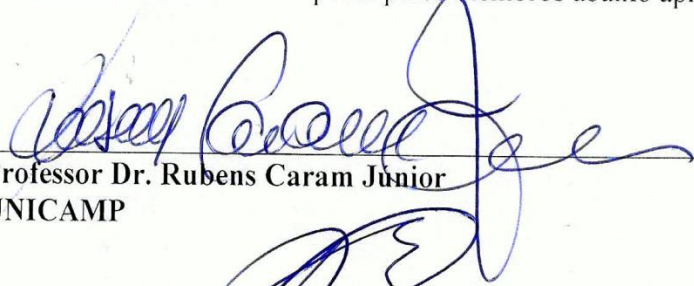
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Efeito do Nb e do Sn na Transição Anatase-
Rutilo em Nanotubos de TiO_2 em Ligas de Ti
Biocompatíveis**

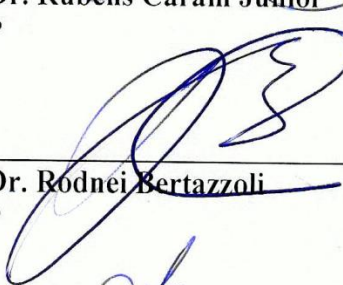
Autor: Nathália Carolina Verissimo

Orientador: Rubens Caram Júnior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Professor Dr. Rubens Caram Júnior
UNICAMP



Professor Dr. Rodney Bertazzoli
UNICAMP



Professor Dr. Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP

Campinas, 27 de fevereiro de 2013.

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus tesouros, meus pais Manoel e Mirian, que sempre me apoiaram com muito amor em todos os caminhos que eu decidi trilhar. A minha mãe por ter me ensinado, com o seu exemplo, que responsabilidade, trabalho e amor são o caminho para uma vida digna. Ao meu pai que me ensinou, com o seu exemplo, que conhecimento e sabedoria caminham junto com a humildade e o respeito.

Agradecimentos

Ao plano espiritual.

Aos meus pais Manoel (em memória) e Mirian Verissimo que sempre me deram forças para continuar, conselhos para nunca parar e confiança para seguir em frente.

A família Verissimo pelo apoio moral e financeiro, pela dedicação, amor e companheirismo sem a qual chegar até aqui, não seria possível.

Ao professor Rubens Caram, meu orientador, agradeço a confiança em mim depositada desde o primeiro dia que nos conhecemos, por sua paciência e convívio únicos. Obrigada por ter me incentivado e ter permitido minha liberdade de pesquisa. A você minha gratidão e admiração.

Aos professores Rodnei Bertazolli e Christiane Arruda, por tornarem possível a realização do meu trabalho, cedendo gentilmente o laboratório e seus conhecimentos.

A Rita Buso Jacon (Ritinha), por me ensinar os caminhos da anodização.

A Alexandra Hayama pela amizade singular e os ensinamentos teóricos, técnicos e laboratoriais.

Ao Raul Figueiredo e Júlio Fabbri, por me ajudar em eletroquímica sempre com muita paciência e carinho.

A Claudenete Leal pelas inúmeras horas extras para as análises de microscopia e pelas discussões técnicas. Obrigada por ter sido além de tudo, minha amiga.

Ao Adilson Rodrigues, Stela Grega, Victor Opini e Lisiane Rocha: obrigada pela amizade, carinho e sinceridade durante esses anos. A vocês devo momentos inesquecíveis em minha vida, de risadas, choros e aprendizados sem os quais, não se faz uma boa amizade. Obrigada por estarem ao meu lado em todos os momentos, independente das barreiras nos nossos caminhos.

Ao Paulo Eduardo Leite Moraes, pelos chás, risadas, amizade e conselhos. As minhas quartas-feiras nunca mais foram às mesmas. E ao Edwin Sallica por eu poder ser sua amiga após o período de experiência de um ano.

Aos companheiros de grupo pela atenção, carinho e convívio: Arthur Resende, Carlos Triveños, Camilo Salvador, Éder Lopes e Denis Andrade.

Aos técnicos e funcionários do DEMA: José Luis Lisboa, João Polis, Eduardo Bernardes e Emílio Cardoso pela ajuda, amizade e confiança.

Ao professor Doutor Richard Landers e a Rita de Cássia Vinhas do Instituto de Física da Unicamp, laboratório de Física de Superfície, pela gentileza e presteza para realização de análises e compartilhamento de conhecimento.

A todos os professores da FEM, em especial aos do DEMA pelo apoio e convívio.

A CAPES, FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento desse trabalho.

*“Sê humilde para evitar o orgulho, mas voa
alto para alcançar a sabedoria”
Santo Agostinho*

Resumo

Ligas de Ti do tipo β contendo elementos biocompatíveis são potencialmente interessantes em aplicações ortopédicas e odontológicas. Enquanto as propriedades mecânicas dessas ligas podem ser controladas por meio de tratamentos térmicos, suas propriedades de superfície podem ser otimizadas por meio da formação de camada de nanotubos de TiO_2 usando processos de anodização. Neste trabalho, amostras de Ti CP e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn, obtidas por fusão a arco voltaico em atmosfera inerte, foram anodizadas sob potencial constante de 20V durante 1 hora, usando uma solução aquosa de HF, a fim de obter uma camada de nanotubos de TiO_2 amorfa. Tais camadas amorfas foram tratadas termicamente visando promover transformações de fase amorfo-anatase e anatase-rutilo. As amostras foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos indicam que camadas amorfas de nanotubos de TiO_2 com espessura superior a 800 nm foram produzidas. Tratamentos térmicos combinados com ensaios de difração de raios-X permitiram identificar a formação de anatase em 225°C em Ti CP, em 295°C na liga Ti-35Nb e em 392°C na liga Ti-35Nb-4Sn. A estrutura cristalina do rutilo foi observada no Ti CP em 398°C e em 557°C na liga Ti-35Nb. A formação de cristais de rutilo sobre a liga Ti-35Nb-4Sn ocorreu em 605°C. Observou-se que o Nb combinado com Sn tem forte efeito estabilizador da fase anatase. Medidas de molhabilidade indicam que a fase anatase apresenta valores elevados de ângulo de contato, enquanto que a fase rutilo exibe valores menores e com características hidrofílicas. Os resultados obtidos sugerem que a combinação anatase-rutilo é a mais adequada para aplicações biomédicas e crescimento celular por não ser altamente hidrofílica.

Palavras-chave: Ligas de Ti, Biocompatibilidade, Tratamentos Térmicos, Transformações de Fase, Difração de Raios-X, Nanotubos de TiO_2 .

Abstract

β type Ti alloys containing biocompatible elements are potentially interesting for orthopedic and dental applications. While the mechanical properties of these alloys can be controlled by means of heat treatments, its surface properties can be optimized by formation of TiO_2 nanotube layer using anodizing processes. In this work, samples of CP Ti and Ti-35Nb and Ti-35Nb-4Sn alloys obtained by arc melting under inert atmosphere were anodized using HF-based electrolyte for 1 hour, obtaining amorphous layers of TiO_2 nanotubes. These layers were heat treated aiming to promote the amorphous structure and phases like anatase, mixture anatase-rutile and rutile. Samples were characterized by scanning electron microscopy. The results indicate that amorphous layers of TiO_2 nanotubes with a thickness exceeding 800 nm were produced. Heat treatments combined with X-ray diffraction experiments allowed identifying the formation of anatase at 225°C in CP Ti, at 295°C in the Ti-35Nb alloy and at 392°C in the Ti-35Nb-4Sn alloy. The crystal structure of rutile was observed in CP Ti at 398°C and at 557°C in the alloy Ti-35Nb. The formation of rutile crystals on the alloy Ti-35Nb-4Sn occurred at 605°C. It was observed that Nb combined with Sn shows a strong stabilizing effect of anatase. Wettability measurements indicate that the anatase phase shows high values of contact angle, while the rutile phase exhibits lower values and hydrophilic characteristics. The results suggest that the combination anatase-rutile is the most suitable for biomedical applications and cell growth because they are not highly hydrophilic.

Key-words: Ti Alloys, Biocompatibility, Heat Treatments, Phase Transformation, X-ray Diffraction, TiO_2 Nanotube.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1	Simulação numérica mostrando a queda da densidade óssea em osso cortical em função de diferentes materiais de implante, com diferentes módulos de elasticidade: (a) referência ao osso cortical; (b) implante de liga Cr-Co ($E=210$ GPa), (c) implante de titânio ($E=110$ GPa), (d) implante de espuma de titânio com 20% de porosidade; (e) implante de espuma de titânio com 40% de porosidade e (e) implante de espuma de titânio com 60% de porosidade.	2
Figura 2.1	Estruturas (a) cristalinas hexagonal compacta (HC), (b) fase α e cúbica de corpo centrado (CCC) ou fase β	6
Figura 2.2	Tipos de diagramas de fase do Ti e seus elementos de liga	7
Figura 2.3	Diagrama de fase binário parcial com elemento estabilizador	9
Figura 2.4	Ilustra o diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb	11
Figura 2.5	Diagrama de fases de Ti-O e TiO_2	13
Figura 2.6	Representação das fases polimórficas de TiO_2 : (a) estrutura cristalina do rutilo, (b) estrutura cristalina do anatase e (c) estrutura cristalina da bruquita	15
Figura 2.7	Representação de uma célula eletroquímica no processo de anodização de amostras à base de Ti CP	17
Figura 2.8	Formação de nanotubos de TiO_2 sob diferença de potencial constante: (a) início da formação da camada de óxido, (b) início da formação dos pites na camada de óxido, (c) crescimento de pites nos poros, (d) parte metálica dos poros é oxidada e dissolvida e (e) formação de estrutura nanotubular	19
Figura 2.9	Evolução dos padrões de difração de raios-X em amostra de nanotubos de TiO_2 tratada termicamente por 3 horas em diferentes temperaturas (T – titânio, A – anatase e R – rutilo)	21

Figura 2.10	Energia livre de Gibbs versus temperatura da anatase e do rutilo	22
Figura 2.11	Energia livre de Gibbs versus pressão da anatase e do rutilo	23
Figura 2.12	Representação esquemática de substituição intersticial e substitucional de elementos dopantes em (a) anatase e (b) rutilo	24
Figura 2.13	Dopantes catiônicos inibidores e promotores de transformação de fase	25
Figura 2.14	Imagens de ângulo de contato do TiO_2 em função do tempo de anodização	29
Figura 3.1	Forno de fusão a arco utilizado para a produção das ligas.	32
Figura 3.2	Equipamento de fluorescência de raios-X (RFX) utilizado na análise química das amostras.	33
Figura 3.3	(a) Potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30 e (b) célula eletroquímica utilizada no processamento e produção dos nanotubos de TiO_2 .	35
Figura 3.4	Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo da ZEISS - EVO/MA 15.	36
Figura 4.1	(a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti CP tratada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.	39
Figura 4.2	(a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti-35Nb homogeneizada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.	39
Figura 4.3	(a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti-35Nb-4Sn homogeneizada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.	40
Figura 4.4	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de camada anódica em Ti CP recozido usando eletrólito aquoso com: (a) 0,05% de HF, (b) 0,1% de HF e (c) 0,3% de HF, anodizados por 1 hora. As imagens (d) e (e) ilustram a espessura da camada de TiO_2 na condição (b).	42

Figura 4.5	(a) Amostra da liga Ti-35Nb anodizada em eletrólito contendo 0,1% de HF, (b) amostra anodizada em eletrólito contendo 0,3% de HF; detalhes das espessuras da camada de nanotubos das amostras de TiO ₂ anodizadas com eletrólito contendo 0,1% de HF com (c) 1 hora de anodização e (d) com 2 horas de anodização.	44
Figura 4.6	Amostra da liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,1% de HF, durante 1 hora, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO ₂ .	46
Figura 4.7	Amostrada liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,1% de HF, durante 2 horas, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO ₂ .	47
Figura 4.8	Amostra da liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,3% de HF, durante 2 horas, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO ₂ .	48
Figura 4.9	Nanotubos de TiO ₂ formados em: (a-b) Ti CP, (c-d) Ti-35Nb e (d-e) Ti-35Nb-4Sn.	50
Figura 4.10	Padrões de difração de raios-X das amostras anodizadas de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn; (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura, respectivamente, das amostras de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.	51
Figura 4.11	Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti CP.	54
Figura 4.12	Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti-35Nb.	55
Figura 4.13	Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti-35Nb-4Sn.	56

Figura 4.14	(a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e indicando a formação de anatase. Imagens de micrografia eletrônica de varredura da camada de nanotubos de TiO_2 , sobre (b) Ti CP, (c) Ti-35Nb e (d) Ti-35Nb-4Sn.	57
Figura 4.15	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da camada de TiO_2 com estrutura anatase: (a) Ti CP, (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.	58
Figura 4.16	(a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e que indicam a presença das fases anatase e rutilo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da camada de nanotubos de TiO_2 sobre amostras de (b) Ti CP, (c) Ti-35Nb e (d) Ti-35Nb-4Sn.	59
Figura 4.17	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da camada de TiO_2 contendo as fases anatase e rutilo: (a) Ti CP, (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.	60
Figura 4.18	(a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e indicando a formação de rutilo. (b), (c) e (d) imagens da camada de nanotubos de TiO_2 , respectivamente sobre Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.	61
Figura 4.19	Micrografias da seção transversal da camada de TiO_2 apresentando a fase rutilo e que indicam as características morfológicas da formação de anatase sobre substratos de (a) Ti CP , (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.	62
Figura 4.20	Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti CP.	65
Figura 4.21	Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti-35Nb.	65
Figura 4.22	Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti-35Nb-4Sn.	66

Figura 4.23	Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti CP com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo.	67
Figura 4.24	Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti-35Nb com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo.	68
Figura 4.25	Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti-35Nb-4Sn com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo e com pequena fração volumétrica de anatase.	68
Figura 4.26	Ângulo de contato em substratos anodizados de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn, contendo diferentes combinações de formas alotrópicas	69

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades físicas da anatase, do rutilo e da bruquita.	16
3.1	Composição química das amostras estudadas.	31
4.1	Parâmetros de análise de fluorescência de raios-X	38
4.2	Parâmetros aplicados na anodização do Ti CP.	40
4.3	Parâmetros aplicados na anodização da liga Ti-35Nb.	42
4.4	Parâmetros aplicados na anodização da liga Ti-35Nb-4Sn.	44
4.5	Valores dos ângulos de contato de uma superfície sólida com diferentes graus de molhabilidade.	65

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras latinas

Ti CP	Titânio comercialmente puro	
Nb	Nióbio	
Sn	Estanho	
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
<i>d</i>	Distância inter-planar	[nm]

Letras gregas

α	Fase do tipo hexagonal compacta	
β	Fase do tipo cúbica de corpo centrado	
ω	Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal	
θ	Ângulo de incidência dos raios-X	[graus]
λ	Comprimento de onda de difração dos raios-X	[Angstroms]

Abreviações

MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
HV	Dureza Vickers
DRX	Difração de raios-X
HTDRX	Difração de raios-X em altas temperaturas
FRX	Fluorescência de raios-X

Siglas

UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
----------------	-----------------------------------

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações gerais	1
1.2	Objetivos	4
2	REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1	Metalurgia física do titânio	5
2.2	Classificação das ligas de titânio	8
2.3	Nanotubos de TiO ₂	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Etapa 1 – Preparação e caracterização do substrato	30
3.2	Etapa 2 – Produção de nanotubos de TiO ₂ por anodização	34
3.3	Etapa 3 – Processamento e caracterização de nanotubos de TiO ₂	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Preparação dos substratos	38
4.2	Produção de nanotubos de TiO ₂	40
4.3	Transformações de fases de nanotubos de TiO ₂	48
4.4	Molhabilidade da camada de nanotubos de TiO ₂	65
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
5.1	Conclusões	69
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	70
	Referências	71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A combinação única de propriedades ligadas à biocompatibilidade, à corrosão e ao comportamento mecânico faz do Ti e de suas ligas materiais imprescindíveis em aplicações ligadas à ortopedia e à odontologia. O titânio e as ligas de titânio são considerados os materiais metálicos mais indicados na fabricação de componentes para diversos tipos de implantes ortopédicos e dentários. As propriedades das ligas de titânio, particularmente as mecânicas, dependem de sua microestrutura, o que por sua vez depende da morfologia, da fração volumétrica e da distribuição de fases na mesma. A adição de elementos de ligas apropriados e a aplicação de tratamentos termomecânicos específicos torna possível combinar diferentes características que são fundamentais em aplicações médicas (POPAT, 2007), (ZHANG, 2008).

A fabricação de dispositivos para implantes empregados na restauração de tecidos duros exige materiais com um conjunto específico de características que inclui elevada resistência à corrosão, ótima biocompatibilidade, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Enquanto que os requisitos ligados à corrosão, à biocompatibilidade e à resistência mecânica são bastante óbvios, a necessidade de uso de materiais com reduzido módulo de elasticidade decorre da necessidade de permitir deformações elásticas dos tecidos ósseos em torno dos dispositivos implantados. No século XIX, Julius Wolf tratou da adaptação interna e externa dos ossos em decorrência de esforços mecânicos aplicados aos mesmos. Quando são submetidos a solicitações mecânicas, os tecidos ósseos experimentam claras mudanças em sua arquitetura interna e na sua forma externa. A ausência ou mesmo a redução dessas solicitações mecânicas pode provocar perda e degeneração óssea (AHN, 2009). Esse fenômeno permite observar que é fundamental que os biomateriais empregados na recuperação de tecidos duros tenham baixa rigidez (ZHAO, 2011).

Na literatura existe amplo conjunto de resultados que sugerem que o implante de materiais de baixo módulo de elasticidade permite simular com maior eficiência o fêmur saudável

(GROSS, 2001). Implantes de materiais metálicos de alta rigidez como o aço inoxidável ou ligas metálicas do sistema Cr-Co podem promover a reabsorção óssea, que eventualmente pode causar a soltura do implante ou mesmo a fratura do osso implantado (LONG, 1998). A figura 1.1 mostra resultados de simulação numérica envolvendo implante de hastes metálicas em um fêmur (osso cortical) (YAN, 2011). Na figura 1.1 (a) é mostrado o fêmur como referência e também, o resultado de queda de densidade óssea para diversos materiais com diferentes módulos de elasticidade: (b) implante de liga Cr-Co ($E = 210$ GPa), (c) implante de titânio ($E = 110$ GPa), (d) implante de espuma de titânio com 20% de porosidade; (e) implante de espuma de titânio com 40% de porosidade e (f) implante de espuma de titânio com 60% de porosidade. Os pontos escuros indicam locais de queda de densidade óssea.

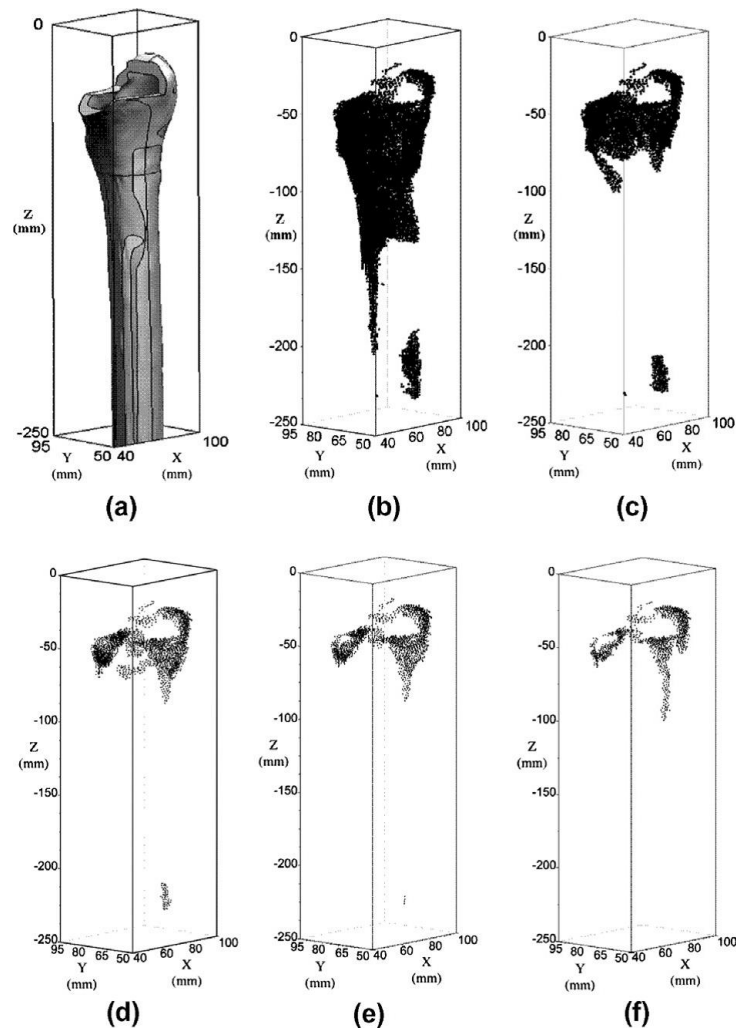


Figura 1.1 Simulação numérica mostrando a queda da densidade óssea em osso cortical em função de diferentes materiais de implante, com diferentes módulos de elasticidade: (a) referência

ao osso cortical; (b) implante de liga Cr-Co ($E=210$ GPa), (c) implante de titânio ($E=110$ GPa), (d) implante de espuma de titânio com 20% de porosidade; (e) implante de espuma de titânio com 40% de porosidade e (e) implante de espuma de titânio com 60% de porosidade (YAN, 2011).

Atualmente, esforços ligados ao desenvolvimento de materiais metálicos a serem aplicados na restauração de tecidos duros estão focados nas ligas de titânio do tipo β metaestável obtidas de elementos biocompatíveis, particularmente ligas contendo Nb, Mo, Ta, Zr e Sn (WANG, 2008). Ligas do sistema Ti-Nb-Sn, dependendo da composição e do tipo de processamento aplicado, podem exibir características mecânicas notáveis, como resistência mecânica superior a 800 MPa e módulo de elasticidade inferior a 65 GPa (ZHANG, 2012), (WANG, 2008).

Ao considerar o desempenho de um implante aplicado na reparação de tecidos duros, além das características e propriedades intrínsecas do material, um aspecto de suma importância é a superfície do mesmo e que tem relação íntima com sua ósseo-integração (BRAMMER, 2012).

Quando o titânio e suas ligas são expostos ao oxigênio, uma camada de passivação de TiO_2 é rapidamente formada na sua superfície, essa camada favorece a bioatividade nesse local e aumenta a chance de ósseo-integração (OH, 2006). Além disso, resultados da literatura sugerem que a chance de sucesso de ósseo-integração de implantes aumenta com a aplicação de técnicas que propiciam a modificação da superfície, produzindo-se camada superficial de TiO_2 nano-estruturada. Por outro lado, as características dessa camada estão diretamente relacionadas ao polimorfismo do TiO_2 . O óxido de titânio pode ser encontrado em três formas, quais sejam: a broquita, a anatase e o rutilo. A ocorrência de tais formas polimórficas depende do processo de síntese e das condições de pós-processamento (BRAMMER, 2012), (HORI, 2010).

Em um implante, a ósseo-integração está relacionada com a competição entre células de fibroblastos e células de osteoblastos. Enquanto superfícies lisas favorecem o crescimento de fibroblastos, uma superfície mais irregular favorece o crescimento e fixação de células de osteoblastos. O crescimento de tecidos fibrosos na superfície do implante reduz a possibilidade de formação de uma ligação forte e bem estabelecida na interface osso-implante, que por sua vez depende das células osteoblásticas. Uma interação mecânica ineficiente entre o implante e o osso pode causar a perda do implante (HORI, 2010).

As considerações apresentadas permitem afirmar que o sucesso da ósseo-integração de um implante em tecido duro está relacionado com sua habilidade em promover a regeneração tecidual local, o que é favorecido com a formação de uma camada de nanotubos de TiO_2 na superfície do dispositivo a ser implantado.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é investigar a formação de nanotubos de TiO_2 em amostras de titânio puro e em amostras das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn (% em peso). Tal objetivo é alcançado por meio dos seguintes estudos:

- a. Estudo, desenvolvimento e otimização dos métodos de crescimento de nanotubos em amostras de titânio puro e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn;
- b. Estudo do tratamento térmico de camadas de TiO_2 visando promover sua cristalização e identificação de temperaturas de transição estrutural e;
- c. Estudo de propriedades da camada de TiO_2 .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metalurgia física do titânio

O titânio, assim chamado em homenagem aos titãs, filhos de Urano e Gaia na mitologia grega e conhecido há mais de 200 anos, foi descoberto em 1791 pelo mineralurgista William Gregor a partir do mineral ilmenita (FeTiO_3). Pouco mais tarde, o químico Martin Heinrich Klaproth isolou o óxido de titânio que ficou conhecido como rutilo. Depois desse feito, demorou mais de 100 anos para que fosse possível isolar o titânio do oxigênio, o que ocorreu pela reação do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio (LEYENS, 2003); (LINGANE, 1966).

Apenas em 1932, quantidades significativas de titânio foram produzidas combinando o TiCl_4 com cálcio. No início da 2ª. Guerra Mundial foi demonstrado que o titânio podia ser produzido comercialmente pela redução de TiCl_4 usando magnésio. Esse método é ainda atualmente, o mais utilizado e é denominado de “*Processo Kroll*” em homenagem ao seu inventor (LEYENS, 2003). A produção de titânio com alta ductilidade e puro é ainda uma tarefa árdua, à medida que esse metal combina-se facilmente com o oxigênio e o nitrogênio (LUTJERING, 2003).

Após o final da 2ª. Guerra Mundial, as ligas à base de titânio tornaram-se material de suma importância na indústria aeronáutica e na ainda embrionária indústria aeroespacial. Em 1948, a DuPont foi a primeira empresa a produzir comercialmente o titânio (LEYENS, 2003). O titânio, apesar de não ser considerado um metal raro, pois é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, tem seu preço muito elevado quando comparado ao do alumínio e ao do ferro. Seu custo elevado decorre não apenas da dificuldade de refino e processamento, mas também da forma como seu mineral é encontrado, pois raramente é obtido em grandes concentrações e nunca é encontrado no seu estado puro. A ilmenita (FeTiO_3) é uma das fontes mais importantes na obtenção de titânio. Em razão disso, a produção anual de titânio na forma de esponjas se limita a 80.000 toneladas, enquanto a produção de alumínio e aço giram em torno de 25 milhões e 1 bilhão de toneladas, respectivamente (LEYENS, 2003), (LINGANE, 1966), (LOPES, 2009).

O titânio é o elemento químico com símbolo “Ti”, com número atômico 22 na tabela periódica e é classificado como metal de transição do grupo IV, com cor prateada brilhante. Possui configuração eletrônica incompleta, possibilitando assim, o preenchimento desses orbitais vazios por solução sólida com elementos que apresentem até 15% do raio atômico do titânio (0,145nm). Por ser um elemento altamente reativo em temperaturas intermediárias, forma solução sólida intersticial com elementos leves como o hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que são considerados ativos na alteração do comportamento mecânico do titânio. O titânio é considerado um metal leve, possui excelente razão entre resistência mecânica (> 400 MPa) e densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), alta resistência à corrosão e à fadiga e ponto de fusão de 1670°C (LOPES, 2009). O titânio, como diversos outros elementos, exibe transformação alotrópica. Em baixas temperaturas, o titânio puro exibe a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Acima de $882,5^\circ\text{C}$, tal estrutura se transforma na estrutura hexagonal compacta (HC). Assim, essa temperatura é denominada comumente de temperatura β transus. Enquanto que a estrutura cristalina em baixas temperaturas é definida como fase α , a que ocorre em altas temperaturas é chamada de fase β , como mostra a figura 2.1 (LEYENS, 2003).

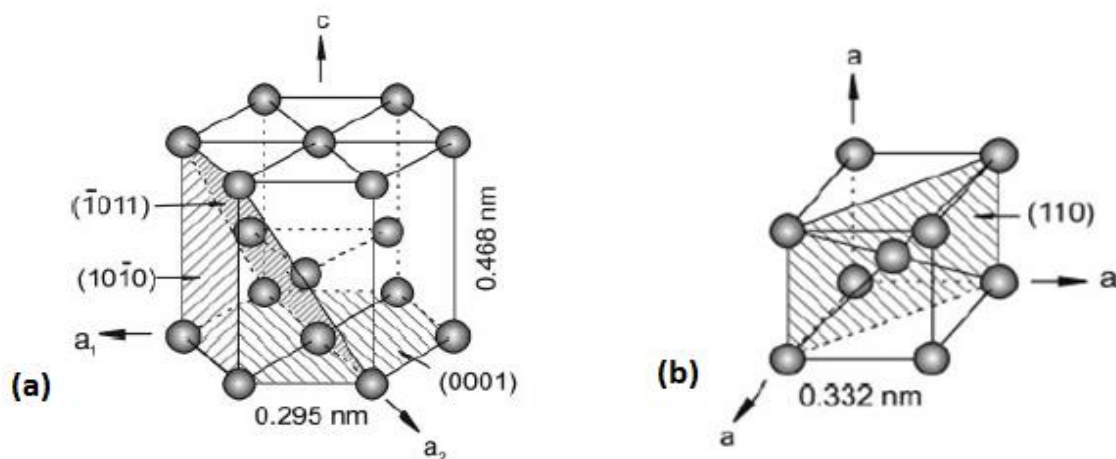


Figura 2.1 Estruturas (a) cristalinas hexagonal compacta (HC), (b) fase α e cúbica de corpo centrado (CCC) ou fase β (LEYENS, 2003).

A manipulação dessa transformação alotrópica é de fundamental importância no desenvolvimento de ligas de titânio e em função da forma com que os elementos de liga

modificam tal transformação alotrópica, tais elementos podem ser classificados em três tipos: elementos neutros, α -estabilizadores e β -estabilizadores, como mostra a figura 2.2 (LEYENS, 2003), (NAG, 2008).

Os elementos α -estabilizadores estendem a fase α até temperaturas mais baixas, enquanto que os β -estabilizadores tendem a manter a fase β estável em temperaturas mais altas e finalmente, os elementos neutros têm influência tênue na temperatura β transus.

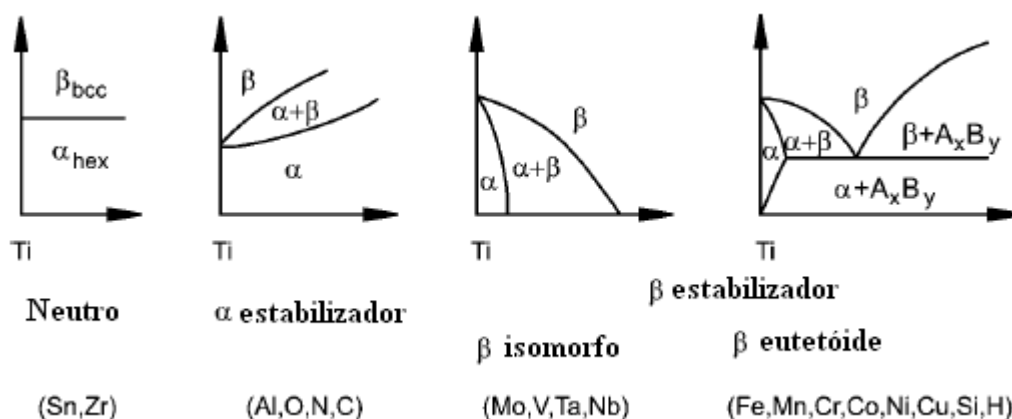


Figura 2.2 Tipos de diagramas de fase do Ti e seus elementos de liga (LEYENS, 2003).

Dentre os elementos de liga mais importantes está o alumínio, que é considerado um elemento α -estabilizador. Os elementos intersticiais O, N e C também pertencem a essa categoria. O alumínio tem destaque especial nessa categoria por ter elevada solubilidade, tanto na fase α quanto na fase β . O oxigênio é importante por ter a capacidade de aumentar a resistência mecânica do titânio, porém, com grande redução da sua ductilidade. Os elementos β estabilizadores, que reduzem a temperatura β transus, podem ser subdivididos em dois grupos, o que depende do diagrama de fase binário formado: os β -isomorfos e os β -eutetóides: Os β isomorfos envolvem os elementos Mo, V, Ta e Nb, enquanto que os β -eutetóides referem-se ao Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H. Tais elementos possibilitam a formação de compostos intermetálicos com o titânio. Elementos neutros como Zr e Sn são assim denominados por apresentarem pouca ou nenhuma influência na temperatura β transus e por possuírem alta solubilidade em ambas as fases (LEYENS, 2003).

Em geral, quando se trata do titânio e de suas ligas, as propriedades químicas e físicas não são consideradas como as mais importantes, mas sim as propriedades mecânicas que as ligas apresentam. Entretanto, quando se deseja considerar o titânio e suas ligas como biomateriais, características como a baixa densidade e a formação da camada de óxido, que é ótima em termos de corrosão. Esses dois fatores precisam ser considerados (LUTJERING, 2003).

2.2 Classificação das ligas de titânio

As ligas de titânio, dependendo da sua microestrutura à temperatura ambiente, podem ser classificadas em tipo α , tipo $\alpha + \beta$, tipo β metaestável, tipo β estável.

Ligas α

Para obtenção de ligas tipo α são necessários elementos α -estabilizadores, como O_2 , N_2 e C e Al, sendo o Al o mais significativo entre eles. Com a adição desses elementos em ligas, ocorre a estabilização da fase α em temperaturas abaixo da temperatura β -transus. Dentre as ligas α encontra-se o titânio comercialmente puro (Ti CP) nos seus mais diversos graus de pureza e também, ligas de titânio que contém pequenas quantidades de fase β , resultantes da adição de elementos β estabilizadores em baixos teores, que resultam na estabilização da fase β em cerca de 2 a 5% em volume. São ligas que apresentam ótima resistência à corrosão, mas possuem baixa resistência mecânica à temperatura ambiente (LEYENS, 2003).

Ligas $\alpha + \beta$

São ligas que apresentam à temperatura ambiente, ambas as fases α e β . Esse comportamento ocorre devido à adição de elementos α -estabilizadores e β -estabilizadores, os quais aumentam a região de coexistência dessas duas fases até a temperatura ambiente. A liga Ti-6Al-4V é um exemplo clássico desse tipo de liga, a qual exhibe alta resistência mecânica, boa ductilidade, elevada resistência à fadiga, alta tenacidade à fratura e é amplamente empregada no setor aeroespacial, em ortopedia e ortodontia (NAG, 2008).

Ligas β – estável e metaestável

As ligas tipo β podem ser consideradas as mais versáteis dentre as ligas de titânio. As características das ligas tipo β dependem dos elementos de liga e principalmente, do modo de processamento. As ligas tipo β são produzidas adicionando-se elementos β estabilizadores em quantidade suficiente para provocar o deslocamento da linha β transus para temperaturas inferiores à temperatura de transformação alotrópica do Ti CP. As ligas β contêm alto teor de β estabilizadores e caracterizam por não exibirem transformações martensíticas quando resfriadas rapidamente (a partir do campo β até a temperatura ambiente) e assim, são chamadas de ligas β metaestáveis. Com o aumento da quantidade de elementos β estabilizadores adicionada ao titânio, essa liga passa da condição β metaestável para β estável (LEYENS, 2003). A figura 2.3 exibe um diagrama parcial do Ti e elementos β estabilizadores que permite definir em termos de composição, as ligas β metaestáveis e estáveis.

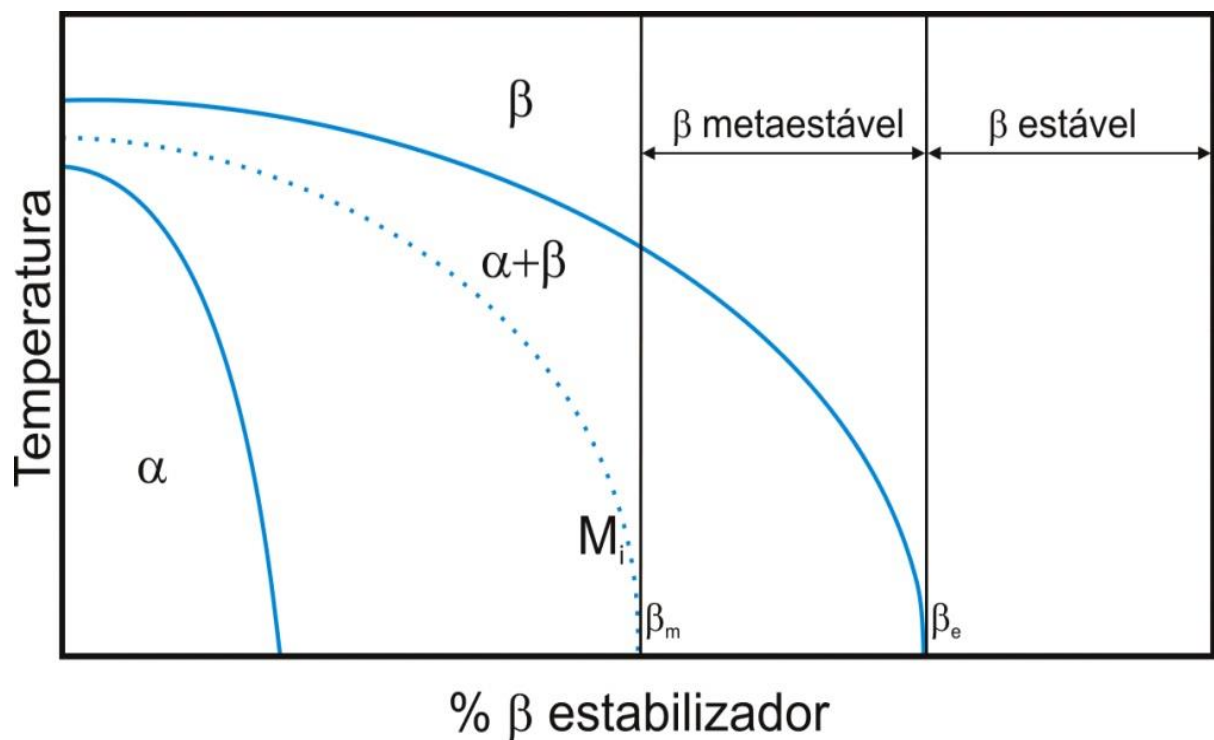


Figura 2.3 Diagrama de fase binário parcial com elemento estabilizador (LONG, 1998).

Os biomateriais são substâncias naturais ou sintéticas que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem o corpo humano e podem ser

biocompatíveis ou não. A palavra biocompatibilidade é amplamente utilizada e generalizada pela maior parte da população. O titânio é quase universalmente considerado um material biocompatível e a definição mais aceita para biocompatibilidade é “*a habilidade de um material desenvolver resposta específica a um hospedeiro apropriado em uma aplicação específica*” (BRUNETTE, 2001).

A seleção de um material para ser utilizado como dispositivo no corpo humano implica satisfazer uma série de requisitos relacionados à biocompatibilidade, à resistência à corrosão, à compatibilidade em termos físicos e mecânicos com o tecido a ser substituído e ser esterilizável. Os metais constituem exemplo de materiais que podem ser usados para fins de implantes, assim como polímeros, cerâmicos e compósitos. O titânio puro e as ligas tipo β apresentam módulo de elasticidade mais próximo ao do osso que outros materiais metálicos, excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão sob ambientes biológicos e ainda, são amplamente utilizados em implantes ortopédicos e em implantes dentários. Entretanto, o titânio e suas ligas não permitem a formação de ligações químicas com os ossos, o que apenas se torna possível a partir da formação e presença da camada de TiO_2 , que naturalmente se forma sobre o titânio e seus produtos (HUANG, 2010). O desenvolvimento de técnicas de anodização que possibilitam o crescimento de nanotubos de TiO_2 sobre o Ti CP e suas ligas é uma alternativa empregada na intensificação da ligação entre o implante e o osso implantado (GONG, 2001). Existem diversas ligas de Ti que são utilizadas ou exibem potencial de serem utilizadas como biomaterial. Ligas de Ti à base do elemento Nb, com adições de Sn se enquadram nessa classe de materiais metálicos.

Conforme mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Nb da figura 2.4, a adição de Nb ao titânio permite deslocar o equilíbrio de fases, o que resulta na estabilidade da fase β em baixas temperaturas. Enquanto que a única fase sólida e estável acima de $882,5^\circ\text{C}$ é a fase β , em baixas temperaturas, dependendo do teor de Nb, é possível observar as fases α e β . Essa situação refere-se ao diagrama de fases em equilíbrio. Quando amostras de ligas desse sistema são aquecidas até temperaturas acima da temperatura β transus e resfriadas rapidamente, o equilíbrio não é alcançado e nesse caso, fases com características de metaestabilidade são formadas e dependendo da composição dessas amostras, fases martensíticas podem ser formadas. Para ligas com teores de Nb inferiores a 12% em peso e resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas, ocorre a formação de martensita α' , com estrutura cristalina hexagonal. Já ligas do sistema Ti-Nb com

teores superiores 12% e resfriadas rapidamente a partir do campo β de temperaturas resultam na formação da martensita ortorrômbica, designada por α'' (CHAI, 2008), (ILYIN, 1997).

À medida que a quantidade de Nb é aumentada, a temperatura de início da formação de estruturas martensíticas se reduz. Se a quantidade de Nb for suficientemente elevada, o início da formação da martensita pode ocorrer em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Nesse caso, se uma amostra dessa liga é resfriada rapidamente a partir do campo β , a fase β não se transformará em martensita e a mesma pode ser retida à temperatura ambiente. Nesse caso, tem-se a fase β metaestável. Se a quantidade de Nb for aumentada ainda mais, a fase β pode tornar-se estável. Quando se tem a retenção da fase β , sempre ocorrerá a precipitação da fase ω (CHAI, 2008), (NAG, 2008).

O comportamento mecânico das ligas de titânio, particularmente das ligas Ti-Nb, é determinado pela composição química da amostra e também, pelas condições de processamento impostas às mesmas. Pesquisas recentes têm focado o desenvolvimento de ligas de titânio tipo β para uso em ortopedia e odontologia por apresentarem alto nível de biocompatibilidade e exibirem a possibilidade de controle do comportamento mecânico, incluindo da resistência mecânica e do módulo de elasticidade (JANG, 2009). Tais ligas, ao serem solubilizadas em altas temperaturas e resfriadas rapidamente, apresentam a fase β metaestável e em alguns casos, a fase α'' . Essas duas fases são extremamente macias e com resistência mecânica e módulo de elasticidade inferiores aos da fase α .

A aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento a tal microestrutura permite controlar a precipitação da fase α e conseqüentemente, as propriedades mecânicas dessa classe de ligas. No sistema Ti-Nb-Sn, o elemento Nb desempenha papel de elemento β estabilizador, enquanto que o elemento Sn, que é considerado um elemento neutro em termos de efeito na temperatura β transus, tem a função de suprimir a formação das fases martensita α'' e ω . O diagrama de fases do sistema Ti-Nb é do tipo isomorfo e não apresenta transformações invariantes ou congruentes.

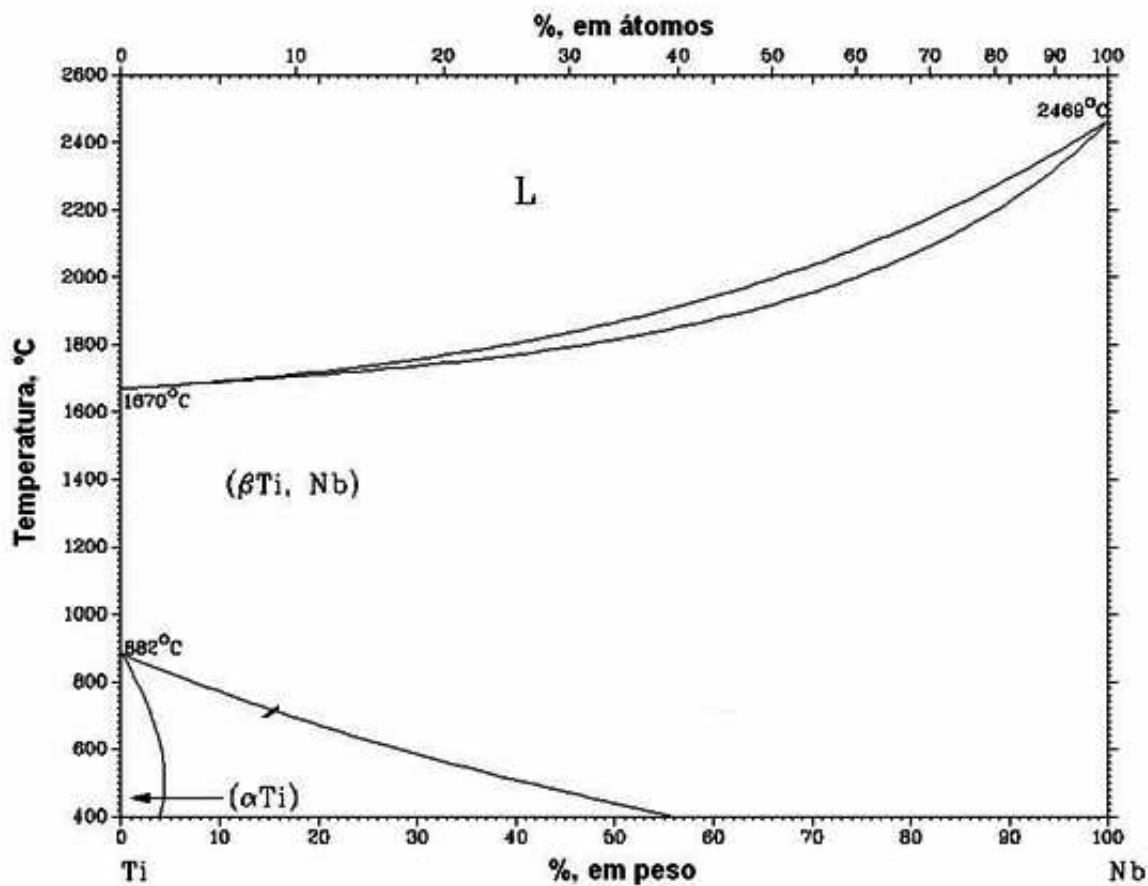


Figura 2.4 Ilustra o diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996).

2.3 Nanotubos de TiO_2

Nas últimas décadas, os materiais nano-estruturados foram objeto de intenso interesse no meio científico ligado a diversas áreas do conhecimento, da medicina à engenharia. Em 1959, Richard Feynman, laureado com prêmio Nobel, foi o primeiro a propor a idéia sobre nanotecnologia com o propósito de desenvolvimento de sistemas moleculares. Desde aquela época são desenvolvidas pesquisas científicas com o objetivo de estabelecer o que a nanotecnologia pode oferecer à sociedade. A possibilidade de manipular a matéria e suas

Tal diagrama inclui os cinco óxidos de Ti: Ti-O (monóxido), Ti_3O_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e fases de composição $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, onde $n < 20$. Em geral, a formação de óxidos inferiores de Ti envolve a oxidação controlada utilizando-se de atmosfera controlada. Dentre todos os óxidos de Ti que podem ser formados, o TiO_2 é o que exibe menor energia livre de Gibbs e é portanto, o mais estável e o que preferencialmente forma-se em condições adversas (CANCAVERI, 2007), (WALDNER, 1999), (ROY, 1972), (HANAOR, 2011).

O desenvolvimento de nanotubos de TiO_2 por meio de anodização à potencial constante é uma técnica recente. Os primeiros trabalhos utilizando como substrato o Ti CP foram iniciados por volta do ano de 1999 e um dos exemplos é o trabalho de Zwilling e co-autores (1999) que desenvolveram o método de anodização das ligas Ti-6Al-4V.

Em 2001, Gong e co-autores desenvolveram técnicas de anodização do Ti CP em solução ácida de HF, marcando o início da primeira geração de técnicas de produção de nanotubos de TiO_2 . A divulgação dos resultados obtidos por Gong e co-autores sobre a produção de nanotubos via oxidação anódica catalisou o desenvolvimento de conjunto expressivo de pesquisas que tiveram como meta principal a otimização da técnica, bem como a expansão do rol de aplicações. A primeira geração de síntese de nanotubos foi caracterizada pelo uso de eletrólitos ácidos, como é o caso do uso de HF, HNO_3 -HF e H_2SO_4 -HF. Experimentos foram inicialmente realizados com o uso de célula eletroquímica com tensão elétrica constante, folha de platina como catodo, com agitação mecânica do eletrólito e à temperatura ambiente. Estudos sobre a cristalização e transformação estrutural desses nanotubos demonstraram que a aplicação de tratamentos térmicos específicos produz materiais extremamente sensíveis ao gás hidrogênio, bem como possuem atividade fotocatalítica excelente (CAI, 2004), (GONG, 2001).

Em 2005, Cai e co-autores foram os primeiros a produzir nanotubos de TiO_2 usando KF e NaF com variação do pH, dando início à segunda geração de técnicas de produção de nanotubos orientados, sendo essa etapa caracterizada pelo uso de soluções do tipo tamponadas. Tais soluções conferem aos nanotubos maior comprimento em relação aos da primeira geração, porém, o controle do pH se faz necessário nesse caso, pois esse parâmetro altera diretamente o comportamento eletroquímico e conseqüentemente, a dissolução química.

Em 2006, marcando o início da terceira geração dos nanotubos de TiO_2 , Paulose e co-autores reportaram pela primeira vez a anodização de Ti CP em eletrólitos à base de NH_4F , $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)_3$, formamida (FA) em combinação com compostos a base de flúor como HF, NaF e KF para a geração de íons fluoreto e redução do teor aquoso em menos de 5% de seu volume para a otimização do crescimento dos nanotubos. Pelo fato dessas soluções terem baixo teor de oxigênio, a formação do óxido orientado de TiO_2 é pouco intensa. No caso, a dissolução desses compostos em água constitui-se na fonte de oxigênio necessária à anodização, sendo eficiente somente se não exceder em 5% do volume total. A alta condutividade desses eletrólitos confere a esses nanotubos características alongadas e finas e sem deterioração interna (JIANG, 2012), (HOYER, 1996).

Em 2007, Richter e co-autores reportaram o uso de eletrólitos no processo de anodização sem uso de compostos à base de F, marcando o início da quarta geração dos nanotubos de TiO_2 . Essa geração se caracteriza pela substituição de íons F por íons de Cl no eletrólito, pois esses últimos são capazes de desempenhar papel semelhante a aqueles à base de F durante a anodização do Ti. Em tais eletrólitos, a ausência do íon F^- resulta em um novo tipo de nanotubos de Ti, com estruturas morfológica e química distintas das observadas em outras gerações. O processo de formação de nanotubos é muito rápido e os tubos são significativamente mais finos e mais longos que os reportados anteriormente na literatura (GONG, 2001), (RICHTER, 2007).

Conforme já citado, o óxido de titânio pode ocorrer na natureza em diferentes formas alotrópicas, mas somente três delas ocorrem naturalmente: anatase, rutilo e bruquita. Enquanto o rutilo é a fase estável em todas as temperaturas à pressão atmosférica, a anatase e a bruquita são fases metaestáveis (BOKHIMI, 2004), (ZHOU, 2010). A anatase e o rutilo cristalizam-se com estruturas tetragonais, enquanto que a bruquita exibe estrutura cristalina ortorrômbica. Todas essas formas alotrópicas consistem de cristais de TiO_6 distorcidos (LI, 2007), (KAO, 2011), onde cada átomo de Ti tem como vizinhos imediatos seis átomos de oxigênio, como mostra a figura 2.6.

A tetragonalidade das estruturas cristalinas da anatase e do rutilo produz anisotropia nas propriedades elétricas e ópticas dessas fases. Entretanto, como em geral o TiO_2 é utilizado na forma policristalina, com cristais orientados aleatoriamente, os valores médios dessas propriedades não são afetados por características cristalográficas (Hanaor, 2011).

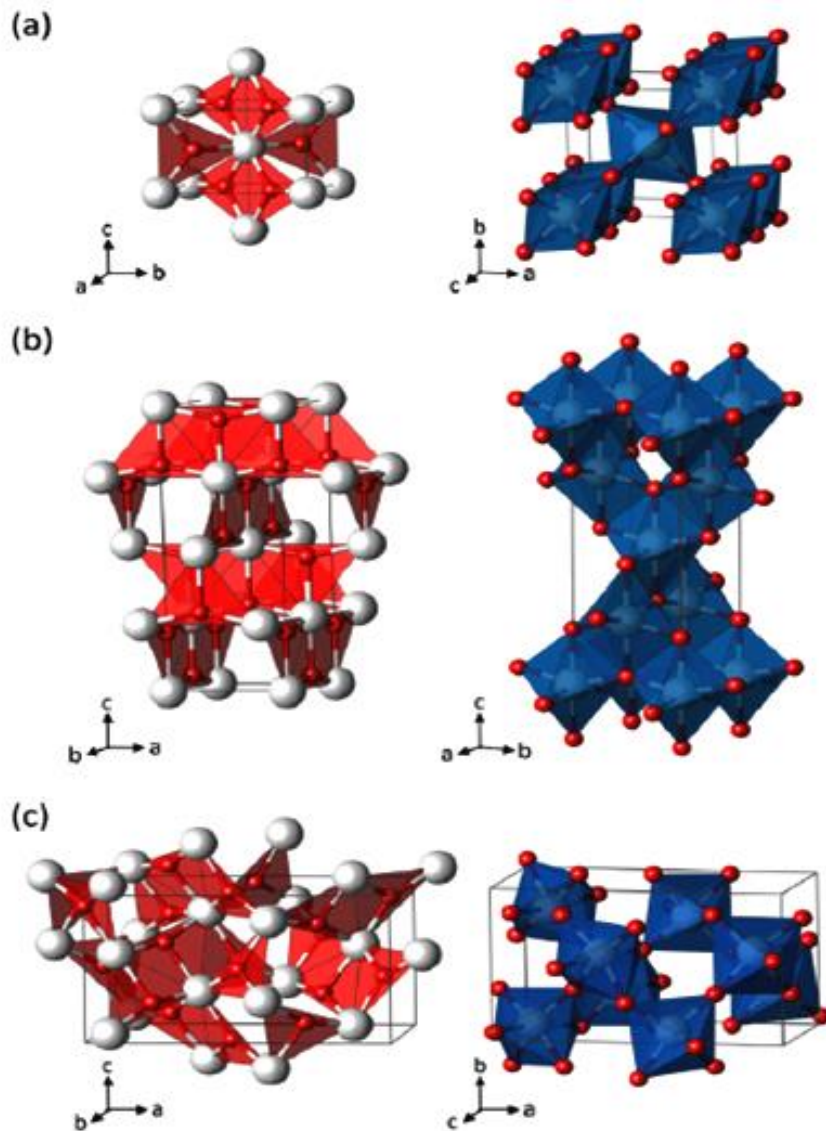


Figura 2.6 Representação das fases polimórficas de TiO_2 : (a) estrutura cristalina do rutilo, (b) estrutura cristalina do anatase e (c) estrutura cristalina da bruquita (LANDMANN, 2012).

Conforme exibe a tabela 2.1, as variações de estrutura cristalina das fases do TiO_2 geram diferentes propriedades físico-químicas. Por exemplo, comparando às estruturas da anatase e do rutilo, nota-se que essa última fase exibe menor distância inter-atômica na direção C, o que resulta em maior densidade do rutilo em relação à anatase (HANAOR, 2011), (LANDMANN, 2012), (LI, 2007).

Tabela 2.1 Propriedades físicas da anatase, do rutilo e da bruquita.

Parâmetro	Rutilo	Anatase	Bruquita
Estrutura do cristal	Tetragonal, $n = 2$	Tetragonal, $n = 4$	Ortorrômbica, $n = 8$
Parâmetros de rede	$a = 0,459$ $c = 0,296$	$a = 0,378$ $c = 0,951$	$a = 0,918$ $b = 0,545$ $c = 0,524$
Dureza (Mohs)	~ 7	~ 6	~ 6
Densidade real (kg m^{-3})	4200	3800	4100
Índice de refração	3	2,5	2,6
Banda (gap)			
(eV)	$\sim 3,05$	3,2	3,1 - 3,4
(nm)	~ 407	387	365 - 400

Em geral, a anodização pode ser tratada como um processo de passivação eletrolítica usado para aumentar a camada de óxido superficial do material por meio da formação de estruturas sem orientação definida (Grimes, 2009); (Puchett, 2010). Dentre as técnicas de produção de nanotubos de TiO_2 , a de anodização via oxidação anódica constitui um método relativamente simples e que permite o processamento de área extensa do substrato e que resulta em estruturas extremamente organizadas e orientadas de nanotubos sobre a superfície do material metálico (YANG, 2008).

No processo de anodização de um substrato à base de Ti, a variação dos parâmetros operacionais (potencial elétrico, corrente elétrica e tipo de eletrólito) resulta em camada de TiO_2 com características diferenciadas. Enquanto que a voltagem de anodização é responsável pelo aumento das taxas de oxidação e dissolução no eletrólito, os aspectos geométricos e morfológicos da camada de TiO_2 podem ser controlados por outros parâmetros como composição, condutividade, viscosidade do eletrólito, tempo de anodização, convecção imposta artificialmente ao eletrólito e temperatura do processo (BUTAIL, 2001), (MACAK, 2007).

No processo de anodização, conforme mostra a figura 2.7, a amostra a ser processada, no caso o substrato à base de Ti, é considerada o anodo. Essa amostra é conectada ao terminal positivo da fonte de alimentação e inserida em uma solução eletrolítica apropriada dentro da célula eletroquímica. O processo de anodização ainda exige a adição do catodo, que geralmente é um material inerte como o carbono ou a platina (ALLAM, 2007), (GRIMES, 2009).

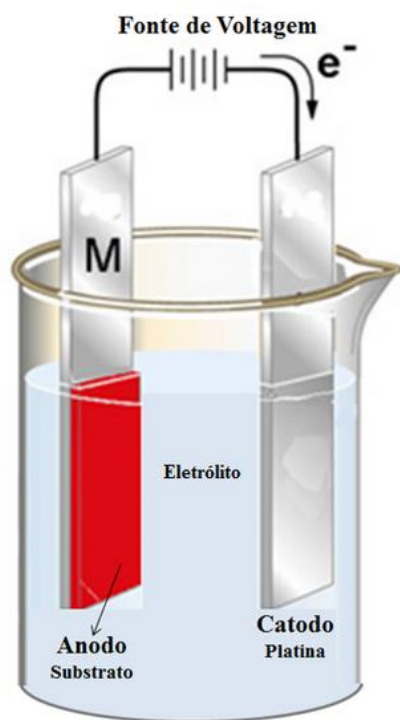


Fig. 2.7 Representação de uma célula eletroquímica no processo de anodização de amostras à base de Ti CP (MACAK, 2007).

O processo de formação dos nanotubos de TiO_2 baseia-se no crescimento desse óxido sobre a superfície do metal, o que se deve à interação do metal com os íons O^{2-} e OH^- . Após a formação da camada de óxido inicial, esses ânions migram através da camada de óxido alcançando a interface metal/óxido, onde ocorre a reação com o metal. A aplicação de campo elétrico à ligação Ti-O enfraquece a mesma, promovendo a dissolução dos cátions metálicos. Cátions de Ti^{4+} se dissolvem no eletrólito e liberam ânions de O^{2-} livre, que interagem com o metal. A dissolução química do metal ou de seu óxido ocorre pela escolha de um eletrólito com características ácidas. Assim que o processo de anodização se inicia, a barreira de óxido inicial é

formada pela interação da superfície contendo Ti^{4+} com íons de O^{2-} presentes no eletrólito, resultante da reação de oxidação da H_2O . Tal processo é descrito pelas seguintes reação:



Nesse estágio há a formação de uma fina camada de óxido que é atacada pelo fluoreto, formando pequenos pites, seguindo as reações de indução químicas que seguem abaixo:



O processo de crescimento dos tubos pode ser dividido em três etapas principais para a formação da camada estruturada de TiO_2 . Na fase inicial, ocorre a formação de barreira elétrica pela dissolução localizada do óxido. Na segunda etapa, ocorre a formação uniforme de poros no substrato e na terceira etapa, ocorre a separação dos poros e formação de nanotubos (GRIMES, 2009), (LEE, 2009), (CRAWFORD, 2007).

Devido ao efeito do campo elétrico há a migração das espécies O^{2-} e Ti^{4+} na interface eletrólito/ óxido e metal/ óxido, respectivamente. O Ti^{4+} forma um complexo solúvel, enquanto na interface metal/ óxido há o crescimento da camada de óxido. Quando a taxa de crescimento do óxido na interface metal/óxido se iguala à taxa de dissolução química do óxido na interface óxido eletrólito, a espessura da camada de barreira permanece inalterada. Neste momento ocorre uma movimentação em direção ao metal promovendo dessa maneira, o aumento da profundidade porosa. A espessura da camada de nanotubos de TiO_2 mantém-se constante quando a taxa de dissolução da superfície dos nanotubos se iguala à taxa de movimento interno na fronteira metal/óxido, na base do nanotubos (GRIMES, 2009).

O esquema de formação dos nanotubos é apresentado na figura 2.8.

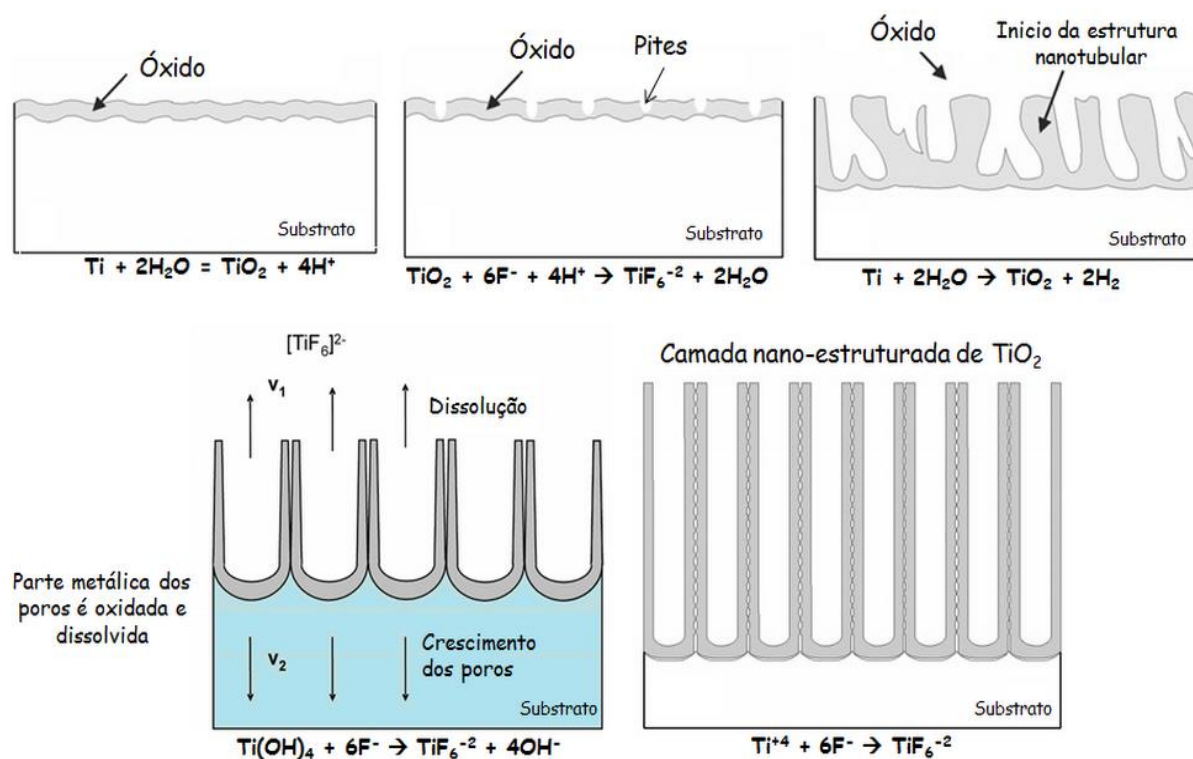


Figura 2.8 Formação de nanotubos de TiO_2 sob diferença de potencial constante: (a) início da formação da camada de óxido, (b) início da formação dos pites na camada de óxido, (c) crescimento de pites nos poros, (d) parte metálica dos poros é oxidada e dissolvida e (e) formação de estrutura nanotubular (MACAK, 2007).

O TiO_2 é conhecido por ocorrer na natureza nas três formas alotrópicas citadas. O rutilo é a forma mais estável desse óxido, enquanto as duas outras formas transformam-se em rutilo quando aquecidas convenientemente (DACHILLE, 1968). As temperaturas das transformações que resultam no rutilo dependem de diversos fatores. Em essência, tais transformações ocorrem quando a energia cinética presente é suficiente para permitir o rearranjo de ligações químicas, o que resulta na formação do rutilo.

Em função da estrutura cristalina da fase metaestável (anatase ou bruquita) o rearranjo atômico ocorre em diferentes temperaturas. Sistemas com baixas quantidades de vacâncias de oxigênio exibem bastante mobilidade atômica, o que resulta em transformações de fase em temperaturas mais reduzidas. Por outro lado, à medida que a quantidade de vacâncias se reduz, o

que causa redução na mobilidade atômica, a temperatura da transformação de fase que resulta no rutilo aumenta (HANAOR, 2011).

Uma das particularidades interessantes dos nanotubos de TiO_2 é possibilidade de serem produzidos não apenas usando o titânio puro como substrato, mas também a partir de diversas de suas ligas. Esse fato abre a possibilidade de produzir nanotubos de TiO_2 com amplo espectro de funcionalidades, o que ocorre pela incorporação dos elementos de liga.

Na literatura existem relatos sugerindo que o uso de eletrólito aquoso de HF permite produzir camadas anódicas em substratos de diversos tipos, desde compostos intermetálicos como o Ti-Al até ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Zr (MACAK, 2007), (SHERESTHA, 2008), (YASUDA, 2007). Elementos de liga atuando como dopantes são frequentemente utilizados em tentativas de otimizar características funcionais do TiO_2 . O termo dopante geralmente refere-se à introdução intencional de elementos ou compostos adicionados em diferentes formas. No entanto, dopantes podem também estar presentes como impurezas na matéria-prima utilizada no processo (HANAOR, 2011).

O processo de anodização controlado do substrato de Ti CP e de suas ligas, em geral, resulta na produção de camada de TiO_2 nano-estruturada e com arranjo atômico amorfo. Essa camada amorfa, ao ser submetida a tratamentos térmicos em médias temperaturas, sofre cristalização e se transforma no arranjo polimórfico da anatase. A continuidade do tratamento térmico (aumento de temperatura) produz o surgimento de outra forma polimórfica, o rutilo. Resultados da literatura indicam que o arranjo polimórfico do rutilo é o mais estável do TiO_2 , enquanto que o arranjo atômico da anatase é metaestável (HU, 2003).

A transformação de fase anatase-rutilo já foi bastante investigada e discutida na literatura, principalmente em estudos envolvendo tratamentos térmicos do TiO_2 em diferentes formas, tanto dopado quanto a não dopada. A análise da transformação anatase-rutilo visa compreender o efeito de fatores sobre os mecanismos envolvidos e principalmente, como os mesmos afetam as propriedades dos nanotubos de TiO_2 .

O controle das condições que afetam a cinética de transformação anatase-rutilo é de considerável interesse. Em amostras de nanotubos de TiO_2 , a área superficial é muito elevada e isso torna esses nanotubos altamente instáveis em altas temperaturas, provocando a transformação de fase amorfo-anatase ou anatase-rutilo e dessa forma, alterando também suas

propriedades. Logo, o entendimento dos mecanismos de transformação de fase e das devidas aplicações de cada fase do TiO_2 se faz necessário (KUMAR, 1994), (ROTHSCHILD, 2003).

A figura 2.9 mostra a evolução de padrões de difração de raios-X provocada pelo tratamento térmico de nanotubos de TiO_2 obtidos pela técnica de anodização.

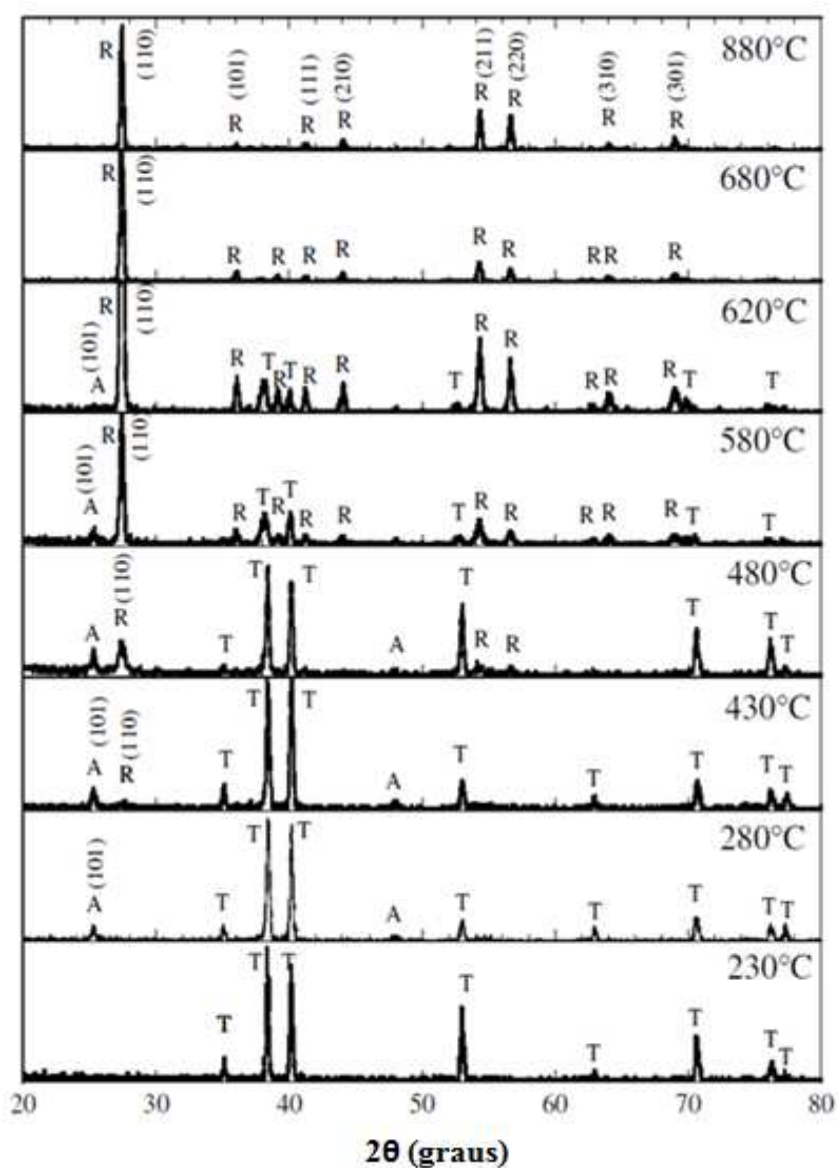


Figura 2.9 Evolução dos padrões de difração de raios-X em amostra de nanotubos de TiO_2 tratada termicamente por 3 horas em diferentes temperaturas (T – titânio, A – anatase e R – rutilo) (GRIMES, 2009).

A cinética desses processos é tipicamente considerada em termos de temperatura *versus* tempo. Em uma amostra de Ti CP, teoricamente a anatase tende a se transformar irreversivelmente em rutilo em aproximadamente 600 °C. No entanto, em trabalhos relatados na literatura essa faixa varia de 400°C a 1200°C devido à utilização de diferentes processos de anodização (DACHILLE, 1968), (SHANNON, 2006). A transformação anatase-rutilo não é instantânea e por essa razão, a cinética de transformação de fase deve ser interpretada sob a luz dos fatores que a influenciam.

A formação da anatase é influenciada pelo tamanho e aspecto das partículas, morfologia superficial, atmosfera, volume da amostra, natureza do substrato, taxa de aquecimento e finalmente, pelas técnicas de caracterização das amostras (PENN, 1999).

Smith e co-autores em 2009 demonstraram que em qualquer temperatura, o rutilo é mais estável que a anatase. Por outro lado, os mesmos autores verificaram que sob pressões negativas, a anatase torna-se mais estável que o rutilo, sugerindo que transformação anatase-rutilo é reversível, como mostram as figuras 2.10 e 2.11.

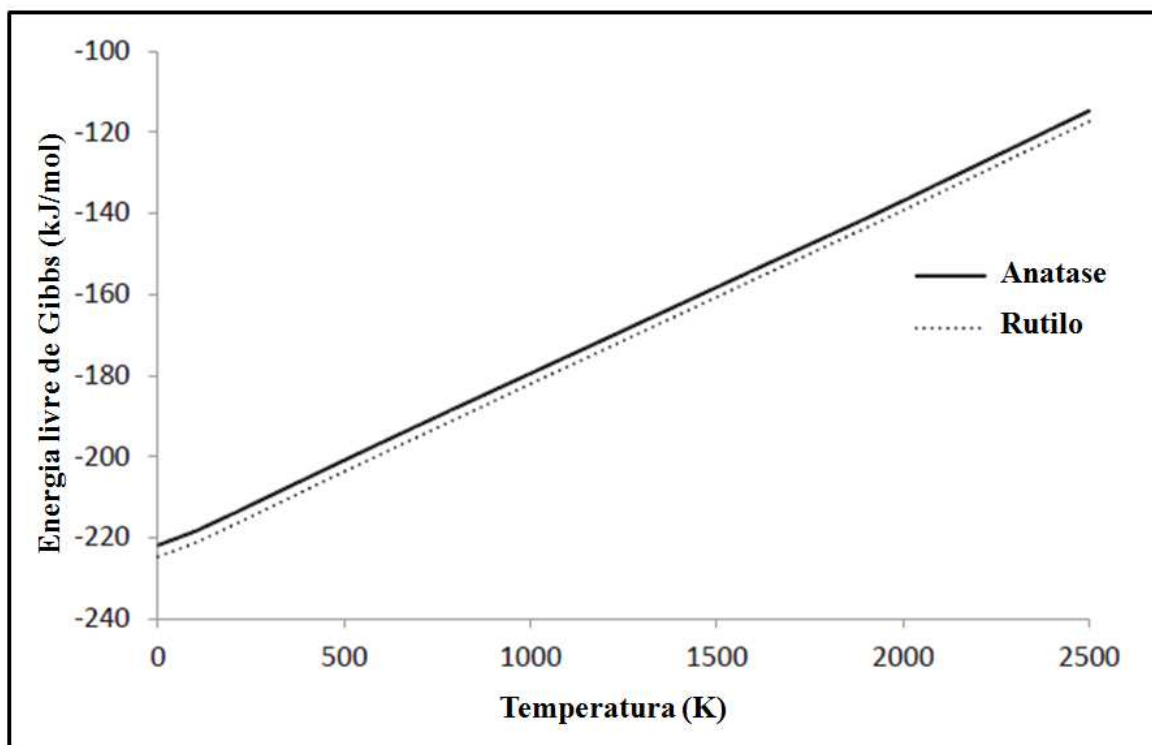


Figura 2.10 Energia livre de Gibbs versus temperatura da anatase e do rutilo (HANAOR, 2011).

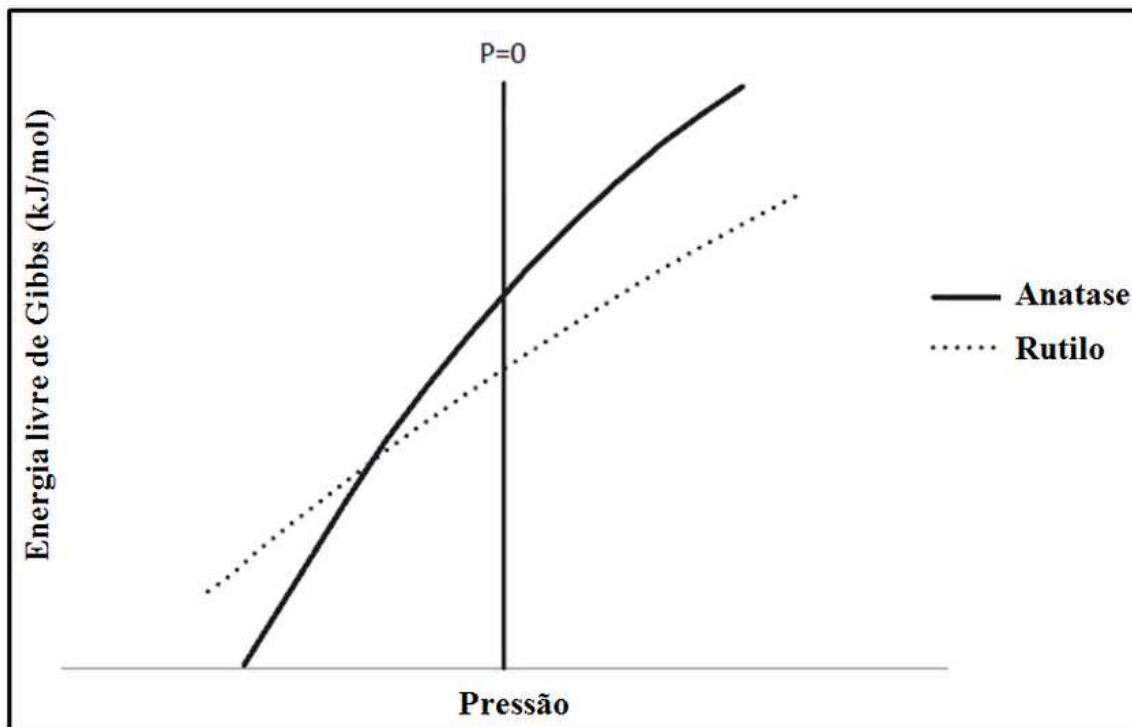


Figura 2.11 Energia livre de Gibbs versus pressão da anatase e do rutilo (HANAOR, 2011).

Nas últimas décadas, vários estudos envolvendo a cinética da transformação anatase-rutilo foram realizados. Nesses trabalhos, constatou-se que o tamanho das partículas também é fator determinante, influenciando diretamente a temperatura de transição (DACHILLE, 1968). A presença de dopantes no substrato à base de Ti altera de forma significativa a temperatura de transformação de fase do TiO_2 . Da mesma forma, em ligas de Ti, os elementos de liga podem causar o mesmo efeito de um dopante, conferindo ao material características particulares e provocando, alterações na cinética de transição (REIDY, 2005).

A transição anatase-rutilo pode ser facilitada ou dificultada pela presença de elementos dopantes. Essa transformação envolve a contração da estrutura e o movimento de íons, de modo que um rearranjo dos íons Ti^{4+} e O^{2-} ocorra. Mais especificamente, duas das seis ligações de Ti-O da anatase se quebram e são reorganizadas em uma forma ligeiramente distorcida, para formar a estrutura rutilo (RIYAS, 2007).

No caso de formação de uma solução sólida substitucional, íons dopantes podem entrar na rede cristalina da anatase e influenciar os níveis de oxigênio, promovendo ou inibindo a

transformação de anatase-rutilo, como observado na figura 2.12. Se o limite de solubilidade das impurezas ou dos dopantes é excedido, pode também ocorrer a transformação de fase por meio de nucleação heterogênea (REIDY, 2005).

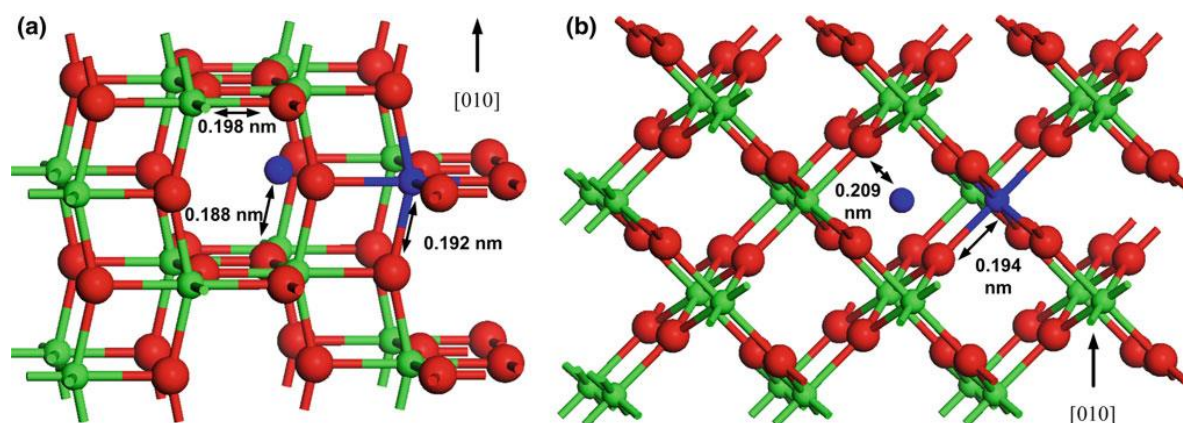


Figura 2.12 Representação esquemática de substituição intersticial e substitucional de elementos dopantes em (a) anatase e (b) rutilo (HANAOR, 2012).

Em relação aos elementos com características catiônicas, existem várias investigações abordando o efeito dos mesmos na temperatura de transformação de fase anatase-rutilo. Cátions com raios iônicos reduzidos e de baixa valência podem acelerar a transformação por meio do aumento de vacâncias de oxigênio. Por outro lado, cátions com valência superior a 4 não substituem os íons de Ti na estrutura de anatase e isso provoca a aniquilação de vacâncias de oxigênio e a formação de interstícios. O comportamento de inibição ou promoção de transformação de fase de dopantes catiônicos são apresentados na figura 2.13 (OKADA, 2001).

O efeito de dopantes aniônicos na transformação de fase anatase-rutilo não é claro. Entretanto, é razoável assumir que ânions preenchem as vacâncias de oxigênio. O efeito que causam, tanto de inibição quanto de promoção da transformação de fase anatase-rutilo está relacionado tamanho do íon. (HANAOR, 2011).

A camada anódica de TiO_2 tem funcionalidade em altas temperaturas e pode ser aplicada em sistemas envolvendo catálises e sensores. Nesses casos, a estabilização da anatase em temperaturas elevadas pode ser necessária. A presença de elementos de liga ou dopantes como Nb, V e Ce pode alterar a cinética de transformação de fase. Esses elementos ocupam posições

intersticiais na estrutura do TiO_2 . Por exemplo, sabe-se que a adição de Nb ao TiO_2 influencia a transformação de fase anatase-rutilo, retardando a mesma, o que significa estabilidade da anatase em temperaturas mais elevadas (ARBIOL, 2002).

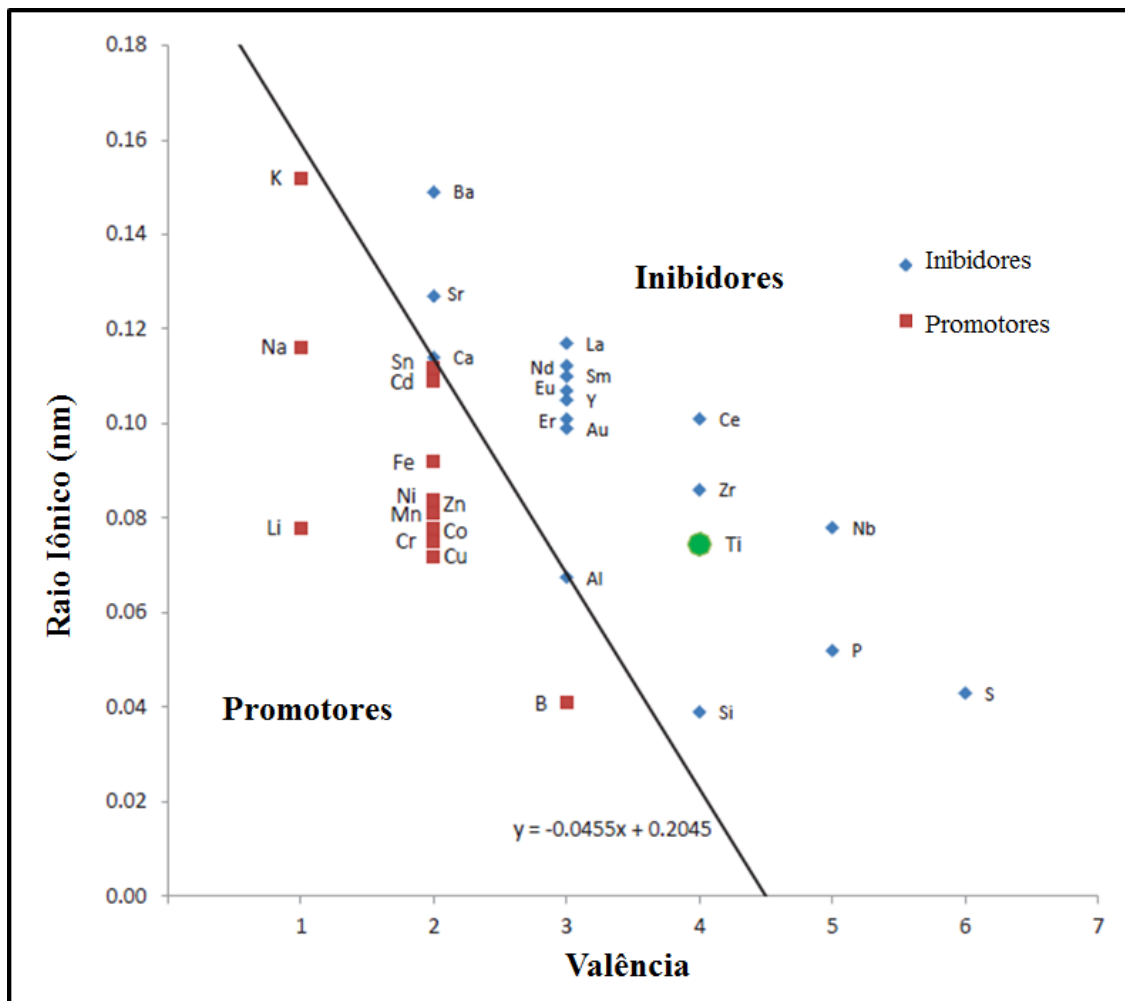


Figura 2.13 Dopantes cationicos inibidores e promotores de transformação de fase (HANAOR, 2011).

No presente trabalho, a adição dos elementos Nb e Sn ao Ti CP certamente produz alterações na transformação de fase anatase-rutilo. A realização de análise mais detalhada do efeito da adição de elementos de liga na cinética de transformação de fase anatase-rutilo em Ti CP é necessária e nesse caso, a técnica de difração de raios-X pode constituir-se em ferramenta extremamente útil.

Conforme citou-se anteriormente, ao ser aquecida, a camada anódica amorfa cristaliza-se em anatase. A continuidade do aquecimento resulta na formação do rutilo. Durante o procedimento de aquecimento, a identificação da nucleação da anatase ou do rutilo e também, a medida da fração volumétrica de cada uma dessas formas alotrópicas pode ser obtida por meio da técnica de difração de raios-X de ângulo rasante. O emprego dessa técnica é fundamentado nos picos de maior intensidade dessas duas formas alotrópicas, quais sejam, $2\theta = 25^\circ$ para a anatase e $2\theta = 27^\circ$ para o rutilo, à medida que durante as transformações de fases (amorfa-anatase e anatase-rutilo), as intensidades desses picos variam continuamente e tais intensidades estão intimamente relacionadas com a fração volumétrica de cada fase. Tal procedimento permite não apenas verificar a quantidade de cada forma alotrópica no sistema material, bem como identificar as temperaturas de transição amorfo-anatase e anatase rutilo (ARBIOL, 2002), (BALTAZAR, 2006).

Em estudos realizados por Hu (2003) e Mazare (2012), a quantificação das frações volumétricas das formas alotrópicas anatase e rutilo durante tratamento térmico do TiO_2 , foi executado por meio de difração de raios-X. Baseando-se nos resultados obtidos, esses autores propuseram a equação 2.6 para calcular as respectivas frações volumétricas de anatase e rutilo:

$$f_R = \frac{1}{\left[1 + 0,8 \left(\frac{I_A}{I_R}\right)\right]} \quad (2.6)$$

onde f_R é a fração volumétrica da fase rutilo, enquanto I_A e I_R representam valores de intensidade dos picos de difração da anatase ($2\theta = 25^\circ$) e rutilo ($2\theta = 27^\circ$).

Em estudos conduzidos por Viana (2010), a quantificação das frações volumétricas de anatase e de rutilo foi realizada por meio da equação 2.7, enquanto que Sreekantan (2009) sugeriu equação 2.8 para o mesmo propósito:

$$f_R = \frac{1}{\left[1 + 1,26 \left(\frac{I_A}{I_R}\right)\right]} \quad (2.7)$$

$$f_A = \frac{1}{\left[1 + 1,26 \left(\frac{I_R}{I_A}\right)\right]} \quad (2.8)$$

onde f_A e f_R são, respectivamente, as frações volumétricas das fases anatase e rutilo, enquanto, que novamente I_A e I_R são os valores das intensidades dos picos principais da anatase e do rutilo.

Finalmente, Slimen (2011) utilizou um sistema de equações para calcular a quantidade das fases anatase e rutilo utilizando as equações 2.9 e 2.10.

$$f_A = \frac{K_A \cdot I_A}{[K_A \cdot I_A + I_R]} \quad (2.9)$$

$$f_R = \frac{I_R}{[K_A \cdot I_A + I_R]} \quad (2.10)$$

Novamente, f_A e f_R são as frações volumétricas das fases polimórficas anatase e rutilo, respectivamente, enquanto que I_A e I_R referem-se às intensidades dos picos de difração mais significativos das fases anatase (101) e rutilo (110). K_A é uma constante com valor igual a 0,886.

A quantificação de fases do TiO_2 pode também ser realizada por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X ou XPS. A espectroscopia de XPS constitui-se em poderosa ferramenta de análise de superfícies e baseia-se fortemente no fenômeno fotoelétrico descoberto por Albert Einstein no início do século XX. Essa técnica de caracterização consiste em aplicar um feixe de raios-X sobre uma amostra e detectar elétrons (fotoelétrons) emitidos. A partir dos espectros obtidos é possível identificar quantitativamente os elementos químicos presentes na superfície da amostra, bem como seus estados de oxidação. Essa técnica torna possível calcular de maneira eficiente as concentrações atômicas dos elementos presentes (YANG, 2011).

As ligas de titânio apresentam interessante conjunto de propriedades ligadas à biocompatibilidade, ao comportamento mecânico e à corrosão e que as fazem indispensáveis na fabricação de dispositivos biomédicos. Tais ligas são intensamente empregadas na fabricação de componentes ligados à odontologia e à ortopedia (OH, 2006). A utilização de elementos de ligas

apropriados e a aplicação de tratamentos térmicos e de superfície específicos tornam possível combinar diversas características essenciais em aplicações biomédicas, tais como aquelas associadas ao comportamento mecânico, o que permite, por exemplo, obter materiais com baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica. Em relação às propriedades de superfície, é possível modificar as mesmas de maneira a intensificar o fenômeno de ósseo-integração, a aumentar a resistência à corrosão e também, a incrementar a biocompatibilidade.

O desenvolvimento de materiais biomédicos exige a perfeita compreensão dos fenômenos ligados à interface implante/osso. Dependendo da natureza dessa região de interface, torna-se possível ou não a ósseo-integração. Essa natureza é crucial em implantes e é responsável direta pela vida útil dos mesmos (POPAT, 2007), (SOLLAZZO, 2007). A ósseo-integração ineficiente configura-se em um dos principais problemas relacionados aos implantes ortopédicos. Outro problema que pode tornar-se de grande importância é a proliferação de bactérias junto aos implantes, o que pode resultar em infecções que resultam em riscos ao paciente implantado. A proliferação de bactérias, em geral, ocorre junto à superfície do implante e também, junto a tecidos danificados. Tais locais constituem região de início de processos infecciosos. O controle de adesão de bactérias ao implante, com o uso ou não de drogas deve ser sempre considerado quando o objetivo é reduzir infecções, uma vez que quando bactérias se vinculam à superfície do implante, ocorre a alteração de sua funcionalidade, o que causa modificações dos mecanismos de defesa do corpo contra essas infecções. Tal fenômeno faz com que esses mecanismos tornem-se ineficientes na repressão de processos infecciosos (PUCKETT, 2010).

Quando utilizados em dispositivos para implante ortopédico, o Ti e suas ligas permitem efetiva ósseo-integração sem que ocorra a formação de camada de tecido fibroso. A ligação física entre o implante e a superfície do osso depende intensamente da morfologia dessa superfície. Por exemplo, superfícies lisas tendem a favorecer o crescimento não desejado de fibroblastos, enquanto que superfícies ricas em irregularidades favorecem o crescimento e a fixação de células de osteoblastos (BAI, 2011). O crescimento de tecidos fibrosos na superfície do implante reduz a possibilidade de formação de ligação forte e bem estabelecida na interface osso-implante, que por sua vez depende das células osteoblásticas (OH, 2006). Na formação do osso em torno de biomateriais, superfícies com rugosidades ou nano-estruturadas têm vantagens em relação a superfícies lisas na diferenciação dos osteoblastos, resultando na formação mais rápida do osso.

Em dispositivos de implantes contendo Ti, a camada de TiO_2 formada quando o mesmo é exposto ao oxigênio permite o aumento de bioatividade nessa região e resulta na formação mais efetiva de ligações químicas entre a camada passivada e o osso (OH, 2006). Geralmente, as características micro-estruturais da superfície do implante interferem significativamente na diferenciação celular nessa região, permitindo, por exemplo, o desenvolvimento de células-tronco (HORI, 2010). Logo a modificação da superfície de biomateriais baseados no Ti e suas ligas, alterando a superfície com a formação controlada da camada de TiO_2 é interessante e pode ser feita por meio da técnica de anodização, a qual é capaz de produzir camada interfacial com arquitetura controlada (POPAT, 2007), (SOLLAZZO, 2007). Resultados da literatura sugerem que a chance da ósseo-integração de implantes aumenta com a aplicação de técnicas que propiciam a modificação da superfície, produzindo-se camada superficial de TiO_2 nano-estruturada (BAI, 2011).

A produção de uma camada de TiO_2 nano-estruturada envolve a submissão do substrato formado pelo Ti CP a processos de anodização em condições especiais. Essa camada nano-estruturada tem vasta aplicação em medicina, podendo ser utilizada em biomateriais implantáveis e também, como plataforma de distribuição de medicamentos antibacterianos, que resultam no controle de bactérias nocivas e reduzem a possibilidade de infecções (CASSOT-FESCHET, 2011).

Camadas nano-estruturadas de TiO_2 fabricadas pelo processo de anodização podem ter dois tipos de estrutura cristalina, a anatase e o rutilo. Essas estruturas possuem características que alteram a capacidade de produção de osteoblastos (células formadoras de ossos) (POPAT, 2007), (SOLLAZZO, 2007).

Outra propriedade importante da camada de TiO_2 refere-se as suas características de molhamento e estas estão intimamente relacionadas com o arranjo atômico desse óxido. O ângulo de contato, a rugosidade da superfície e a energia de superfície são fatores que têm significativos efeitos biológicos e afetam a interação do material implantado e do meio biológico. Em dispositivos para implante, a capacidade de absorção de líquidos da camada anodizada é fundamental, o que está diretamente associado ao seu ângulo de contato. Estudos mostram que no estágio inicial da anodização, quando o substrato apresenta apenas pites, o ângulo de contato é elevado. À medida que o processo de anodização progride, o ângulo de contato se reduz

(CASSOT-FESCHET, 2011). A figura 2.13 mostra imagens da evolução de ângulos de contato do TiO_2 em função do tempo de anodização.

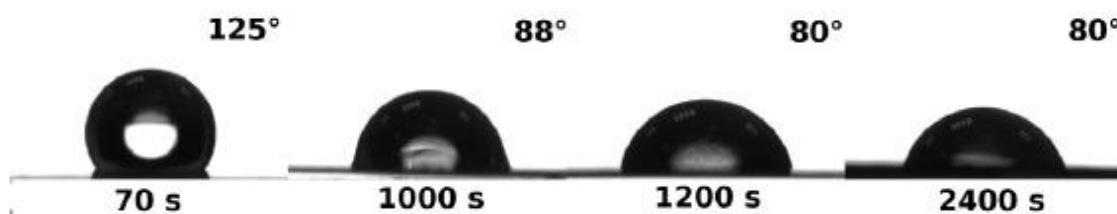


Figura 2.14 Imagens de ângulo de contato do TiO_2 em função do tempo de anodização (CASSOT-FESCHET, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental do presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de formação de camada de nanotubos de TiO_2 em titânio e suas ligas, bem como investigar a influência dos elementos Nb e Sn nas transições estruturais desses nanotubos. Para esse fim, foram utilizados diferentes técnicas de anodização, processamento e caracterização das amostras, que foram divididas nas seguintes etapas:

- Preparação e caracterização de substratos;
- Otimização do processo de anodização para crescimento de nanotubos de TiO_2 em substrato de Ti CP e nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn (% em peso);
- Análise do efeito da adição de Nb e Sn na morfologia e nas transições estruturais dos nanotubos de TiO_2 .

Cada etapa foi planejada de acordo com dados obtidos na fase anterior.

3.1 Etapa 1 – Preparação e caracterização do substrato

Preparação das ligas

O desenvolvimento experimental iniciou-se pelo corte de Ti, Nb em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho de cobre para a fundição no forno a arco. Foram utilizados os elementos Ti, Nb e Sn com alto grau de pureza. Na decapagem do titânio foi utilizada solução composta por ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção 3:1 para que ocorresse a remoção da camada de óxido superficial. Para o nióbio, foi empregada a solução de ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e ácido nítrico na proporção 1:1:1. O estanho, por se apresentar na forma de pequenos grãos não teve a necessidade de ser decapado. Após o processo de decapagem, os materiais foram lavados em água corrente e secos com um auxílio de soprador a quente. Nessas condições, os materiais apresentavam-se prontos para fusão. Com os materiais

devidamente limpos e secos foram realizadas as pesagens em balança analítica para obtenção de lingotes de 100 g cada.

Fundição a arco voltaico

O forno de fusão a arco voltaico utilizado na fusão é composto por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla e refrigeração forçada à água, como mostrado na figura 3.1. A câmara possui duas janelas que auxiliam na visualização do lingote durante o processo de fundição. Para o processo de fusão das amostras foi utilizado eletrodo de tungstênio não consumível que quando combinado ao cadinho de cobre refrigerado torna possível a obtenção dos lingotes. A câmara de aço inoxidável é composta por orifícios para que seja proporcionada a purga com gás inerte de argônio.

Tabela 3.1 Composição química das amostras estudadas

Identificação/ Amostra	Composição nominal (% em peso)
Amostra 1	Ti CP
Amostra 2	Ti-35Nb
Amostra 3	Ti-35Nb-4Sn

O procedimento de fusão iniciou-se com a limpeza interna da câmara de aço inoxidável, começando pelo cadinho de cobre que foi lixado com lixa de 1500 para retirada de fuligem e impurezas. Em seguida, o cadinho e toda a parte interna da câmara foram limpos com álcool isopropílico e papel toalha. Em seguida, utilizou-se ar comprimido para a secagem e retirada de resíduos da câmara.

Após essa limpeza, os materiais foram inseridos no interior do cadinho de cobre do forno, onde as ligas foram fundidas. Após a acomodação dos materiais no cadinho, iniciou-se o procedimento de purga intercalado com a admissão de argônio. Esse procedimento foi realizado três vezes, a primeira com duração de 20 minutos e as demais com duração de 10 minutos cada para a obtenção de atmosfera inerte dentro da câmara. Ao termino de cada fusão, o lingote foi

devidamente girado e trocado de posição dentro do cadinho. Na seqüência, o processo de fusão foi repetido por dez vezes, de forma a permitir a homogeneização do lingote.



Figura 3.1 Forno de fusão a arco utilizado para a produção das ligas.

Tratamento térmico de homogeneização

Após a fusão, os lingotes das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização à temperatura de 1000°C por 12 horas sob atmosfera inerte. As amostras foram resfriadas ao forno até a temperatura ambiente com o intuito de eliminar heterogeneidades resultantes do processo de solidificação. Após esse procedimento, as amostras foram conformadas a quente até o diâmetro de 12 mm. Os lingotes foram submetidos ao processo de forjamento rotativo (swaging) a quente onde os mesmos foram previamente aquecidos em forno tipo mufla. O processo teve início com a introdução e manutenção dos lingotes no forno até a temperatura de 1000°C, onde permaneceram por 10 minutos para estabilização térmica. Em seguida tiveram seu diâmetro reduzido e seu resfriamento foi executado ao ar até a temperatura ambiente. A partir das geometrias obtidas no processo de conformação a quente, as amostras foram submetidas à usinagem para retirada da camada superficial, o que resultou em diâmetro final de 10 mm.

Fluorescência de raios-X - (FRX)

A análise química das amostras foi realizada usando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, em equipamento mostrado na figura 3.2. Essa técnica permite determinar de forma qualitativa, a quantidade de elementos presentes. Foram obtidas amostras aleatórias de todos os lingotes por meio da cortadora ISO-MET 4000 com disco abrasivo.



Figura 3.2 Equipamento de fluorescência de raios-X (RFX) utilizado na análise química das amostras.

Uma amostra de cada lingote foi também obtida e empregada para análise química. Com esse objetivo, as amostras foram preparadas em lixas d'água de composição Al_2O_3 de granulometria 180, 220, 400, 600 e 800 e lixa de SiC de granulometria 1200 - 1500.

Caracterização dos substratos – metalografia

As amostras para metalografia foram preparadas com base na norma da ASTM E3 (2001). As amostras foram embutidas em resina de cura fria e preparadas para análise por meio de lixamento metalográfico com utilização de lixas d'água de Al_2O_3 com granulometria 180, 220,

400, 600 e 800 e lixa d'água de SiC com granulometria 1200. Para o polimento foram utilizados panos específicos e diamante em pasta nas granulometrias de 6 µm e 3 µm.

A análise da microestrutura foi realizada após o ataque químico das amostras com Kroll, constituído por solução aquosa contendo 6 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 91 mL de H₂O. As análises foram realizadas em microscópio óptico (MO) modelo Olympus BX60M.

Análise de dureza

Ensaio de dureza foram realizados em todas as amostras lixadas e polidas conforme a norma da ASTM E92 (2003) e ASTM E384 (2009). Foi utilizado equipamento da marca Buehler, modelo 2100, com penetrador de diamante de geometria piramidal de base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, o que permite a medida das diagonais da impressão.

Difração de raios-X – (DRX)

A análise por difração de raios-X dos substratos foi realizada visando identificar as fases obtidas nas amostras após a realização do tratamento térmico e conformação a quente. As amostras foram submetidas a processo semelhante ao procedimento para metalografia. Foi utilizado difratômetro da marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel e com tubos de raios-X com alvo de Cu - K α com filtro de Ni e radiação com comprimento de onda $\lambda = 1,5604$ ângstrons. Nas análises, utilizou-se tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo de varredura de $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Na técnica de difração de raios-X, o feixe de raios-X incide sobre o cristal e os mesmos são difratados por seus átomos em todas as direções. A difração é função do comprimento de onda (λ) do feixe incidente, do ângulo de difração (θ) e da distância interplanar (d), que podem ser correlacionados por meio da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

3.2 Etapa 2 – Obtenção dos nanotubos de TiO_2

A camada de TiO_2 na forma de nanotubos sobre os substratos foi obtida por meio de anodização eletroquímica. As amostras foram anodizadas em uma célula eletroquímica especialmente concebida para tal fim. Nessa célula, a amostra opera como anodo, enquanto que um eletrodo de platina atua como catodo. Anodo e catodo são acoplados à fonte de alimentação representada por um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30. A tensão aplicada à célula foi elevada gradativamente, 1 V/min até atingir o valor final de 20 V, que foi mantido constante por 1 h.

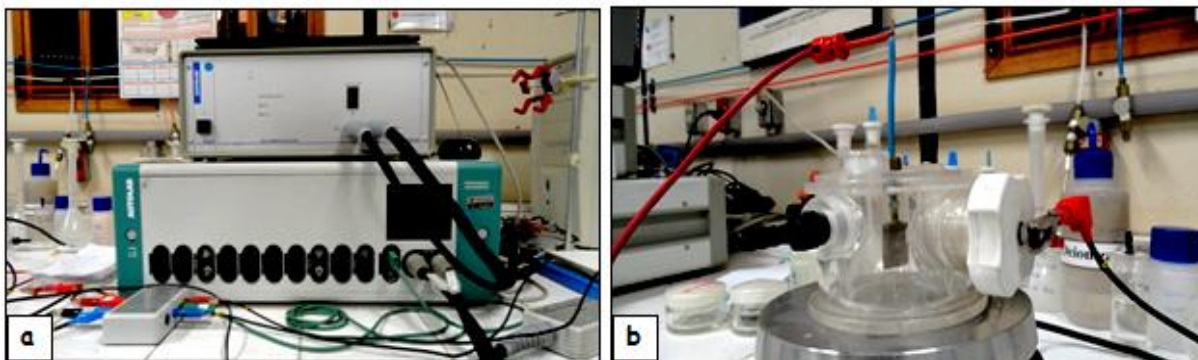


Figura 3.3 (a) Potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30 e (b) célula eletroquímica utilizada no processamento e produção dos nanotubos de TiO_2 .

Os experimentos de anodização foram conduzidos à temperatura ambiente, com distância entre os eletrodos de 25 mm, sob agitação mecânica. Observou-se que tal agitação resulta na redução da espessura da dupla camada na interface metal/eletrólito com potencial constante de 20 V. Nos experimentos, foi utilizado eletrólito de uma solução aquosa de 0,1% de HF (v/v), empregando reagente P.A. da Merck na condição de 48% e da Merck PA. O volume restante do balão foi completado com água desmineralizada.

3.3 Etapa 3 – Processamento e caracterização de nanotubos de TiO₂

Difração de Raios-X de Alta Temperatura – (HTDRX)

Visando examinar as transformações estruturais dos nanotubos de TiO₂, experimentos de raios-X em alta temperatura foram realizados no mesmo difratômetro descrito anteriormente e equipado com unidade de aquecimento. O modo de análise foi de feixe rasante, normalmente aplicado na análise de filmes finos, com ângulo de incidência de 2°, intervalo de varredura de $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. Nessas análises foi utilizada rampa de aquecimento predominantemente com 5°C/min, da temperatura ambiente até 1100°C para Ti CP e até 1300°C para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn. A estabilidade do sistema de controle de temperaturas é de aproximadamente de 1°C. O sistema adotado permitiu a obtenção de difratogramas relativos às mais diversas condições.

Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV)

A morfologia dos nanotubos foi examinada por meio de microscopia eletrônica de varredura. O equipamento empregado nas análises foi um microscópio eletrônico de varredura marca ZEISS, modelo EVO/MA 15, equipado com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆). Os substratos também foram analisados no mesmo equipamento. As análises dos filmes de TiO₂ foram feitas em alto vácuo utilizando corrente 40 mA e tensão de 20 kV.

Após esse processo, três amostras anodizadas de cada material estudado (Ti CP e ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-4Sn) sofreram tratamento térmico utilizando-se o dispositivo de aquecimento do difratômetro mencionado. Nesses experimentos, objetivou-se obter amostras contendo os três arranjos estruturais (amorfo, anatase e rutilo). Foram obtidas amostras contendo anatase ou rutilo e anatase juntos ou somente rutilo, além das amostras amorfas, que foram apenas anodizadas.

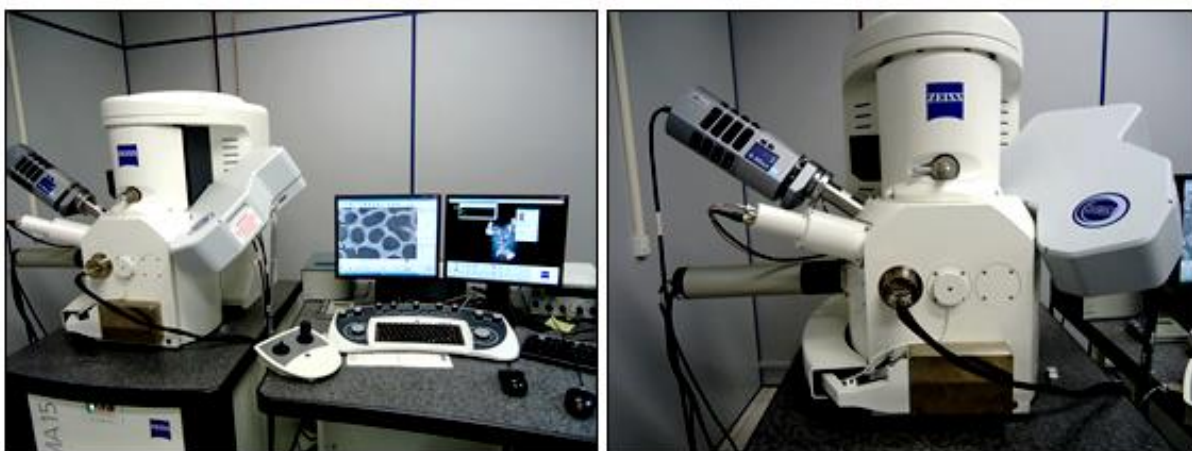


Figura 3.4 Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo da ZEISS - EVO/MA 15.

Tratamento térmico do TiO_2

Após a anodização, com o objetivo de determinar as temperaturas de cristalização e de transformação alotrópica, uma amostra de cada composição estudada foi submetida à análise de raio-X em alta temperatura. Os resultados de tal análise foram utilizados para se definir o tratamento térmico das amostras restantes, bem como para estabelecer as curvas de transformação de fase de cada composição.

Cada amostra anodizada e relativa às três composições estudadas, foi aquecida sob taxas de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, o que permitiu estabelecer temperaturas relacionadas à cristalização da estrutura amorfa em anatase e à transformação da anatase em rutilo. Em adição, foram definidas temperaturas que resultaram em diferentes combinações na camada de nanotubos: apenas anatase, anatase e rutilo em proporções aproximadas de 50% cada e finalmente, apenas rutilo. As amostras restantes também foram tratadas termicamente no mesmo equipamento de difração de raios-X.

Ângulo de contato

Após as amostras contendo a fase amorfa dos nanotubos de TiO_2 sofrerem tratamento térmico e terem a estabilização de suas fases cristalinas definidas, a análise de ângulo de contato foi realizada em cada amostra com o intuito de quantificar a molhabilidade da interface dos

nanotubos em contato com um líquido, caracterizando os sistemas como hidrofóbicos ou hidrofílicos de acordo com suas características estruturais.

Para esse objetivo foi utilizado um equipamento da marca Easy Drop, modelo FM 40, com software Drop Shape Analysis. As gotas para análise de ângulo de contato foram feitas com água deionizada e o volume de cada gota foi de aproximadamente 5 μL .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se às análises realizadas, focando-se na produção de nanotubos de TiO_2 em substratos de Ti CP e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn, nas transformações de fases amorfo-anatase e anatase-rutilo e na determinação de propriedades da camada nano-estruturada de TiO_2 .

4.1 Preparação dos substratos

As ligas metálicas utilizadas como substrato foram preparadas pelo processo de fusão a arco-voltaico, solubilizadas a 1000°C por 12 horas para garantir a homogeneidade e depois analisadas pela técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X para confirmação da composição das ligas, como mostra tabela 4.1.

Tabela 4.1 Parâmetros de análise de fluorescência de raios-X

Amostra	Elemento	Espectro	Intensidade	Resultado (% peso)
Ti CP	Ti	Ti-KA	7,9639	100 %
Ti-35Nb	Ti	Ti-KA	3,2449	67,8%
	Nb	Nb-KA	63,2693	32,19%
Ti-35Nb-4Sn	Ti	Ti-KA	2,6307	61,56%
	Nb	Nb-KA	65,6708	33,81%
	Sn	Sn-KA	1,2930	4,61%

Os lingotes foram fundidos com massa de 100 ± 5 g. As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados de microscopia, de difração de raios-X, de análise de dureza e de módulo de

elasticidade obtidos com amostras do Ti CP e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn. As ligas metálicas foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 12 horas, seguido de resfriamento ao forno. Nessas condições podem ser observados picos de difração das fases α e β . A fase α está presente na amostra de Ti CP, enquanto que a fase β é observada nas amostras das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.

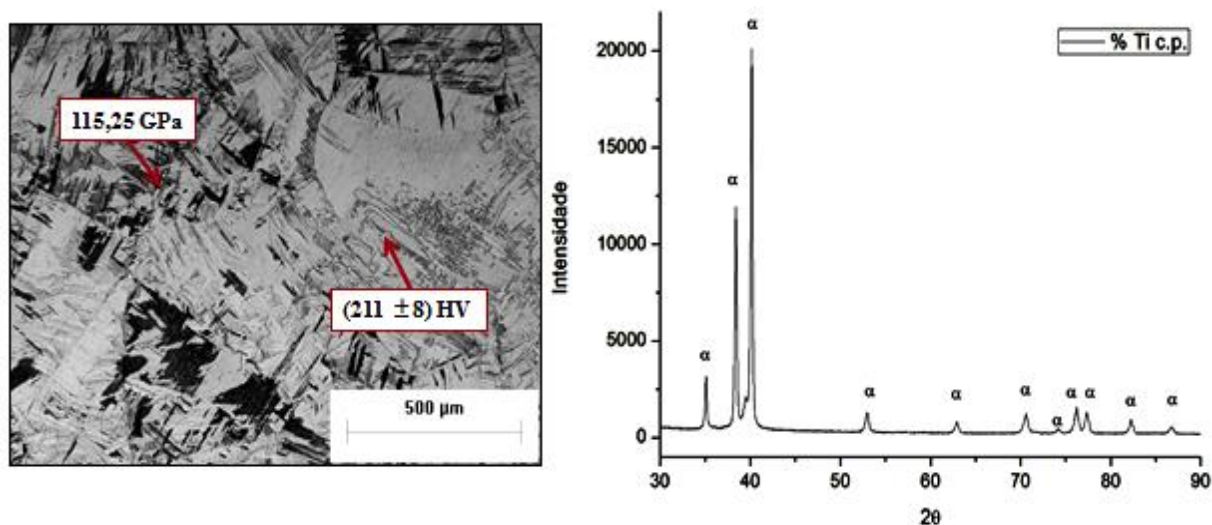


Figura 4.1 (a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti CP tratada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.

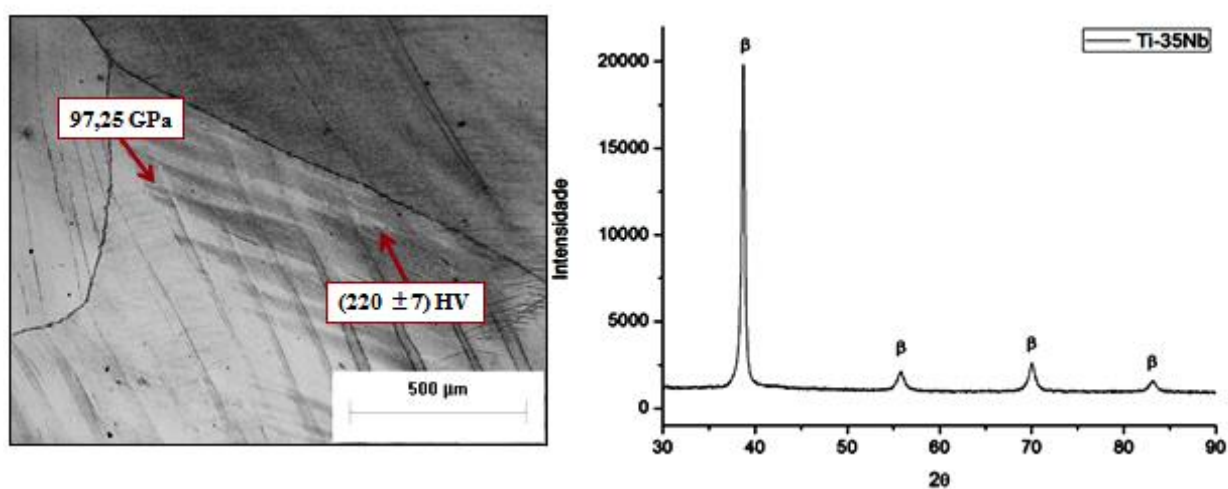


Figura 4.2 (a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti-35Nb homogeneizada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.

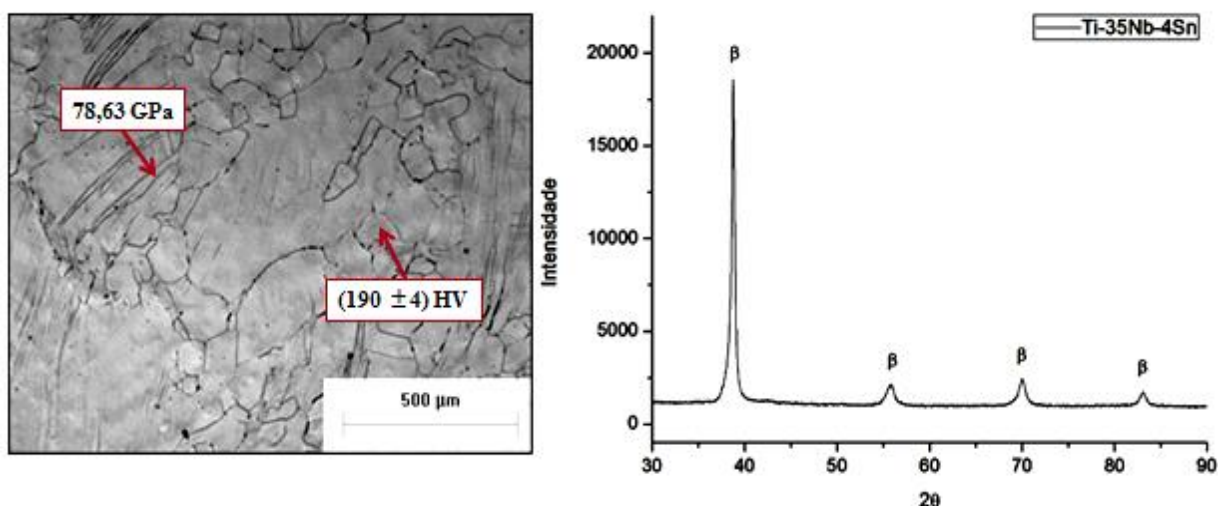


Figura 4.3 (a) micrografia (MO) e (b) difratograma de raios-X da amostra de Ti-35Nb-4Sn homogeneizada a 1000°C por 12 horas e resfriamento ao forno.

As análises desses resultados, somadas às interpretações das micrografias e dos difratogramas de raios-X permitem afirmar que ocorreu a estabilização de fase β à medida que se adiciona a quantidade de Nb de 35% em peso ao Ti. Essa estabilização da fase β é intensificada ao se adicionar 4% de peso de Sn.

4.2 Produção de nanotubos de TiO_2 por anodização

A anodização é uma técnica que pode ser utilizada para criar uma camada de óxido estruturada ou não, podendo ela ser protetora ou decorativa sobre uma superfície metálica. A formação de uma camada nano-estruturada de TiO_2 na superfície do substrato de Ti CP e de suas ligas torna-se viável com o uso de uma célula eletroquímica especialmente desenvolvida para esse fim. Em adição, utiliza-se uma fonte de corrente contínua, onde o polo negativo é conectado ao catodo (platina), enquanto que o polo positivo é ligado ao anodo (substrato).

Com a aplicação de uma diferença de potencial, elétrons do eletrólito são deslocados em direção ao catodo, deixando a superfície do metal exposta aos íons de oxigênio, que reagem e formam o óxido.

Segundo Grimes e Mor (2009), amostras de Ti CP sem recozimento podem ser anodizadas em solução aquosa de 0,5% HF com potencial constante por 2 horas. Desse modo é possível obter nanotubos com características tais que o diâmetro da parede dos nanotubos é de 76 nm com comprimento de aproximadamente 400 nm.

Utilizando-se de tais parâmetros, substratos de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn tratados termicamente (1000° C por 12 horas) foram anodizados usando diferentes concentrações de HF em solução aquosa e tempos de anodização de 1 e 2 horas, com rampa de anodização de 2V por minuto até atingir potencial de 20V, onde se mantém constante até o final da anodização. Foram analisados parâmetros como espessura da secção transversal da camada de óxido, diâmetro e espessura das paredes dos nanotubos. A tabela 4.2 exemplifica as condições aplicadas na anodização do Ti CP.

Tabela 4.2 Parâmetros aplicados na anodização do Ti CP.

Amostra	Voltagem	Solução (% HF)	Tempo (h)	Comprimento (nm)
Ti CP	20 V	0,05	1 h	-
		0,1	1 h	250 ± 50 nm
			2 h	250 ± 50 nm
		0,3	1 h	-

Na figura 4.4 podem ser observadas as micrografias obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde mostram as características morfológicas resultantes do uso de eletrólitos com 0,05, 0,1 e 0,3 % de HF na anodização de amostras de Ti CP, durante 1 hora, sob agitação do eletrólito.

A figura 4.4a mostra características da topográficas da amostra anodizada em eletrólito aquoso com concentração de 0,05% de HF. Nessa condição é vista a formação de nanotubos sem a definição de paredes (ZHANG, 2007).

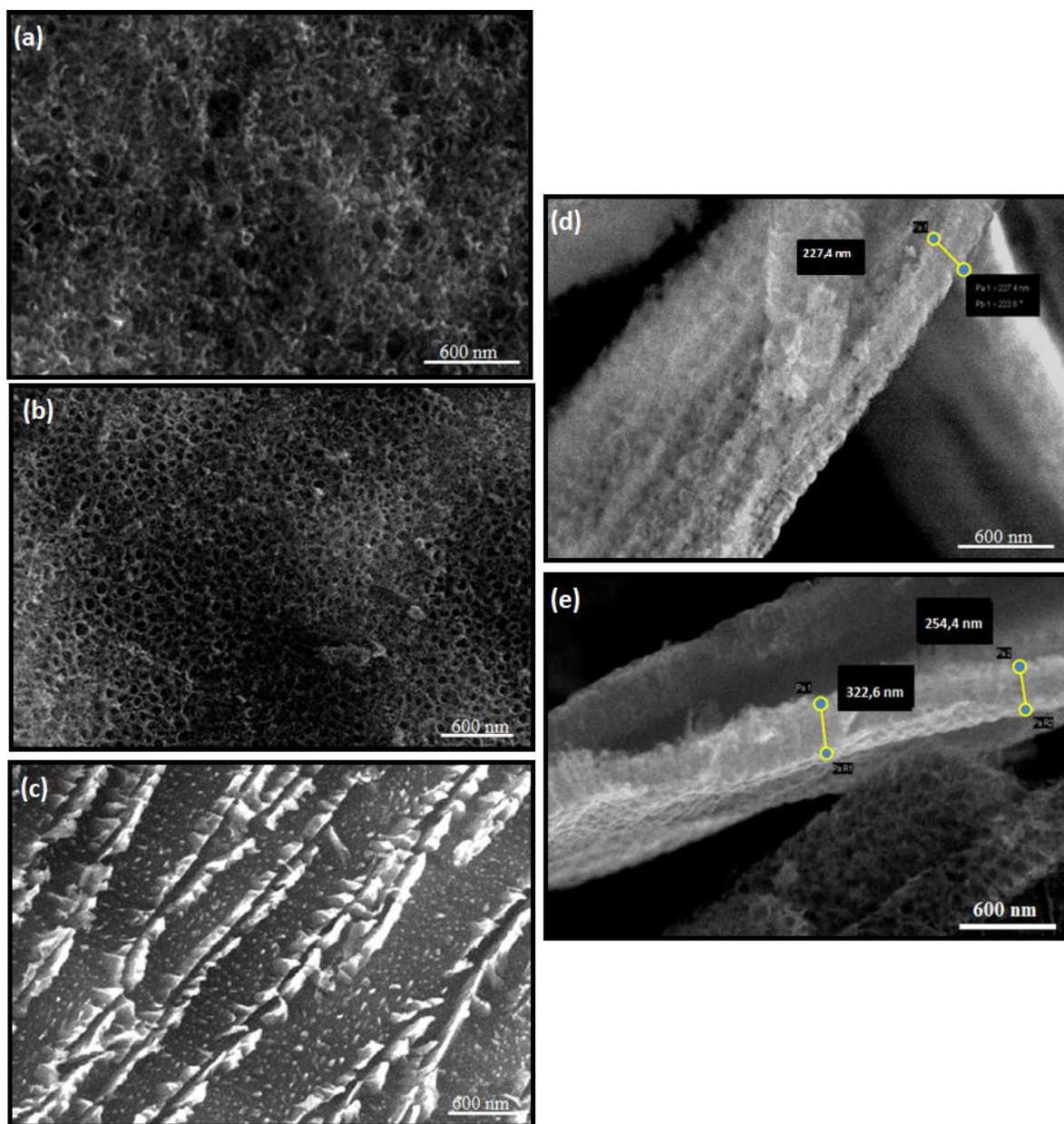


Figura 4.4 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de camada anódica em Ti CP recozido usando eletrólito aquoso com: (a) 0,05% de HF, (b) 0,1% de HF e (c) 0,3% de HF, anodizados por 1 hora. As imagens (d) e (e) ilustram a espessura da camada de TiO_2 na condição (b).

As imagens sugerem que a formação da nanoestrutura orientada de TiO_2 não foi completa e suficiente para a continuidade dos trabalhos nessa condição de anodização. Dessa forma, não prosseguiu-se com a caracterização de outros parâmetros da camada amorfa de nanoporos/nanotubos de TiO_2 , tais como espessura, diâmetro ou espessura de paredes.

Na figura 4.4b pode ser observada a imagem da amostra anodizada em eletrólito de solução aquosa com 0,1% de HF. Nessa condição, ao contrário do que foi observado na figura 4.4a, pode ser vista a definição mais acentuada das paredes de nanotubos de TiO_2 . Na figura 4.4c é observada imagem de camada anodizada em substrato de Ti CP obtida com eletrólito aquoso de 0,3% de HF. Nessa condição não ocorreu a formação de nanotubos ou nanoporos de TiO_2 , formando-se portanto, uma camada de óxido densa, não dando início a dissolução do óxido e formação dos pites, parte fundamental para a formação dos nanotubos de TiO_2 .

Assim como todos os substratos, as amostras de Ti CP também foram submetidas a tratamento térmico de recozimento. Supõe-se que a redução de defeitos cristalino nesse substrato influenciou a formação dos nanotubos, resultando em morfologia irregular. Esse comportamento sugere que tal tipo de tratamento térmico afeta a formação de camada de óxido orientada e influencia diretamente a morfologia da camada de óxido.

A imagem mostrada na figura 4.4b, obtida com eletrólito com 0,1% de HF foi a escolhida para continuar os estudos de anodização. As amostras anodizadas sob tais condições foram analisadas em relação à espessura da camada anódica e ao diâmetro dos nanotubos. Nas amostras de Ti CP, a espessura da parede dos nanotubos não foi analisada devido à proximidade das paredes.

Na análise dos diâmetros dos nanotubos foi utilizado o programa computacional Scandium do microscópio eletrônico de varredura utilizado. Foram realizadas 30 medidas, obtendo-se o valor médio de $94,03 \pm 16,40$ nm. As medidas de espessura da camada anódica podem ser observadas nas imagens das figuras 4.4d e 4.4e. Foram obtidos valores entre 227 nm e 332 nm.

Para o estudo da anodização da liga Ti-35Nb recozida, utilizou-se eletrólito à base de HF em diferentes concentrações e tempos de anodização de 1 e 2 horas, com rampa de anodização de 2V por minuto até atingir potencial de 20V, onde se mantém constante até o final da anodização. A tabela 4.3 mostra as condições experimentais da anodização dessa liga. As micrografias obtidas

por meio de microscopia eletrônica de varredura de amostras preparadas sob as condições apresentadas na tabela 4.3 mostram as características morfológicas das duas condições de anodização aplicadas às amostras da liga Ti-35Nb: eletrólitos com 0,1 e 0,3% de HF, respectivamente.

Tabela 4.3 Parâmetros aplicados na anodização da liga Ti-35Nb.

Amostra	Voltagem	Solução (% HF)	Tempo (h)	Comprimento (nm)
Ti-35Nb	20 V	0,1	1 h	950 ± 10 nm
			2 h	900 ± 50 nm
		0,3	1 h	-

Na figura 4.5a, observa-se a amostra anodizada usando eletrólito aquoso contendo 0,1% de HF, que apresenta morfologia regular com paredes definidas e uniformes ao longo da amostra.

Ao se aumentar o teor de HF na solução para 0,3% obteve-se o arranjo visto na figura 4.5b nota-se a formação de nanotubos espaçados e com arranjo irregular quando comparado com a imagem da figura 4.5a. Imagens e medições da camada de nanotubos de TiO_2 nessa condição não foram realizadas devido a formação morfológica da topografia não ter sido satisfatória para continuação dos testes.

Considerando a condição de 0,1% de HF como a mais favorável, medidas da espessura da camada de TiO_2 , do diâmetro e espessura da parede dos nanotubos foram realizadas. Para esse fim, novamente, 30 medidas foram realizadas e a média dos valores dos diâmetros dos nanotubos foi igual a $81,90 \pm 6,9$ nm, a média da espessura das paredes foi de $26,40 \pm 3,7$ nm.

Em relação à espessura dos nanotubos, as imagens apresentadas nas figuras 4.5c e 4.5d mostram valores entre 856,7 nm e 994,6 nm. Considerando que o eletrólito com 0,3% de HF não se apresentou favorável, não foram realizadas imagens que permitissem medir a espessura da camada amorfa dos nanotubos/nanoporos de TiO_2 .

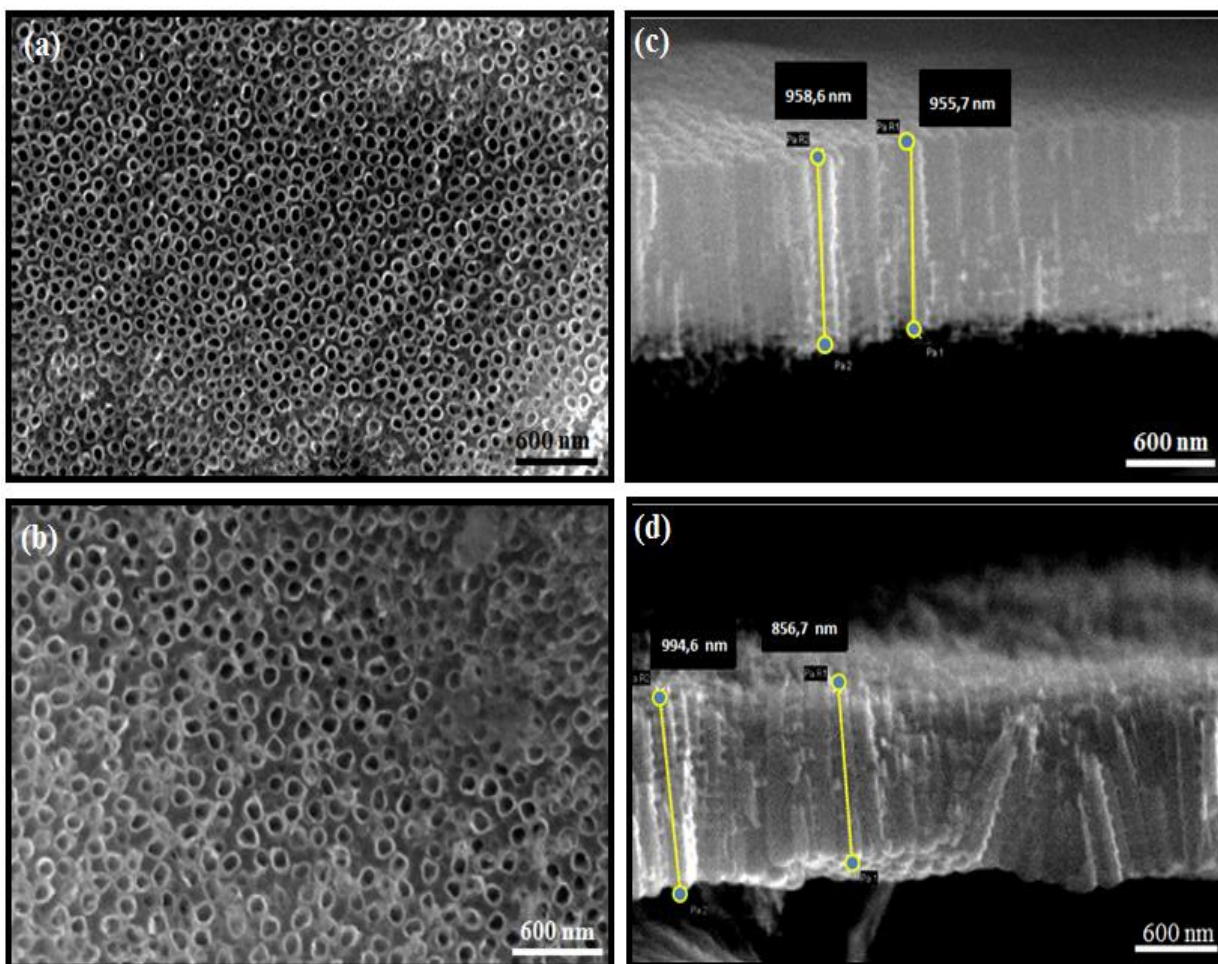


Figura 4.5 (a) Amostra da liga Ti-35Nb anodizada em eletrólito contendo 0,1% de HF, (b) amostra anodizada em eletrólito contendo 0,3% de HF; detalhes das espessuras da camada de nanotubos das amostras de TiO_2 anodizadas com eletrólito contendo 0,1% de HF com (c) 1 hora de anodização e (d) com 2 horas de anodização.

Para o estudo da anodização da liga Ti-35Nb-4Sn recozida o processo de anodização novamente envolveu eletrólito com diferentes concentrações de HF e densidade de corrente variável, conforme expõe a tabela 4.4.

Tabela 4.4 Parâmetros aplicados na anodização da liga Ti-35Nb-4Sn.

Amostra	Voltagem	Solução (% HF)	Tempo (h)	Comprimento (nm)
Ti-35Nb-4Sn	20 V	0,1	1 h	950 ± 50 nm
			2 h	900 ± 50 nm
		0,3	2h	800 ± 50 nm

Na figura 4.6a observa-se a topografia da amostra anodizada em eletrólito aquoso com 0,1% de HF durante 1 hora, sendo possível observar características regulares dos nanotubos ao longo da amostra. As figuras 4.6b e 4.6c mostram as imagens da secção transversal dos nanotubos nas mesmas condições, onde foi possível avaliar a espessura da camada de óxido amorfa com valores variando de 870-980nm.

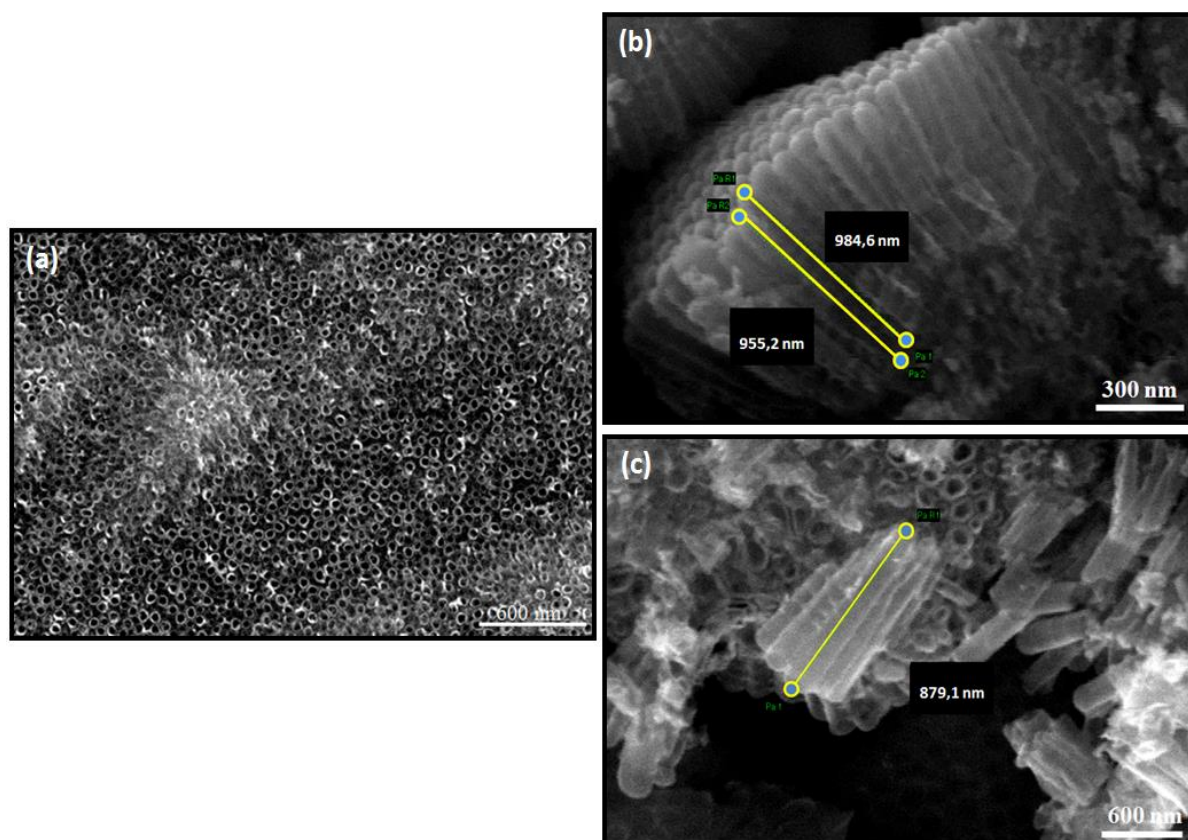


Figura 4.6 Amostra da liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,1% de HF, durante 1 hora, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO_2 .

Na figura 4.7a observa-se a amostra anodizada em eletrólito aquoso com 0,1% de HF por 2 horas. Nessa condição, observa-se a formação de nanotubos regulares, com paredes definidas e uniformes ao longo da amostra. Nas figuras 4.7b e 4.7c são vistas imagens da espessura da camada anodizada de TiO_2 com espessuras entre 840-915nm.

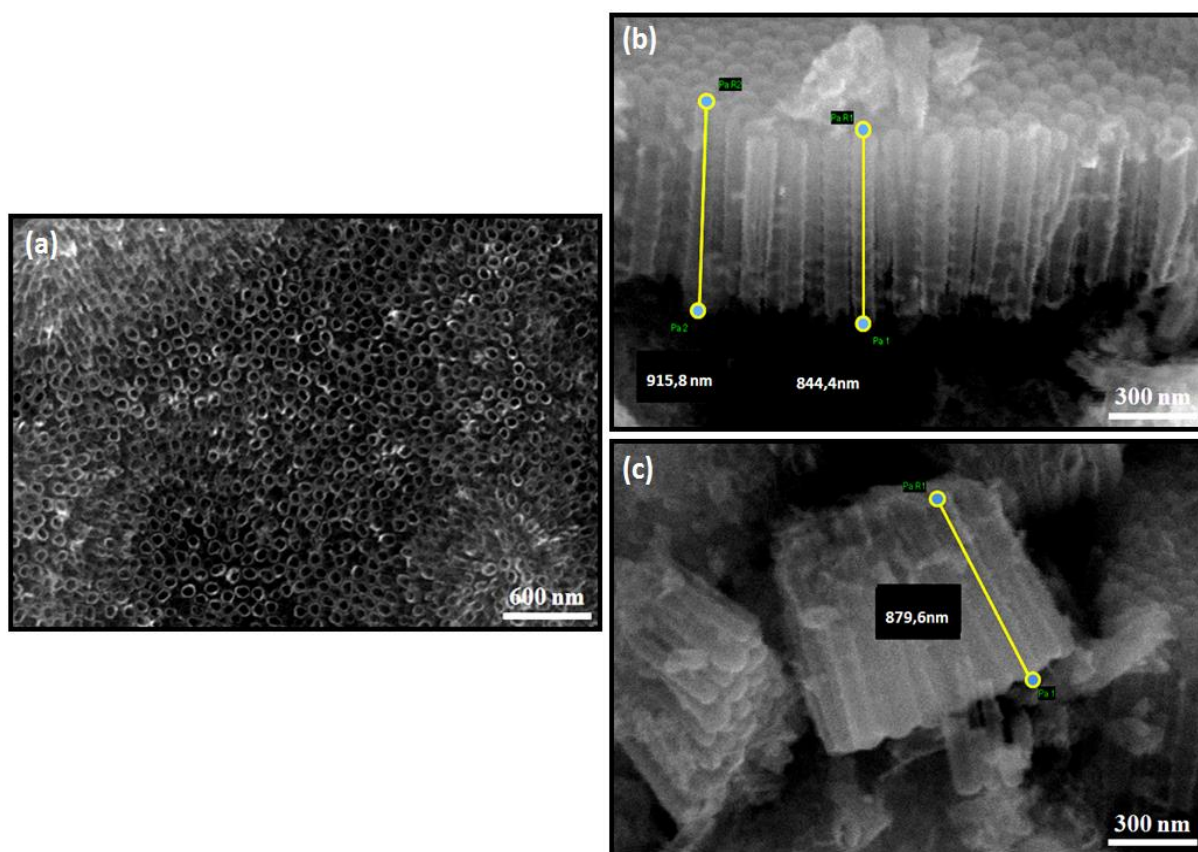


Figura 4.7 Amostrada liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,1% de HF, durante 2 horas, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO_2 .

Na figura 4.8a observa-se a amostra anodizada em eletrólito aquoso com 0,3% de HF, durante 2 horas. Nessa condição, observa-se a formação de nanotubos espaçados em relação à anodização obtida usando eletrólito com concentração de 0,1% de HF. Nas imagens da espessura da camada anodizada de TiO_2 podem ser observadas irregularidades no crescimento da camada. Na figura 4.8b é vista camada com espessuras de 824,3 nm e de 814,6 nm e na figura 4.8c, 650-780nm

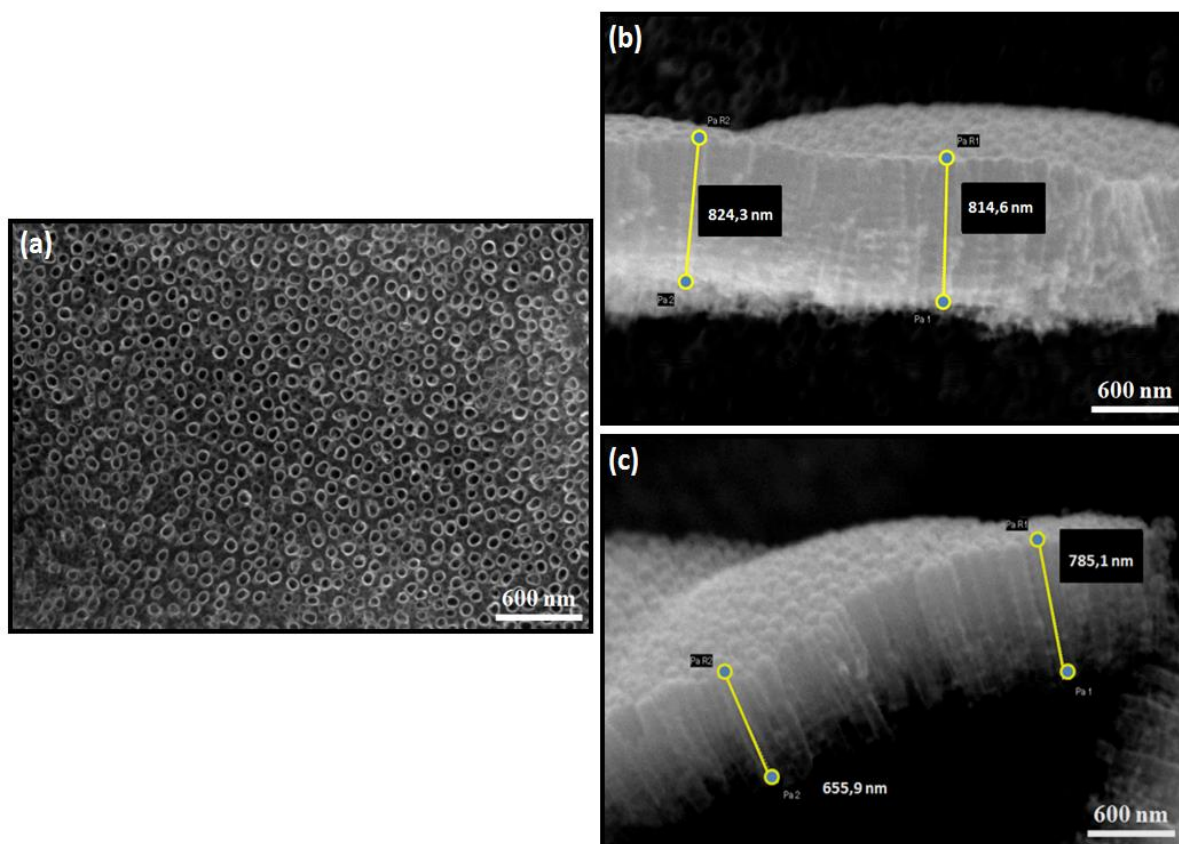


Figura 4.8 Amostra da liga Ti-35Nb-4Sn anodizada em solução aquosa de 0,3% de HF, durante 2 horas, sob agitação, (a) micrografia do topo da amostra; (b) e (c) detalhes de espessuras da camada de nanotubos de TiO_2 .

A análise dessas três condições permite constatar que o uso de eletrólito aquoso com 0,1% de HF por 1 e 2 horas foram satisfatórias em relação aos resultados obtidos com eletrólito contendo de 0,3% de HF, que apresentou com irregularidades na topografia e espessura da camada anódica.

Portanto, visando à otimização do tempo consumido no processo, considerou-se a condição de anodização com solução de 0,1% de HF durante de 1 hora de anodização como a mais eficiente e satisfatória. Nesta condição foram analisados o diâmetro dos nanotubos, a espessura de suas paredes e também, a espessura da camada de óxido sobre o substrato metálico. Após a realização de 30 medidas, obteve-se o valor médio do diâmetro como igual a $83,24 \pm 7,3$ nm, a média da espessura das paredes foi de $22,14 \pm 2,4$ nm. Em relação à espessura da camada, foram obtidos valores entre 984,6 nm e 879,1 nm.

Analisando as concentrações dos eletrólitos e o tempo de processamento dos três tipos de substrato (Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn), constatou-se que a solução de 0,1% de HF é a que atribui aos nanotubos de TiO_2 as características mais interessantes como homogeneidade da camada de nanotubos e morfologia topográfica mais satisfatórias. Em relação ao tempo de processamento, o período de 1 hora de anodização é o mais indicado para todos os substratos.

4.3 Transformações de fases de nanotubos de TiO_2

O processo de anodização dos substratos permite a formação de camada de óxido orientada nas amostras submetidas à voltagem constante de 20 V em eletrólito ácido contendo íons fluoreto. Observou-se que dependendo da concentração do HF e tempo de eletrólise ocorre o crescimento ou a diminuição da camada de óxido. Tal fato também foi observado nos trabalhos de Crawford e co-autores (2007) e de Lee e co-autores (2009).

Baseando-se em ensaios preliminares, selecionou-se como parâmetros operacionais do processo de anodização a solução aquosa de 0,1% de HF, com rampa de potencial crescente, variando 1 V/min até 20 V e mantida constante por 1 hora. Nessas condições, observou-se a formação de nanotubos em toda a extensão da amostra, porém com diferenças significativas na morfologia e nos comprimentos e diâmetros dos tubos. Morfológicamente, os nanotubos apresentaram-se de maneira mais uniforme nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn comparadas com o Ti CP e com diâmetro médios dos tubos ligeiramente inferiores.

Os nanotubos formados em substratos de Ti CP exibiram comprimento entre 220 - 320 nm, enquanto que nas amostras de Ti-35Nb e de Ti-35Nb-4Sn o comprimento obtido foi similar para as duas ligas, sendo de 850 a 970 nm e de 820 a 920 nm, respectivamente, como pode ser observado nas figuras 4.9 (a-f).

As diferenças morfológicas observadas nos nanotubos de TiO_2 podem estar relacionadas à natureza dos substratos (MACAK, 2007). Em estudos realizados por Grimes e co-autores em 2009, amostras de Ti CP submetidas ao processo de anodização exibiram formação de nanotubos de maneira uniforme e com comprimento médio dos tubos de aproximadamente 400 nm,

preservando-se as características tubulares individuais. Por outro lado, a realização de tratamentos térmicos de recristalização de substratos de Ti CP previamente deformados a frio resultou na redução do tamanho de grãos, o que alterou significativamente as características dos nanotubos, conforme evidencia Tsuchiya e co-autores (2009).

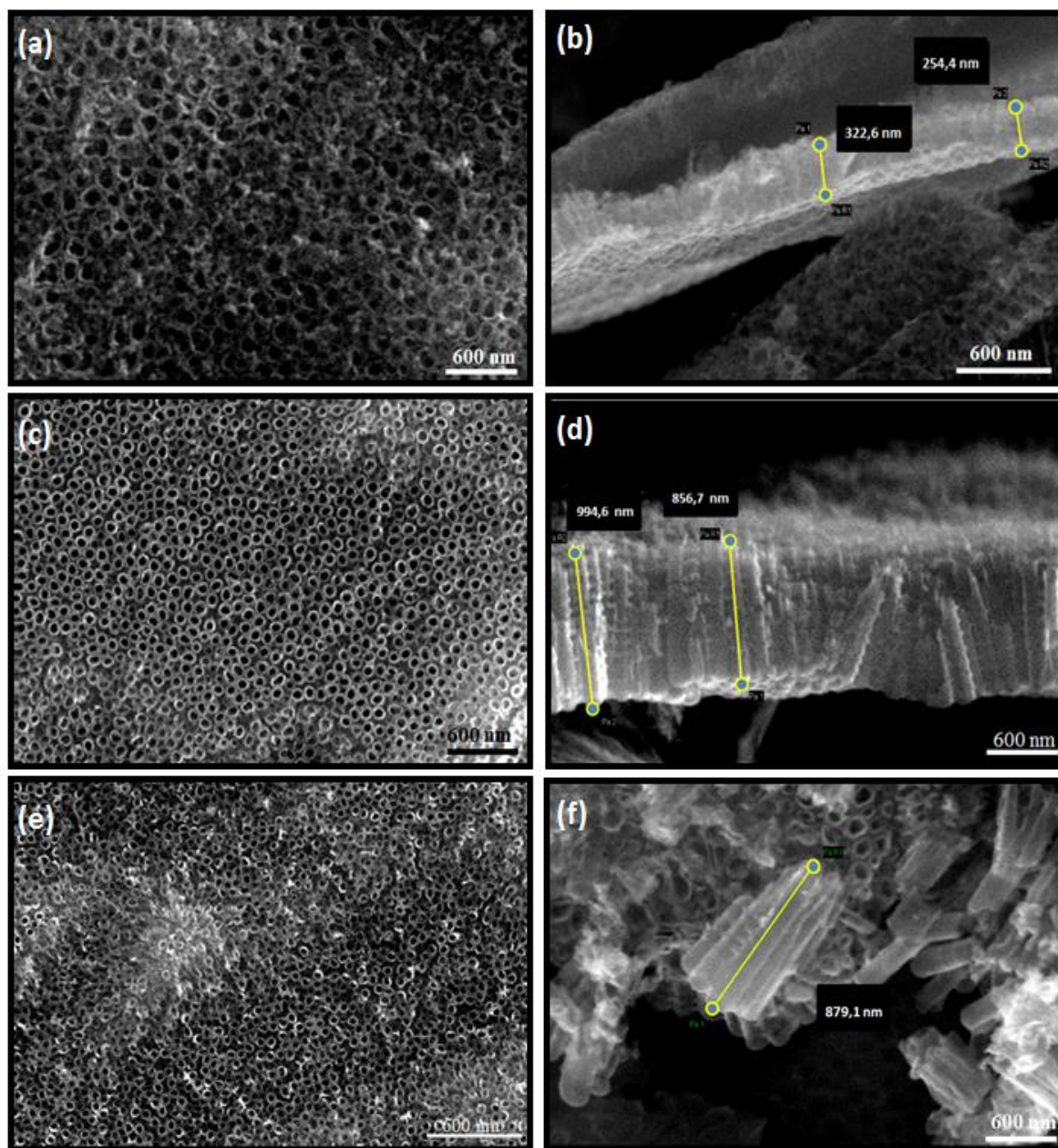


Figura 4.9 Nanotubos de TiO_2 formados em: (a-b) Ti CP, (c-d) Ti-35Nb e (d-e) Ti-35Nb-4Sn.

Logo após o processo de anodização, os nanotubos se apresentam com arranjo atômico amorfo, sem estrutura cristalina definida. Quando essa amostra é submetida à análise de difração de raios-X usando o modo de ângulo rasante, método comumente empregado na análise de filmes finos (AGOSTINO, 1992), (SREEKANTAN, 2009), (SHUI, 2010) apenas os picos de difração do substrato são observados, conforme indica a figura 4.10a. As figuras 4.10b, 4.10c e 4.10d mostram a morfologia amorfa de nanotubos formados sobre amostras de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.

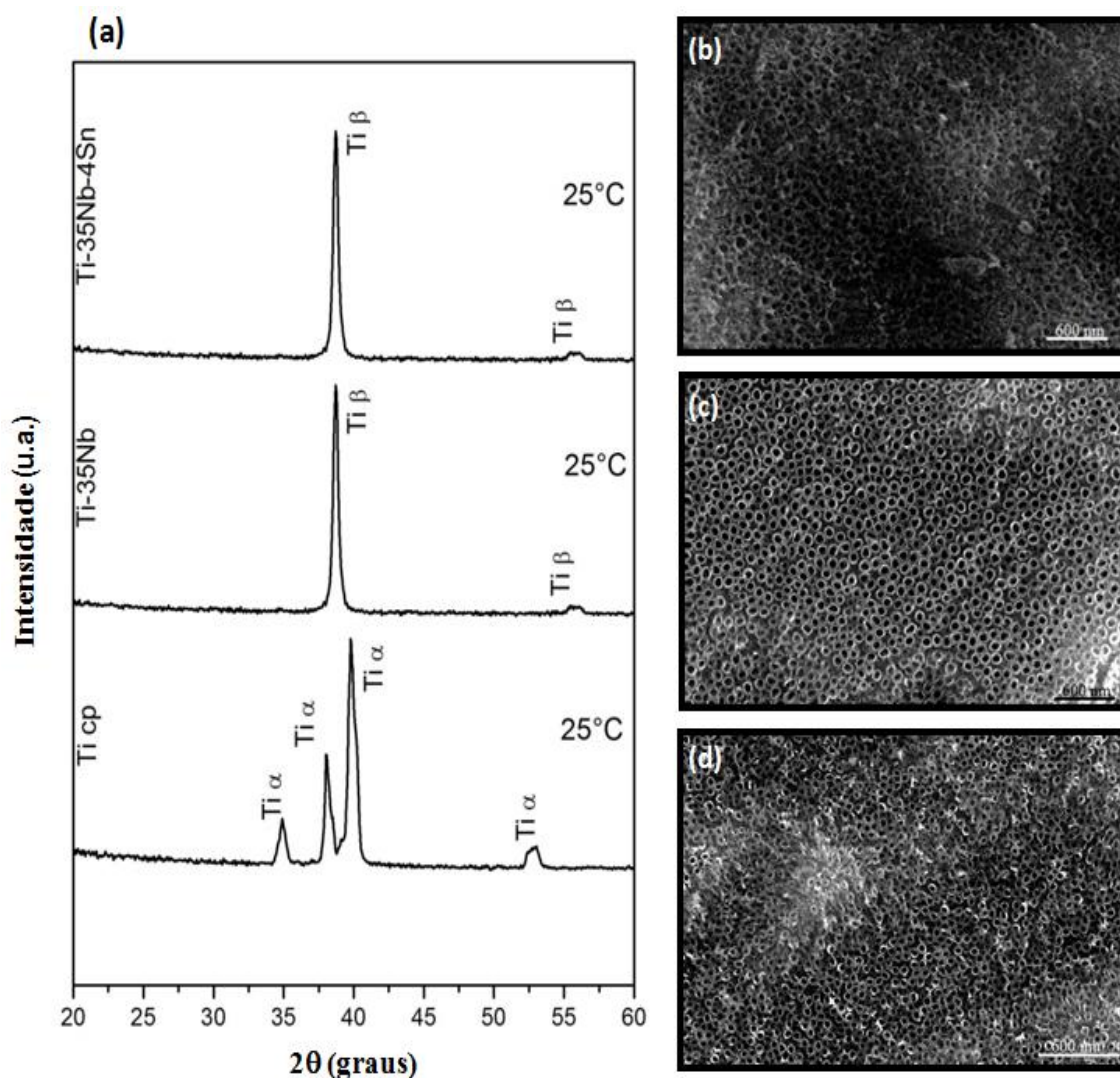


Figura 4.10 (a) Padrões de difração de raios-X das amostras anodizadas de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn; (b-d) imagens de microscopia eletrônica de varredura, respectivamente, das amostras de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.

A oxidação anódica é um método que pode ser estabelecido de acordo com a amostra e finalidade de aplicação, visto que cada solução utilizada, podendo ela ser orgânica ou ácida, dá a esse óxido uma característica e aplicação diferenciada. Como tal camada de óxido tem arranjo atômico amorfo, a aplicação de tratamentos térmicos específicos pode resultar na cristalização dessa camada. As transformações de fases do óxido amorfo induzidas por aquecimento resultam nas fases cristalinas anatase e rutilo ou mistura de ambas as formas polimórficas. Tais variações polimórficas têm características específicas e dessa forma, cada uma pode ter aplicações definidas (YANG, 2011).

Em relação ao Ti CP, ligas metálicas contendo os elementos Nb e Sn como substratos apresentam mudanças significativas no processo de crescimento da camada do óxido. A adição dos elementos Nb e Sn ao Ti CP e a consequente estabilização da fase β altera a formação dos nanotubos de TiO_2 no que se refere à morfologia e às temperaturas de transformação de fase anatase-rutilo. Observou-se que analisando separadamente os elementos Nb e Sn, o Nb se apresenta como elemento estabilizador da anatase, o que resulta em aumento da temperatura de transição anatase-rutilo. Por outro lado, o Sn se apresenta como elemento que diminui a temperatura de transição dos mesmos. Tal resultado aparenta estar em concordância com os resultados apresentados na literatura (HANANOR, 2011).

O controle das condições que afetam a cinética de transformação de fase é de interesse em diversas aplicações, principalmente em processos em que altas temperaturas podem vir a ser utilizadas e alterar assim, a estrutura cristalina do meio, alterando as propriedades dos dispositivos construídos à base de nanotubos. Portanto, o conhecimento a respeito da estabilidade das fases polimórficas do TiO_2 , bem como detalhes de cinética de transformação de fases são aspectos essenciais e que quando controlados, permitem obter nanoestruturas monofásicas ou polifásicas. Também, tais aspectos são fundamentais em longo prazo à medida que a transformação anatase-rutilo pode alterar o comportamento e desempenho de dispositivos baseados em nanotubos de TiO_2 (CHANG, 2011), (HANAOR, 2011).

Com esse objetivo, visando compreender o efeito da adição dos elementos de liga Nb e Sn ao Ti CP na morfologia e nas temperaturas de transição de fases polimórficas do TiO_2 foram realizados ensaios de tratamento térmico simultaneamente aos ensaios de difração de raios-X.

Isso se tornou possível pelo uso de sistema de aquecimento de amostras durante a análise e utilizando detector de raios-X ultra rápido.

A realização dos experimentos de tratamento térmico durante os ensaios de difração foi possível pelo uso de rotina computacional otimizada e específica para essas análises, onde a amostra foi aquecida continuamente sob taxa de 5°C/min nas faixas de temperaturas significativas para a transição de fases e sob taxa de 10 °C/min até temperatura suficiente para promover a transição anatase-rutilo. Padrões de difração de raios-X em diferentes temperaturas foram obtidos a partir de 25°C até 707°C para Ti CP, de 25°C até 928°C para amostras da liga Ti-35Nb e finalmente, de 25°C até 925°C para amostras da liga Ti-35Nb-4Sn. A temperatura nominal do sistema de aquecimento da amostra pode exibir valor diferente da real. Por esse motivo, um termopar foi acoplado ao substrato para obter a temperatura real do mesmo.

A obtenção de padrões de difração em diferentes temperaturas permitiu observar o início de cada transformação e também, o final de cada uma delas. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 4.11 a 4.13. Tais resultados permitiram identificar temperaturas relativas ao início da transformação da fase amorfa em anatase e de anatase em rutilo em cada tipo de amostra. Com o aumento da temperatura das amostras, continuou-se a transformação da fase amorfa em cristais de anatase, até que ocorreu seu pico mais intenso, antes do início da formação do rutilo. Foram selecionadas também temperaturas em que as fases anatase e rutilo se encontravam aproximadamente na mesma proporção. Essa proporção foi obtida da análise dos picos de difração de ambas as fases (CHANG, 2011).

As análises dos difratogramas de raios-X em altas temperaturas revelaram a presença de estrutura anatase a partir de 225°C para o filme de óxido formado sob o substrato de Ti CP, enquanto que para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn essa transformação amorfo-anatase dos nanotubos de TiO₂ ocorreu junto às temperaturas de 295°C e 392°C, respectivamente. A estrutura rutilo pode ser observada no Ti CP em torno de 398°C e por volta de 557°C na liga Ti-35Nb.

O surgimento de cristais de rutilo na camada de óxido formada sobre a liga Ti-35Nb-4Sn foi observada a partir de 605°C. Tal estrutura torna-se predominante às temperaturas de 529°C e 805°C no Ti CP e na liga Ti-35Nb, respectivamente. Para as ligas, até a temperatura de 930°C, não foi verificada a total conversão de anatase em rutilo, o que indica que a presença de Sn combinado ao Nb tem forte efeito estabilizador da fase anatase.

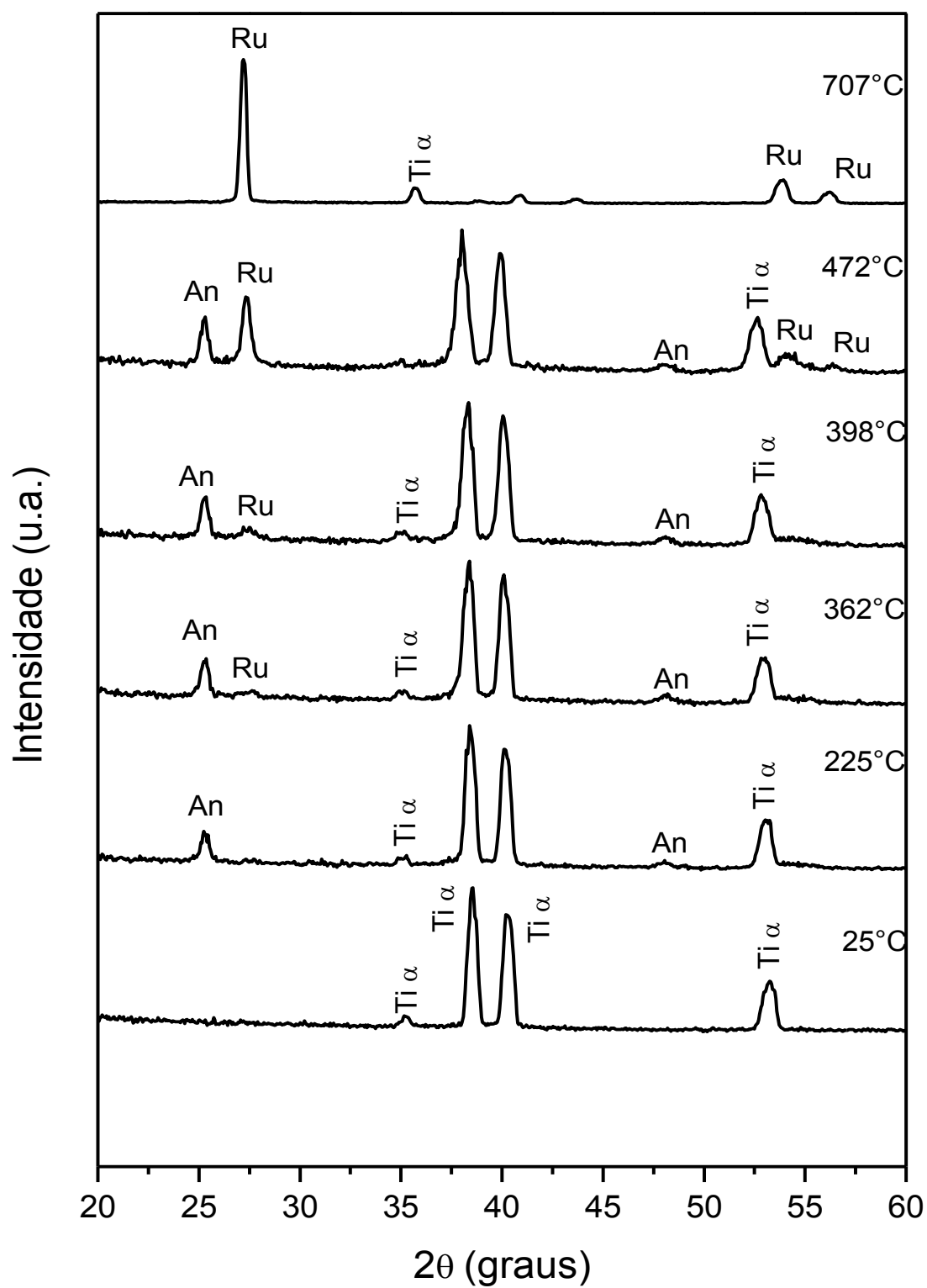


Figura 4.11 Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti CP.

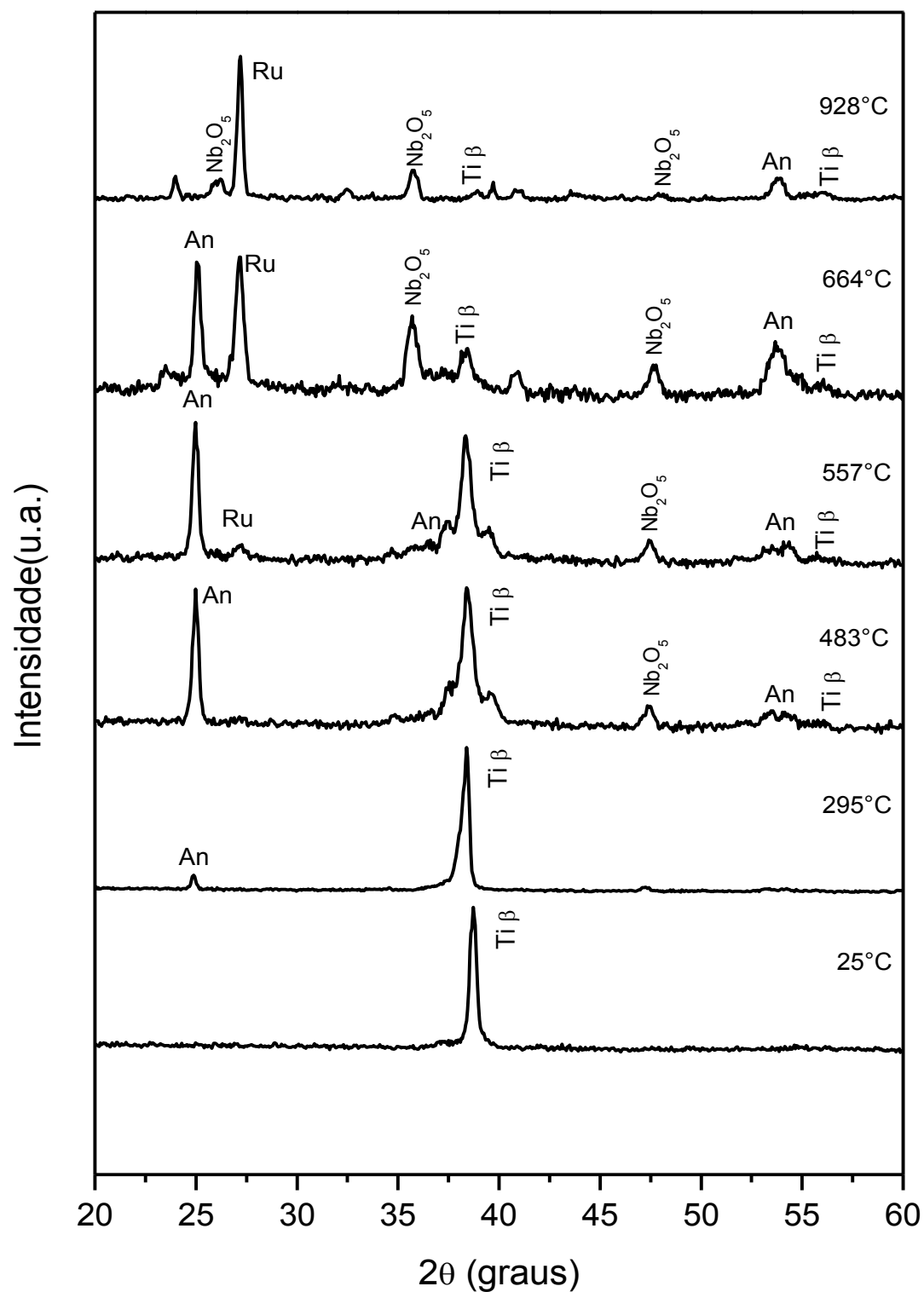


Figura 4.12 Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti-35Nb.

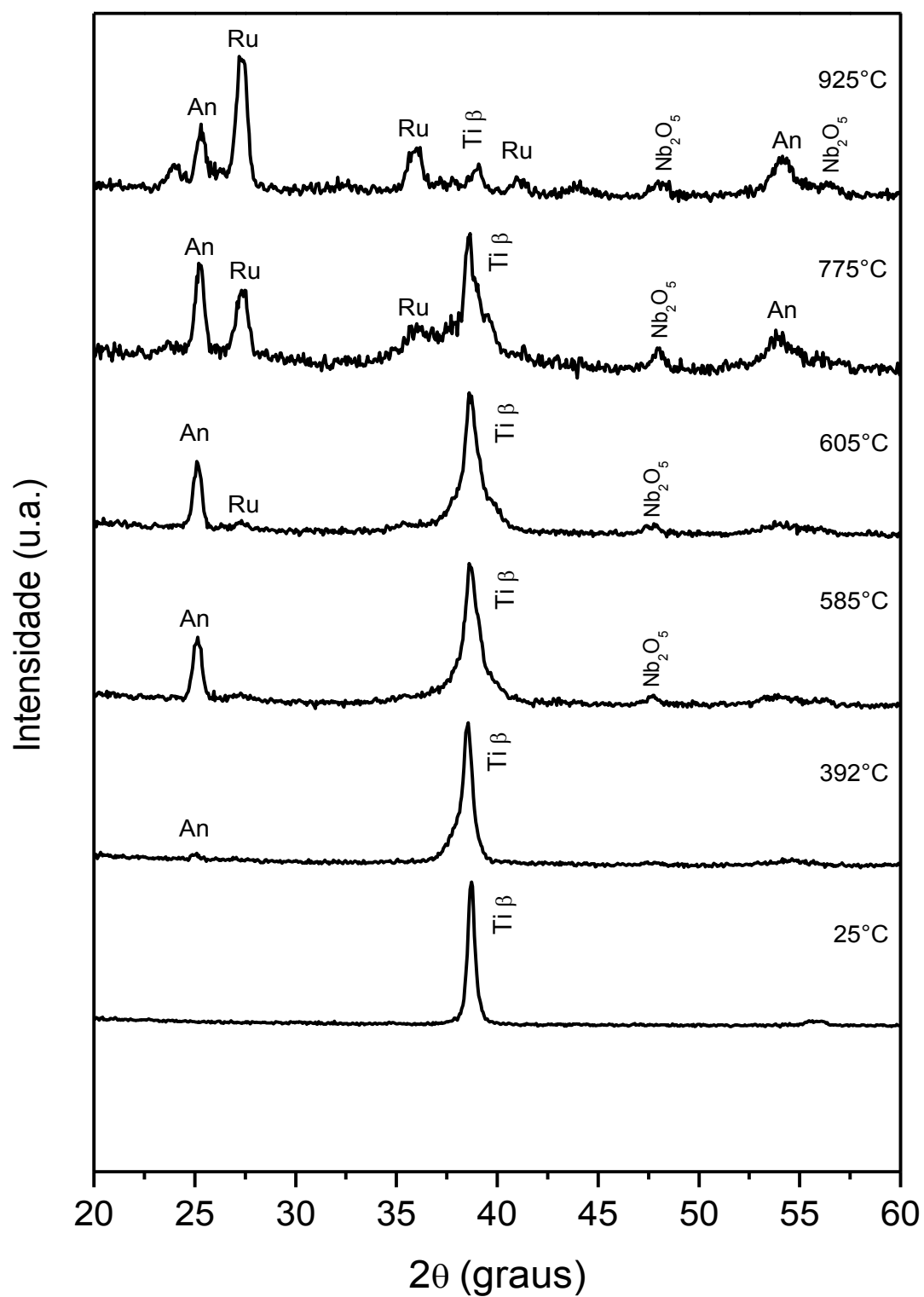


Figura 4.13 Padrões de difração de raios-X indicando a transformação da fase amorfa em anatase e rutilo sobre substrato de Ti-35Nb-4Sn.

O óxido de nióbio (Nb_2O_5), por ser mais estável termodinamicamente, é formado à temperatura ambiente em relação aos outros óxidos de nióbio (NbO e NbO_2) (MARIEN, 2000), sendo observada a sua presença combinado ao TiO_2 nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn em temperaturas acima de 400°C , condição onde os picos de difração referente à estrutura da anatase apresentaram alta intensidade.

O estudo mais aprofundado das transformações de fase do TiO_2 foi realizado com base nos experimentos de difração de raios-X em altas temperaturas. Essa análise foi fundamentada na evolução dos picos mais intensos das fases anatase e rutilo, visando à caracterização da transformação dessas fases. Para essa finalidade foram selecionadas temperaturas com base nos padrões de difração de raios-X nos quais o pico de anatase fosse o mais intenso antes do início de sua transformação em rutilo garantindo assim, sua homogeneidade.

Para a realização da transformação de amorfo em anatase dos nanotubos foram selecionadas temperaturas de 362°C para o Ti CP. Para amostras das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn foram empregadas as temperaturas de 483°C e 585°C , respectivamente, mantidas por 30 minutos para completa estabilização.

Na figura 4.14a são vistos os padrões de difração das três amostras tratadas em temperaturas suficientes para garantir a obtenção apenas anatase em cada substrato. Também pode ser observado o início da formação de óxido de nióbio (Nb_2O_5) nas amostras de Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn. Na mesma figura são mostradas imagens dos nanotubos formados sobre amostras de Ti CP (figura 4.14b), Ti-35Nb (figura 4.14c) e Ti-35Nb-4Sn (figura 4.14d).

É evidente a manutenção da estrutura nanotubular na superfície das amostras de Ti CP e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn. É possível notar que a adição de Nb e Sn como elementos de liga causou mudanças no espaçamento entre a parede dos tubos. De acordo com Jang e co-autores (2009), o crescimento dos nanotubos é afetado pela incorporação de elementos de liga ao Ti CP e, por conseguinte, na composição dos óxidos formados, os quais devido a diferenças nas taxas de dissolução em soluções contendo fluoretos resultam em estrutura porosa irregular.

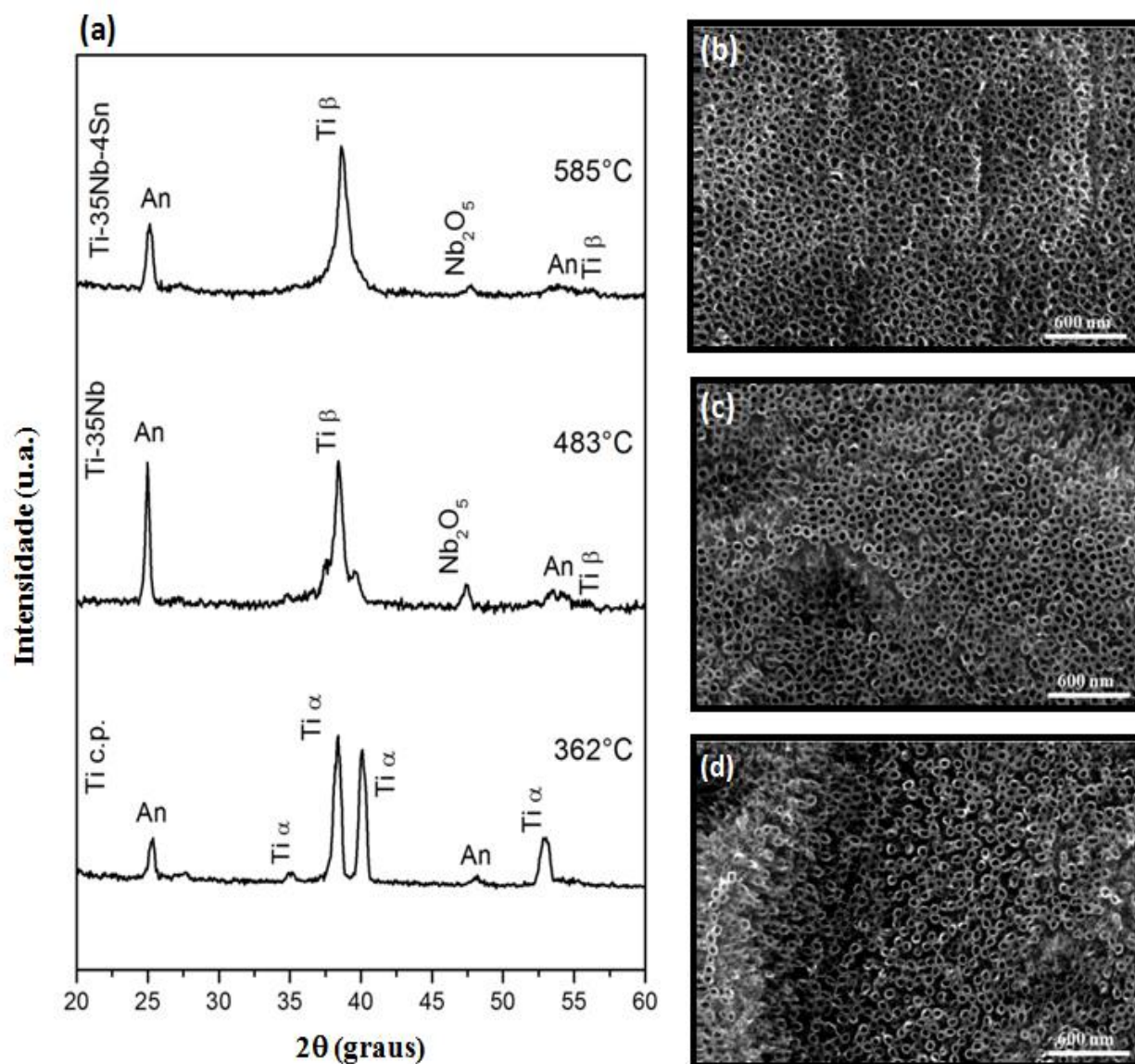


Figura 4.14 (a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e indicando a formação de anatase. Imagens de micrografia eletrônica de varredura da camada de nanotubos de TiO₂, sobre (b) Ti CP, (c) Ti-35Nb e (d) Ti-35Nb-4Sn.

Na figura 4.15 é possível observar micrografias da secção transversal das três amostras tratadas em temperaturas que resultam na obtenção de nanotubos com arranjo cristalino da anatase em cada substrato. Ainda por meio da figura 4.15 não é possível observar diferenças morfológicas entre a fase amorfa e a anatase. Em relação aos valores obtidos na medição da espessura da camada, constata-se que não houve diferença significativa de valores da fase anatase

em relação à fase amorfa. Na mesma figura são mostradas imagens dos nanotubos formados sobre a liga Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.

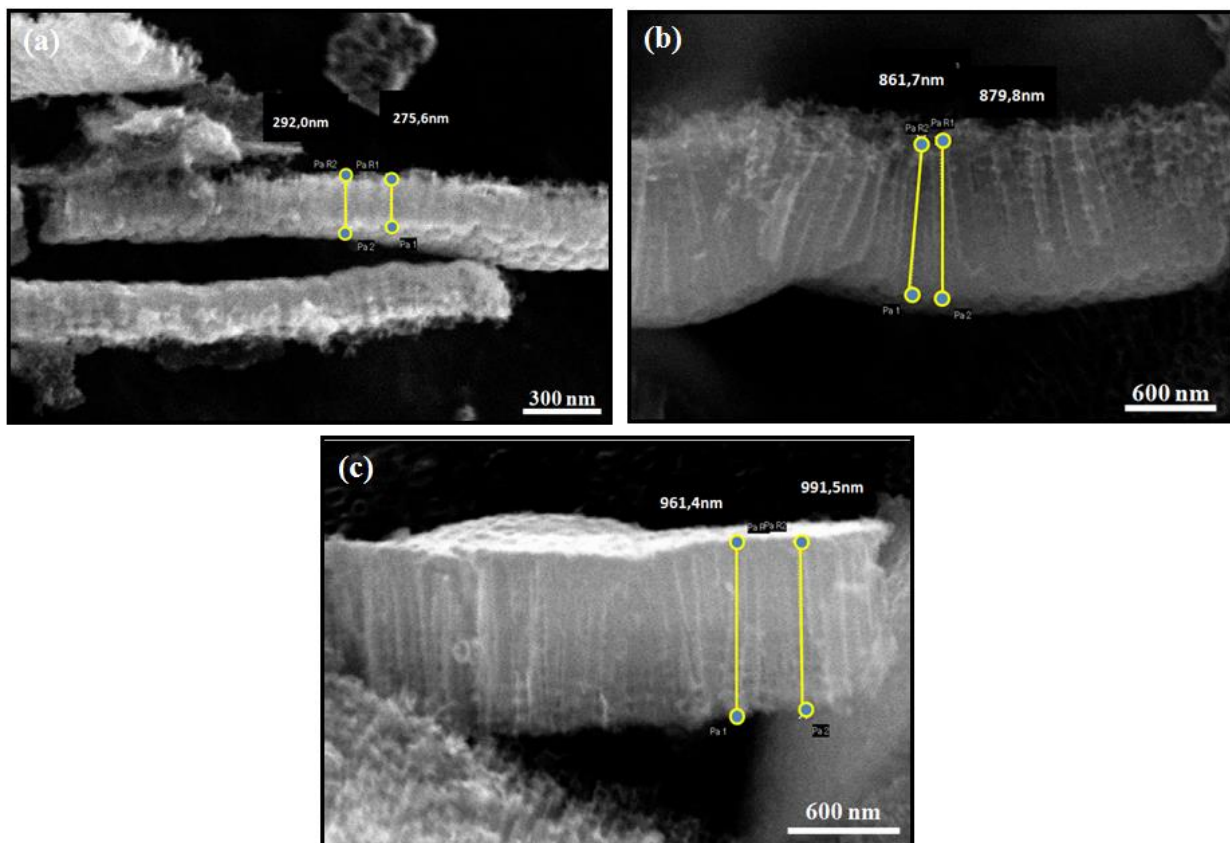


Figura 4.15 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da camada de TiO_2 com estrutura anatase: (a) Ti CP, (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.

Na figura 4.16 são mostradas imagens dos nanotubos formados sobre a liga Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn, onde é possível observar morfologicamente diferenças entre a fase amorfa e a anatase devido à transição de fase. A alteração da estrutura cristalina da camada de TiO_2 , é responsável por tais diferenças. Na figura 4.17 é possível observar micrografias da secção transversal das três amostras tratadas em temperaturas que resultam em nanotubos com arranjos atômicos das fases anatase e rutilo na mesma amostra e em cada substrato.

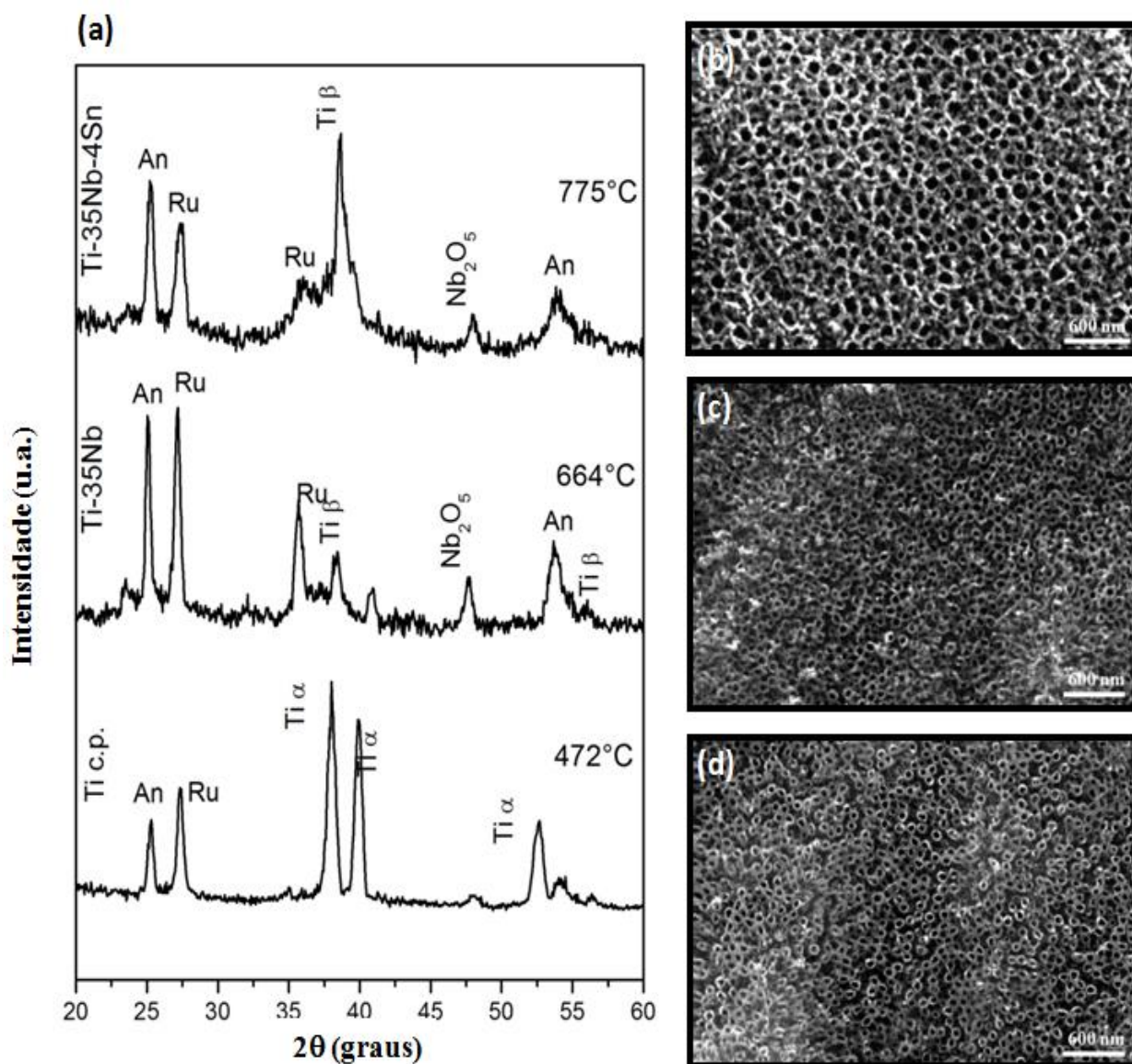


Figura 4.16 (a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e que indicam a presença das fases anatase e rutilo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da camada de nanotubos de TiO₂ sobre amostras de (b) Ti CP, (c) Ti-35Nb e (d) Ti-35Nb-4Sn.

Baseando-se nos padrões de difração de raios-X obtidos em altas temperaturas e apresentados anteriormente, foram selecionadas temperaturas onde os picos de maior intensidade e relativos à anatase e ao rutilo indicavam mesma fração volumétrica de ambas as fases. Foram selecionadas as temperaturas de 472°C para Ti CP, 664°C para a liga Ti-35Nb e 775°C para a liga

Ti-35Nb-4Sn. Destaca-se que após atingir a temperatura citada, a mesma foi mantida nesse patamar por 30 min.. Em adição, observou-se também a intensificação do pico de óxido de nióbio (Nb_2O_5), conforme mostra a figura 4.16a.

As micrografias apresentadas nas figuras 4.16b-d indicam manutenção da estrutura nanotubular de TiO_2 , entretanto para a camada de nanotubos formadas sobre Ti CP, a dimensão dos tubos aparenta ser ligeiramente maior, sugerindo o início do processo de deteriorização dessa estrutura organizada de nanotubos. Na figura 4.17 pode ser vista a micrografia da superfície transversal dos nanotubos de TiO_2 , a qual indica a presença das fases anatase e rutilo. Os resultados obtidos permitem inferir que a formação do rutilo ocorre a partir da interface nanotubos-substrato (WANG, 2010).

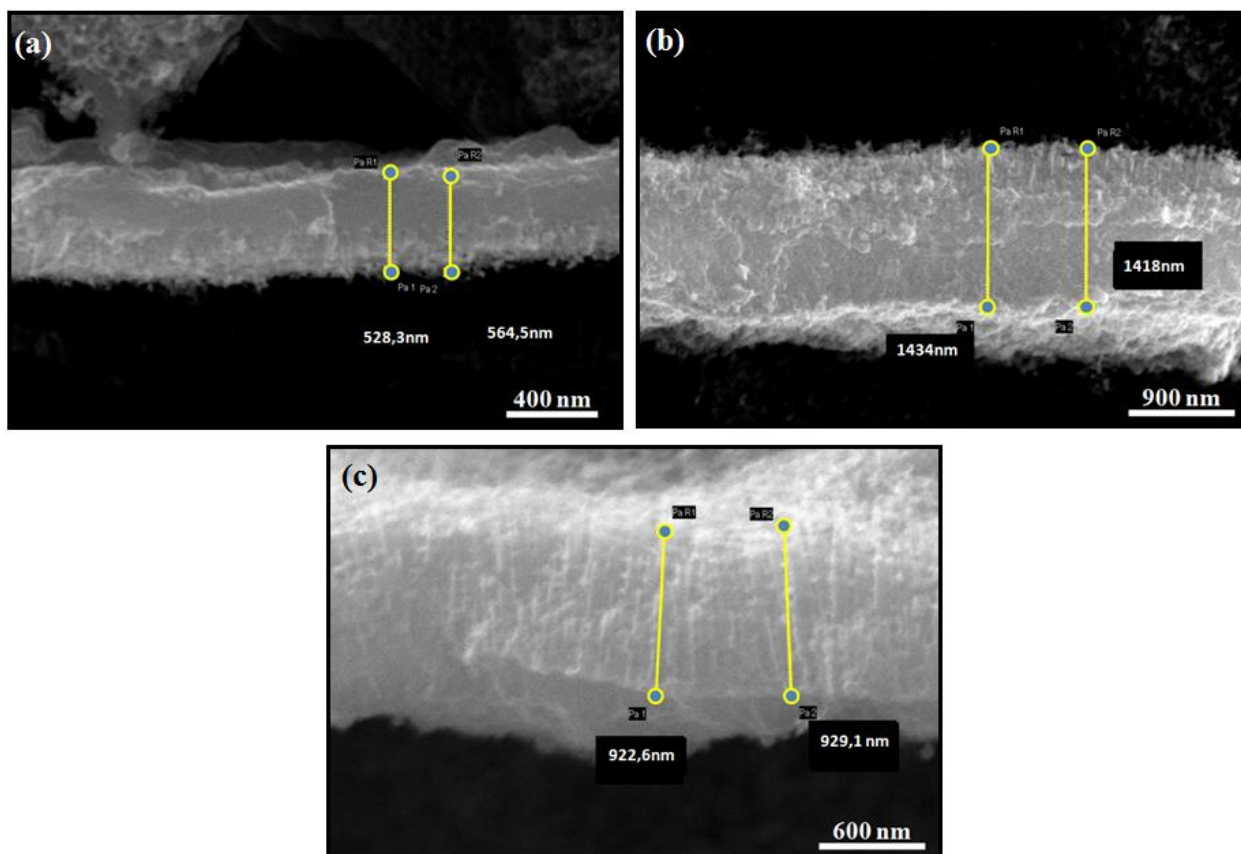


Figura 4.17 Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da camada de TiO_2 contendo as fases anatase e rutilo: (a) Ti CP, (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.

Em relação aos valores obtidos nas medidas da espessura da camada, constata-se que houve diferenças significativas nas camadas formadas sobre os substratos de Ti CP e Ti-35Nb. No Ti CP, as amostras contendo apenas anatase apresentavam espessura entre 220 e 320 nm. Ao exibir mistura de fases anatase e rutilo, a espessura teve valores alterados para a faixa de 520 a 570 nm.

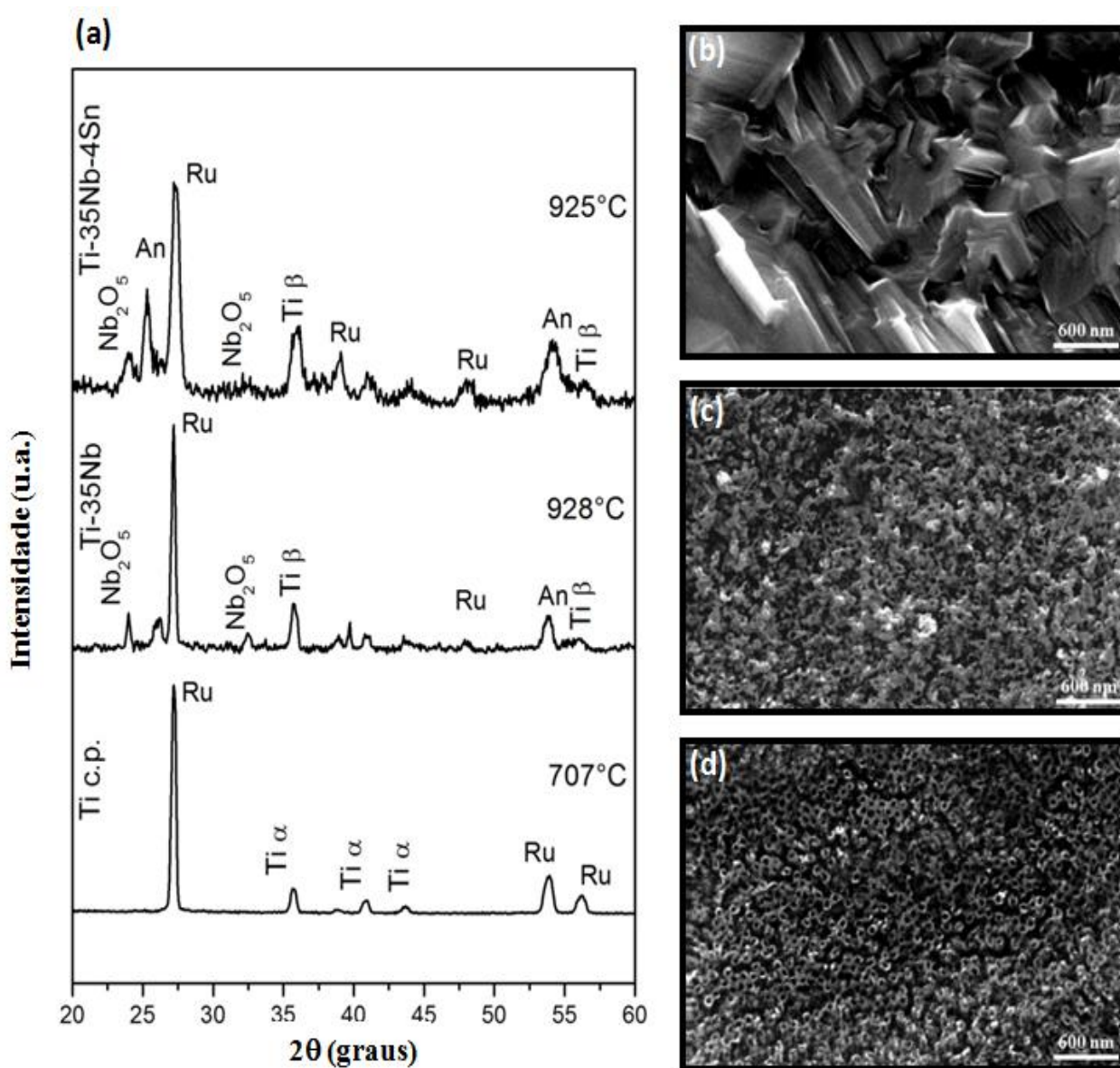


Figura 4.18 (a) Padrões de difração de raios-X obtidos após tratamento térmico de cristalização e indicando a formação de rutilo. (b), (c) e (d) imagens da camada de nanotubos de TiO₂, respectivamente sobre Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn.

Para a liga Ti-35Nb, os valores de espessura da camada contendo apenas anatase variavam entre 800 e 900 nm, já para a mistura de fases, tais valores passaram a exibir média de 1400 nm. Não houve variação significativa dos valores da espessura para a liga Ti-35Nb-4Sn. A imagem de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos com estrutura cristalina do rutilo é verificada na figura 4.18a e foi obtida sobre substrato de Ti CP. Nesse caso, o óxido apresentou estrutura cristalina composta inteiramente de rutilo.

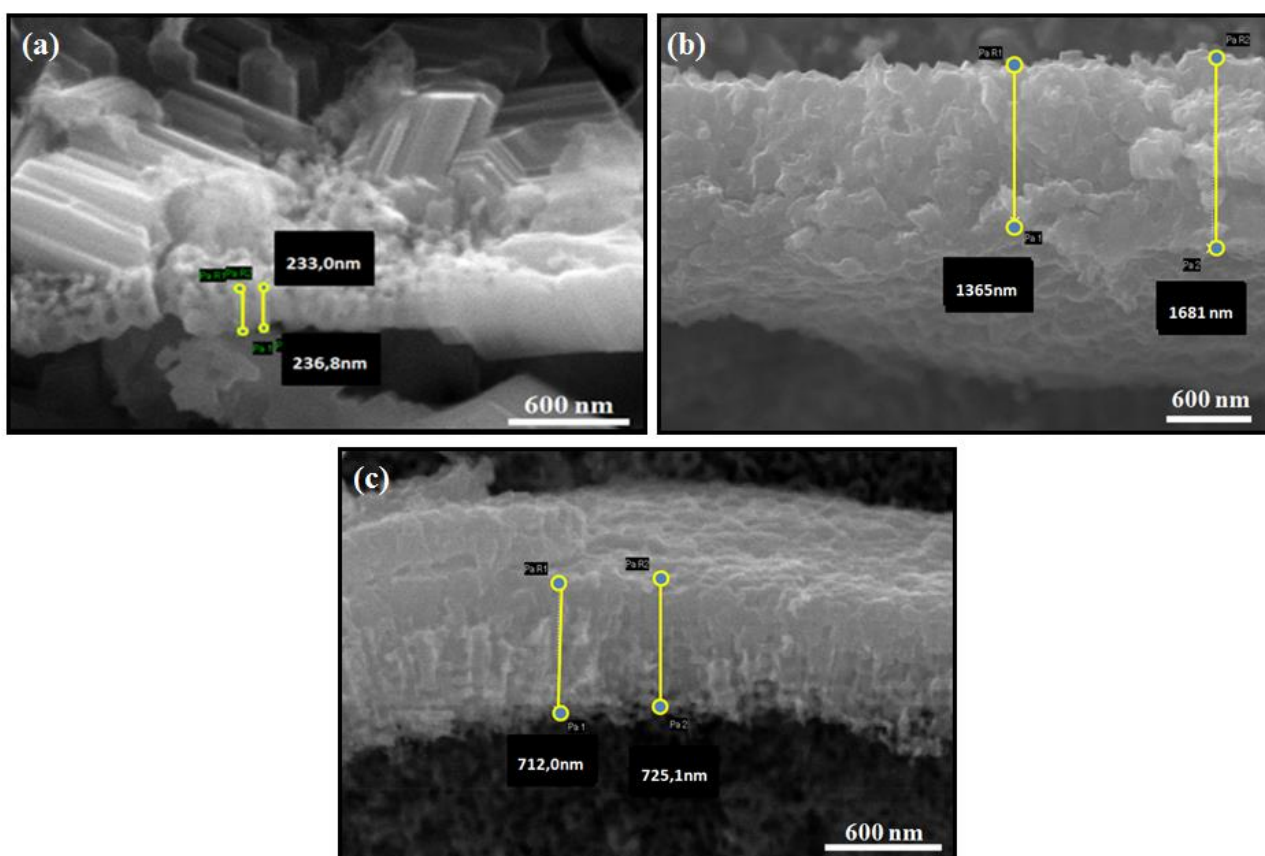


Figura 4.19 Micrografias da seção transversal da camada de TiO_2 apresentando a fase rutilo e que indicam as características morfológicas da formação de anatase sobre substratos de (a) Ti CP , (b) Ti-35Nb e (c) Ti-35Nb-4Sn.

São mostradas imagens de nanotubos formados sobre amostras da liga Ti CP (figura 4.19a), Ti-35Nb (figura 4.19b) e Ti-35Nb-4Sn (figura 4.19c). Nas camadas crescidas sobre

amostras das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn observou-se a predominância de rutilo e resquícios de anatase, fato decorrente da adição dos elementos de liga Nb e Sn, que quando combinados estabilizam a fase anatase. Quando apenas o Nb é adicionado ao Ti CP, a anatase se apresenta em menor fração volumétrica, influenciando diretamente na morfologia da camada.

Quando a transformação completa de anatase em rutilo ocorre na amostra de Ti CP, novamente uma redução de espessura da camada ocorre e volta a apresentar valores entre 200 e 300 nm. No caso da liga Ti-35Nb, foram observados valores de espessura elevados, com aproximadamente 1600 nm. Novamente, no caso da Ti-35Nb-4Sn não houve alteração da espessura da camada. Tal fato é atribuído a alta temperatura e a consequente transformação de fases responsável pela formação de cristais de rutilo.

A difusão de oxigênio através da região de interface que suporta os nanotubos causa a oxidação do titânio, transformando-o diretamente em rutilo (WANG, 2010). Na imagem da figura 4.19c ainda são vistos evidências do processo de substituição da estrutura da anatase pela do rutilo, com presença de interface bem definida entre ambas as formas polimórficas de TiO_2 . Nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn ocorreu a formação de óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Em estudos realizados por Jang e co-autores (2009), observou-se que a adição de Nb como elemento de liga afeta a taxa de dissolução na formação da camada anódica orientada, pois o TiO_2 possui taxa de dissolução muito maior que a taxa de Nb_2O_5 , causando dessa maneira, uma diferenciação morfológica.

Visando compreender como a adição dos elementos de liga Nb e Sn ao Ti CP afeta a transformação de fase anatase-rutilo, foram realizados ensaios de difratometria de raios-X em diferentes temperaturas a partir da ambiente. Tais ensaios permitem visualizar a evolução dessa transformação de fase em função da temperatura.

Usando a equação 2.9 e considerando picos de difração da anatase e do rutilo foi possível estabelecer a fração volumétrica de cada uma dessas fases. Tal tipo de análise foi realizada com sucesso por Slimen e co-autores (2011), Gao e co-autores (2012), Viana e co-autores (2010), Hu e co-autores (2003), Mazare e co-autores (2012) e Sreekantan e co-autores (2009).

Em tal análise, a fração volumétrica das fases foi calculada por meio da intensidade dos picos de difração da anatase ($2\theta = 25^\circ$) e do rutilo ($2\theta = 27^\circ$) vistos nas figura 4.11, 4.12 e 4.13. No presente estudo, foram aplicadas as equações propostas no trabalho de Slimen e co-autores

(2011) para a quantificação de fases. Os resultados obtidos a respeito da fração volumétrica como função da temperatura são vistos na figura 4.20.

De acordo com estudos realizados por Hanaor e Sorrell (2010), a estabilização da anatase em altas temperaturas pode ser obtida por meio da adição de elementos de liga ou dopantes como Nb.

Tais elementos interferem fortemente na transformação de fase anatase-rutilo. Elementos de liga adicionados ao sistema podem substituir o oxigênio, formando solução sólida. A introdução de tais elementos pode alterar a concentração de oxigênio e resultar em promoção ou inibição da transformação de fases anatase-rutilo (HANAOR, 2012), (QI, 2010).

Na figura 4.20, o ponto 1 das curvas de avanço da transformação de fases anatase-rutilo refere-se ao início da formação de anatase. Ao se utilizar o Ti CP como substrato, obteve-se tal temperatura como igual a 340 °C. Por outro lado, utilizando-se a liga Ti-35Nb como substrato (figura 4.21), observou-se que a temperatura de início da formação da anatase elevou-se para 460 °C. Quando a liga Ti-35Nb-4Sn (figura 4.22) foi empregada como substrato, essa temperatura foi de 480 °C.

Conclui-se então que a adição de 35% em peso de Nb (figura 4.21) ao sistema Ti CP ocasionou aumento de mais de 100°C na temperatura de início da transformação da anatase em rutilo. Também, a adição de Nb resultou em aumento da temperatura onde ambas as fases coexistem em igual proporção. Nessas mesmas figuras, o ponto 2 indica a temperatura correspondente a frações volumétricas equivalentes de ambas as fases. Tal temperatura é de aproximadamente 430 °C para Ti CP, 630 °C para a liga Ti-35Nb e de 800 °C para a liga Ti-35Nb-4Sn. O ponto 3 nas curvas de avanço da transformação de fases anatase-rutilo refere-se à temperatura final dessa transformação, que é de 560°C quando o substrato é Ti CP e próxima a 925 °C quando a liga Ti-35Nb foi utilizada como substrato.

A adição de 4% em peso de Sn (figura 4.22) estabilizou a anatase e dessa forma, não foi possível determinar a temperatura de total decomposição da mesma na faixa de temperaturas examinada. Conclui-se então que a adição de 4% de Sn à liga Ti-35Nb não alterou significativamente a temperatura de início da cristalização de TiO₂, mas influenciou a cinética de transformação.

Utilizando-se esse mesmo substrato (Ti-35Nb-4Sn), pode-se ainda observar que na faixa de temperaturas entre 550°C e 800°C, a transformação de fases anatase-rutilo é muito lenta. Baseando-se nos resultados obtidos sobre o avanço da transformação de fase anatase-rutilo, conclui-se que a adição de Nb ao Ti CP retarda a mesma.

O elemento Sn é reportado na literatura como elemento promotor da transformação de fase anatase-rutilo por diminuir a temperatura de transformação anatase-rutilo (HANAOR, 2012). Entretanto, a adição conjunta de Nb e Sn altera o comportamento desse último elemento, o qual passa a apresentar forte efeito inibidor da transformação de fase anatase-rutilo, capaz de estabilizar anatase em altas temperaturas.

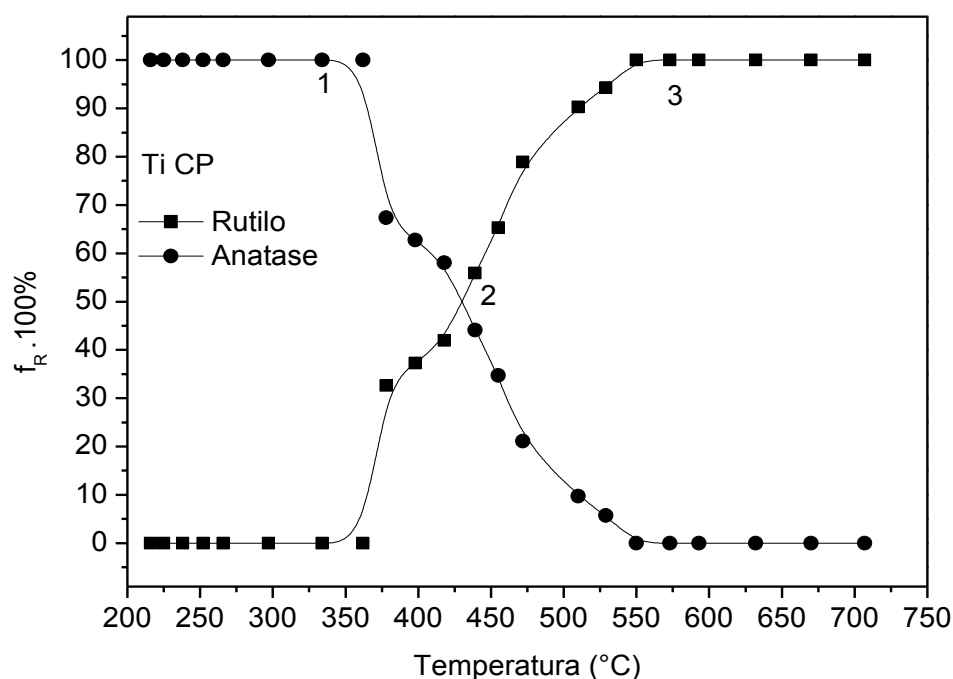


Figura 4.20 Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti CP.

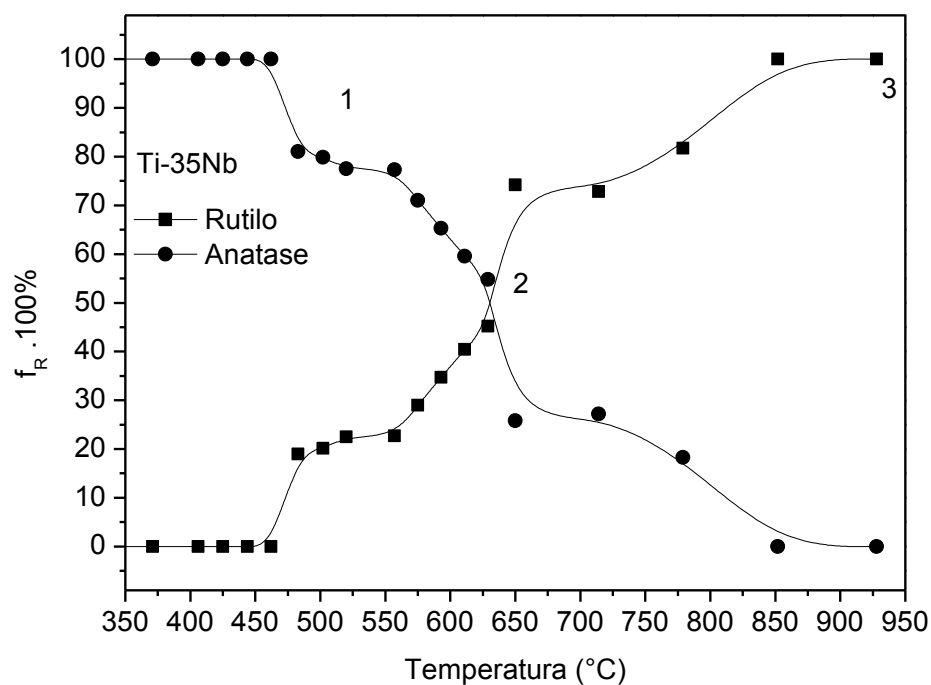


Figura 4.21 Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti-35Nb.

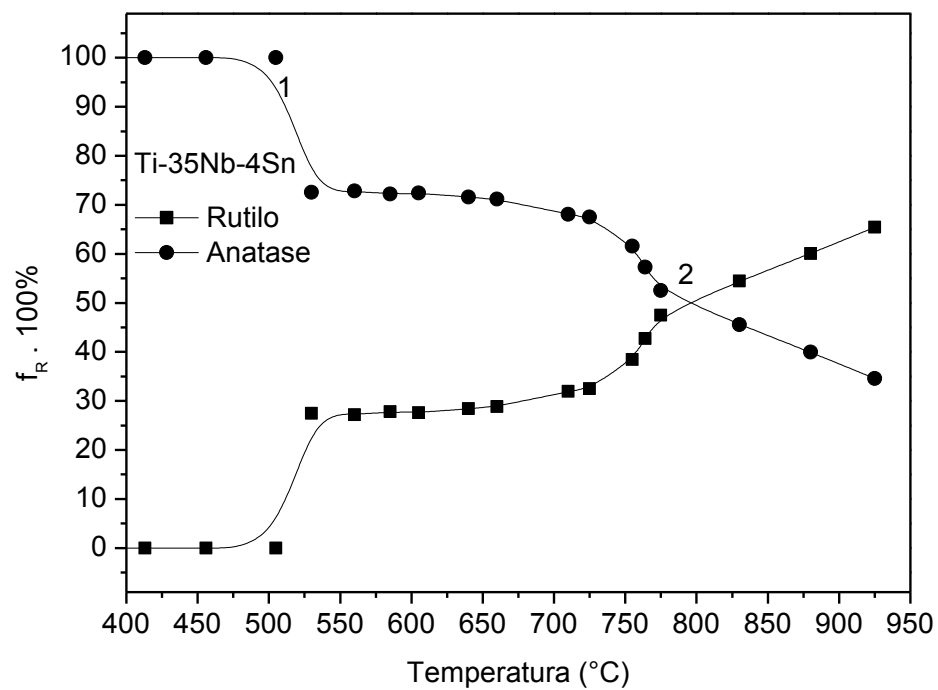


Figura 4.22 Avanço da transformação de fases anatase-rutilo em função da temperatura em substrato de Ti-35Nb-4Sn.

4.4 Molhabilidade da camada de nanotubos de TiO₂

A molhabilidade de uma superfície pode ser medida quantitativamente por meio da análise do ângulo de contato entre essa superfície e uma gota de um determinado líquido. A medida do ângulo de contato é realizada estabelecendo-se a tangente do ângulo de uma gota de líquido com a superfície (KWORK, 1999). A tabela 4.5 mostra exemplos de ângulos de contato e características hidrofílicas e hidrofóbicas. Observa-se que amostras com ângulos de contato inferiores a 90°C possuem comportamento hidrofílico.

De acordo com Das e co-autores (2008) e Eliaz e co-autores (2009), a adesão e proliferação celular são sensíveis à natureza da superfície do implante. A adesão celular no caso de osteoblastos é mais eficiente junto a superfícies com maior afinidade a líquidos, ou seja, hidrofílicas.

De acordo com Bačáková e Švorčík (2008), em superfícies hidrofóbicas, ou seja, com ângulo de contato superior a 90°, a adesão de células mediadoras de ósseo-integração é demasiadamente limitada.

Tabela 4.5 Valores dos ângulos de contato de uma superfície sólida com diferentes graus de molhabilidade (OLIVEIRA, 2011).

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Segundo estudos realizados por Feschet-Chassot e coautores (2011), como os nanotubos de TiO₂ exibem formação cônica vazada, é possível que líquidos penetrem no interior desses nanotubos, o que diminui o ângulo de contato, produzindo amostras super-hidrofílicas.

De acordo com resultados obtidos por Rihova e coautores (2012) e Bačáková e coautores (2004), materiais moderadamente hidrofílicos são adequados para aplicações biomédicas, particularmente como substratos para a adesão e crescimento de células. Substratos moderadamente hidrofílicos permitem a adsorção de moléculas que promovem a adesão celular. Em superfícies hidrofóbicas, a adesão celular ocorre de forma limitada, o que dificulta a aderência celular. O mesmo ocorre em superfícies altamente hidrofílicas.

Como visto anteriormente, a aplicação de tratamentos térmicos à camada de nanotubos pode alterar o arranjo atômico do TiO_2 e dessa forma, pode também alterar os valores do ângulo de contato entre a superfície nano-estruturada de TiO_2 e líquidos.

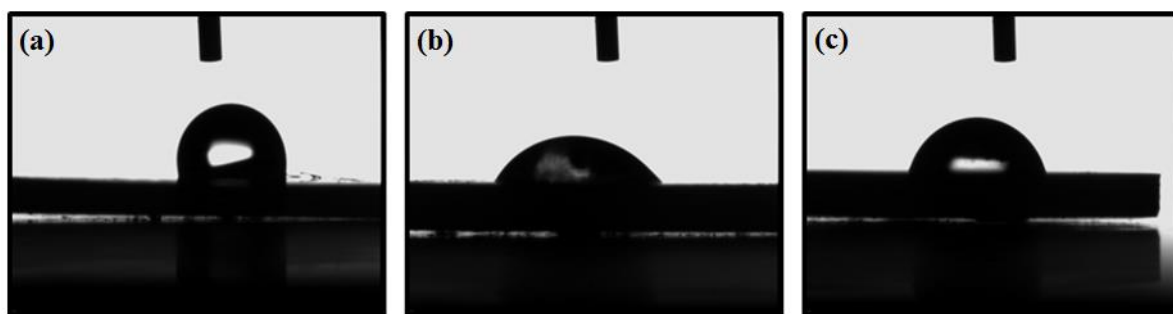


Figura 4.23 Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti CP com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo.

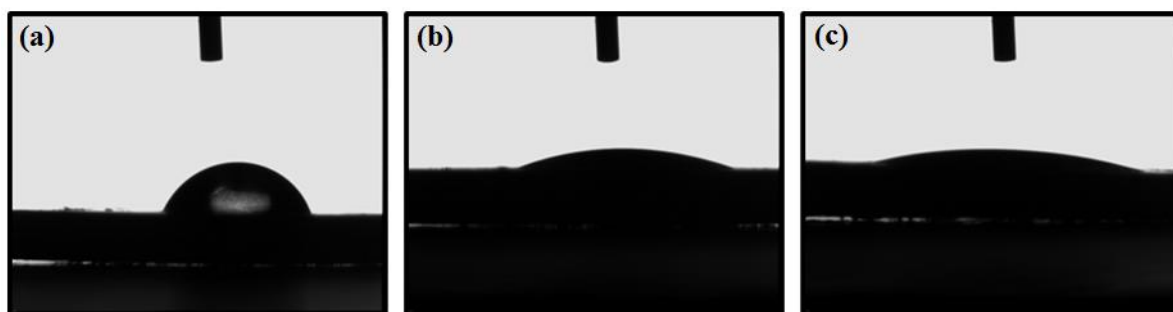


Figura 4.24 Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti-35Nb com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo.

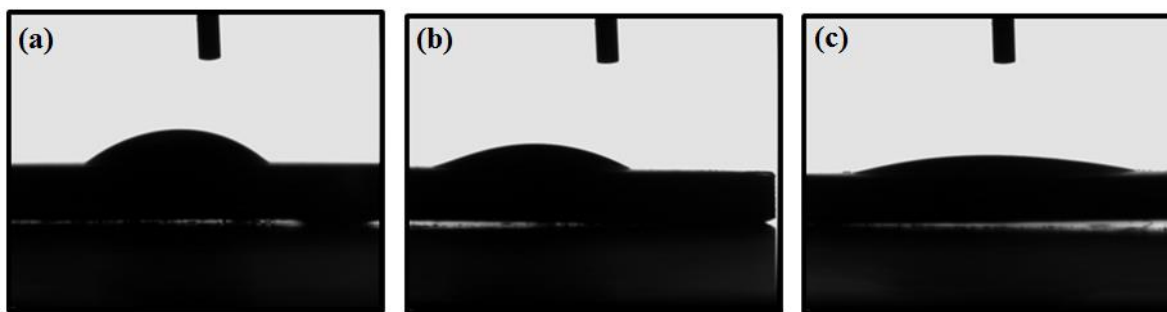


Figura 4.25 Imagens de medidas de ângulo de contato em substrato de Ti-35Nb-4Sn com camada anódica de nanotubos formada por (a) anatase, (b) combinação de fases anatase e rutilo e (c) rutilo e com pequena fração volumétrica de anatase.

As figuras 4.23 a 4.25 mostram geometrias de gotas de água sobre substratos de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn. Tais substratos foram submetidos a tratamentos térmicos e a camada anódica é constituída por anatase, combinação de anatase e rutilo e apenas por rutilo, resultando em 9 condições de substrato.

Na figura 4.23 são apresentados resultados obtidos com camada de nanotubos em substrato de Ti CP. Foram obtidos valores relativamente elevados, enquanto que o substrato formado por anatase resultou em ângulo de contato igual a $120^\circ \pm 8^\circ$, aquele formado pela mistura de anatase e rutilo apresentou valor de $55^\circ \pm 15^\circ$ e o formado apenas por rutilo, $61^\circ \pm 10^\circ$. O substrato formado por anatase gerou superfície altamente hidrofóbica, enquanto que a mistura de anatase e rutilo, bem como o substrato formado por rutilo geraram superfícies hidrofílicas.

A figura 4.24 mostra resultados obtidos com substrato de Ti-35Nb. A camada de nanotubos formada por anatase apresentou ângulo de contato de $70^\circ \pm 4^\circ$, a camada formada por mistura de anatase e rutilo resultou em ângulo de $29^\circ \pm 6^\circ$ e finalmente, a camada formada por rutilo apresentou ângulo de contato de $18^\circ \pm 4^\circ$.

A figura 4.25 apresenta o ângulo de contato de camadas de TiO_2 formadas por anatase, mistura de anatase e rutilo e por rutilo e pequena parcela de anatase na liga Ti-35Nb-4Sn. Os valores de ângulo de contato obtidos são, respectivamente, $43^\circ \pm 8^\circ$, $32^\circ \pm 9^\circ$ e $19^\circ \pm 4^\circ$. A figura 4.24 permite comparar todos os resultados obtidos.

Baseando-se nos resultados obtidos para os três substratos analisados e suas respectivas combinações de formas alotrópicas, nota-se que os valores obtidos para a fase anatase são superiores, enquanto os valores da fase rutilo, em geral se apresentam com características hidrofílicas mais acentuadas que as outras fases. Em contrapartida, os resultados obtidos sugerem que a combinação anatase-rutilo é a mais adequada para aplicações biomédicas e crescimento celular.

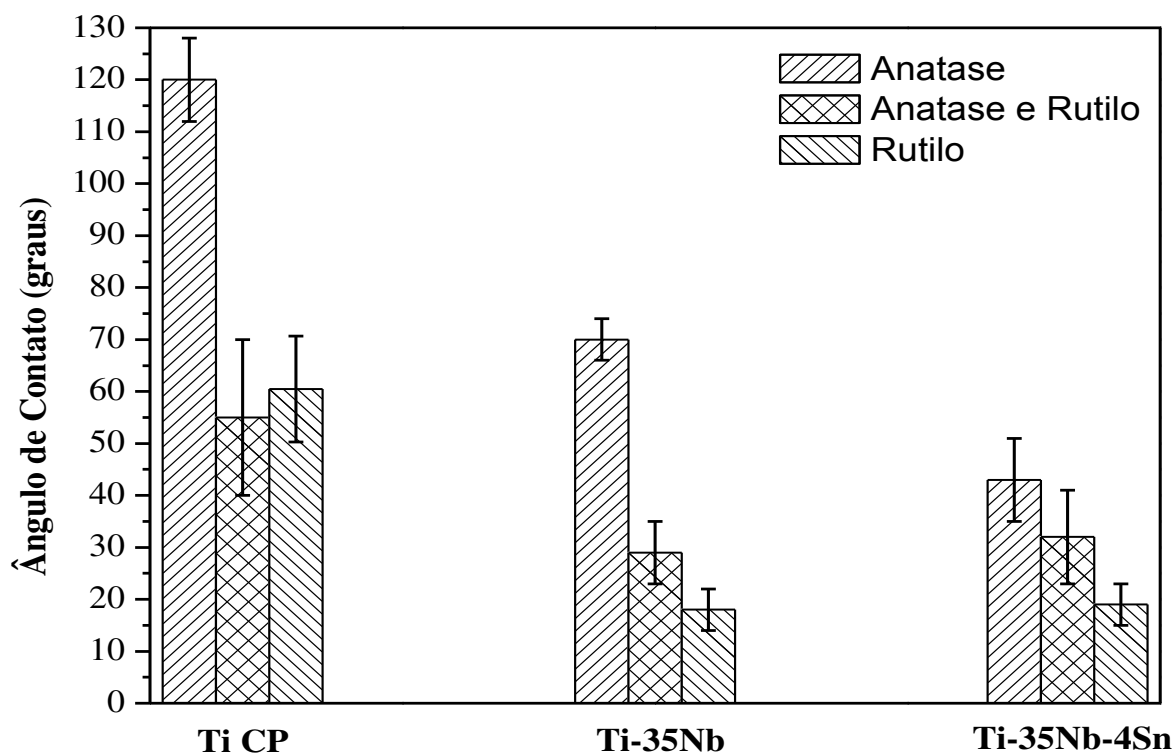


Figura 4.26 Ângulo de contato em substratos anodizados de Ti CP, Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn, contendo diferentes combinações de formas alotrópicas

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Neste trabalho, amostras de Ti CP e das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn foram anodizadas usando eletrólito à base de HF, obtendo-se camada de nanotubos de TiO_2 amorfa. Os resultados obtidos durante o presente trabalho permitem concluir que:

- a. A anodização dos substratos à base de Ti permite a formação de camada nano-estruturada de óxido orientada utilizando-se solução aquosa de 0,1% de HF com potencial constante de 20V com uma rampa de potencial mantida constante por 1 hora;
- b. Morfologicamente, a camada de nanotubos apresenta-se de maneira mais uniforme quando formada em substratos das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-4Sn em comparação com o emprego de substrato de Ti CP. Os nanotubos formados em substratos de Ti CP exibiram comprimento entre 220 - 320 nm, enquanto que nas amostras das ligas Ti-35Nb e de Ti-35Nb-4Sn, o comprimento obtido foi de 850 a 970 nm e de 820 a 920 nm, respectivamente;
- c. Substratos à base de Ti CP contendo camada amorfa de nanotubos de TiO_2 foram submetidos a tratamentos térmicos combinados com ensaios de difração de raios-X. Os resultados obtidos permitiram identificar a formação de anatase em 225°C em Ti CP, em 295°C na liga Ti-35Nb e em 392°C na liga Ti-35Nb-4Sn. A estrutura cristalina do rutilo foi observada no Ti CP em 398°C, em 557°C na liga Ti-35Nb e em 605°C sobre a liga Ti-35Nb-4Sn;
- d. Observou-se que a adição de Nb ao Ti CP influencia de forma significativa as temperaturas de transformação de fases amorfo-anatase e anatase-rutilo. Constatou-se que o Nb provoca a estabilização da fase anatase. Por outro lado, o elemento Sn é reportado na literatura como elemento promotor da transformação de fase anatase-rutilo por

diminuir a temperatura dessa transformação. Entretanto, a adição conjunta de Nb e Sn altera o comportamento desse último elemento, o qual passa a apresentar forte efeito inibidor da transformação de fase anatase-rutilo, capaz de estabilizar anatase em altas temperaturas. Tal combinação não permitiu estabelecer a temperatura onde a fase rutilo é predominante em substratos da liga Ti-35Nb-4Sn;

- e. Medidas de molhabilidade indicam que a fase anatase apresenta valores elevados de ângulo de contato. Usando substrato de Ti CP, a fase anatase apresentou ângulo de contato próximo a 120° ou seja, com características hidrofóbicas. Por outro lado, a fase rutilo exibiu valores menores e com características hidrofílicas. Os resultados obtidos sugerem que a combinação anatase-rutilo é a mais adequada para aplicações biomédicas e crescimento celular por não ser altamente hidrofílica.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a sua continuação por meio das seguintes linhas de pesquisa:

- a. Avaliação do efeito da temperatura e pH no processo de anodização e formação de nanotubos de TiO_2 em substratos de Ti CP e suas ligas;
- b. Avaliação do processo eletroquímico na formação de nanotubos de TiO_2 amorfos com geometrias cilíndricas;
- c. Avaliação do efeito da imposição de camada nanoestruturada de TiO_2 por meio de anodização nas propriedades de fadiga de dispositivos para implante ortopédico e odontológicos;
- d. Avaliação do processo corrosivo da camada estruturada de TiO_2 em soluções similares a de fluidos corpóreos;

- e. Avaliação do efeito da presença de camada nanoestruturada de TiO_2 no processo de ósseo-integração de ligas de Ti contendo Nb e Sn.

Referências

AGOSTINO, A.T. Determination of thin metal film thickness by x-ray diffractometry using the Scherrer equation, atomic absorption analysis and transmission/reflection visible spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.262, p.269-275, 1992.

AHN, A. C.; GRODZINSKY, A. J. Relevance of collagen piezoelectricity to “Wolff’s Law”: A critical review. **Medical Engineering & Physics**, v.31, p. 733, 2009.

ALLAM, N. K.; GRIMES, C. A. Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using fluoride free HCl aqueous electrolyte. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 13028-13032, 2007.

ARBIOL, J. CERDÁ, G.; DEZANNEAU, A.; CIRERA, F.; PEIRÓ, A.; CORNET, J.; MORANTE, J.R. Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transformation. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.2, 2002.

ASM International’s binary alloy phase diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD ROM, 1996.

BAČÁKOVÁ, L.; FILOVÁ, E.; RYPÁČEK, F.; ŠVORČÍK, V.; STARÝ, V. Cell adhesion on artificial materials for tissue engineering. **Physiological Reviews Journal**, v.53, p. S35-S34, 2004.

BACA KOVÁ, L.; SVORCIK, V. Cell colonization control by physical and chemical modification of materials. **Nova Science Publishers**, 2008.

BALTAZAR, P. LARA, V. H. CÓRDOBA, G. ARROYO, R. Kinetics of the amorphous-anatase phase transformation in copper doped titanium oxide. **Journal of sol-gel Science and Technology**, v.36, p. 129-133, 2006.

BAI, Y.; PARK, S.; PARK, H.H.; LEE, M.H.; BAE, T.S.; DUNCAN, W.; SWAIN, M. The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes. **Surface Interface Analysis**, v.43, p. 998-1005, 2011.

BOKHIMIA, X.; PEDRAZA, F. Characterization of brookite and a new corundum-like titania phase synthesized under hydrothermal conditions. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, p. 2456–2463, 2004.

BRAMMER, K. S.; SEUNGHAN, O.; CHRISTINE, J. F.; SUNGHO, J. Biomaterials and biotechnology schemes utilizing TiO₂ nanotube arrays. **Biomaterials Science and Engineering**, cap. 9, 2012.

BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering. **Biological Responses and Medical Applications**, Springer, Berlin Heidelberg, 2001.

BUTAIL, G.; GANESAN, P.G.; RADDIAR, M.; TEKI, R.; RAVISHANKAR, N.; DUQUETE, D.J.; RAMANATH, G. of titania nanotube formation by anodization of titanium films. **Thin Solid Films**, v.519, p. 1821–1824, 2011.

CANCAREVIC, M.; ZINKEVICH, M.; ALDINGER, F. Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v.31, p. 330-342, 2007.

CAI, Q.; PAULOSE, M.; OOMMAN, K.V.; GRIMES, C.A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal Materials Research**, v.20, n.1, 2005.

CHAI, Y. W.; KIM, H.Y.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys. **Acta Materialia**, v.56, p. 3088–3097, 2008.

CHANG, W- Y.; FANG, T-H.; CHIU, Z-W.; HSIAO, Y-J.; JI, L-W Nanomechanical properties of array TiO₂ nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.145, p. 87-92, 2011.

CHASSOT-FESCHET, E.; RASPAL, V.; SIBAUD, Y.; AWITOR, O.K.; BONNOMOY, F.; BONNET, J.L.; BOHATIER, J. Tunable functionality and toxicity studies of titanium dioxide nanotube layers. **Thin Solid Films**, v.519, p. 2564-2568, 2011.

CROWFORD, G. A.; CHAWLA, N.; DAS, K.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. **Acta Biomaterialia**, v.3, p.359-367, 2007.

DACHILLE, F.; SIMONS, P.Y.; ROY, R. P. Y. Pressure –temperature studies of anatase, brookite, rutile and Ti-O II. **The American Mineralogist**, v.53, 1968.

DAS, K.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. TiO₂ nanotubes on Ti: influence of nanoscale morphology on bone cell–materials interaction. **Journal of Biomedical Materials Research**, p.A, 2008.

ELIAZ, N.; SHMUELI, S.; SHUR, I.; BENAYAHU, D.; AROVOV, D.; ROSENMAN, G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited

hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells. **Acta Biomaterialia**, v.5, p. 3178–3191, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 3ª edição. 1996.

GONG, D.; GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal Materials Research**, v.16, p. 3331-3334, 2001.

GRIMES, C.A.; MOR, G.K. **TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties and applications**. Springer, London New York, 1º edição, 2009.

GROSS, S.; ABEL, E. W. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur. **Journal of Biomechanics**, v.34, p. 995-1003, 2001.

HANAOR, Dorian Amir Henry. **Fabrication of single- and mixed-phase titanium dioxide photocatalysts**. 2011. 308p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciência e Engenharia – Universidade The New South Wales.

HANAOR, D. A. H.; SORREL, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. **Journal Material Science**, v.46, p. 855-874, 2011.

HANAOR, D.A.H.; ASSADI, M.H.N.; LI, S.; YU, A.; SORRELL, C.C. Ab initio study of phase stability in doped TiO₂. **Journal of Computational Mechanics**, v.50, p. 185-194, 2012.

HORI, N.; IWASA, F.; UENO, T.; TAKEUCHI, K.; TSUKIMURA, N.; YAMADA, M.; HATTORI, M.; YAMAMOTO, A.; OGAWA, T. Selective cell affinity of biomimetic micro-

nano-hybrid structured TiO₂ overcomes the biological dilemma of osteoblasts. **Dental Materials**, v 26, p. 275–287, 2010.

HOYER, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. **Langmuir**, v.12, p. 1411-1413, 1996.

HU, Y.; TSAI, H. L.; HUANG, C. L. Phase Transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering**, a.344, p. 209-214, 2003.

HUANG L.; NING, C-O.; DING, D-Y.; BAI, S.; QIN, R.; LI, M.; MAO, D-L. Wettability and in vitro bioactivity of doped TiO₂ nanotubes. **Journal of Inorganic Materials**, v.25, p. 775-779, 2010.

ILYIN, A. A.; YU, M.; GOLOVIN, I. S. Hydrogen influence on plastic deformation mechanism of β alloys on Ti-Nb system. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 253-254 e 144-147, 1997.

JANG, S.; CHOE, H-C.; KO, Y-M.; BRANTLEY, W.A. Electrochemical Characteristics of nanotubes formed on Ti-Nb alloys. **Thin Solid Films**, v.517, p. 5038-5043, 2009.

JIANG A, F.; ZHENG, S.; AN, L.; CHEN, H Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes. **Applied Surface Science**, v.258, p. 7188– 7194, 2012.

KAO, C-H.; YEH, S-W.; HUANG, H-L.; GAN, D.; SHEN, P. Study of the TiO to anatase transformation by thermal oxidation of Ti film in air. **Journal Physical Chemistry**, v.115, p. 5648–5656, 2011.

KUMAR, K-N, P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase transformation. **Journal of Materials Science**, v.13, p. 59-61, 1994

KWORK, D.Y.; NEUMANN, A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.81, p. 167-249, 1999.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physical Condensed Matter**, v.24, 2012.

LEE, B-G.; CHO, J-W.; LEE, S-E.; JEONG, Y-S.; OH, H-J.; OH, H-J.; CHI, C-S. Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p. 842-845, 2009.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: fundamentals applications**. Wiley-CVH, Germany, 1^o edição, 2003.

LI, J.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. **Journal Physical.Chemistry**, c.111, p.4969-4976, 2007.

LINGANE, J. J. **Analytical chemistry of selected metallic elements**. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1966

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

LOPES, Éder Sócrates Najar. **Correlação entre Transformações de Fases e Comportamento Mecânico de Ligas Ti-Nb-Sn e sua Aplicação na Concepção de Implantes Ortopédicos com Propriedades Otimizadas**. 2009. 169p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium: engineering materials and processes**. Springer, Berlin Heidelberg, 2003.

MACAK, J.M.; TSUCHIYA, K.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.11, p.3–18, 2007.

MARIEN, J.; WAGNER, T.; DUSCHER, G.; KOCH, A.; RUHLE, M. Nb on (110) TiO₂ (rutile): growth, structure, and chemical composition of the interface. **Surface Science**, v. 446, p. 219–228. 2000.

MAZARE, A.; DILEA, M.; IONITA, D.; TITORENCU, I.; TRUSCA, V.; VASILE, E. Changing bioperformance of TiO₂ amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity. **Bioelectrochemistry**, v. 87, p. 124–131, 2012.

MOR, G. K.; VARGHESE, O.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C.A A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. **Journal Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, p. 2011-2075, 2006.

NAG, Soumya. **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**. 2008. 315p. Tese (Doutorado) –Ohio State, Ohio.

OH, S.; JIN, S. Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth. **Materials Science and Engineering**, c.26, p. 1301-1306, 2006.

OLIVEIRA, M, R, S. **Superfícies Super-hidrofóbicas Obtidas Através de Microestruturas Litografadas**. 2011. 125p. Tese de Doutorado –Faculdade de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo.

OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, K.J.D. **Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition**. Journal of the American Ceramic Society, v.84, p. 1591–1596, 2001.

OKAMOTO, H. O-Ti (Oxygen-Titanium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.32, n.5, 2011.

PENN, R. R. L.; BANFIELD, J.F. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. **American Mineralogist**, v.84, p. 871–876, 1999.

POPAT, K. C.; LEONI, L.; GRIMES, C.A.; DESAI, T.A. Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. **Biomaterials**, v.28, p. 3188-3197, 2007.

POULOSE, M.; SHANKAR, K.; YORIYA, S.; PRAKASAM, H.E.; VARGUESE, O.K.; MOR, G.K.; LATempa, T.J.; FITSGERALD, A.; GRIMES, C.A. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. **Journal Physical Chemistry**, v.110, n.33, 2006.

PUCKETT, S. D.; TAYLOR, E.; RAIMONDO, T.; WEBSTER, T.J. The relationship between the nanostructure of titanium surfaces and bacterial attachment. **Biomaterials**, v.31, p. 706-713, 2010.

QI, F.; MOISEEV, A.; DEUBENER, J.; WEBER, A. Thermostable photocatalytically active TiO₂ anatase nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v.13. p.1325-1334, 2011.

REIDY, D. J.; HOLMES, J. D. MORRIS, M. A. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p. 1527–1534, 2006.

RICHTER, C.; WU, Z.; PANAITESCU, E.; WILLEY, R.J.; MENON, L. Ultrahigh-aspect-ratio titania nanotubes. **Advanced Materials**, v.19, p. 946-948, 2007.

RIHOVA, Z.; STARY, V.; BACAKOVA, L.A. Study of the structure and surface properties of nanostructured biocompatible coatings on Ti alloys. **Vacuum**, v.86, p. 630 e 633, 2012.

RIYAS, S.; KRISHNAN, G.; MOHAN DAS, P,N. Anatase–rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres. **Advances in Applied Ceramics**, v.106, n.5, 2007.

ROTHSCHILD, A.; LEVAKOV, A.; SHAPIRA, Y.; ASHKENASY, N.; KOMEM, Y. Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films. *Surface Science*. pg. 532–535 e 456–460. 2003

ROY, R.; WHITE, W. B. Growth of titanium oxide crystals of controlled stoichiometry and order. **Journal of Crystal Growth**, v.13/14, p.78-83, 1972.

SHANNON, R.; PASK, J. Kinetics of the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society-Shannon and Pask**, v. 48, n.8.

SHUI, M.A.; SONG, Y.; WANG, Q.C.; REN, Y.L. Thermal behavior, microstructure, phase transformation, and crystal growth kinetics of nano-scale Fe₃p-doped TiO₂ xerogel powders. **Current Applied Physics**, v.10, p. 1360 e 1365, 2010.

SLIMEN, H.; HOUAS, A.; NOGIER, J. P. Elaboration of stable anatase TiO₂ through activated carbon addition with high photocatalytic activity under visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.221, p.13-21, 2011.

SMITH, S. J.; STEVENS, R.; LIU, S.; LI, G.; NAVROTSKY, A.; BOERIO-GOATES, J.; WOODFIELD, B.F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: analysis of phase stability. **American Mineralogist**, v.94, p.236–243, 2009.

SREEKANTAN, S.; HAZAN, R.; LOCKMAN, Z. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. **Thin Solid Films**, v.518, p. 16–21. 2009.

SHRESTHA, N.K.; NAH, Y-C.; TSUCHIYAB, H.; SCHMUKI, P. Self-organized nano-tubes of TiO₂–MoO₃ with enhanced electrochromic properties .**Chemical Communications**, p.2008–2010, 2008.

SOLLAZZO, V.; PEZZETTI, F.; SCARANO, A.; PIATTETTI, A.; MASSARI, A.; BRUNELLI, G.; CARINCI, F. Anatase coating improves implant osseointegration in vivo. **Journal of Craniofacial Surgery**, v.4, n.4, 2007.

VIANA, M. M.; SOARES, V. F.; MOHALLEN, N. D. S. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v.36, p. 2047–2053, 2010.

WALDNER, P.; ERIKSSON, G. Thermodynamic Modelling of th Titanium-Oxygen.Calphad, v23, n2, pg. 189-218.1999.

WANG, B. L.; ZHENG, Y. F.; ZHAO, L. C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti–Nb–Sn alloys. **Materials Science and Engineering**, a.486, p. 146–151, 2008.

YANG, B.; NG, C.K.; FUNG, M.K.; LING, C.C.; DJURISIC, A.B.; FUNG, S. Annealing study of titanium oxide nanotube arrays. **Materials Chemistry and Physics**, v.130, p. 1227-1231, 2011.

YANG, Y.; WANG, X.; LI, L. Synthesis and growth mechanism of graded TiO₂ nanotube arrays by two-step anodization. **Materials Science and Engineering**, v.149, p. 58–62, 2008.

YASUDA, K.; SCHMUKI, P. Formation of self-organized zirconium titanate nanotubelayers by alloy anodization. **Advanced Materials**, v.19, p. 1757–1760, 2007.

ZHANG, L. WEBSTER, T. J. Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration. **Nano Today**, v.4, p. 66-80, 2009.

ZHANG, G.; HUANG, H.; ZHANG, Y.; CHAN, H.L.W.; ZHOU, L. Highly ordered nanoporous TiO₂ and its photocatalytic properties. **Electrochemistry Communications**, v. 9, pg. 2854. och, 2007.

ZHANG, D. C.; YANG, S.; WEI, M.; MAO, Y.F.; TAN, C.G; LIN, J.G. Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti–Nb–Mo–Sn Alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.13, p. 156-165, 2012

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic: phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **Journal of Physical Chemistry**, v.105. p.3481-3487, 2000.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; ISHIMOTO, T.; NAKANO, T. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. **Materials Science and Engineering**, c.31, p. 1436-1444, 2011.

ZHOU, W.; LIU, Q.; ZHU, Q.; ZHANG, J. Preparation and properties of vanadium-doped TiO₂ photocatalysts. **Journal of Physics**, v.43, 2010.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: an electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v.45, p. 921–929, 1999.