

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Faculdade de Ciências Aplicadas

# ALESON DE JESUS AUGUSTO DA SILVA

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Zr-Mo COM SUPERFÍCIES NANOTUBULARES PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

LIMEIRA 2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Ciências Aplicadas

# ALESON DE JESUS AUGUSTO DA SILVA

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Zr-Mo COM SUPERFÍCIES NANOTUBULARES PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura, na área de Manufatura de Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Cremasco

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO ALESON DE JESUS AUGUSTO DA SILVA, E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. ALESSANDRA CREMASCO

LIMEIRA

2023

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas Ana Luiza Clemente de Abreu Valério - CRB 8/10669

 Silva, Aleson de Jesus Augusto da, 1996-Obtenção e caracterização de ligas Zr-Mo com superfícies nanotubulares para aplicações biomédicas / Aleson de Jesus Augusto da Silva. – Limeira, SP : [s.n.], 2023.
Orientador: Alessandra Cremasco. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdadede Ciências Aplicadas.
1. Zircônio. 2. Anodização eletroquímica. 3. Caracterização de materiais. I.Cremasco, Alessandra, 1983-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. III. Título.

#### Informações Complementares

Título em outro idioma: Obtention and characterization of Zr-Mo alloys with nanotubular surfaces for biomedical applications Palavras-chave em inglês: Zirconium Electrochemical anodizing Materials characterization Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura Banca examinadora: Alessandra Cremasco [Orientador] Rodrigo José Contieri Guilherme Yuuki Koga Data de defesa: 30-10-2023 Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-0337-4396 - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpg.br/5448804345083404

#### Folha de Aprovação

Autor(a): Aleson de Jesus Augusto da Silva

**Título:** Obtenção e Caracterização de Ligas Zr-Mo com Superfícies Nanotubulares para Aplicações Biomédicas

Natureza: Dissertação

Área de Concentração: Manufatura de Materiais Avançados

Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas – FCA/Unicamp

Data da Defesa: Limeira-SP, 30 de outubro de 2023.

#### BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Alessandra Cremasco (orientadora) Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri (membro) Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (membro externo) Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

# Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Agenor Augusto da Silva Filho e Patricia de Jesus Augusto.

### Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas, as quais presto o devido agradecimento:

Aos meus pais, Agenor e Patricia, que sempre batalharam para que eu tivesse acesso à educação de qualidade e sempre me encorajaram a ir em busca dos meus sonhos.

Aos meus irmãos, Anderson e Andrey, por me mostrarem que a união é imprescindível para superar os desafios da vida.

A Raquel, minha companheira durante esses anos, por me incentivar nos momentos em que duvidei de mim mesmo.

A Profa. Dra. Alessandra Cremasco pela orientação, por acreditar no meu potencial e por contribuir significativamente no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

A Faculdade de Ciências Aplicadas da Unicamp, em especial ao Laboratório de Materiais (LabMat), pela estrutura de qualidade para desenvolvimento dos experimentos.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI) pela utilização de suas dependências e pelo acolhimento.

A todos que de maneira direta ou indireta, participaram do desenvolvimento deste trabalho, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

#### Resumo

O zircônio (Zr) é um material metálico com propriedades importantes para a fabricação de dispositivos médicos implantáveis, incluindo baixa citotoxicidade, baixa susceptibilidade magnética, e alta resistência a corrosão em fluidos corpóreos. A adição do molibdênio (Mo) como elemento de liga para o Zr, permite a melhoria de propriedades do material, como aumento da resistência mecânica e redução do módulo de elasticidade. Além de depender das propriedades de volume, a performance do implante também depende das propriedades da superfície do material. Dentre as diversas técnicas existentes de modificação de superfície, o processo eletroquímico de anodização tem se destacado devido a possibilidade de formação de estrutura porosa semelhante ao osso natural, sendo capaz de estimular a adesão e proliferação das células responsáveis pela formação óssea. O objetivo do presente trabalho foi investigar a formação de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> via anodização na superfície de substratos das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso). A preparação do substrato envolveu a fusão em forno a arco voltaico das ligas Zr-Mo, seguido de tratamentos termo-mecânicos de homogeneização, laminação à quente e solubilização com resfriamento em água. As amostras foram anodizadas à 20 V em dois tipos de eletrólito: solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O em glicerina (% peso) por 1 hora, e solução aquosa,  $1M(NH_4)_2SO_4 + 0.15 M NH_4F + Agua destilada (% peso) por 30 min e 1 hora.$ O filme de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> foi submetido a análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM), difração de raios-X (DRX) no modo de ângulo rasante, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medições do ângulo de contato usando a técnica gota séssil e estudos de tratamento térmico para identificação de temperaturas de transição estrutural. Observou-se que o tipo de eletrólito e o tempo utilizado na anodização influenciaram na morfologia e dimensões dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, sendo os nanotubos formados em eletrólito aquoso maiores do que os formados em eletrólito orgânico. A composição química da camada nanotubular variou de acordo com a composição química do substrato, de modo que nas amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo, além do ZrO<sub>2</sub> também foi identificado MoO<sub>3</sub>. A estabilidade eletroquímica da camada nanotubular formada na amostra Zr-CP foi maior em relação as amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo. O tratamento térmico das amostras anodizadas resultou na cristalização da estrutura nanotubular, eliminação do fluoreto residual do eletrólito, aumento da rugosidade superficial e finalmente, na conversão da superfície nanotubular de hidrofóbica para hidrofílica.

Palavras-chave: ligas de zircônio, nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, anodização, caracterização superficial.

#### Abstract

Zirconium (Zr) is a metallic material with important properties for the manufacture of implantable medical devices, including low cytotoxicity, low magnetic susceptibility, and high resistance to corrosion in body fluids. The addition of molybdenum (Mo) as an alloying element for Zr, allows the improvement of material properties, such as increased mechanical strength and reduced elastic modulus. In addition to depending on volume properties, implant performance also depends on the surface properties of the material. Among the various existing surface modification techniques, the electrochemical anodizing process has excelled due to the possibility of forming a porous structure similar to natural bone, being able to stimulate the adhesion and proliferation of the cells responsible for bone formation. The objective of the present work was to investigate the formation of ZrO<sub>2</sub> nanotubes via anodization on the surface of Zr-(0, 3, 10)Mo alloys substrates (% by weight). The substrate preparation involved melting the Zr-Mo alloys in an arc furnace, followed by thermo-mechanical treatments of homogenization, hot rolling, and solubilization with water cooling. The samples were anodized at 20 V in two types of electrolytes: organic solution, 0.35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O in glycerin (% weight) for 1 h, and aqueous solution,  $1M (NH_4)_2SO_4 + 0.15 M NH_4F + Distilled Water (%)$ weight) for 30 min and 1 h. The ZrO<sub>2</sub> nanotube film was subjected to analysis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), grazing angle X-ray diffraction, atomic force microscopy (AFM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), contact angle measurements using the sessile drop technique and heat treatment studies to identify structural transition temperatures. It was observed that the type of electrolyte and the time used in anodization influenced the morphology and dimensions of the  $ZrO_2$  nanotubes, with the nanotubes formed in aqueous electrolyte being larger than those formed in organic electrolyte. The chemical composition of the nanotubular layer varied according to the chemical composition of the substrate, so that in the Zr-3Mo and Zr-10Mo samples, in addition to ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> was also identified. The electrochemical stability of the nanotubular layer formed in the Zr-CP sample was greater compared to the Zr-3Mo and Zr-10Mo samples. The heat treatment of the anodized samples resulted in the crystallization of the nanotubular structure, elimination of residual fluoride from the electrolyte, increase in surface roughness and finally, in the conversion of the nanotubular surface from hydrophobic to hydrophilic.

Keywords: zirconium alloys, ZrO<sub>2</sub> nanotubes, anodizing, surface characterization.

# Lista de Ilustrações

Figura 1.1 - Ressonância magnética de diferentes biomateriais (MATSUURA et al., 2002) 19
Figura 1.2 – Vista superior de nanotubos de ZrO2 obtidos via anodização (WANG, C. et al., 2020) 20
Figura 2.1 – Zircônio puro resfriado a partir de 950 °C, com estrutura Widmanstätten (WEBSTER;
ALBANY, 1990)
Figura 2.2 - Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Honeycombe (a) Plano prismático (b)
Plano basal (ZIMMERMANN, 2014)
Figura 2.3 - Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Barrett e Massalski (a) Plano basal (b)
Plano prismático (c) Plano piramidal (ZIMMERMANN, 2014)
Figura 2.4 - Liga Zr-3Nb com fase $\alpha$ ' e estrutura acicular em grãos equiaxiais grosseiros (KONDO <i>et</i>
<i>al.</i> , 2011)
Figura 2.5 - Estruturas formadas em ligas Zr-X, sendo X um elemento $\beta$ -estabilizador (BANERJEE;
MUKHOPADHYAY, 2007)
Figura 2.6 - Diagrama de fases do sistema Zr-Mo (SUYALATU et al., 2010)
Figura 2.7 - Diagrama de fases fora do equilíbrio de ligas do sistema Zr-Mo fundidas (SUYALATU et
<i>al.</i> , 2010)
Figura 2.8 - Curvas tensão vs. alongamento obtidas no ensaio de compressão de amostras solubilizadas
a 1000° C e resfriadas em água (SUZUKI, 2018)
Figura 2.9 - Módulo de elasticidade das amostras de Zr-Mo solubilizadas e resfriadas em água
(SUZUKI, 2018)
Figura 2.10 - Susceptibilidade magnética de ligas do sistema Zr-Mo fundidas (SUYALATU et al.,
2010)
Figura 2.11 - Curvas OCP vs. tempo obtidas para o Zr, ligas Zr-Mo, Ti-6Al-4V (TC4) e aço inoxidável
316L (316L SS) (ZHOU; WANG; <i>et al.</i> , 2013)
Figura 2.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o Zr, ligas Zr-Mo, Ti-6Al-4V (TC4)
e aço inoxidável 316L (316L SS) (ZHOU; WANG; <i>et al.</i> , 2013)
Figura 2.13 - Curva de polarização anódica. E*: potencial de corrosão. E <sub>pp</sub> : potencial de início da
passivação. E <sub>trans</sub> : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001) 34
Figura 2.14 – Circuito elétrico equivalente de uma interface eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002). 35
Figura 2.15 - Representação de Nyquist correspondente ao circuito equivalente de uma interface
eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002)
Figura 2.16 – Representação de <i>Bode</i> , ângulo de fase ( $\phi$ ) em função do logaritmo da frequência ( $\omega$ )
(WOLYNEC, 2002)
Figura 2.17 – Representação de $Bode$ , logaritmo do módulo de impedância ( $ Z $ ) em função do logaritmo
da frequência (ω) (WOLYNEC, 2002)

Figura 2.18 - Esquema do processo de osseointegração. (a) Formação do coágulo sanguíneo e matriz de
fibrina. (b) Angiogênese e formação de osso imaturo. (c) Osteogênese de contato e osteogênese a
distância. (d) Preenchimento da lacuna osso/implante por tecido ósseo e remodelagem óssea. (e) Osso
recém-formado se transforma em osso lamelar. Dc, coágulo sanguíneo decomposto; M, macrófagos; N,
neutrófilos; Ob, osteoblastos; O, osteócito; Oc, osteoclasto (LIU et al., 2020) 39
Figura 2.19 - Métodos de modificação da superfície de implantes (MUNIR et al., 2020) 41
Figura 2.20 - Arranjo experimental do processo de anodização (BHATTACHARYYA et al., 2016). 43
Figura 2.21 - Curva da densidade de corrente em função do tempo plotada durante a formação dos
nanotubos de zircônia (ISMAIL et al., 2011)
Figura 2.22 - Influência do tempo de anodização na morfologia dos nanotubos formados na liga Ti-6Al-
7Nb (MOHAN <i>et al.</i> , 2020)
Figura 2.23 - Transformação de fase da zircônia com a variação da temperatura (GAUTAM et al., 2016).
Figura 2.24 - Mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia tetragonal
(ANDREIUOLO; GONÇALVES, 2011)
Figura 2.25 - Processo de envelhecimento da zircônia tetragonal (CHEVALIER, 2006) 52
Figura 3.1 – Representação esquemática da rota experimental
Figura 3.2 – Forno de fusão a arco voltaico
Figura 3.3 – Forno EDG 7000 utilizado no tratamento térmico de homogeneização
Figura 3.4 – Forno utilizado no processo de laminação a quente
Figura 3.5 - Laminador utilizado no processo de laminação a quente
Figura 3.6 – Forno resistivo utilizado no tratamento térmico de solubilização
Figura 3.7 – Equipamento de fluorescência de raios-X Shimadzu EDX-7000
Figura 3.8 – Microscópio óptico Olympus BX53M
Figura 3.9 – Difratômetro de raios-X Panalytical X' Pert <sup>3</sup>
Figura 3.10 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão
Figura 3.11 – Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N
Figura 3.12 – Equipamento modelo K-Alpha utilizado no ensaio de XPS
Figura 3.13 – Microscópio de força atômica Park Systems NX10
Figura 3.14 – Medidor de ângulo de contato Data Physics OCA 15
Figura 4.1 – Micrografia do Zr-CP solubilizado a 1000 °C por 1 hora e resfriado em água
Figura 4.2 - Difratograma de raios-x do Zr-CP solubilizado a 1000 °C por 1 hora e resfriado em água.
Figura 4.3 - Micrografia da liga Zr-3Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água 70
Figura 4.4 - Difratograma de rajos-x da liga Zr-3Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em
água
Figura 4.5 – Micrografia da liga Zr-10Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água 72

Figura 4.6 - Difratograma de raios-x da liga Zr-10Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em
água72
Figura 4.7 – Curvas de OCP das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% Mo em peso) imersas em solução 0,9% NaCl.
Figura 4.8 – Curvas de polarização das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) após 1 hora de imersão em
solução 0,9% NaCl
Figura 4.9 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos nanotubos formados em
eletrólito orgânico em 1 hora de anodização a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-
3Mo (c) Zr-10Mo
Figura 4.10 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-CP anodizada em eletrólito
orgânico por 1 hora a 20 V
Figura 4.11 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em eletrólito
orgânico por 1 hora a 20 V
Figura 4.12 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em eletrólito
orgânico por 1 hora a 20 V
Figura 4.13 - Curvas de anodização das amostras Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas em eletrólito
orgânico por 1 hora a 20 V
Figura 4.14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos formados em eletrólito
aquoso em 1 hora de anodização a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-3Mo (c) Zr-
10Mo
Figura 4.15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura indicando o desprendimento dos
nanotubos do substrato Zr-CP
Figura 4.16 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-CP anodizada em eletrólito aquoso
por 1 hora a 20 V
Figura 4.17 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em eletrólito
aquoso por 1 hora a 20 V
Figura 4.18 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em eletrólito
aquoso por 1 hora a 20 V
Figura 4.19 – Curvas de anodização das amostras Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas em eletrólito
aquoso por 1 hora a 20 V
Figura 4.20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em
eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-3Mo (c) Zr-
10Mo
Figura 4.21 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-CP anodizada em
eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V
Figura 4.22 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em
eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V

Figura 4.23 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em
eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V
Figura 4.24 - Curvas de anodização das amostras anodizadas em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20
V
Figura 4.25 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-CP anodizada em
solução orgânica e tratada termicamente
Figura 4.26 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em
solução orgânica e tratada termicamente
Figura 4.27 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em
solução orgânica e tratada termicamente
Figura 4.28 - Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-CP anodizada em solução
orgânica, 0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura
de 650 °C por 3 horas
Figura 4.29 - Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-3Mo anodizada em solução
orgânica, 0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura
de 650 °C por 3 horas
Figura 4.30 - Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-10Mo anodizada em solução
orgânica, 0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura
de 650 °C por 3 horas
Figura 4.31 – Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição:
anodizada
Figura 4.32 - Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição:
após cristalização a 450 °C
Figura 4.33 - Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição:
após cristalização a 650 °C
Figura 4.34 - Imagem do ângulo de contato da amostra Zr-3Mo nas condições: (a) Anodizada (b) TT
450 °C (c) TT 650 °C
Figura 4.35 – Diagrama de Bode (ângulo de fase ( $\phi$ )) com os dados experimentais da amostra Zr-CP.
Figura 4.36 - Diagrama de Bode (ângulo de fase (φ)) com os dados experimentais da amostra Zr-3Mo.
Figura 4.37 - Diagrama de Bode (ângulo de fase ( <b>\$</b> )) com os dados experimentais da amostra Zr-10Mo.
Figura 4.38 - Diagrama de Bode (módulo de impedância  Z ) com os dados experimentais da amostra
Zr-CP
Figura 4.39 - Diagrama de Bode (módulo de impedância  Z ) com os dados experimentais da amostra
Zr-3Mo

Figura 4.40 - Diagrama de Bode (módulo de impedância  Z ) com os dados experimentais da amostra
Zr-10Mo
Figura 4.41 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície nanoestruturada de ZrO2 da
amostra Zr-CP na condição (a) tratada termicamente a 450 °C e (b) tratada termicamente a 650 °C. 102

# Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Parâmetros do processo de anodização e tratamento térmico para formação e cristalização
dos nanotubos de ZrO <sub>2</sub> 49
Tabela 3-1 – Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas 55
Tabela 3-2 – Parâmetros utilizados no processo de anodização 64
Tabela 4.1 – Composição química nominal e medida das amostras analisadas
Tabela 4.2 - Valores médios de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) e taxa de
corrosão74
Tabela 4.3 - Valores médios de densidade de corrente de passivação (ipass), potencial de transpassivação
(E <sub>trans</sub> ) e densidade de corrente de repassivação (i <sub>repass</sub> )75
Tabela 4.4 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito orgânico em 1 hora de anodização a 20
V, obtidas com o auxílio do software ImageJ®77
Tabela 4.5 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 1 hora de anodização a 20 V,
obtidas a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura e auxílio do software ImageJ®. 82
Tabela 4.6 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 30 minutos de anodização a
20 V obtidas a partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura e auxílio do software
ImageJ®
Tabela 4.7 - Valores de rugosidade da superfície nanoestruturada de ZrO2 da amostra Zr-CP obtidos
pela análise de AFM
Tabela 4.8 - Valores de ângulo de contato das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo em diferentes
condições
Tabela 4-9 - Resumo das dimensões dos nanotubos de ZrO2 formados nos substratos de Zr-Mo 103
Tabela 4-10 - Resumo dos resultados das análises realizadas nas amostras anodizadas utilizando
eletrólito orgânico (0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina) a 20 V por 1 hora104

#### Lista de Abreviaturas e Siglas

#### Letras Latinas

- Al Alumínio
- V Vanádio
- Nb Nióbio

Ag - Prata

- NaCl Cloreto de sódio
- AgCl Cloreto de prata

## Letras Gregas

- $\alpha$  Fase do tipo hexagonal compacta
- $\alpha$ ' Estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto
- $\beta$  Fase do tipo cúbica de corpo centrado
- ω Fase metaestável do tipo hexagonal compacta
- $\lambda$  Comprimento de onda da radiação incidente [Å]
- $\theta$  Ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e refletido [graus]

### Abreviações

MO - Microscopia óptica

- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- DRX Difração de raios-X
- FRX Fluorescência de raios-X
- XPS Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (X-ray photoelectron spectroscopy)

FEG-SEM - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*)

GAXRD - Difração de raios-X em modo de ângulo rasante (Glancing Angle X-Ray Diffraction)

1. INT	RODUÇÃO	18
1.1.	Considerações gerais	18
1.2.	Objetivos	21
2. RE	VISÃO DA LITERATURA	22
2.1.	Metalurgia física do zircônio	22
2.2.	Fases presentes nas ligas de zircônio	24
2.3.	Sistema Zr-Mo	26
2.4.	Resistência a corrosão	32
2.5.	Osseointegração	36
2.6.	Métodos de modificação superficial de biomateriais	40
2.7.	Síntese de nanotubos de ZrO2 via anodização	43
2.8.	Dióxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> )	50
3. ME	TODOLOGIA	53
3.1.	Preparação das ligas	55
3.2.	Caracterização química e microestrutural do substrato	59
3.2.1.	Análise da composição química	59
3.2.2.	Análise Metalográfica	59
3.2.3.	Difração de Raios-X	60
3.3.	Caracterização da resistência a corrosão do substrato via polarização anódica	62
3.4.	Síntese e caracterização dos nanotubos de ZrO2	63
3.4.1.	Anodização eletroquímica	63
3.4.2.	Tratamento térmico de cristalização dos nanotubos de ZrO2	64
3.4.3.	Caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de ZrO2	65
3.4.4.	Análise da composição química e rugosidade do filme de nanotubos de ZrO2	65
3.4.5.	Análise da molhabilidade do filme de nanotubos de ZrO <sub>2</sub>	67
3.4.6.	Caracterização da estabilidade eletroquímica do filme de nanotubos de ZrO2 via EIE	67
4. RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1.	Caracterização química e microestrutural dos substratos das ligas Zr-Mo	68
4.2.	Caracterização da resistência a corrosão dos substratos das ligas Zr-Mo	72
4.3.	Crescimento da camada de nanotubos de ZrO <sub>2</sub>	75
4.4.	Cristalização dos nanotubos de ZrO2	90
4.5.	Analise da composição química da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub>	92
4.6.	Medidas de rugosidade da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub>	94
4.7.	Medições do ângulo de contato da superfície nanoestruturada de ZrO <sub>2</sub>	96
4.8.	Caracterização da estabilidade eletroquímica do filme de nanotubos de ZrO <sub>2</sub>	97

## Sumário

	4.9	. Caracterização morfológica da superfície nanotubular de ZrO <sub>2</sub> tratada termicamente	101
5.	(	CONCLUSÕES	105
6.	Г	FRABALHOS FUTUROS	107

## 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Considerações gerais

Um biomaterial empregado na fabricação de dispositivos médicos implantáveis deve apresentar algumas propriedades importantes, tais como: elevada resistência mecânica, módulo de elasticidade próximo ao do osso humano, boa resistência a corrosão, baixa susceptibilidade magnética e alta biocompatibilidade. Atualmente, os biomateriais metálicos em função da superioridade de suas propriedades mecânicas são os mais aplicados em projetos de implantes ortopédicos e dentários. Entretanto, quando se trata de implantes de articulação de quadril e de joelho, os biomateriais poliméricos e cerâmicos se destacam devido as suas propriedades tribológicas (SAVIO; OVERCAMP; BLACK, 1994).

Os principais biomateriais metálicos são o titânio e suas ligas, o aço inoxidável e as ligas de cobalto-cromo. No momento atual, a liga de titânio Ti-6Al-4V é a mais usada comercialmente em virtude do seu conjunto de propriedades adequadas a fabricação de implantes. No entanto, estudos presentes na literatura indicam que os elementos alumínio e vanádio apresentam níveis de toxicidade que a longo prazo podem causar malefícios aos pacientes. Enquanto o alumínio pode provocar doenças neurológicas, o vanádio pode ser responsável por enfermidades relacionadas ao sistema respiratório (WOODMAN *et al.*, 1983). Estes fatos indesejáveis tem motivado o desenvolvimento de novos biomateriais, incluindo as ligas do sistema Zr-Mo.

As ligas do sistema Zr-Mo, além de apresentarem boa biocompatibilidade e alta resistência a corrosão, possuem baixo módulo de elasticidade e baixa susceptibilidade magnética, características intimamente ligadas a fixação osso/implante e ao diagnóstico preciso no exame de ressonância magnética, respectivamente (ZHOU; QIU; *et al.*, 2013).

O módulo de elasticidade do osso humano é de aproximadamente 14 GPa (APICELLA *et al.*, 2010). Quando um implante ortopédico metálico com maior rigidez como o titânio (110 GPa) é inserido no tecido ósseo, o carregamento anteriormente suportado unicamente pelo osso passa a ser compartilhado com o implante. Esse efeito é conhecido como blindagem de tensão ("stress shielding"). Segundo a lei de Wolff, o osso desenvolve a estrutura necessária para resistir as cargas agindo sobre ele. Regiões do osso que recebem maior carregamento respondem aumentando a massa óssea, e regiões que experimentam menor carregamento respondem reduzindo a massa óssea (RIDZWAN *et al.*, 2007). Assim sendo, implantes metálicos que causam a blindagem de tensão e consequentemente redução da massa

óssea, estão sujeitos aos problemas de fixação osso/implante, como afrouxamento e micromovimento, que podem resultar na soltura asséptica do implante (não associada a infecção).

A imagem por ressonância magnética (IRM) é uma ferramenta de diagnóstico essencial em vários campos da medicina, especialmente em neurocirurgia, ortopedia e estomatologia. Esta possui grandes vantagens na obtenção de vistas transversais e detalhes anatômicos precisos de tecidos moles sem exposição a raios-X. Porém, o diagnóstico da ressonância magnética é frequentemente perturbado por artefatos quando metais são implantados no corpo humano. Embora exista diferença na susceptibilidade magnética do corpo humano (como nas interfaces tecido/ar ou tecido/osso), a diferença na susceptibilidade magnética entre o metal e o tecido humano é muito maior. Essa considerável diferença causa a falta de homogeneidade do campo local, produzindo perda de sinal do objeto e distorção geométrica. Esses efeitos são conhecidos como artefatos de susceptibilidade e são observados em imagens de ressonância magnética como áreas escuras ou claras geradas por perda de sinal ou excesso de sinal, respectivamente (IMAI *et al.*, 2013). A Figura 1.1 exibe artefatos em imagens obtidas por ressonância magnética. Verifica-se que dentre os materiais analisados, a zircônia apresenta o menor artefato.



Figura 1.1 - Ressonância magnética de diferentes biomateriais (MATSUURA et al., 2002).

O sucesso do implante além de depender das propriedades de volume, também é determinado pelas propriedades da superfície, tais como, composição química, topografia, rugosidade e energia superficial. Estas propriedades influenciam a resposta biológica dos pacientes e consequentemente o processo de osseointegração. Existem vários métodos de modificação de superfície de biomateriais metálicos, incluindo métodos mecânicos, físicos e químicos. Dentre estes, a anodização, é um processo eletroquímico que tem se destacado pelo fato de possibilitar a formação de nanotubos na superfície do metal.

Os nanotubos de  $ZrO_2$  podem ser formados pela anodização e resulta de uma competição entre a oxidação eletroquímica do zircônio na superfície do metal e a dissolução química da camada de dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), provocada pelos íons fluoreto presentes no eletrólito (Figura 1.2). Este processo é controlado por diversos parâmetros (tipo e composição do eletrólito, tensão aplicada, temperatura e tempo) que determinam as características dos nanotubos, como cristalinidade, diâmetro (interno e externo) e comprimento.



Figura 1.2 – Vista superior de nanotubos de  $ZrO_2$  obtidos via anodização (WANG, C. *et al.*, 2020).

A superfície nanotubular assemelha-se a estrutura porosa do osso humano possibilitando interações mais apropriadas para a osteogênese de contato. Além disso, os nanotubos favorecem a atração de proteínas como vitronectina e fibronectina que promovem a adesão dos osteoblastos na superfície do implante. Uma vez que os osteoblastos aderem à superfície nanotubular, os espaços entre os nanotubos podem contribuir com o fluxo de sangue e de nutrientes, o que é crítico para a atividade osteoblástica (BJURSTEN *et al.*, 2010).

As dimensões ideais dos nanotubos para melhorar a osseointegração ainda são desconhecidas, porém estudos demonstram que pequenas modificações no diâmetro dos nanotubos incitam diferentes respostas na adesão, viabilidade e migração celular (BJURSTEN *et al.*, 2010).

Diante do exposto, verifica-se a importância do aprimoramento e desenvolvimento de novos biomateriais que exibam propriedades compatíveis com aplicações biomédicas, como também a necessidade de explorar técnicas de modificações de superfícies que otimizem as propriedades superficiais dos implantes.

#### 1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a formação de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> em ligas do sistema Zr-Mo por meio do processo de anodização eletroquímica. Tal objetivo foi alcançado através da realização dos seguintes estudos, que constituem os objetivos específicos:

- a. Preparação por meio de fusão a arco voltaico e processamento termomecânico dos substratos Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo (% em peso);
- b. Caracterização química e microestrutural através das análises de fluorescência de raios-X, difração de raio-X (DRX) e microscopia óptica (MO);
- c. Avaliação do comportamento à corrosão das ligas do sistema Zr-Mo.
- d. Crescimento da camada de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> por meio da técnica de anodização, com a variação da composição química do eletrólito e do tempo de anodização;
- e. Caracterização química, morfológica e estrutural dos nanotubos por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) e difração de raios-X (DRX) no modo de ângulo rasante;
- f. Determinação da rugosidade superficial (AFM) e medições do ângulo de contato da camada nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub>;
- g. Estudo do tratamento térmico da camada de ZrO<sub>2</sub>, visando promover sua cristalização e identificação de temperaturas de transição estrutural;
- h. Avaliação da estabilidade eletroquímica das ligas do sistema Zr-Mo revestidas com nanotubos de ZrO<sub>2</sub>.

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1. Metalurgia física do zircônio

O zircônio foi descoberto em 1789 pelo químico alemão Klaproth que isolou o dióxido de zircônio do mineral zirconita encontrado em pedras semipreciosas provenientes do Ceilão (atualmente Sri Lanka), um país insular ao sul da Índia, situado no Oceano Índico. Anos mais tarde, em 1824, o químico sueco Berzelius produziu pela primeira vez o zircônio metálico impuro, através da redução de fluorzirconato de potássio com sódio. A obtenção do zircônio puro ocorreu apenas em 1925, por VanArkel e DeBoer, a partir do método de decomposição térmica do iodeto de zircônio, realizado à vácuo sobre um filamento incandescente de tungstênio. Em 1946, Kroll desenvolveu o processo de obtenção de zircônio metálico pela redução magnesiotérmica do tetracloreto de zircônio em atmosfera de hélio ou argônio puro. Esse processo, por ser mais econômico do que o proposto por VanArkel e DeBoer, foi industrializado por volta de 1947. Nesta época, o zircônio foi reconhecido como um excelente material estrutural para utilização em reatores nucleares devido a sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons, aliada a boa resistência mecânica e resistência a corrosão (RICCI, 1989; WEBSTER; ALBANY, 1990).

O zircônio, elemento representado pelo símbolo químico Zr, é um metal de transição localizado no grupo IVB da tabela periódica, apresenta raio atômico de 0,160 nm, número atômico 40, massa atômica de 91,22 g/mol e densidade de 6,51 g/cm<sup>3</sup>. À temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido, e possui ponto de fusão de 1855 °C. O estado de oxidação mais comum deste elemento é o (+4), embora outros estados também sejam conhecidos, (+3) e (+2) (CAVALHEIRA, 2019). Na crosta terrestre, o zircônio está associado ao háfnio que é encontrado na zirconita (principal fonte de zircônio) na proporção de 50 para 1 (PEREIRA, 2014). De acordo com o sumário mineral publicado em 2015 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), as principais reservas de zircônio encontram-se na Austrália (66%) e África do Sul (18%), seguidos de Índia (4%) e Brasil (3%) (MONTEIRO, 2016).

Em relação a metalurgia física, o zircônio em temperatura ambiente exibe estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), sofrendo uma transformação alotrópica para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), à temperatura de transformação ( $\beta$ -*transus*) de 870 °C. A fase de baixa temperatura é denominada fase  $\alpha$ , enquanto que a fase de alta temperatura é a fase  $\beta$ . A transformação no resfriamento geralmente resulta na fase  $\alpha$  com estrutura Widmanstätten

(Figura 2.1). No zircônio, a fase  $\beta$  não é retida mesmo com resfriamento rápido, quanto maior a taxa de resfriamento, mais finas são as plaquetas da estrutura Widmanstätten (WEBSTER; ALBANY, 1990).



Figura 2.1 – Zircônio puro resfriado a partir de 950 °C, com estrutura Widmanstätten (WEBSTER; ALBANY, 1990).

A estabilidade das fases do zircônio é manipulada pelos elementos de liga, que são classificados de acordo com a influência que os mesmos exercem sobre a temperatura  $\beta$ -*transus*, sendo divididos em  $\alpha$ -estabilizadores e  $\beta$ -estabilizadores. Os elementos  $\alpha$ -estabilizadores aumentam a temperatura  $\beta$ -*transus*, neste grupo estão: alumínio, antimônio, estanho, berílio, chumbo, háfnio, nitrogênio, oxigênio e cádmio. Os elementos  $\beta$ -estabilizadores abaixam a temperatura  $\beta$ -*transus* e abrange os seguintes elementos: hidrogênio, ferro, cromo, níquel, molibdênio, nióbio, tântalo, cobre, vanádio, urânio, tungstênio, tório, manganês, cobalto e prata (AZAMBUJA, 2005).

Em temperatura ambiente, o zircônio puro possui estrutura hexagonal compacta e parâmetros de rede a = 3,231 Å e c = 5,147 Å, com razão c/a = 1,593. Em uma estrutura hexagonal compacta ideal, a razão c/a é igual a 1,633, ou seja, no zircônio existe uma compressão na direção c (YAMAUIE, 1994). Segundo Honeycombe (1984 apud ZIMMERMANN, 2014), para o metal zircônio, os sistemas de deslizamento são  $(1\overline{1}00)[11\overline{2}0]$ correspondente ao plano prismático e  $(0001)[11\overline{2}0]$  correspondente ao plano basal. Já segundo Barrett e Massalski (1980 apud ZIMMERMANN, 2014) os sistemas de deslizamento para o  $(10\overline{1}0)[11\overline{2}0]$ zircônio são três: correspondente prismático, ao plano  $(0001)[11\overline{2}0]$  correspondente ao plano basal e  $(10\overline{1}1)[11\overline{2}0]$  correspondente ao plano

piramidal. Para melhor compreensão, as Figuras 2.2 e 2.3 exibem os sistemas de deslizamento citados, na célula unitária da estrutura cristalina hexagonal compacta.



Figura 2.2 - Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Honeycombe (a) Plano prismático (b) Plano basal (ZIMMERMANN, 2014).



Figura 2.3 - Sistemas de deslizamento para o zircônio segundo Barrett e Massalski (a) Plano basal (b) Plano prismático (c) Plano piramidal (ZIMMERMANN, 2014).

#### 2.2. Fases presentes nas ligas de zircônio

As fases estáveis nas ligas de zircônio são as fases  $\alpha \in \beta$ . Para o zircônio, a fase  $\alpha \in \beta$  estável até a temperatura de aproximadamente 862 °C e a fase  $\beta$  é estável acima desta temperatura. Entretanto, essa temperatura de 862 °C pode variar de acordo com o teor e o tipo do elemento estabilizador contido na liga (BANERJEE; DEY, 2004). As ligas com elevado teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores não sofrem transformação martensítica quando resfriadas bruscamente a partir do campo  $\beta$  até a temperatura ambiente. Nessa situação, a microestrutura resultante possui apenas a fase  $\beta$ .

As fases metaestáveis presentes nas ligas de zircônio, são as fases  $\alpha' \in \omega$ . A fase  $\alpha'$  tem estrutura hexagonal e ocorre quando ligas de zircônio com reduzido teor de elemento  $\beta$ -estabilizador são submetidas a um resfriamento rápido a partir de temperaturas superiores a temperatura  $\beta$ -*transus*. Como resultado do resfriamento rápido, a transformação de fase  $\beta \rightarrow \alpha'$  não ocorre por difusão de átomos, mas sim, por meio do cisalhamento de planos atômicos, suprimindo a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007). A Figura 2.4 apresenta a liga Zr-3Nb com fase  $\alpha'$  e estrutura acicular em grãos equiaxiais grosseiros (KONDO *et al.*, 2011).



Figura 2.4 - Liga Zr-3Nb com fase  $\alpha$ ' e estrutura acicular em grãos equiaxiais grosseiros (KONDO *et al.*, 2011).

A fase  $\omega$  é observada em ligas de zircônio em que a fase  $\beta$  pode ser retida em um estado metaestável a baixas temperaturas por meio do resfriamento rápido, ou seja, esta fase está presente em ligas de zircônio que tenham elemento  $\beta$ -estabilizador em sua composição. A fase  $\omega$  pode ser atérmica ou isotérmica. A fase  $\omega_{atérmica}$  pode ser formada durante a deformação plástica ou através do resfriamento rápido a partir de temperaturas superiores a temperatura  $\beta$ -*transus*, para ligas com teor mínimo de elemento  $\beta$ -estabilizador para retenção da fase  $\beta$ . Nesta transformação, a quantidade de elemento  $\beta$ -estabilizador é maior em relação a quantidade que permite a formação da fase  $\alpha$ '. Como resultado, a temperatura de início de formação da fase  $\omega$  se encontra acima da temperatura de início da transformação martensítica. A fase  $\omega_{isotérmica}$  é formada por meio do tratamento térmico de envelhecimento em ligas que sofreram resfriamento rápido. Ela é desenvolvida em ligas de zircônio que apresentam alto teor de elemento  $\beta$ -estabilizador (HICKMAN, 1969; SUZUKI, 2018).

Na Figura 2.5 são exibidas as estruturas típicas para as ligas binarias Zr-X, sendo X um elemento β-estabilizador, resfriadas bruscamente a partir do campo β. A região I da figura

corresponde a formação da fase  $\alpha$ ', na região II e III, a fase  $\beta$  coexiste com a fase  $\omega_{atérmica}$  e  $\omega_{isotérmica}$ , e na região IV ocorre somente a fase  $\beta$  em estado estável ou metaestável (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007).



Figura 2.5 - Estruturas formadas em ligas Zr-X, sendo X um elemento  $\beta$ -estabilizador (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007).

### 2.3. Sistema Zr-Mo

O zircônio é um material que apresenta baixa susceptibilidade magnética quando comparado ao titânio, baixa citotoxicidade e alta resistência a corrosão devido a formação de uma camada de óxido passiva na superfície. Entretanto, a sua resistência mecânica é baixa para a fabricação de implantes estruturais (SUYALATU *et al.*, 2011). Uma maneira de melhorar essa propriedade, é utilizando elementos de liga. No presente trabalho, o elemento de liga empregado foi o molibdênio, pois este aumenta a resistência mecânica e a resistência a corrosão do zircônio, tem baixa citotoxicidade e susceptibilidade magnética menor do que o titânio (ZHOU; QIU; *et al.*, 2013).

O molibdênio, é um elemento estabilizador da fase  $\beta$  das ligas de zircônio e tem estrutura cristalina cubica de corpo centrado (CCC). Representado pelo símbolo químico Mo, é um metal de transição localizado no grupo VIB da tabela periódica, apresenta raio atômico de 0,136 nm, número atômico igual a 42, peso atômico de 95,94 g/mol, densidade de 10,23 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão de 2617 °C e parâmetro de rede a = 0,31653 nm (KURODA, 2015).

O sistema Zr-Mo apresenta somente uma fase intermetálica, conhecida como Mo<sub>2</sub>Zr, formada pela reação peritética (líquido +  $\beta$ Mo  $\rightarrow \alpha$ Mo<sub>2</sub>Zr). Além desta, o sistema

apresenta mais duas reações invariáveis: reação eutética (líquido  $\rightarrow \beta Zr + \alpha Mo_2 Zr$ ) e decomposição eutetóide lenta ( $\beta Zr \rightarrow \alpha Zr + \alpha Mo_2 Zr$ ) (ZINKEVICH; MATTERN, 2002).

O diagrama de fases do sistema Zr-Mo é apresentado na Figura 2.6. Em ligas com elevado teor de Zr, a fase  $\alpha$  + Mo<sub>2</sub>Zr é estável em baixas temperaturas, enquanto que as fases  $\beta$  e  $\beta$  + Mo<sub>2</sub>Zr são estáveis em altas temperaturas. No entanto, quando resfriamentos rápidos são aplicados, o sistema deixa o equilíbrio e as fases metaestáveis são admitidas (SUYALATU *et al.*, 2010).

Sob resfriamento rápido, a fase  $\beta$  pode ser retida à temperatura ambiente ou transformar-se nas fases  $\alpha$ ' ou  $\omega$ . A partir das informações obtidas no ensaio de difração de raios-X de ligas do sistema Zr-Mo solubilizadas a 950 °C por 30 min e resfriadas em água, Zhou *et al.* (2013) afirmaram que na liga Zr-1Mo a fase  $\beta$  transforma-se na fase  $\alpha$ ' com pequena quantidade de fase  $\beta$  retida. Quando o teor de Mo aumenta para 3% (Zr-3Mo) a fase  $\beta$  começa a transformar-se na fase  $\omega$ , mas esta transformação é incompleta. Na liga Zr-10Mo, as transformações fora do equilíbrio são suprimidas e assim, a fase  $\beta$  é totalmente retida à temperatura ambiente (ZHOU; QIU; *et al.*, 2013).



Figura 2.6 - Diagrama de fases do sistema Zr-Mo (SUYALATU et al., 2010).

Suyalatu *et al.* (2010) desenvolveram um diagrama de fases fora do equilíbrio de ligas do sistema Zr-Mo fundidas (Figura 2.7). Analisando o diagrama, observa-se que quando o teor de Mo é inferior à 3%, a linha de início de transformação da fase  $\alpha$ ' (M<sub>s</sub>) está acima da

linha de início de transformação da fase  $\omega$  ( $\omega_s$ ), indicando que a fase  $\alpha$ ' se forma primeiro, seguida da formação da fase  $\omega$  a partir da fase  $\beta$  retida quando a temperatura passa por  $\omega_s$  durante o resfriamento. Quando o teor de Mo ultrapassa 3%,  $\omega_s$  está acima de M<sub>s</sub>, dessa maneira, a quantidade de fase  $\omega$  é reduzida enquanto que a quantidade de fase  $\beta$  retida aumenta. Além disso, a fase  $\beta$  retida é dominante quando o teor de Mo é maior do que 10%, sugerindo que nessa composição,  $\omega_s$  está abaixo da temperatura ambiente (SUYALATU *et al.*, 2010).



Figura 2.7 - Diagrama de fases fora do equilíbrio de ligas do sistema Zr-Mo fundidas (SUYALATU *et al.*, 2010).

O comportamento mecânico das ligas do sistema Zr-Mo está diretamente relacionado com as fases presentes na microestrutura. Suzuki (2018) realizou ensaio de compressão de amostras solubilizadas a 1000 °C e resfriadas em água. Os resultados do ensaio são exibidos na Figura 2.8. As ligas Zr-1Mo e Zr-3Mo, com alta fração volumétrica das fases  $\alpha$ ' e  $\omega$ , exibiram comportamento frágil, enquanto que as ligas Zr-7,5Mo, Zr-10Mo e Zr-15Mo com maior quantidade da fase  $\beta$  apresentaram elevada ductilidade (SUZUKI, 2018).



Figura 2.8 - Curvas tensão vs. alongamento obtidas no ensaio de compressão de amostras solubilizadas a 1000° C e resfriadas em água (SUZUKI, 2018).

Zhou *et al.* (2013) avaliou o módulo de elasticidade de ligas do sistema Zr-Mo e encontrou os seguintes valores: Zr-1Mo (98 GPa), Zr-3Mo (95 GPa) e Zr-5Mo (72 GPa). Observa-se que o módulo de elasticidade diminui com o aumento do teor de Mo. Essa variação é atribuída ao fato de que a fração volumétrica da fase  $\beta$  aumenta com o aumento do teor de Mo, indicando que a mesma possui menor módulo de elasticidade do que as fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\omega$ (ZHOU; QIU; *et al.*, 2013). Suzuki (2018) também observou que a fase  $\beta$  apresenta menor módulo de elasticidade comparada às demais fases, conforme ilustrado na Figura 2.9.



Figura 2.9 - Módulo de elasticidade das amostras de Zr-Mo solubilizadas e resfriadas em água (SUZUKI, 2018).

Assim como o comportamento mecânico, a susceptibilidade magnética das ligas do sistema Zr-Mo também está associada a fase dominante na microestrutura. Suyalatu *et al.* (2010) mediu a susceptibilidade magnética de ligas Zr-(0-15)Mo (% em peso) fundidas e verificou que a susceptibilidade magnética diminui bruscamente quando o teor de Mo aumenta de 0 para 0,5-1%. Continua diminuindo gradualmente até 3%Mo, onde apresenta valor mínimo. Quando o teor de Mo aumenta de 3% para 7,5% a susceptibilidade magnética aumenta significativamente, e por fim, permanece estável entre 10%Mo e 15%Mo (Figura 2.10). Desta maneira, conclui-se que a seguinte relação é seguida:  $\chi_{\beta} > \chi_{\alpha'} > \chi_{\omega}$ , sugerindo que a susceptibilidade magnética diminui quando a quantidade de fase  $\omega$  na microestrutura aumenta (SUYALATU *et al.*, 2010).



Figura 2.10 - Susceptibilidade magnética de ligas do sistema Zr-Mo fundidas (SUYALATU *et al.*, 2010).

Zhou *et al.* (2013) investigou a resistência a corrosão de ligas do sistema Zr-Mo através das medições do potencial de circuito aberto (OCP) até 7200 s após imersão da amostra em fluido corpóreo simulado (SBF) e ensaio de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 1 mV/s e potencial em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS) de -1,0 V a +1,5 V. A Figura 2.11 apresenta as curvas OCP vs. tempo do Zr e das ligas Zr-Mo em conjunto com as curvas da liga de titânio, Ti-6Al-4V, e da liga de aço inoxidável, 316L, para fins de comparação. Os autores verificaram que as ligas Zr-Mo tiveram potenciais mais positivos do que o Zr, indicando que a adição de Mo tornou o filme passivo formado espontaneamente na superfície do metal, mais estável termodinamicamente. A Figura 2.12 mostra os resultados da polarização potenciodinâmica, observa-se que com a adição de Mo, a densidade da corrente de corrosão diminuiu, tendo a liga Zr-3Mo o menor valor. Além disso, comparada ao Zr, a estabilidade do filme passivo das ligas Zr-Mo aumentou, e consequentemente, a resistência a corrosão por pite também aumentou.



Figura 2.11 - Curvas OCP vs. tempo obtidas para o Zr, ligas Zr-Mo, Ti-6Al-4V (TC4) e aço inoxidável 316L (316L SS) (ZHOU; WANG; *et al.*, 2013).



Figura 2.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o Zr, ligas Zr-Mo, Ti-6Al-4V (TC4) e aço inoxidável 316L (316L SS) (ZHOU; WANG; *et al.*, 2013).

#### 2.4. Resistência a corrosão

A resistência à corrosão é uma propriedade muito importante para implantes metálicos, pois a interação destes com o fluido corpóreo pode promover a liberação de partículas ou íons metálicos não absorvíveis pelo organismo e resultar em falha prematura do implante, além de reações tóxicas e/ou alérgicas (MARCOLIN, 2018).

A resistência a corrosão do zircônio e suas ligas está ligada a formação de uma camada de óxido estável na superfície do material. Esta camada é formada naturalmente quando o zircônio reage com o oxigênio proveniente de soluções aquosas ou do ar. O filme de óxido de zircônio ou zircônia, consiste de duas partes: uma camada densa próxima a interface óxido/substrato e uma camada porosa na região mais externa do filme (QIN *et al.*, 2007).

A camada densa do filme de óxido é formada por grãos colunares e a camada porosa por grãos equiaxiais. Estudos mostram que a estrutura colunar apresenta maior resistência a corrosão do que a estrutura equiaxial. A transição da estrutura colunar para equiaxial é uma característica intrínseca do filme de óxido de zircônio, e pode ocorrer como consequência da transformação da fase tetragonal para monoclínica da zircônia (QIN *et al.*, 2007).

Há diferentes técnicas eletroquímicas que possibilitam a avaliação do comportamento corrosivo de implantes metálicos, incluindo a polarização potenciodinâmica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Ambas as técnicas possuem arranjo experimental composto por eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada), eletrodo de referência (ex. calomelano saturado), eletrodo auxiliar (ex. platina), solução simulando o meio corrosivo e potenciostato, instrumento que permite impor ao eletrodo de trabalho um dado potencial e medir a corrente de polarização como função desse potencial. Além disso, na EIE, é utilizado o analisador de frequência (FRA), que permite a medição da impedância em um determinado intervalo de frequência.

As curvas de polarização obtidas no ensaio de polarização potenciodinâmica são expressas como função da densidade de corrente e do potencial de eletrodo de corrente continua, o que permite determinar a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) (CREMASCO, 2008).

A Figura 2.13 apresenta uma curva de polarização anódica, onde podem ser observadas as regiões denominadas catódica e anódica, sendo está última subdivida em regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, os potenciais são inferiores ao potencial de corrosão e a taxa de dissolução do metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial, há reversão de corrente, ou seja, esta passa a aumentar, e a partir daí inicia-se a porção anódica da curva de polarização (MAGNABOSCO, 2001).

Na região anódica ativa, a densidade de corrente aumenta conforme o potencial aumenta, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como no zircônio, devido a formação do filme de óxido passivo, a densidade de corrente estabiliza, dando início a região anódica passiva, na qual a taxa de corrosão é praticamente nula. À medida que o potencial aumenta, a densidade de corrente também aumenta e eventualmente o filme de óxido se rompe, levando ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente que pode levar à corrosão por pite (MAGNABOSCO, 2001).



Figura 2.13 - Curva de polarização anódica. E\*: potencial de corrosão. E<sub>pp</sub>: potencial de início da passivação. E<sub>trans</sub>: potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) permite a obtenção de informações importantes a respeito das propriedades elétricas na interface eletrodo/eletrólito e possibilita a avaliação do comportamento de um sistema, em situações nas quais vários processos intercorrelacionados acontecem em diferentes velocidades (RAMOS, 2016).

A EIE é um ensaio não destrutivo e consiste na perturbação de um sistema com um potencial de corrente alternada, em uma extensa faixa de frequências e obtenção da impedância (Z) resultante para cada perturbação. Apresenta como vantagem a utilização de sinais pequenos que não alteram as propriedades do eletrodo (RAMOS, 2009).

Os resultados de medidas de impedância eletroquímica podem ser interpretados quantitativamente em termos de circuitos elétricos equivalentes. A Figura 2.14 apresenta o circuito equivalente de uma interface em corrosão eletrodo/eletrólito, onde  $R_e$  e  $R_p$  são a resistência da solução e a resistência a polarização respectivamente, e  $C_{dc}$  é a capacitância de dupla camada associada com a interface eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002).



Figura 2.14 – Circuito elétrico equivalente de uma interface eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002).

As representações gráficas mais comuns para a técnica de EIE são as de *Nyquist* e *Bode*, as quais fornecem uma análise qualitativa. No gráfico de *Nyquist* os valores são apresentados em um gráfico –  $Z_i$  em função de  $Z_r$ , a desvantagem desta representação é que a dependência da frequência não é visível. Verifica-se na Figura 2.15 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução ( $R_e$ ) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização ( $R_e$ + $R_p$ ) (WOLYNEC, 2002).



Figura 2.15 – Representação de Nyquist correspondente ao circuito equivalente de uma interface eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002).

A funcionalidade no que diz respeito à frequência é melhor observada na representação de *Bode*. Os diagramas de *Bode* são representados em termos do ângulo de fase  $(\phi)$  e do logaritmo do módulo de impedância (|Z|) em função do logaritmo da frequência ( $\omega$ ).

As Figuras 2.16 e 2.17 representam os diagramas de *Bode* correspondentes ao circuito equivalente de uma interface eletrodo/eletrólito (WOLYNEC, 2002).



Figura 2.16 – Representação de *Bode*, ângulo de fase ( $\phi$ ) em função do logaritmo da frequência ( $\omega$ ) (WOLYNEC, 2002).



Figura 2.17 – Representação de *Bode*, logaritmo do módulo de impedância (|Z|) em função do logaritmo da frequência ( $\omega$ ) (WOLYNEC, 2002).

### 2.5. Osseointegração

O termo osseointegração foi utilizado pela primeira vez por Per-Ingvar Brånemark em 1950, após o mesmo realizar análises macroscópica e microscópica da medula óssea de um coelho posteriormente a implantação de um parafuso de titânio e notar que o osso cortical cresceu diretamente na superfície do implante, sem a presença de tecido fibroso na interface osso/implante (OVERMANN *et al.*, 2020).
Inicialmente, a osseointegração foi definida como uma conexão direta, tanto estrutural como funcional, entre o osso vivo e a superfície de um implante de carga. Atualmente um implante é considerado osseointegrado quando há contato direto osso/implante, sem a presença de movimento relativo progressivo entre ambos (GUGLIELMOTTI; OLMEDO; CABRINI, 2019).

A osseointegração pode ser influenciada por diversos fatores, que normalmente se dividem em duas categorias: o estado da interface osso/implante e as características do implante. A primeira categoria inclui: condições de carregamento e do osso natural do paciente, distância entre o osso e o implante, concentração de osteoclastos e osteoblastos (células que participam da formação do tecido ósseo) e doenças sistêmicas como diabete, artrite reumatoide e tabagismo. A segunda categoria engloba: propriedades do biomaterial, propriedades da superfície e geometria do implante (LIU *et al.*, 2020).

O fenômeno da osseointegração envolve uma sequência de eventos biológicos intracelular e extracelular (Figura 2.18). Imediatamente após a colocação do implante ocorre uma resposta inflamatória, levando a liberação de várias proteínas como fatores de crescimento e citocinas, que formam o coágulo sanguíneo. Em pouco tempo, as proteínas e os lipídios do coágulo sanguíneo são absorvidos pela superfície do implante. Estas proteínas que revestem o implante agem como um sinal para a migração e proliferação celular. Os tipos de proteínas e a força de adesão dependem das características da superfície do implante, como topografia, rugosidade e hidrofilicidade. Subsequentemente, as plaquetas sanguíneas facilitam a formação da matriz de fibrina, que serve como uma ponte para a migração e adesão celular (LIU *et al.*, 2020).

Após 2 a 3 dias da implantação, macrófagos e neutrófilos aderem ao implante através da matriz de fibrina, removendo os patógenos e o tecido necrótico e decompõem o coágulo sanguíneo de modo a criar espaço para novos vasos sanguíneos. Após 4 dias, a angiogênese ocorre na lacuna entre o implante e o osso, com células-tronco mesenquimais não diferenciadas se organizando ao redor da estrutura dos vasos sanguíneos. Sob a influência de fatores de crescimento e citocinas, as células-tronco se diferenciam em osteoblastos, que podem produzir a matriz extracelular e formar tecido ósseo imaturo. No entanto, dependendo das propriedades da superfície do implante, as células-tronco também podem se diferenciar em fibroblastos que podem estimular a formação de uma membrana fibrosa no implante, impedindo o processo de crescimento ósseo (LIU *et al.*, 2020).

A formação do tecido ósseo continua ocorrendo ao longo de 1 a 2 semanas após a implantação. O movimento das células-tronco mesenquimais é guiado pela matriz de fibrina e

dois tipos de osteogênese podem ocorrer, a osteogênese de contato, que é definida como a formação óssea diretamente na superfície do implante e a osteogênese a distância, que surge ao redor do implante e pode migrar para a superfície do mesmo através da matriz de fibrina (LIU *et al.*, 2020).

Após 2 semanas da implantação, a lacuna osso/implante é preenchida por tecido ósseo e então subsequentemente acontece a aposição e remodelação óssea. Durante este processo, os osteoclastos reabsorvem o osso recém-formado para eliminar as microfissuras e preparar o caminho para o osso lamelar. Os osteoclastos criam uma zona de vedação e várias microtopografias e nanotopografias que possuem informações bioquímicas, levando os osteoblastos a encontrarem as regiões que necessitam de nova formação óssea. Os osteoblastos e osteoclastos trabalham em conjunto, transformando tecido ósseo frágil em tecido ósseo lamelar ao longo de 1 ano, tempo necessário para que a fixação de longo prazo entre o osso e o implante aconteça adequadamente (LIU *et al.*, 2020).



Figura 2.18 - Esquema do processo de osseointegração. (a) Formação do coágulo sanguíneo e matriz de fibrina. (b) Angiogênese e formação de osso imaturo. (c) Osteogênese de contato e osteogênese a distância. (d) Preenchimento da lacuna osso/implante por tecido ósseo e remodelagem óssea. (e) Osso recém-formado se transforma em osso lamelar. Dc, coágulo sanguíneo decomposto; M, macrófagos; N, neutrófilos; Ob, osteoblastos; O, osteócito; Oc, osteoclasto (LIU *et al.*, 2020).

#### 2.6. Métodos de modificação superficial de biomateriais

Uma característica importante para um implante ortopédico é a capacidade de induzir a osseointegração imediatamente após a sua inserção no paciente. A resposta celular ao implante é influenciada pelas propriedades da superfície do implante. Por exemplo, a morfologia e a topografia da superfície apresentam a habilidade de direcionar os caminhos de diferenciação das células troncos e influenciar a proliferação e migração do fenótipo celular desejado, enquanto que superfícies hidrofílicas aumentam a adesão das células (FLOREA *et al.*, 2020).

Ao colocar um implante no corpo humano, bactérias podem aderir na superfície do implante e causar a formação de um biofilme bacteriano. Esse biofilme além de provocar infecções nosocomiais, encapsula o implante, inibindo o seu contato com o tecido ósseo. A remoção do biofilme é uma tarefa difícil devido a habilidade que este apresenta de resistir a antibióticos. Isso significa que, apesar da biocompatibilidade e características estruturais desejáveis, os biomateriais metálicos podem falhar precocemente, devido a não osseointegração resultante da formação do biofilme na interface osso/implante (DHAR; HAN, 2020).

Os processos de modificação da superfície alteram a composição, a molhabilidade, a morfologia e a topografia da superfície do implante. A alteração destas propriedades superficiais pode resultar no aumento da osseointegração e da resistência a bactérias. Os métodos de modificação da superfície são classificados em quatro categorias: químico, físico, mecânico e a laser (Figura 2.19). Dentre esses métodos, a oxidação anódica ou anodização, tem se destacado em virtude da facilidade de aplicação e do custo relativamente baixo.

Método Químico	Método Físico	Método Mecânico	Método a laser	
Oxidação anódica	<ul> <li>Implantação iônica</li> </ul>	• Usinagem	Laser     cladding	
<ul> <li>Imersão em peróxido de hidrogênio</li> </ul>	<ul> <li>Deposição física de vapor (PVD)</li> </ul>	• Polimento	• Laser alloying	
<ul> <li>Deposição química em fase vapor (CVD)</li> </ul>	• Tratamento de plasma de descarga	• Jateamento	• Laser melting	
<ul> <li>Imersão em solução alcalina</li> </ul>	<ul> <li>Pulverização térmica (plasma, arco, chama)</li> </ul>			
Processo sol-gel	<u> </u>			
• Ataque ácido				

Figura 2.19 - Métodos de modificação da superfície de implantes (MUNIR et al., 2020).

A pulverização térmica é uma técnica de revestimento em que partículas são aquecidas eletricamente (plasma ou arco) ou quimicamente (chama) e projetadas em direção a superfície alvo, na qual se fundem. As partículas são de materiais cerâmicos, como alumina, zircônia, titânia e hidroxiapatita. A rugosidade da superfície formada melhora a adesão das células osteoblásticas, sua proliferação e diferenciação. Entretanto, a força de ligação da interface revestimento-substrato é fraca, podendo ocorrer a liberação de partículas no corpo do paciente, causando inflamação e falha do implante (FOX *et al.*, 2019).

O método sol-gel geralmente possui quatro etapas: (1) hidrólise e condensação dos precursores (sol), tipicamente alcóxidos metálicos, (2) agrupamento dos particulados (sol) para formar estruturas de gel mais rígidas, (3) secagem para eliminação do líquido residual do gel e (4) tratamento térmico de sinterização. A superfície resultante desse método apresenta alta homogeneidade química e estrutura de grãos finos. Revestimento de titânia formado pelo processo sol-gel melhora a adesão das células na superfície e a mineralização da matriz óssea (MUNIR *et al.*, 2020).

O jateamento consiste no bombardeamento de partículas abrasivas na superfície do implante. O impacto das partículas em alta velocidade, além de remover a contaminação da

superfície, aumenta a rugosidade. Os abrasivos comumente utilizados são: alumina, titânia e hidroxiapatita. A superfície rugosa criada pelo jateamento aumenta a força da ligação osso/implante, sendo este um fator importante para a osseointegração. Uma desvantagem desse método, é que a composição química da superfície pode ser alterada, afetando a biocompatibilidade do implante (FOX *et al.*, 2019).

O ataque ácido é um método comumente empregado na modificação da superfície de ligas de titânio. Ácidos fortes como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e ácido fluorídrico (HF) são utilizados para atacar a camada de dióxido de titânio e gerar pits na superfície, que melhoram a adesão das células e a osseointegração. Em ligas de zircônio, o mecanismo seria similar. O ataque ácido também é aplicado após o processo de jateamento, para refinar a superfície e remover resíduos do processo (FOX *et al.*, 2019).

Na oxidação anódica ou anodização, uma camada fina de óxido com elevada resistência a corrosão é formada na superfície do material. As características da camada são dependentes dos parâmetros da anodização, tais como: potencial aplicado, tempo, corrente, temperatura e tipo de eletrólito. Quando eletrólitos contendo íons de fluoreto são utilizados, estruturas nanotubulares, que aumentam a adesão e proliferação das células osteoblásticas, são formadas em substratos de titânio e zircônio (MUNIR *et al.*, 2020).

No método de modificação superficial a laser, os átomos mais externos da superfície absorvem a energia do feixe de laser que varre o material, gerando um gradiente de temperatura entre a superfície e a região mais interna. Dependendo do substrato, revestimento e parâmetros do processo, a microestrutura da superfície pode ser manipulada de diversas maneiras, incluindo refinamento do grão, transformação de fase, formação de liga e de revestimentos compósitos. Esse método pode ser utilizado em conjunto com outros métodos de revestimento, de modo a aumentar a resistência ao desgaste da superfície (MUNIR *et al.*, 2020).

Atualmente, o desenvolvimento de revestimentos com propriedades antimicrobianas tem considerado três abordagens principais: a liberação de uma substância antimicrobiana com o objetivo de destruir a bactéria presente na superfície do implante, revestimentos que matam as bactérias no momento que estas entram em contato com a superfície do implante e por fim, revestimentos que repelem a bactéria evitando a formação do biofilme. Esta última abordagem é baseada em imobilização molecular utilizando aditivos, como por exemplo, polietilenoglicol (PEG) (FLOREA *et al.*, 2020).

#### 2.7. Síntese de nanotubos de ZrO2 via anodização

A anodização é uma técnica de modificação de superfície utilizada para controle do crescimento da camada de óxido em metais válvula, que são definidos como metais que formam um filme passivo quando expostos ao ar ou a soluções oxidantes e que também bloqueiam a passagem de corrente elétrica enquanto trabalhando como ânodo ou conduzem quando trabalhando como cátodo. Neste grupo estão os elementos alumínio, titânio, zircônio, háfnio, nióbio e tântalo (MARV *et al.*, 1986). O arranjo experimental do processo de anodização, representado na Figura 2.20, é formado por uma fonte de tensão continua, agitador magnético, eletrodo de trabalho, que é a amostra a ser anodizada (ânodo), contra-eletrodo produzido de material inerte (cátodo) e solução eletrolítica. A presença de íons fluoreto (F<sup>-</sup>) no eletrólito aliada a otimização dos parâmetros do processo promovem a formação de nanotubos auto-organizados na superfície do substrato.



Figura 2.20 - Arranjo experimental do processo de anodização (BHATTACHARYYA *et al.*, 2016).

A estrutura nanotubular de  $ZrO_2$  origina-se da competição entre a oxidação do zircônio na superfície do metal e a dissolução da camada de  $ZrO_2$  causada pelos íons fluoreto do eletrólito, representadas pelas equações (1) e (2) respectivamente (ISMAIL *et al.*, 2011).

$$Zr^{4+} + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H^+$$
 (1)

$$ZrO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [ZrF_6]^{2-} + 2H_2O$$
 (2)

Na reação (1), os íons  $Zr^{4+}$  da superfície do metal interagem com os íons  $O^{2-}$  da molécula de água para formar a camada de óxido barreira. O crescimento da camada é controlado pela migração de íons  $O^{2-}$  através do óxido em direção a interface metal-óxido. Na reação (2), há a formação do complexo  $[ZrF_6]^{2-}$  devido a dissolução química da camada de  $ZrO_2$  pelos íons fluoreto (ISMAIL *et al.*, 2011).

Desta maneira, é possível compreender a síntese dos nanotubos de zircônia em etapas. Primeiramente é formada a camada de óxido de zircônio. Em seguida, pits são gerados na superfície devido a dissolução assistida por campo elétrico. Uma vez formado, os pits são atacados pelos íons fluoreto do eletrólito induzindo a dissolução química, que aumenta seu tamanho e dá origem a formação de poros. À medida que a anodização prossegue, a taxa de dissolução e a taxa de oxidação da camada se equilibram e a estrutura nanotubular de zircônia emerge (ISMAIL *et al.*, 2011).

Informações eletroquímicas da formação dos nanotubos de zircônia podem ser obtidas plotando a curva da densidade de corrente em função do tempo, conforme expressa na Figura 2.21. A curva é dividida em três regiões. Na região I, uma camada barreira compacta é formada na superfície do metal. Quando a camada se torna espessa, a densidade de corrente diminui drasticamente. Na região II, pits são gerados por dissolução assistida por campo elétrico, estes pits sofrem dissolução química e se transformam em poros. O ataque químico aumenta levemente a densidade de corrente. Na região III, a densidade de corrente diminui lentamente enquanto a estrutura nanotubular é formada (ISMAIL *et al.*, 2011).



Figura 2.21 - Curva da densidade de corrente em função do tempo plotada durante a formação dos nanotubos de zircônia (ISMAIL *et al.*, 2011).

O mecanismo de crescimento dos nanotubos é controlado pelos parâmetros da anodização, tais como: tipo e composição do eletrólito, tensão aplicada, temperatura e tempo.

Em eletrólitos com pH neutro, o comprimento dos nanotubos potencialmente pode atingir valores maiores do que em eletrólitos ácidos, pois a taxa da dissolução química é reduzida. A concentração de fluoreto e o teor de água desempenham papel importante no diâmetro dos nanotubos. Em altas concentrações de fluoreto, a dissolução química é mais severa do que em baixas concentrações, e assim, os nanotubos atingem diâmetros maiores. Com o aumento do teor de água na solução eletrolítica, a viscosidade diminui, de modo a aumentar a difusão de íons fluoreto e a dissolução química, fenômeno que resulta em nanotubos com diâmetros maiores do que em eletrólitos com baixo teor de água (HOSSEINI; DANESHVARI-ESFAHLAN; MALEKI-GHALEH, 2016; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Para eletrólitos orgânicos a base de glicerol, as paredes dos nanotubos são lisas e uniformes, o que pode ser explicado pela relação de Stokes-Einstein, onde o coeficiente de difusão é inversamente proporcional a viscosidade. Sendo o processo controlado pela difusão dos íons fluoreto, a diminuição da difusão tem como consequência uma densidade de corrente significativamente menor comparada à obtida com o uso de eletrólitos aquosos. Além disso, e mais importante, a densidade de corrente apresenta baixa flutuação, o que reflete em menor gradiente de pH, e por fim, ataque químico uniforme das paredes dos nanotubos (HOSSEINI; DANESHVARI-ESFAHLAN; MALEKI-GHALEH, 2016; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

O efeito da tensão de anodização nas dimensões dos nanotubos está relacionado ao número de pits que surgem durante o estágio inicial da anodização. Para alta voltagem, a dissolução assistida por campo elétrico é mais severa e assim, mais pits são formados. Esses pits são convertidos em poros por meio da dissolução química, resultando no final, em nanotubos com diâmetros maiores do que quando a tensão de anodização é baixa. Lockman *et al.* (2010) avaliaram o efeito da tensão no diâmetro e no comprimento dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> e observaram que os diâmetros alcançados foram de 50 nm, 70 nm e 80 nm para as tensões de 12 V, 15 V e 20 V, respectivamente. Assim como, os comprimentos da camada nanoestruturada atingiram 100 nm, 200 nm e 500 nm para os mesmos valores de tensão, respectivamente (LOCKMAN *et al.*, 2010).

A temperatura do eletrólito impacta diretamente na morfologia e dimensão dos nanotubos. Para elevadas temperaturas, a densidade de corrente no estado estacionário alcança valores maiores quando comparado aos valores de densidade de corrente alcançados em baixas temperaturas. Isso ocorre, pois ao elevar a temperatura, a dissolução química da camada de óxido induzida pelos íons fluoreto no eletrólito se torna mais agressiva. De acordo com os resultados de Mohan *et al.* (2020) utilizando substrato da liga Ti-6Al-7Nb, ao elevar a temperatura do eletrólito composto por ácido fluorídrico e ácido sulfúrico de 25 °C para 50 °C, o diâmetro dos nanotubos e a distância entre os poros aumentaram, enquanto que a espessura da camada de nanotubos diminuiu. Além disso, os autores também notaram que a temperatura, a dissolução química superou a oxidação anódica, e o equilíbrio necessário para autoorganização não foi atingido (MOHAN *et al.*, 2020).

A Figura 2.22 demonstra a influência do tempo de anodização no crescimento dos nanotubos. Segundo Mohan *et al.* (2020) para a liga Ti-6Al-7Nb, após 12 segundos de anodização há alteração significativa da cor da camada de óxido, devido ao aumento da sua espessura. Nos tempos de 5 e 10 minutos, a estrutura porosa se forma como consequência da difusão de íons fluoreto na camada de óxido. Aumentando o tempo de processo para 15 minutos e posteriormente para 30 minutos, o diâmetro dos poros aumentam, e finalmente, com 60 minutos de anodização, a dissolução química e a oxidação anódica se equilibram e os nanotubos crescem de forma estável (MOHAN *et al.*, 2020).



Figura 2.22 - Influência do tempo de anodização na morfologia dos nanotubos formados na liga Ti-6Al-7Nb (MOHAN *et al.*, 2020).

A morfologia e a composição dos nanotubos influenciam na bioatividade da superfície do implante e subsequentemente na osseointegração. Saha *et al.* (2018) estudaram a bioatividade da liga Ti-6Al-4V com superfície nanotubular obtida por anodização em eletrólito composto por fluoreto de amônio e etilenoglicol e observaram que nanotubos com diâmetros maiores (110 nm), apresentaram melhor habilidade de formação de apatita quando imersos em fluído corporal simulado (SBF) por 7 dias, do que nanotubos com diâmetros menores (40 nm). Além disso, os autores estimaram quantitativamente a adesão inicial de células MG63 e inferiram que a adesão é maior em superfícies nanotubulares com maior rugosidade superficial (SAHA *et al.*, 2018).

Apesar dos estudos relacionados aos efeitos dos parâmetros do processo de anodização na formação de superfícies nanotubulares mencionados serem de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, é provável que os mesmos parâmetros ajam de forma semelhante na formação de nanotubos de ZrO<sub>2</sub>.

Os nanotubos de ZrO<sub>2</sub> podem apresentar estrutura cristalina ou amorfa, dependendo dos parâmetros do processo de anodização. Ismail *et al.* (2011) avaliaram o efeito da concentração de íons fluoreto (F<sup>-</sup>) na solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NH<sub>4</sub>F sobre a estrutura cristalina dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub> anodizados a 20 V por 1 hora. De acordo com os autores, os nanotubos formados na anodização apresentaram estrutura cubica e tetragonal e a taxa de cristalinidade aumentou conforme a concentração de NH<sub>4</sub>F no eletrólito aumentou. A formação de zircônia com estrutura cristalina foi associada a concentração de vacâncias de oxigênio no interior da camada de óxido, uma vez que esta é responsável pela nucleação e crescimento da zircônia cubica e tetragonal. Já a estabilização das fases formadas a temperatura ambiente ocorreu devido a tensão interna dentro do filme de óxido. Além disso, os autores citaram que a transformação da fase cubica/tetragonal para monoclínica acontece por meio da redução de vacâncias de oxigênio.

Quando a estrutura dos nanotubos crescidos por anodização é amorfa, o tratamento térmico de recozimento pode ser empregado visando a cristalização da mesma. Zhang e Han (2011) trataram termicamente amostras revestidas com nanotubos de ZrO<sub>2</sub> apresentando estrutura amorfa à temperatura de 450 °C por 3 horas, de modo a converter a estrutura para cúbica e monoclínica. Ao avaliar a bioatividade da superfície nanotubular via imersão em solução SBF, estes concluíram que o aumento do grau de cristalização dos nanotubos por meio do recozimento, melhorou a habilidade de formação da camada de apatita (ZHANG; HAN, 2011).

A modificação da superfície do zircônio e suas ligas a partir do crescimento de nanotubos de  $ZrO_2$ , tem influência sobre a resistência a corrosão do material. Wang e Luo (2012) avaliaram o comportamento eletroquímico de nanotubos de zircônia em fluido corporal simulado de três amostras diferentes: Zr substrato, nanotubos de  $ZrO_2$  amorfos e nanotubos de  $ZrO_2$  recozido a 400 °C por 3 horas (estrutura cúbica e monoclínica). As amostras foram submetidas ao ensaio de polarização anódica e, a partir da análise das curvas resultantes, os autores concluíram que a amostra com nanotubos de  $ZrO_2$  amorfos apresentou menor resistência a corrosão comparado ao substrato de Zr comercialmente puro. Este fato foi atribuído à maior área superfícial da superfície nanotubular, com numerosos canais para os íons corrosivos interagirem com a barreira de óxido, como também a presença de uma grande quantidade de íons fluoreto residual do eletrólito. Já a amostra sunatoubos de  $ZrO_2$  e também pela redução do teor de íons fluoreto residual, modificações que resultaram na estabilização da superfície nanotubular (WANG; LUO, 2012).

A Tabela 2.1 exibe os parâmetros do processo de anodização e tratamento térmico utilizado por diferentes autores para formação e cristalização dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. Ao que se pode observar, o tipo do eletrólito da anodização determina se os nanotubos terão estrutura cristalina ou amorfa. Além disso, percebe-se que a variação da temperatura de recozimento, entre 400 e 800 °C, permite a obtenção das três estruturas cristalinas da zircônia (cúbica, tetragonal e monoclínica).

	Anodização		Fases da	Recozimento		Fases da ZrO <sub>2</sub>		
Substrato -	Eletrólito	Potencial (V)	Tempo (h)	<ul> <li>ZrO<sub>2</sub> após a - Anodização</li> </ul>	Temperatura (°C)	Tempo (h)	- após o Recozimento	Autor
Zr	0,35 M NH <sub>4</sub> F + Glicerina + 5% Vol. Água deionizada	20	1	Amorfo	400	3	Monoclínica e Cúbica	(WANG, L. N.; LUO, 2012)
Zr	NH4F + Glicerol + Água destilada	45	1	Amorfo	400	4	Tetragonal	(WANG, C. <i>et al.</i> , 2020)
Zr	NH4F + Glicerol + Água destilada	60	1	Amorfo	450	2	Tetragonal	(ZALNEZHAD et al., 2016)
Zr	NH4F + Glicerol + Água destilada	60	1	Amorfo	650	2	Monoclínica e Tetragonal	(ZALNEZHAD et al., 2016)
Zr	Formamida + Glicerol (1:1) + 1% (m/m) NH <sub>4</sub> F + 1% (m/m) Água destilada	50	24	Amorfo	600	3	Monoclínica e Tetragonal	(GUO et al., 2009)
Zr	Formamida + Glicerol (1:1) + 1% (m/m) NH <sub>4</sub> F + 1% (m/m) Água destilada	50	24	Amorfo	800	3	Monoclínica	(GUO et al., 2009)
Zr	0,5% NH4F + Etilenoglicol + Água destilada	80	2	Amorfo	400	1	Monoclínica e Cúbica	(NEZHAD <i>et al.</i> , 2022)
Zr	$\frac{1 \text{ M (NH_4)}_2 \text{SO}_4 + 0,25\%}{(\text{m/m}) \text{ NH}_4 \text{F} + \text{Água}}$ destilada	20	2	Monoclínica e Tetragonal	300	4	Monoclínica	(JIANG et al., 2014)

Tabela 2-1 – Parâmetros do processo de anodização e tratamento térmico para formação e cristalização dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>.

#### 2.8. Dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>)

O dióxido de zircônio, também conhecido como zircônia, é um material polimórfico e pode ser encontrado sob três formas cristalinas distintas: monoclínica, tetragonal e cúbica. A estrutura monoclínica é estável até 1170 °C. Entre 1170 e 2370 °C a estrutura é tetragonal, e acima de 2370 °C até a temperatura de fusão (2680 °C) a estrutura é cúbica (Figura 2.23). Estas transformações de fase estão associadas a modificações no volume da estrutura na ordem de 2 a 3% na transição cúbica  $\rightarrow$  tetragonal e 4 a 5% na transição tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica (ALI *et al.*, 2014; CRISTACHE *et al.*, 2011). Nota-se que estas temperaturas de transição de fase da zircônia são consideravelmente maiores do que as temperaturas nas quais ocorre a transição de fase da superfície nanotubular de ZrO<sub>2</sub> submetida ao recozimento indicadas na Tabela 2.1.



Figura 2.23 - Transformação de fase da zircônia com a variação da temperatura (GAUTAM *et al.*, 2016).

As fases cubica e tetragonal da zircônia podem ser estabilizadas a temperatura ambiente através da adição de óxidos como, óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) e óxido de cério (CeO<sub>2</sub>). Três classes de zircônia podem ser obtidas: zircônia parcialmente estabilizada, zircônia tetragonal policristalina e zircônia cúbica estabilizada (LAZAR *et al.*, 2008).

A microestrutura da zircônia parcialmente estabilizada à temperatura ambiente possui zircônia cubica como fase principal e precipitados de zircônia monoclínica e/ou tetragonal, como fase secundária. Esses precipitados podem existir nos contornos de grãos ou no interior dos grãos da matriz cúbica. A zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ) consiste de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz de zircônia cúbica e foi largamente estudada para aplicações biomédicas. No entanto, a aplicação de Mg-PSZ para biomateriais não obteve sucesso devido a alguns fatores como: porosidade residual, que pode influenciar negativamente na taxa de desgaste de materiais, como por exemplo no polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) usualmente acoplado a cabeças femorais de zircônia em cirurgias de artroplastia total de quadril; sinterização à elevadas temperaturas (1800 °C), implicando na necessidade de fornos especiais e a dificuldade em obter Mg-PSZ livre de SiO<sub>2</sub>, que reage com o MgO formando MgSiO<sub>3</sub> e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nos contornos de grãos, de modo a reduzir o teor de MgO no grão e promover a formação da fase monoclínica, tendo como consequência a deterioração das propriedades mecânicas do material (PICONI; MACCAURO, 1999).

A zircônia tetragonal policristalina é amplamente utilizada para aplicações biomédicas, uma vez que esta possui elevada resistência a fratura e resistência mecânica, especialmente quando 3 mol% de ítria é utilizado como dopante. Tal comportamento está relacionado a maior extensão de solubilidade da ítria em solução sólida de zircônia tetragonal, quando comparada a outros dopantes. Quando uma trinca se desenvolve na zircônia tetragonal policristalina, há a transição da fase tetragonal para a fase monoclínica que é acompanhada da expansão de volume dos cristais e resulta no surgimento de uma tensão compressiva que inibe a propagação da trinca (Figura 2.24). Este fenômeno é conhecido como tenacificação por transformação de fase (LAZAR *et al.*, 2008).



Figura 2.24 - Mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia tetragonal (ANDREIUOLO; GONÇALVES, 2011).

A zircônia tetragonal policristalina está sujeita ao processo de envelhecimento natural, que consiste na transformação espontânea da fase tetragonal para monoclínica ao longo do tempo em baixas temperaturas, sendo 200 a 300 °C a faixa de temperatura mais crítica para a ocorrência dessa transformação (PICONI; MACCAURO, 1999). Esse processo é agravado na presença de água ou vapor d'água. A transição de fase tem início na superfície de grãos isolados e migra para o interior do material. A transformação de um grão é acompanhada pela expansão de volume que induz tensão nos grãos vizinhos, causando microtrincas que funcionam como caminhos para a penetração da água em camadas subsuperficiais, que por sua vez, gera

trincas maiores e reduz a resistência mecânica do material, além de aumentar a rugosidade da superfície (Figura 2.25). A diminuição do tamanho do grão e/ou aumento da concentração de óxido estabilizante da fase tetragonal, pode reduzir a taxa do processo de envelhecimento (CHEVALIER, 2006).



Figura 2.25 - Processo de envelhecimento da zircônia tetragonal (CHEVALIER, 2006).

Zircônia contendo fase cúbica tem ganhado destaque no campo da odontologia restauradora, especialmente pelo fato desta fase ser opticamente isotrópica, não apresentando dispersão da luz nos contornos de grão, fenômeno que contribui na melhora da translucidez do material. No entanto, em relação a fase tetragonal, a fase cúbica tem menor resistência mecânica em função da não ocorrência da tenacificação por transformação de fase e da microestrutura grosseira. Além disso, a presença da fase cúbica na zircônia parcialmente estabilizada com ítria pode induzir o aumento da taxa de envelhecimento, pois os grãos cúbicos atraem o conteúdo de ítria dos grãos tetragonais, deixando-os menos estáveis, de modo a acelerar o início da transformação da fase tetragonal para monoclínica (CHEVALIER *et al.*, 2004; COMBA *et al.*, 2021).

A primeira proposta de uso da zircônia para fins médicos foi feita por Helmer e Driskell em 1969 quando estes propuseram a aplicação do material na fabricação de prótese para substituição da cabeça do fêmur. Pelo fato de não haver tecnologia *in vitro* suficientemente avançada na época, estes avaliaram a biocompatibilidade da zircônia colocando o material em um fêmur de macaco e reportaram que não houve respostas adversas (CRISTACHE *et al.*, 2011).

Desde 1990, estudos *in vitro* tem sido realizado visando obter informações a respeito da biocompatibilidade da zircônia. Warashina *et al.* (2003) avaliaram a reação biológica da zircônia parcialmente estabilizada com ítria em um modelo de cultura de calvária de camundongos e observaram que as partículas de zircônia tiveram reação inflamatória inferior ao biomaterial Ti-6Al-4V, e além disso, que a contribuição das mesmas para lesões osteolíticas foi extremamente baixa (WARASHINA *et al.*, 2003).

Carinci *et al.* (2004) estudaram o efeito genético da zircônia nas células usando microarranjos de DNA contendo 19.200 genes e células MG-63. Segundo os autores, a zircônia foi capaz de regular para cima ou para baixo a expressão de alguns genes, como também modular a imunidade e regular o transporte vesicular e o ciclo celular, sendo que os dois últimos efeitos citados podem produzir modificações na regeneração da matriz extracelular e na proliferação das células osteoblásticas (CARINCI *et al.*, 2004).

Covacci *et al.* (1999) examinaram o potencial tóxico da zircônia e a capacidade da célula crescer e aderir à superfície da mesma e concluíram que a zircônia possui boa citocompatibilidade e não é capaz de gerar mutações do genoma celular, além de não provocar efeitos cancerígenos (COVACCI *et al.*, 1999).

Devido a excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas proeminentes, atualmente a zircônia apresenta diversas aplicações no setor médico, incluindo instrumentais cirúrgicos e próteses dentárias. No entanto, a maior aplicação consiste na fabricação de cabeças femorais utilizando zircônia parcialmente estabilizada com ítria (CRISTACHE *et al.*, 2011). Segundo publicação de Chevalier (2006), mais de 600.000 cabeças femorais de zircônia já foram implantadas ao redor do mundo, principalmente nos Estados Unidos e na Europa (CHEVALIER, 2006).

A partir da revisão da literatura, observa-se que diversos autores estudaram a formação dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub> em substrato de zircônio, tornando evidente a necessidade de compreender a influência de elementos de liga do substrato na formação e características dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>. Baseado nisso, este trabalho avaliou a formação dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub> em ligas Zr-Mo, assim como propriedades dos nanotubos formados visando sua aplicação como biomaterial.

## 3. METODOLOGIA

O desenvolvimento experimental do presente trabalho foi dividido nas etapas esquematizadas no fluxograma da Figura 3.1, as quais são detalhadas nas seções subsequentes.



Figura 3.1 – Representação esquemática da rota experimental.

## 3.1. Preparação das ligas

A primeira etapa do processo envolveu a preparação da matéria-prima Zr e Mo cujo grau de pureza e procedência são indicados na Tabela 3.1. O zircônio apresentava-se na forma de esponja e o molibdênio em forma de pó, ambos os materiais não precisaram ser decapados. As massas dos elementos foram calculadas e pesadas em balança da marca Mettler Toledo, modelo ME203, visando obter lingotes de 30 gramas e atingir as composições químicas das ligas utilizadas no estudo (Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo (% em peso)).

Tabela 3-1 – Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Grau de pureza (%)	Procedência
Zircônio	≥99	Sigma-Aldrich
Molibdênio	99,99	Sigma-Aldrich

As ligas foram fundidas em um forno de fusão a arco voltaico com atmosfera inerte de gás argônio mostrado na Figura 3.2.





Figura 3.2 – Forno de fusão a arco voltaico.

O processo de fusão teve início com a limpeza do cadinho utilizando papel toalha e álcool etílico. Após, a matéria-prima foi acomodada no interior do cadinho de modo que o molibdênio em pó ficasse na porção inferior para evitar perca do mesmo durante o processo. Em seguida, a câmara de fusão foi fechada e iniciou-se o procedimento de purga, no qual a bomba de vácuo ficou acionada por um período de 10 minutos e posteriormente foi inserido argônio (5.0 analítico – White Martins) até atingir a pressão de 1 atm. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutivas para garantir que a atmosfera no interior do forno se tornasse inerte.

Posteriormente a purga, iniciou-se a fusão da amostra com o auxílio do eletrodo de tungstênio. A abertura do arco é realizada por intermédio de uma fonte de rádio-frequência que ioniza o gás argônio, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e a amostra. O fole e o sistema de rolamentos possibilitam que o plasma gerado seja movimentado por todo o cadinho, proporcionando a fusão homogênea da amostra. Ao término da fusão, o lingote foi girado dentro do cadinho, de forma que a região que estava em contato com o cadinho pudesse ser fundida. Este procedimento foi repetido por cinco vezes, o que levou a completa homogeneização do lingote do ponto de vista macroscópico.

Após a fusão, as ligas preparadas foram encapsuladas em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e submetidas a tratamento térmico de homogeneização a 1.000 °C por 12 horas em forno tipo mufla (EDG, 7000), mostrado na Figura 3.3, para a eliminação de heterogeneidades resultantes do processo de solidificação do lingote. O resfriamento ocorreu no forno até que esse atingisse a temperatura ambiente.



Figura 3.3 – Forno EDG 7000 utilizado no tratamento térmico de homogeneização.

Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de laminação a quente, objetivando a redução da seção transversal. Nesta etapa, as amostras foram mantidas em um forno tipo mufla à uma temperatura de 800 °C por 3 minutos, e depois passaram pelo laminador

da marca FENN. Tal procedimento foi repetido até que as amostras tivessem espessura de aproximadamente 3,5 mm, sendo a medição feita com o auxílio de um paquímetro analógico. Após o último passe no laminador, as amostras foram resfriadas em água. Os lingotes sofreram redução de área de aproximadamente 60%. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam o forno e o laminador empregados no processo, respectivamente.



Figura 3.4 - Forno utilizado no processo de laminação a quente.



Figura 3.5 - Laminador utilizado no processo de laminação a quente.

Após a laminação, as amostras foram solubilizadas em atmosfera inerte à temperatura de 1.000 °C por 1 hora. O resfriamento a partir do campo  $\beta$  foi realizado em água. O forno utilizado no tratamento térmico de solubilização é mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Forno resistivo utilizado no tratamento térmico de solubilização.

## 3.2. Caracterização química e microestrutural do substrato

#### 3.2.1. Análise da composição química

A fluorescência de raios-X (FRX) consiste em uma técnica não destrutiva de análise quali-quantitativa da composição química. A FRX baseia-se no efeito fotoelétrico, onde a ejeção de elétrons das camadas mais externas da distribuição eletrônica ocorre devido a irradiação de um átomo por fótons de alta energia. A ocupação dessa vacância por elétrons de camadas mais externas promove a liberação de radiação fluorescente ou característica, da qual a intensidade e comprimento de onda (ou energia) são definidas através de um espectrômetro.

A composição química das amostras foi determinada utilizando o equipamento de fluorescência de raios-X (Shimadzu, EDX-7000) apresentado na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Equipamento de fluorescência de raios-X Shimadzu EDX-7000.

## 3.2.2. Análise Metalográfica

As amostras foram analisadas metalograficamente por meio de microscopia óptica (MO) em microscópio da marca Olympus, modelo BX53M.

O microscópio óptico mostrado na Figura 3.8 possui câmera digital de aquisição de imagens (Olympus, LC30) e programa de análise de imagens (LCmicro). A preparação das amostras iniciou-se com o lixamento utilizando lixas d'água de granulometrias #200, #400, #600 e #1200. Posteriormente, foi feito o polimento com pasta de diamante de 6,0 µm lubrificado com álcool, seguido do polimento final com pasta de diamante de 1 µm. Por fim,

para revelar a microestrutura as amostras foram atacadas quimicamente com reagente químico Kroll (70 ml de água destilada, 10 ml de HF e 10 ml de HNO<sub>3</sub>). As amostras Zr-CP e Zr-3Mo foram atacadas utilizando o método de imersão, já a amostra Zr-10Mo passou por um processo no qual a mesma foi atacada quimicamente e posteriormente polida com pasta de diamante de 1  $\mu$ m, este procedimento foi repetido até que a microestrutura fosse revelada.



Figura 3.8 – Microscópio óptico Olympus BX53M.

## 3.2.3. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica analítica não destrutível utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina do material. Esta técnica baseia-se na difração que feixes de raios-X podem sofrer quando os mesmos incidem em um reticulado organizado de átomos. Dependendo da organização dos átomos, o feixe incidente terá interferência destrutiva em algumas direções e construtiva em outras. A interferência construtiva acontece quando a diferença da trajetória do feixe espalhado por planos sucessivos for igual a um número de comprimento de onda inteiro. De acordo com a lei de Bragg, a condição para haver difração é dada pela Equação 3.1:

 $n\lambda = 2dsen\theta$  (Equação 3.1)

Onde:

- n = número inteiro de comprimento de onda;
- $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;
- d = distância interplanar dos sucessivos planos do cristal;
- $\theta$  = ângulo entre o plano atômico e os feixes incidente e refletido.

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados em difratômetro da marca Panalytical, modelo X' Pert<sup>3</sup> equipado com detector X' Celerator apresentado na Figura 3.9, usando alvo de cobre com radiação de comprimento de onda  $\lambda$ =1,5406 Å, filtro de níquel e fendas de 1 e 2. Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura com variação angular de 20 entre 30° e 100°. A identificação das fases da estrutura cristalina das amostras foi feita através da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões de difração do banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD do inglês Inorganic Crystal Structure Database), conforme as seguintes fichas cristalográficas: HC (ICSD 43700), CCC (ICSD 52544) e Mo<sub>2</sub>Zr (ICSD 105115). A fase ômega foi identificada com base em publicações científicas.



Figura 3.9 – Difratômetro de raios-X Panalytical X' Pert<sup>3</sup>.

## 3.3. Caracterização da resistência a corrosão do substrato via polarização anódica

A resistência a corrosão do substrato foi avaliada por meio da técnica de polarização anódica. A célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão em solução aquosa 0,9% NaCl, à temperatura ambiente, consistiu de um eletrodo de Ag/AgCl como padrão de referência, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada) com área de exposição ao eletrólito de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. O arranjo experimental é mostrado na Figura 3.10.



Figura 3.10 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

As amostras foram preparadas por lixamento e polimento, similar ao processo empregado na preparação das amostras para analise metalográfica com exceção do polimento final que foi executado utilizando uma solução de sílica coloidal (260 ml sílica Mastermet 2 +  $40 \text{ ml H}_2\text{O}_2 + 4 \text{ ml H}\text{NO}_3 + 1,5 \text{ ml HF}$ ), seguidos de lavagem em ultrassom com água por 3 minutos e secagem com jato de N<sub>2</sub>. O equipamento utilizado no ensaio foi um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Figura 3.11), e o software de controle foi o NOVA® 1.11.



Figura 3.11 - Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N.

Medidas do potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas durante os primeiros 3600 s de imersão das amostras em solução salina. Posteriormente, foi realizado o ensaio de polarização anódica com taxa de varredura de 1 mV/s e potencial em relação ao eletrodo de Ag/AgCl de -1,5 V a +2,0 V. A partir das curvas de polarização obtidas, os valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) foram estimados utilizando a técnica de extrapolação de Tafel da porção linear da curva catódica e anódica. A taxa de corrosão, em µm/ano foi obtida a partir da densidade de corrosão usando-se a Lei de Faraday (Equação 3.2).

Taxa de corrosão (
$$\mu$$
m/ano)= $\frac{3,27ai}{nD}$  (Equação 3.2)

Onde:

a = peso atômico do metal a ser corroído

 $i = densidade \ de \ corrosão$ 

n = mudança de valência

D = densidade do metal a ser corroído

## 3.4. Síntese e caracterização dos nanotubos de ZrO2

## 3.4.1. Anodização eletroquímica

A modificação superficial das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) a partir da formação de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> foi realizada empregando o processo eletroquímico de

anodização. A preparação das amostras envolveu as etapas de lixamento, com lixas d'água de granulometrias #200, #400, #600 e #1200, de polimento, primeiramente com pasta de diamante de 6,0  $\mu$ m lubrificado com álcool e posteriormente com solução de sílica coloidal, de lavagem em ultrassom com álcool isopropílico e água desmineralizada, ambas com duração de 3 minutos e por fim, de secagem com jato de N<sub>2</sub>.

As amostras foram anodizadas utilizando o equipamento potenciostato/galvanostato (AutoLab/PGSTAT302N), em célula de dois eletrodos, sendo as ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) o ânodo (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de platina (Pt) o cátodo (contra eletrodo). Os eletrodos foram mantidos separados a uma distância de 2,5 cm e imersos em eletrólitos a base de fluoreto que estiveram sob agitação magnética durante todo o processo com a finalidade de reduzir a espessura da dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito, assegurando a uniformidade da densidade de corrente local e estabilidade da temperatura na superfície do eletrodo de trabalho.

A tensão de anodização foi elevada a uma taxa de 2V/min até atingir o valor final de 20 V, o qual foi mantido constante até o final do processo. A Tabela 3.2 destaca os parâmetros utilizados na anodização.

Flatuálita	Tempo	Tensão	
Eletronito	(Minutos)	linutos) (V)	
0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina	60	20	Ambiente
$1 \text{ M} (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + 0,15 \text{ M} \text{NH}_4 \text{F} + \text{Água destilada}$	60	20	Ambiente
1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,15 M NH <sub>4</sub> F + Água destilada	30	20	Ambiente

Tabela 3-2 – Parâmetros utilizados no processo de anodização.

#### 3.4.2. Tratamento térmico de cristalização dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>

O tratamento térmico para cristalização dos nanotubos de  $ZrO_2$  das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo, anodizadas em solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, foi realizado em forno tipo mufla (EDG, 7000), mostrado na Figura 3.3. As temperaturas de tratamento térmico foram 450 °C e 650 °C, utilizando taxa de aquecimento de 30°C/min, tempo de patamar de 3 horas, atmosfera não inerte e resfriamento ao ar. Tais parâmetros foram selecionados baseado na literatura para a cristalização de nanotubos formados em substratos de Zr-CP e indicados previamente na Tabela 2.1.

#### 3.4.3. Caracterização morfológica e estrutural dos nanotubos de ZrO2

Os nanotubos de ZrO<sub>2</sub> foram caracterizados morfologicamente via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM, do inglês Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) em microscópio Philips, modelo XL30.

As imagens da seção transversal foram obtidas a partir da introdução de riscos na superfície das amostras. Já a avaliação da homogeneidade e diâmetro dos nanotubos foi feita por meio da vista superior das imagens. As dimensões dos nanotubos foram determinadas a partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura com o auxílio do programa de processamento de imagens ImageJ®.

As ligas de Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas e tratadas termicamente foram analisadas por difração de raios-X em modo de ângulo rasante (GAXRD do inglês Glancing Angle X-Ray Diffraction) com o intuito de determinar a presença de fases cristalinas do ZrO<sub>2</sub> (monoclínica, tetragonal, cúbica). Os ensaios foram executados em difratômetro da marca Panalytical, modelo X' Pert<sup>3</sup> equipado com detector X' Celerator, usando alvo de cobre com radiação de comprimento de onda  $\lambda$ =1,5406 Å, filtro de níquel, ângulo ômega de incidência  $\omega$ = 2° e fendas de 1/16 e 1/8, convergente e divergente respectivamente. Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura com variação angular de 20° e 60°.

A identificação das fases foi realizada comparando os espectros de difração da amostra, com os espectros presentes no banco de dados ICSD, conforme as seguintes fichas cristalográficas: monoclínica (ICSD 403483), tetragonal (ICSD 180936) e cúbica (ICSD 173962).

## 3.4.4. Análise da composição química e rugosidade do filme de nanotubos de ZrO2

A composição química da superfície das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo, anodizadas em solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratadas termicamente na temperatura de 650 °C por 3 horas, foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) usando equipamento modelo K-Alpha (Thermo Scientific) com fonte Al K $\alpha$  representado na Figura 3.12.



Figura 3.12 – Equipamento modelo K-Alpha utilizado no ensaio de XPS.

A rugosidade do filme de nanotubos de  $ZrO_2$  da amostra Zr-CP (anodizada a 20V por 1 hora, utilizando como eletrólito a solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina) nas condições: anodizada e após cristalização nas temperaturas de 450 °C e 650 °C foi obtida pela técnica de microscopia de força atômica em equipamento da marca Park Systems, modelo NX10, mostrado na Figura 3.13. A varredura foi feita em modo de modulação de força, em uma área de 10 × 10 µm, com velocidade de varredura de 0,30 Hz. Os valores de rugosidade foram obtidos com o auxílio do software Gwyddion®.



Figura 3.13 – Microscópio de força atômica Park Systems NX10.

#### 3.4.5. Análise da molhabilidade do filme de nanotubos de ZrO2

A molhabilidade do filme de nanotubos de  $ZrO_2$  formados em substratos de Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo por anodização em solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, por 1 hora a 20V e tratadas termicamente na temperatura de 450 e 650 °C por 3 horas foi avaliada através de medições de ângulo de contato usando a técnica gota séssil em equipamento da marca Data Physics, modelo OCA 15 (Figura 3.14). Uma gota de água deionizada foi depositada lentamente na superfície da amostra com o auxílio de uma seringa e as imagens foram capturadas por uma câmera USB 3. Os valores de ângulo de contato foram obtidos usando o software SCA®.



Figura 3.14 – Medidor de ângulo de contato Data Physics OCA 15.

# 3.4.6. Caracterização da estabilidade eletroquímica do filme de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> via EIE

A estabilidade eletroquímica do filme de nanotubos de  $ZrO_2$  das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas a 20 V por 1 hora, utilizando como eletrólito a solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, foi avaliada por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Para fins de comparação, os substratos das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) sem qualquer modificação superficial também foram avaliados.

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIE em solução aquosa 0,9% NaCl, à temperatura ambiente, consistiu de um eletrodo de Ag/AgCl como padrão de referência, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada) com área de exposição ao eletrólito de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. O arranjo experimental e o equipamento utilizado no ensaio foram os mesmos apresentados anteriormente nas Figuras 3.10 e 3.11.

As amostras sem modificação superficial foram preparadas conforme o preparo das amostras citado no tópico 3.3, enquanto que as amostras com filme de nanotubos de  $ZrO_2$  antes de serem ensaiadas foram lavadas em ultrassom com água deionizada por 3 minutos e secadas com jato de  $N_2$ .

Medidas do potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas durante os primeiros 3600 s de imersão das amostras em solução salina. Posteriormente, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, e amplitude de perturbação de 10 mV. Os resultados foram apresentados como diagramas de Bode (módulo de impedância (|Z|) e ângulo de fase ( $\phi$ )) e discutidos qualitativamente.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Caracterização química e microestrutural dos substratos das ligas Zr-Mo

A composição química das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) obtidas pela fusão em forno a arco voltaico foi analisada por fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados apresentados na Tabela 4.1, mostram que os teores dos elementos químicos ficaram próximos as composições nominais.

Ligo	Composição química por FRX		
Liga	Zr	Мо	
Zr-CP	balanço	-	
Zr-3Mo	balanço	$2,\!68\pm0,\!07$	
Zr-10Mo	balanço	$8{,}41\pm0{,}09$	

Tabela 4.1 – Composição química nominal e medida das amostras analisadas.

A microestrutura das amostras submetidas a tratamentos termo-mecânicos de homogeneização, laminação à quente e solubilização com resfriamento em água foi avaliada por meio de microscopia óptica e difração de raios-X.

As Figuras 4.1 e 4.2 exibem a micrografia e o difratograma de raios-X do Zr-CP, respectivamente. Nota-se na micrografia a presença exclusiva da estrutura "basket-weave"

característica da fase  $\alpha$ , conforme já era esperado, devido à ausência de elemento  $\beta$ estabilizador, a qual é confirmada no padrão de difração de raios-X.

A micrografia da amostra Zr-3Mo apresentada na Figura 4.3 exibe uma estrutura acicular típica da martensita, dispersa na matriz de fase  $\beta$  com grãos equiaxiais grosseiros. O difratograma de raios-X (Figura 4.4) indica a efetividade do elemento  $\beta$ -estabilizador, exibindo picos que representam as fases  $\alpha$ ',  $\beta \in \omega$ . Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Suyalatu et al. (2011), que identificou as mesmas fases para a liga Zr-3Mo solubilizada a 900 °C por 1 hora e resfriada em água e com o trabalho de Zhou; Qiu et al. (2013), que para a mesma liga, solubilizada a 950 °C por 30 minutos e resfriada em água, também identificou a presença das fases  $\alpha$ ',  $\beta \in \omega$ .



Figura 4.1 – Micrografia do Zr-CP solubilizado a 1000 °C por 1 hora e resfriado em água.



Figura 4.2 - Difratograma de raios-x do Zr-CP solubilizado a 1000 °C por 1 hora e resfriado em água.



Figura 4.3 - Micrografia da liga Zr-3Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água.



Figura 4.4 - Difratograma de raios-x da liga Zr-3Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água.

A análise das Figuras 4.5 e 4.6 permite constatar que na liga Zr-10Mo as fases  $\alpha$ ' e  $\omega$  são suprimidas, havendo somente a presença da fase  $\beta$ . Este fato está associado ao aumento da estabilidade da fase  $\beta$  ocasionado pelo aumento do teor de Mo. Embora o teor de Mo seja elevado, nota-se a inexistência da fase intermetálica Mo<sub>2</sub>Zr, fato indicativo de que o tratamento térmico de solubilização promoveu a solubilização total da liga. Suzuki (2018) obteve resultado idêntico para a liga Zr-10Mo produzida sob a mesma rota de fabricação. Além disso, o mesmo autor estudou a liga Zr-15Mo, na qual foi observada a existência do composto intermetálico Mo<sub>2</sub>Zr, sugerindo que ligas com teor de Mo acima de 10 (% em peso) demandam tratamento térmico de solubilização com temperatura superior à 1000 °C.



Figura 4.5 – Micrografia da liga Zr-10Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água.



Figura 4.6 - Difratograma de raios-x da liga Zr-10Mo solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água.

## 4.2. Caracterização da resistência a corrosão dos substratos das ligas Zr-Mo

Os valores de potencial de circuito aberto (OCP) obtidos após 3600 segundos de imersão em solução aquosa 0,9% NaCl, à temperatura ambiente, foram: -531 mV, -504 mV e -463 mV para as amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Z-10Mo, respectivamente. A análise dos valores de OCP indica que a amostra Zr-10Mo (fase  $\beta$ ) apresenta maior estabilidade a corrosão do que as amostras Zr-3Mo (fases  $\alpha$ ',  $\omega \in \beta$ ) e Zr (fase  $\alpha$ ). A Figura 4.7 apresenta a curvas de OCP das
três ligas analisadas. Observa-se que todos os potenciais se deslocaram positivamente, indicando a formação espontânea do filme de passivação na superfície das amostras após imersão em solução salina. Estes resultados concordam com os encontrados por Zhou *et al.* (2013). Segundo os autores, a adição de Mo torna o filme de óxido mais estável termodinamicamente, de modo que as ligas Zr-3Mo e Zr-10Mo tenham menor tendência a corrosão comparado ao Zr-CP.



Figura 4.7 – Curvas de OCP das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% Mo em peso) imersas em solução 0,9% NaCl.

A Figura 4.8 mostra as curvas de polarização das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso). Embora a microestrutura seja diferente nas três amostras avaliadas, o comportamento em relação à corrosão foi bastante similar. Em todas as amostras verifica-se a formação do filme de óxido passivo, dando início a região anódica passiva. À medida que o potencial aumenta, há a quebra do filme passivo, levando ao início da região anódica transpassiva que pode ocasionar a corrosão por pite, seguida do estágio de repassivação.



Figura 4.8 – Curvas de polarização das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) após 1 hora de imersão em solução 0,9% NaCl.

A Tabela 4.2 destaca os valores médios de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e taxa de corrosão calculada pela Lei de Faraday. A amostra Zr-3Mo apresenta os menores valores de  $i_{corr}$  e taxa de corrosão, o que sugere maior resistência a corrosão em relação as outras amostras testadas. Zhou *et al.*(2013) obtiveram resultados similares ao avaliar as mesmas ligas do sistema Zr-Mo, isto sugere que a fase  $\omega$  presente na amostra Zr-3Mo contribui positivamente no aumento da resistência a corrosão.

Tabela 4.2 - Valores médios de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) e taxa de corrosão.

Liga	$E_{corr}(V)$	I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (μm/ano)
Zr-CP	$-0,684 \pm 0,042$	$0,\!523\pm0,\!432$	$5,966 \pm 5,173$
Zr-3Mo	$-0,650 \pm 0,007$	0,231 ± 0,035	$2,\!662\pm0,\!385$
Zr-10Mo	$-0,605 \pm 0,016$	$0,\!557\pm0,\!094$	$6,585 \pm 1,543$

A Tabela 4.3 mostra os valores médios de densidade de corrente de passivação (i<sub>pass</sub>), potencial de transpassivação (E<sub>trans</sub>) e densidade de corrente de repassivação (i<sub>repass</sub>). De acordo com os valores de i<sub>pass</sub>, a liga Zr-3Mo demonstrou maior capacidade de formação do

filme de óxido estável. Já segundo os valores de E<sub>trans</sub> e i<sub>repass</sub>, a liga Zr-10Mo apresenta maior resistência a corrosão por pite e maior capacidade de repassivação.

Tabela 4.3 - Valores médios de densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ), potencial de transpassivação ( $E_{trans}$ ) e densidade de corrente de repassivação ( $i_{repass}$ ).

 Liga	i <sub>pass</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>trans</sub> (V)	i <sub>repass</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	
Zr-CP	$5,325 \pm 2,326$	$0,\!575\pm0,\!163$	$0,735\pm0,389$	
 Zr-3Mo	$2,\!890\pm0,\!269$	$0,\!538\pm0,\!255$	$0,\!687\pm0,\!431$	
 Zr-10Mo	$4,350\pm1,513$	$0,666 \pm 0,155$	$0,\!231\pm0,\!035$	

## 4.3. Crescimento da camada de nanotubos de ZrO<sub>2</sub>

A morfologia dos nanotubos de dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) formados na superfície das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) através da anodização eletroquímica a 20 V por 1 hora, utilizando como eletrólito a solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, a temperatura ambiente, sob agitação magnética, é mostrada na Figura 4.9 (a-c).



Figura 4.9 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos nanotubos formados em eletrólito orgânico em 1 hora de anodização a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-3Mo (c) Zr-10Mo.

200 nm

A análise da vista superior das imagens de microscopia eletrônica de varredura, evidencia que houve o crescimento da estrutura nanotubular nas três amostras testadas. Notase que a adição de molibdênio (Mo) provocou mudanças na uniformidade e espaçamento entre as paredes dos nanotubos. Na amostra Zr-10Mo não é observada a presença de regiões vazias (sem nanotubos). Entretanto, observa-se nanotubos com topos fechados devido a presença de um filme de óxido. A Tabela 4.4 apresenta o diâmetro interno, diâmetro externo e comprimento da camada de nanotubos. Verifica-se que não há diferenças significativas nos diâmetros. No entanto, o comprimento da camada nanoestruturada formada no Zr-CP é aproximadamente duas vezes maior do que o das outras amostras, indicando que o Mo reduz a taxa de dissolução química dos íons de fluoreto durante a anodização.

Ligo	Diâmetro interno	Diâmetro externo	Comprimento
Liga	( <b>nm</b> )	( <b>nm</b> )	(µm)
Zr-CP	$17,3 \pm 2,9$	$36,9\pm3,5$	$2,0\pm0,03$
Zr-3Mo	$19,0 \pm 3,0$	36,3 ± 2,9	$1,0\pm0,05$
Zr-10Mo	$16,1 \pm 1,3$	33,9 ± 2,6	$1,3\pm0,01$

Tabela 4.4 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito orgânico em 1 hora de anodização a 20 V, obtidas com o auxílio do software ImageJ®.

As Figuras 4.10 a 4.12 ilustram os difratogramas obtidos por difração de raios-X no modo de ângulo rasante dos nanotubos crescidos em eletrólito orgânico em 1 hora de anodização a 20 V. Observa-se somente picos pertencentes ao substrato, fase  $\alpha$  para a amostra Zr-CP e fase  $\beta$  para as amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo, indicando que as amostras anodizadas possuem estrutura amorfa. A ausência dos picos da fase  $\alpha$ ' e  $\omega$  associado ao substrato da liga Zr-3Mo pode estar relacionado ao modo de análise de ângulo rasante empregado.



Figura 4.10 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-CP anodizada em eletrólito orgânico por 1 hora a 20 V.



Figura 4.11 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em eletrólito orgânico por 1 hora a 20 V.



Figura 4.12 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em eletrólito orgânico por 1 hora a 20 V.

As curvas de anodização obtidas durante os ensaios eletroquímicos de anodização, usando eletrólito orgânico por 1 hora a 20 V, são apresentadas na Figura 4.13. Inicialmente há o aumento da densidade da corrente concomitante à formação da camada barreira de óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>). No tempo igual a 600 segundos, o potencial de 20 V é alcançado e a densidade de corrente começa a diminuir de maneira controlada, em função da competição entre os fenômenos de oxidação eletroquímica e dissolução química, responsáveis pelo crescimento da estrutura nanotubular uniforme.



Figura 4.13 - Curvas de anodização das amostras Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas em eletrólito orgânico por 1 hora a 20 V.

Objetivando avaliar o efeito do tipo de eletrólito na morfologia dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub> em substratos de ligas de Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso), realizou-se a anodização eletroquímica tendo como eletrólito a solução aquosa, 1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 M NH<sub>4</sub>F + Água destilada. Os demais parâmetros do processo foram mantidos iguais aos utilizados para o eletrólito orgânico. A estrutura nanotubular formada nesta condição é exibida na Figura 4.14 (a-c). Observa-se que a morfologia obtida possui características que diferem da morfologia dos nanotubos formados utilizando eletrólito orgânico. A camada de óxido nanotubular obtida apresenta nanotubos abertos no topo, com paredes definidas e ordenadas. Além disso, nota-se que o crescimento dos nanotubos não é uniforme, verificando-se grande diferença no comprimento dos mesmos.





Figura 4.14 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 1 hora de anodização a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-3Mo (c) Zr-10Mo.

A Tabela 4.5 destaca as informações dimensionais dos nanotubos. Nota-se que ao aumentar o teor de Mo os diâmetros interno e externo diminuíram, reforçando a análise de que o Mo reduz a taxa de dissolução química dos íons de fluoreto durante a anodização. Ao comparar as dimensões dos nanotubos formados em eletrólito orgânico com as dimensões dos nanotubos formados em eletrólito aquoso, é observado que os diâmetros interno e externo são

maiores quando utilizado eletrólito aquoso, isto é explicado pela menor viscosidade deste eletrólito, que permite maior difusão de íons fluoreto e consequentemente nanotubos com maiores diâmetros.

Tabela 4.5 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 1 hora de anodização a 20 V, obtidas a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura e auxílio do software ImageJ®.

Ligo	Diâmetro interno	Diâmetro externo
Liga	( <b>nm</b> )	( <b>nm</b> )
Zr-CP	$47,0 \pm 3,0$	$67,0 \pm 4,0$
Zr-3Mo	$40,0 \pm 2,4$	$65,3 \pm 3,7$
Zr-10Mo	$28,8\pm2,7$	$56,7 \pm 3,5$

A obtenção do comprimento dos nanotubos não foi possível para essa condição experimental, eletrólito aquoso, pois ao introduzir o risco na superfície das amostras, os nanotubos se desprenderam do substrato, conforme evidenciado na Figura 4.15 (região mais clara), em decorrência de sua fraca adesão.



Figura 4.15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura indicando o desprendimento dos nanotubos do substrato Zr-CP.

As Figuras 4.16 a 4.18 ilustram os difratogramas de raios-X obtidos no modo de ângulo rasante dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 1 hora de anodização a 20 V. Verifica-se somente picos pertencentes ao substrato, fase  $\alpha$  para a amostra Zr-CP e fase  $\beta$  para as amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo, indicando que as amostras anodizadas possuem filme com estrutura amorfa.



Figura 4.16 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-CP anodizada em eletrólito aquoso por 1 hora a 20 V.



Figura 4.17 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em eletrólito aquoso por 1 hora a 20 V.



Figura 4.18 - Difratograma de raios-x no modo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em eletrólito aquoso por 1 hora a 20 V.

As curvas de anodização obtidas durante os ensaios eletroquímicos de anodização, usando eletrólito aquoso por 1 hora a 20 V, são mostradas na Figura 4.19. As curvas evidenciam o desequilíbrio entre as reações de oxidação eletroquímica e dissolução química após o tempo de 600 segundos, o que pode estar associado ao crescimento desordenado dos nanotubos exibido nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 4.14. Além disso, notase que as curvas de anodização das amostras contendo Mo em sua composição atingiram maiores valores de densidade de corrente.



Figura 4.19 – Curvas de anodização das amostras Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) anodizadas em eletrólito aquoso por 1 hora a 20 V.

Visando avaliar o efeito do tempo de anodização na formação dos nanotubos obtidos em solução aquosa (1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,15 M NH<sub>4</sub>F + Água destilada) foi realizado o ensaio de anodização a 20 V por 30 minutos a temperatura ambiente com agitação magnética. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostrada na Figura 4.20, demonstram que houve a formação de nanotubos nas três amostras avaliadas, porém há a presença de um filme de óxido que inibe a nítida visualização dos mesmos, dificultando a avaliação da uniformidade. Após a execução do ensaio, nas etapas de lavagem ultrassônica e secagem com nitrogênio gasoso, a camada de óxido formada foi parcialmente removida, sugerindo fraca adesão dos nanotubos ao substrato.





Figura 4.20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V na superfície dos substratos de (a) Zr-CP (b) Zr-3Mo (c) Zr-10Mo.

Nesta condição de ensaio, assim como na anodização em similar eletrólito aquoso por 1 hora, devido a fraca adesão também não foi possível a aquisição das imagens da seção transversal no microscópio eletrônico de varredura, impossibilitando a mensuração do comprimento dos nanotubos. Os valores dos diâmetros interno e externo são exibidos na Tabela 4.6, os nanotubos formados na superfície das amostras de Zr-3Mo e Zr-10Mo apresentaram dimensões similares e menores comparado aos nanotubos formados na superfície do Zr-CP. Em relação a anodização com eletrólito aquoso por 1 hora, os nanotubos formados empregando tempo de anodização de 30 minutos apresentam diâmetros menores, verificando que quanto maior o tempo de anodização maior é a dissolução química promovida pela presença dos íons fluoreto e assim, maiores são as dimensões dos nanotubos.

Tabela 4.6 - Dimensões dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 30 minutos de anodização a 20 V obtidas a partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura e auxílio do software ImageJ®.

Lizo	Diâmetro interno	Diâmetro externo
Liga	( <b>nm</b> )	( <b>nm</b> )
Zr-CP	$38,6 \pm 4,0$	67,6±3,8
Zr-3Mo	$29,6 \pm 1,9$	$46,7 \pm 2,3$
Zr-10Mo	$28,8\pm1,7$	$47,5 \pm 4,0$

As Figuras 4.21 a 4.23 ilustram os difratogramas obtidos por difração de raios-X no modo de ângulo rasante dos nanotubos formados em eletrólito aquoso em 30 minutos de anodização a 20 V. Percebe-se somente picos pertencentes ao substrato, fase  $\alpha$  para a amostra Zr-CP e fase  $\beta$  para as amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo, indicando que as amostras anodizadas em solução aquosa com inferior tempo de anodização (30 minutos) também possuem filme com estrutura amorfa.



Figura 4.21 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-CP anodizada em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V.



Figura 4.22 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V.



Figura 4.23 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V.

As curvas de anodização obtidas usando eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V, são representadas na Figura 4.24. Assim como ocorreu no ensaio que utilizou os mesmos parâmetros deste, com exceção do tempo que foi de 1 hora (duas vezes maior), as curvas também evidenciam o desequilíbrio entre as reações de oxidação eletroquímica e dissolução química, explicando o crescimento desorganizado dos nanotubos.



Figura 4.24 - Curvas de anodização das amostras anodizadas em eletrólito aquoso por 30 minutos a 20 V.

### 4.4. Cristalização dos nanotubos de ZrO2

As Figuras 4.25 a 4.27 apresentam os difratogramas obtidos por difração de raios-X no modo de ângulo rasante, das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo, anodizadas em solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, por 1 hora a 20V e tratadas termicamente para cristalização dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub>, nas temperaturas de 450 °C e 650 °C por 3 horas.

A partir dos difratogramas observa-se que as amostras na condição anodizada apresentam filmes com estrutura amorfa, sendo identificados somente picos relacionados ao substrato. Além disso, nota-se que o tratamento térmico nas temperaturas de 450 °C e 650 °C promoveu a cristalização da estrutura, sendo identificados picos das fases cúbica e monoclínica, independente da temperatura e composição química do substrato.



Figura 4.25 – Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-CP anodizada em solução orgânica e tratada termicamente.



Figura 4.26 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-3Mo anodizada em solução orgânica e tratada termicamente.



Figura 4.27 - Difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante da amostra Zr-10Mo anodizada em solução orgânica e tratada termicamente.

### 4.5. Analise da composição química da superfície nanoestruturada de ZrO2

A composição química da superfície das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo, anodizadas em solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, por 1 hora a 20V e tratadas termicamente na temperatura de 650 °C por 3 horas, foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As Figuras 4.28 a 4.30 apresentam os espectros das amostras anodizadas (à esquerda) e das amostras anodizadas e tratadas termicamente (à direita). Em todas as amostras verifica-se a presença de C e N que pode ser atribuído a contaminação decorrente do eletrólito orgânico ou de fonte externa, além disso nota-se a presença do pico Zr3d, associado a formação do filme de ZrO2. Nas amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo observa-se também a presença do pico Mo3d, sugerindo a formação de MoO<sub>3</sub>. Ao comparar as amostras anodizadas com as amostradas anodizadas e tratadas termicamente, conclui-se que o tratamento térmico a 650 °C eliminou o fluoreto residual do eletrólito utilizado na anodização. Wang e Luo (2012) observaram o mesmo fenômeno em seus estudos envolvendo o tratamento térmico a 400 °C por 3 horas de nanotubos de ZrO<sub>2</sub> formados via anodização em substrato de Zr e por meio de analises eletroquímicas concluíram que a redução da quantidade de fluoreto residual após o tratamento térmico aumentou a resistência a corrosão da amostra estudada.



Figura 4.28 – Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-CP anodizada em solução orgânica, 0,35%  $NH_4F$  + 5%  $H_2O$  + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura de 650 °C por 3 horas.



Figura 4.29 - Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-3Mo anodizada em solução orgânica, 0,35%  $NH_4F$  + 5%  $H_2O$  + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura de 650 °C por 3 horas.



Figura 4.30 - Espectros da análise de XPS da superfície da amostra Zr-10Mo anodizada em solução orgânica, 0,35%  $NH_4F$  + 5%  $H_2O$  + Glicerina, por 1 hora a 20 V e tratada termicamente na temperatura de 650 °C por 3 horas.

### 4.6. Medidas de rugosidade da superfície nanoestruturada de ZrO2

A topografia da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> foi analisada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). As Figuras 4.31 a 4.33 apresentam as imagens tridimensionais da topografia da amostra Zr-CP nas condições: anodizada em solução orgânica e após cristalização nas temperaturas de 450 °C e 650 °C. Nota-se que o tratamento térmico provocou o efeito de aglomeração dos nanotubos.



Figura 4.31 – Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição: anodizada.



Figura 4.32 - Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição: após cristalização a 450 °C.



Figura 4.33 - Imagem de AFM da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> da amostra Zr-CP na condição: após cristalização a 650 °C.

Os valores de rugosidade expressos em RMS (Root Mean Square) da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> são expressos na Tabela 4.7. Observa-se que a amostra anodizada possui rugosidade maior do que a amostra polida, além disso, nota-se que a cristalização da estrutura nanotubular resultou no aumento da rugosidade e por fim, verifica-se que a amostra tratada termicamente a 650 °C tem maior valor de rugosidade comparada à amostra submetida a tratamento térmico a 450 °C, embora ambas apresentem fase similares (cúbica e monoclínica). Subtende-se assim, que dentre as amostras analisadas a amostra cristalizada a 650 °C tem maior heterogeneidade superficial. É esperado que as ligas Zr-Mo apresentem comportamento semelhante, porém a alta aglomeração dos nanotubos nestas amostras, formando intensos vales e picos, inviabilizou a medição da rugosidade pela técnica de AFM.

De acordo com Ehrenfest *et al.*(2010), a superfície rugosa em relação a superfície lisa, aumenta a ancoragem do osso e reforça o travamento biomecânico entre o osso e o implante. Além disso, a superfície rugosa aumenta a energia superficial, melhora a adsorção de proteínas da matriz extracelular e a proliferação e migração de células ósseas e, finalmente, favorece a osseointegração.

Condição	Fases da ZrO2	RMS (nm)	
Substrato Polido	-	$5,2 \pm 1,7$	
Anodizada	Amorfo	38,1 ± 0,8	
TT 450 °C	Cúbica e Monoclínica	$66,1 \pm 4,5$	
TT 650 °C	Cúbica e Monoclínica	159,8 ± 32,6	

Tabela 4.7 – Valores de rugosidade da superfície nanoestruturada de  $ZrO_2$  da amostra Zr-CP obtidos pela análise de AFM.

### 4.7. Medições do ângulo de contato da superfície nanoestruturada de ZrO2

A molhabilidade da superfície nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> foi analisada por meio de medições de ângulo de contato usando a técnica gota séssil. A Figura 4.34 evidencia a variação do ângulo de contato para a amostra Zr-3Mo nas condições: anodizada em eletrólito orgânico e após tratamento térmico nas temperaturas de 450 °C e 650 °C por 3 horas. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos ângulos de contato de todas amostras analisadas, sendo a média obtida a partir de três medições. Verifica-se que as amostras na condição anodizada, com estrutura amorfa, possuem superfície hidrofóbica com ângulo de contato maior do que 90°. Após o tratamento térmico, o ângulo de contato de todas as amostras diminuiu, de modo que as amostras cristalizadas a 650 °C apresentam superfície hidrofílica.



Figura 4.34 - Imagem do ângulo de contato da amostra Zr-3Mo nas condições: (a) Anodizada (b) TT 450 °C (c) TT 650 °C.

Segundo Liu *et al.*(2007), o tratamento térmico da superfície nanoestruturada remove contaminantes orgânicos superficiais, expondo o filme nanotubular às moléculas de água adsorventes, e consequentemente, aumentando a hidrofilicidade da superfície.

De acordo com Liao *et al.*(2003), as células responsáveis pela formação óssea aderem melhor à superfície hidrofílica do que à superfície hidrofóbica. Desse modo, superfícies hidrofílicas favorecem o processo de osseointegração entre o osso e o implante.

Tabela 4.8 - Valores de ângulo de contato das amostras Zr-CP, Zr-3Mo e Zr-10Mo em diferentes condições.

Condiaão	Ângulo de Contato (°)			
Condição	Zr-CP	Zr-3Mo	Zr-10Mo	
Substrato Polido	89,7 ± 2,2	$101,0 \pm 1,4$	84,9±0,6	
Anodizada	123,0 ± 2,3	$103,9 \pm 2,2$	$105,7\pm2,7$	
TT 450 °C	$93,2 \pm 3,4$	82,9 ± 5,0	$79,9\pm0,4$	
TT 650 °C	76,4 ± 4,2	31,5 ± 1,3	$41,5 \pm 2,1$	

### 4.8. Caracterização da estabilidade eletroquímica do filme de nanotubos de ZrO2

Os diagramas de Bode (módulo de impedância |Z| e ângulo de fase ( $\phi$ )) das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso) com e sem tratamento de modificação de superfície via anodização a 20 V por 1 hora, utilizando como eletrólito a solução orgânica, 0,35% NH<sub>4</sub>F + 5% H<sub>2</sub>O + Glicerina, obtidos através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica são expressos nas Figuras 4.35 a 4.40.

A análise dos diagramas de Bode permite a identificação de duas regiões distintas, a região entre 1.000 a 10.000 Hz, onde o ângulo de fase é próximo de 0° e o módulo de impedância é quase constante, o que indica um comportamento resistivo, associado a resistência da solução, e a região entre 0,01 a 100 Hz, em que o ângulo de fase se aproxima de 90°, com exceção da amostra Zr-10Mo com superfície nanotubular em que o ângulo de fase se aproxima de 60°. Em se tratando da análise do módulo de impedância, este apresenta uma relação com coeficiente angular de -1, indicando comportamento capacitivo, típico de materiais passivos com elevada resistência a corrosão. As ligas Zr-(0, 3)Mo (% em peso) em ambas as condições de superfície estudadas, apresentaram altos valores de impedância em baixa frequência, na ordem de  $10^5 - 10^6 \Omega$ .cm<sup>2</sup>, o que sugere sua boa resistência a corrosão. Para a liga Zr-10Mo com superfície nanotubular, nota-se uma diminuição no valor do módulo de impedância, evidenciando comportamento à corrosão inferior ao substrato da respectiva liga. Nota-se que na condição anodizada, com superfície nanotubular, o módulo de impedância segue a seguinte ordem: Zr-CP > Zr-3Mo > Zr-10Mo, indicando que o filme nanotubular de ZrO<sub>2</sub> formado na amostra Zr-CP tem maior estabilidade eletroquímica.



Figura 4.35 – Diagrama de Bode (ângulo de fase ( $\phi$ )) com os dados experimentais da amostra Zr-CP.



Figura 4.36 - Diagrama de Bode (ângulo de fase (\$\$)) com os dados experimentais da amostra Zr-3Mo.



Figura 4.37 - Diagrama de Bode (ângulo de fase (\$\$)) com os dados experimentais da amostra Zr-10Mo.



Figura 4.38 - Diagrama de Bode (módulo de impedância |Z|) com os dados experimentais da amostra Zr-CP.



Figura 4.39 - Diagrama de Bode (módulo de impedância |Z|) com os dados experimentais da amostra Zr-3Mo.



Figura 4.40 - Diagrama de Bode (módulo de impedância |Z|) com os dados experimentais da amostra Zr-10Mo.

## 4.9. Caracterização morfológica da superfície nanotubular de ZrO2 tratada termicamente

A Figura 4.41 apresenta a micrografia obtida via microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra Zr-CP anodizada em solução orgânica, 0,35%  $NH_4F + 5\% H_2O + Glicerina$ , por 1 hora a 20 V e tratada termicamente nas temperaturas de 450 °C e 650 °C por 3 horas.

Assim como observado nas imagens tridimensionais via AFM, verifica-se que o tratamento térmico provocou o efeito de aglomeração dos nanotubos. Comportamento similar é observado para as ligas Zr-3Mo e Zr-10Mo tratadas termicamente nas temperaturas de 450 °C e 650 °C por 3 horas.



Figura 4.41 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície nanoestruturada de ZrO2 da amostra Zr-CP na condição (a) tratada termicamente a 450 °C e (b) tratada termicamente a 650 °C.

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam o resumo dos resultados obtidos no presente trabalho.

		Parâmetros utilizados no processo de anodização				
		0,35% NH <sub>4</sub> F + 5% H <sub>2</sub> O + Glicerina, 1 hora, 20 V	1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,15 M NH <sub>4</sub> F + Água destilada, 1 hora, 20 V	1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,15 M NH <sub>4</sub> F + Água destilada, 30 minutos, 20 V		
Ligas	Fases substrato	D	imensões dos nanotubos (nr	n)		
Zr-CP	α	$\emptyset$ interno = 17,3 $\emptyset$ externo = 36,9 Comprimento = 2,0 µm	Ø interno = 47,0 Ø externo = 67,0	Ø interno = 38,6 Ø externo = 67,6		
Z-3Mo	α', β, ω	$\emptyset$ interno = 19,0 $\emptyset$ externo = 36,3 Comprimento = 1,0 µm	Ø interno = 40,0 Ø externo = 65,3	Ø interno = 29,6 Ø externo = 46,7		
Zr-10Mo	β	Ø interno = 16,1 Ø externo = 33,9 Comprimento = 1,3 µm	Ø interno = 28,8 Ø externo = 56,7	$\emptyset$ interno = 28,8 $\emptyset$ externo = 47,5		

Tabela 4-9 - Resumo das dimensões dos nanotubos de ZrO<sub>2</sub> formados nos substratos de Zr-Mo.

Tabela 4-10 - Resumo dos resultados das análises realizadas nas amostras anodizadas utilizando eletrólito orgânico (0,35%  $NH_4F + 5\% H_2O + Glicerina$ ) a 20 V por 1 hora.

Ligas	Fases substrato	Fases TT 450 °C TT 650 °C	Composição química da superfície anodizada	Composição química da superfície anodizada e TT 650 °C	Rugosidade do filme de nanotubos de ZrO <sub>2</sub> (nm)	Ângulo de contato (°)	Módulo de impedância		
		C/1			Substrato = $5,2$	Substrato = $89,7$			
Zr-CP	α		CubicaZrO2, C, N,MonoclínicaF	ZrO <sub>2</sub> , C, N	Anodizada = $38,1$	Anodizada = $123,0$			
		Monoclinica			$11450^{\circ}C = 66,1$	$11450^{\circ}C = 93,2$			
					TT 650 °C = 159,8	11650  °C = 76,4			
						Substrato = $101,0$	Amostras anodizadas		
$7r_3M_0$	α', β, ω	$\begin{array}{ccc} Cúbica & ZrO_2, MoO_3 \\ Monoclínica & C, N, F \end{array}$	ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> C, N, F	$ZrO_2$ , $MoO_3$	$ZrO_2$ , $MoO_3$	ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> C, N		Anodizada = 103,9	$7r_{-}CP > 7r_{-}3M_{0} > 7r_{-}$
21-31410				ι C, N, F	C, N, F (		C, N	C, N	C, N
					TT 650 °C = 31,5	101010			
						Substrato $= 84,9$			
Zr-10Mo	ρ	Cúbica ZrO Monoclínica C	ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> C, N		Anodizada = $105,7$			
	р		C, N, F		-	$TT 450^{\circ}C = 79.9$			
		- 7 - 7				TT 650 °C = 41,5			

# 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho envolveu a avaliação da formação de nanotubos de  $ZrO_2$  via anodização na superfície de substratos das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso). Os resultados obtidos permitem extrair as seguintes conclusões:

a. A avaliação da composição química das amostras mostrou que a fusão em forno a arco voltaico resultou em ligas Zr-Mo homogêneas quimicamente. Por meio das análises morfológicas e estruturais notou-se que os tratamentos termo-mecânicos de homogeneização, laminação a quente e solubilização com resfriamento em água foram eficazes. Além disso, tais analises evidenciaram que as microestruturas das ligas Zr-Mo sofreram modificações ao variar o teor de molibdênio. A amostra Zr-CP apresentou estrutura  $\alpha$ , a amostra Zr-3Mo exibiu as estruturas  $\alpha$ ',  $\beta \in \omega$ , e a amostra Zr-10Mo a estrutura  $\beta$ , indicando a efetividade do Mo como elemento  $\beta$ -estabilizador.

b. Os ensaios de corrosão demonstraram que o molibdênio como elemento de liga para o zircônio, melhorou a resistência a corrosão do material. Os dados de polarização indicaram que a amostra Zr-3Mo teve menores valores de i<sub>corr</sub> e taxa de corrosão, sugerindo que esta amostra tem maior resistência a corrosão do que as demais composições avaliadas.

c. Os parâmetros empregados nos processos de anodização, tipo de eletrólito, tensão e tempo, foram adequados para a formação de nanotubos de  $ZrO_2$  na superfície de substratos das ligas Zr-(0, 3, 10)Mo (% em peso). A analise morfológica mostrou que o molibdênio causou alterações no diâmetro interno, diâmetro externo e comprimento dos nanotubos. E a avaliação estrutural evidenciou que todas as amostras anodizadas possuíam estrutura amorfa.

d. O tratamento térmico das amostras anodizadas nas temperaturas de 450 °C e 650 °C por 3 horas promoveu a cristalização da estrutura nanotubular, sendo identificados no difratograma de raios-x no modo de ângulo rasante picos das fases cúbica e monoclínica. Além disso, permitiu eliminar o fluoreto residual do eletrólito utilizado na anodização e provocou o efeito de aglomeração dos nanotubos. e. A composição química do filme nanotubular variou de acordo com a composição química do substrato, de modo que nas amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo além de ZrO<sub>2</sub>, também foi verificada a presença de MoO<sub>3</sub>.

f. A anodização e a cristalização da estrutura nanotubular aumentaram a rugosidade superficial da amostra analisada, sendo o maior valor encontrado para a amostra tratada termicamente a 650 °C por 3 horas.

g. A anodização aumentou a hidrofobicidade da amostra estudada, enquanto que o tratamento térmico da amostra anodizada modificou a superfície de hidrofóbica para hidrofílica.

h. As amostras anodizadas apresentaram altos valores de módulo de impedância em baixa frequência, o que sugere a boa estabilidade eletroquímica. Sendo a impedância do filme de ZrO<sub>2</sub> da amostra Zr-CP maior do que das amostras Zr-3Mo e Zr-10Mo, indicando que o filme formado na mesma tem maior resistência a corrosão e consequentemente maior estabilidade.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a continuação do mesmo através dos seguintes estudos:

- a. Espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras anodizadas e tratadas termicamente na temperatura de 450 °C e 650 °C por 3 horas;
- Avaliação da biocompatibilidade da camada nanoestruturada de ZrO<sub>2</sub> formada nos substratos de Zr-Mo.

#### **Referências Bibliográficas**

ALI, S. A. *et al.* Zirconia: Properties and Application — a Review. *Pakistan Oral & Dental Journal*, v. 34, n. 1, p. 178–183, 2014.

ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A. A zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 68, n. 1, p. 49–53, 2011.

APICELLA, D. *et al.* The importance of cortical bone orthotropicity, maximum stiffness direction and thickness on the reliability of mandible numerical models. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, v. 93, n. 1, p. 150–163, 2010.

AZAMBUJA, M. M. *Efeitos do hidrogênio em ligas de zircônio utilizadas em reatores nucleares*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BANERJEE, S.; DEY, G. K. Metastable microstructure in rapidly solidified zirconium alloys. *Journal of materials science*, v. 39, p. 3985–3998, 2004.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. *Phase transformations examples from titanium and zirconium alloys*. Mumbai: Pergamon materials series, 2007.

BHATTACHARYYA, D. *et al.* Titania Nanotube Array Sensor for Electrochemical Detection of Four Predominate Tuberculosis Volatile Biomarkers. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 163, n. 6, p. B206–B214, 2016.

BJURSTEN, L. M. *et al.* Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo. *Journal* of Biomedical Materials Research - Part A, v. 92, n. 3, p. 1218–1224, 2010.

CARINCI, F. *et al.* Zirconium oxide: Analysis of MG63 osteoblast-like cell response by means of a microarray technology. *Biomaterials*, v. 25, n. 2, p. 215–228, 2004.

CAVALHEIRA, E. D. *Caracterização mecânica e microestrutural do zircaloy-4 obtido por HD e metalurgia do pó.* 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2019.

CHEVALIER, J. *et al.* Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, v. 25, n. 24, p. 5539–5545, 2004.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials, v. 27, n. 4, p. 535-
543, 2006.

COMBA, A. *et al.* Do chemical-based bonding techniques affect the bond strength stability to cubic zirconia? *Materials*, v. 14, n. 14, 2021.

COVACCI, V. *et al.* In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials*, v. 20, n. 4, p. 371–376, 1999.

CREMASCO, A. *Propriedades mecânicas e resistência à corrosão de ligas Ti-35Nb aplicadas como biomaterial*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CRISTACHE, C. M. *et al.* Zirconia and its biomedical applications. *Metalurgia International*, v. 16, n. 7, p. 18–23, 2011.

DHAR, Y.; HAN, Y. Current developments in biofilm treatments: Wound and implant infections. *Engineered Regeneration*, v. 1, p. 64–75, 2020.

EHRENFEST, D. M. *et al.* Classification of osseointegrated implant surfaces: Materials, chemistry and topography. *Trends in Biotechnology*, v. 28, n. 4, p. 198–206, 2010.

FLOREA, D. A. *et al.* Surface modification – A step forward to overcome the current challenges in orthopedic industry and to obtain an improved osseointegration and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 243, 2020.

FOX, K. E. *et al.* Surface modification of medical devices at nanoscale-recent development and translational perspectives. *Biomaterials in Translational Medicine*, p. 163–189, 2019.

GAUTAM, C. *et al.* Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton Transactions*, v. 45, n. 48, p. 19194–19215, 2016.

GUGLIELMOTTI, M. B.; OLMEDO, D. G.; CABRINI, R. L. Research on implants and osseointegration. *Periodontology 2000*, v. 79, n. 1, p. 178–189, 2019.

GUO, L. *et al.* Structure and bioactivity of zirconia nanotube arrays fabricated by anodization. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 6, n. 5, p. 636–641, 2009.

HICKMAN, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. *Journal of Materials Science*, v. 4, n. 6, p. 554–563, 1969.

HOSSEINI, M. G.; DANESHVARI-ESFAHLAN, V.; MALEKI-GHALEH, H. Effect of water and fluoride content of anodizing electrolyte on morphology and corrosion behavior of ZrO2nanotubes developed on zirconium implant. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 25, n. 3, p. 1129–1135, 2016.

IMAI, H. *et al.* Three-dimensional quantification of susceptibility artifacts from various metals in magnetic resonance images. *Acta Biomaterialia*, v. 9, n. 9, p. 8433–8439, 2013.

ISMAIL, S. *et al.* Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium. *Corrosion Science*, v. 53, n. 4, p. 1156–1164, 2011.

JIANG, W. *et al.* Preparation and photocatalytic performance of ZrO2 nanotubes fabricated with anodization process. *Applied Surface Science*, v. 307, p. 407–413, 2014.

KONDO, R. *et al.* Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr-Nb alloys. *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 12, p. 4278–4284, 2011.

KURODA, P. A. B. *Efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-20Zr-Mo*. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

LAZAR, D. R. R. *et al.* Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics. *Dental Materials*, v. 24, n. 12, p. 1676–1685, 2008.

LIAO, H. *et al.* Response of rat osteoblast-like cells to microstructured model surfaces in vitro. *Biomaterials*, v. 24, n. 4, p. 649–654, 2003.

LIU, Y. *et al.* Role of implants surface modification in osseointegration: A systematic review. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 108, n. 3, p. 470–484, 2020.

LOCKMAN, Z. *et al.* Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 503, n. 2, p. 359–364, 2010.

MAGNABOSCO, R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).* 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARCOLIN, P. Obtenção e caracterização de filmes protetivos e bioativos aplicados sobre liga de titânio com potencial aplicação como biomaterial. 2018. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

MARV, G. *et al.* Investigation of the corrosion of valve metals and alloys under the influence of plutonium. *Journal of The Less-Common Metals*, v. 121, n. C, p. 507–513, 1986.

MATSUURA, H. *et al.* Quantification of susceptibility artifacts produced on high-field magnetic resonance images by various biomaterials used for neurosurgical implants technical note. *Journal of Neurosurgery*, v. 97, n. 6, p. 1472–1475, 2002.

MOHAN, L. *et al.* Effect of Electrolyte Temperature and Anodization Time on Formation of TiO2 Nanotubes for Biomedical Applications. *Materials Today Communications*, v. 23, 2020.

MONTEIRO, M. A. S. Zircônio. *Sumário Mineral 2015*. Brasília: DNPM, 2016. v. 35. p. 120–121.

MUNIR, K. *et al.* Surface modifications of metallic biomaterials. *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing*, p. 387–424, 2020.

NEZHAD, E. Z. *et al.* Effect of zirconia nanotube coating on the hydrophilicity and mechanochemical behavior of zirconium for biomedical applications. *Surfaces and Interfaces*, v. 28, 2022.

OVERMANN, A. L. *et al.* Orthopaedic osseointegration: Implantology and future directions. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 38, n. 7, p. 1445–1454, 2020.

PEREIRA, L. A. T. *Desenvolvimento de processos de reciclagem de cavacos de zircaloy via refusão em forno elétrico a arco e metalurgia do pó*. 2014. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – ), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2014.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999.

QIN, W. *et al.* Tetragonal phase stability in ZrO2 film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance. *Acta Materialia*, v. 55, n. 5, p. 1695–1701, 2007.

RAMOS, J. T. *Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federa do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RAMOS, L. C. Estudo da Condutividade Elétrica de Suspensões de Células Biológicas Durante Aplicação de Campos Elétricos Intensos com Microdispositivo. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2016.

RICCI, D. R. *Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio*. 1989. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 1989.

RIDZWAN, M. I. Z. *et al.* Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A review. *Journal of Medical Sciences*, v. 7, n. 3, p. 460–467, 2007.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO2 nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.

SAHA, S. *et al.* Interaction of osteoblast -TiO2 nanotubes in vitro: The combinatorial effect of surface topography and other physico-chemical factors governs the cell fate. *Applied Surface Science*, v. 449, p. 152–165, 2018.

SAVIO, J. A.; OVERCAMP, L. M.; BLACK, J. Size and shape of biomaterial wear debris. *Clinical Materials*, v. 15, n. 2, p. 101–147, 1994.

SUYALATU *et al.* Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr-Mo alloys. *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 12, p. 4259–4266, 2011.

SUYALATU *et al.* Microstructure and magnetic susceptibility of as-cast Zr-Mo alloys. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 3, p. 1033–1038, 2010.

SUZUKI, A. K. *Evolução microestrutural e propriedades mecânicas das ligas biomédicas do sistema Zr-Mo*. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

WANG, C. *et al.* Preparation of a novel transplant material, zirconium oxide (ZrO2) nanotubes, and characterizations research. *Annals of Transplantation*, v. 25, 2020.

WANG, L. N.; LUO, J. L. Electrochemical behaviour of anodic zirconium oxide nanotubes in simulated body fluid. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4830–4833, 2012.

WARASHINA, H. *et al.* Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene particles implanted onto murine calvaria. *Biomaterials*, v. 24, n. 21, p. 3655–3661, 2003.

WEBSTER, R. T.; ALBANY, T. W. C. Zirconium and Hafnium. ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Ohio: ASM International, 1990. v. 2. p. 661–669.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2002.

WOODMAN, J. L. *et al.* Metal ion release from titanium-based prosthetic segmental replacements of long bones in baboons: A long-term study. *Journal of Orthopaedic Research*, v. 1, n. 4, p. 421–430, 1983.

YAMAUIE, M. G. *Caracterização microestrutural de ligas de zircônio-nióbio submetidas a tratamentos termomecânicos*. 1994. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 1994.

YE, Q. *et al.* Hydrophilic properties of nano-TiO2 thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, v. 81, n. 5, p. 627–631, 2007.

ZALNEZHAD, E. *et al.* From zirconium nanograins to zirconia nanoneedles. *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, 2016.

ZHANG, L.; HAN, Y. Enhanced bioactivity of self-organized ZrO2 nanotube layer by annealing and UV irradiation. *Materials Science and Engineering C*, v. 31, n. 5, p. 1104–1110, 2011.

ZHOU, F. Y.; WANG, B. L.; *et al.* Microstructure, mechanical property, corrosion behavior, and in vitro biocompatibility of Zr-Mo alloys. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B: Applied Biomaterials*, v. 101 B, n. 2, p. 237–246, 2013.

ZHOU, F. Y.; QIU, K. J.; *et al.* Screening on binary Zr-1X (X = Ti, Nb, Mo, Cu, Au, Pd, Ag, Ru, Hf and Bi) alloys with good in vitro cytocompatibility and magnetic resonance imaging compatibility. *Acta Biomaterialia*, v. 9, n. 12, p. 9578–9587, 2013.

ZIMMERMANN, A. J. O. Encruamento, recristalização e textura cristalográfica de Zircônio puro e da Liga Zircaloy-4. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)
– Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ZINKEVICH, M.; MATTERN, N. Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system. *Journal* of Phase Equilibria, v. 23, n. 2, p. 156–162, 2002.