

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

THAÍS FRANCINE GRAEF

**TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE PARA OBTENÇÃO
DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO
POR ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO COMERCIALMENTE
PURO APLICÁVEL À IMPLANTODONTIA**

**Novo Hamburgo
2016**

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

THAÍS FRANCINE GRAEF

**TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE PARA OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE
ÓXIDO DE TITÂNIO POR ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO COMERCIALMENTE
PURO APLICÁVEL À IMPLANTODONTIA**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Cláudia Trindade Oliveira

**Novo Hamburgo
2016**

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Graef, Thais Francine.

Tratamento de superfície para obtenção de nanotubos de óxido de titânio por anodização em titânio comercialmente puro aplicável à implantodontia / Thais Francine Graef. – 2016.

77 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2016.

Inclui bibliografia.

“Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Cláudia Trindade Oliveira”.

1. Ligas de titânio. 2. Implantes. 3. Anodização. I. Título.

CDU 617

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

THAÍS FRANCINE GRAEF

**TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE PARA OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE
ÓXIDO DE TITÂNIO POR ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO
COMERCIALMENTE PURO APLICÁVEL À IMPLANTODONTIA**

Dissertação de mestrado aprovada pela banca examinadora em 26 de Fevereiro de 2016, conferindo ao autor o título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Componentes da Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cláudia Trindade Oliveira
(Orientadora)
Universidade Feevale

Prof. Dr. Denis Jardim Villarinho
Universidade Feevale

Prof^a. Dr. Pedro Carlos Hernandez Júnior,
Instituto Federal Sul-Riograndense.

RESUMO

O titânio e suas ligas são os metais mais utilizados na confecção de implantes endósseos. O titânio comercialmente puro (Ti c.p.) tem sido usado com sucesso como biomaterial devido as suas propriedades mecânicas, químicas, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Visando melhorar e acelerar o processo de osseointegração após a implantação, tratamentos superficiais são feitos, especialmente em nanoescala, buscando propriedades que estimulem o crescimento do osso neoformado. A oxidação anódica é um dos métodos mais comuns e flexíveis empregados para modificar superfícies metálicas, inclusive nanometricamente. Nesse trabalho, obtiveram-se nanotubos autoorganizados de dióxido de titânio (TiO_2) por oxidação anódica sobre substrato de Ti c.p. (grau 2), e foi demonstrado que o processo é reproduzível para tal fim industrialmente. Como parâmetros para anodização, foi identificado que o eletrólito mais adequado é solução de H_3PO_4 + 0,15 % HF, sob modo potencioestático durante 30 minutos. Vários potenciais foram utilizados visando à obtenção de nanotubos com diferentes diâmetros, sendo o potencial mais adequado de 10 V. A morfologia das amostras foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) e Microscopia de Força Atômica (MFA). O diâmetro médio dos nanotubos foi calculado sobre as micrografias através de *software* específico. A molhabilidade das amostras foi determinada pelo método da gota séssil em um goniômetro. A resistência à corrosão das amostras foi analisada por polarização potenciodinâmica. Os resultados indicaram a formação de nanotubos nos filmes de óxidos de titânio tratados anodicamente em toda extensão da superfície das amostras analisadas. Verificou-se que o diâmetro dos poros obtidos é próximo ao encontrado na literatura para o potencial definido, porém heterogêneo, apresentando um valor médio entre as amostras de aprox. 67 nm, com desvio padrão médio de aprox. 13 nm. A rugosidade obtida nas amostras demonstrou que o filme de nanotubos formado é fino, mas a literatura indica que a espessura não é tão relevante quanto a morfologia e o diâmetro dos nanotubos quando trata-se do desempenho de nanoestruturas como otimizadores do

processo de osseointegração. Verificou-se que os nanotubos são hidrofílicos quando analisados imediatamente após a oxidação. Portanto, observa-se que é possível a obtenção de nanotubos de TiO_2 para uso em implantes por meio do tratamento superficial estudado neste trabalho, possibilitando uma melhor taxa e qualidade de osseointegração.

Palavras-chave: titânio, nanotubos, anodização, implantes, osseointegração.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are the most popular metals applied on endosseous implants manufacturing. Commercially pure titanium (Ti c.p.) has been successfully used as a biomaterial because of its mechanical and chemical properties, excellent corrosion resistance and biocompatibility. To improve and accelerate the osseointegration process after implantation, surface treatments are made, especially at the nanoscale, seeking properties that stimulate the growth of new bone. The anodic oxidation is one of the most common methods employed to modify metallic surfaces, including in the nanometric scale. In this work, self organized titanium dioxide (TiO₂) nanotubes were obtained by anodic oxidation on Ti c.p. (grade 2). Also, it has been shown that the process is industrially reproducible for this purpose. As parameters for the anodizing process, it was concluded that the optimal electrolyte was H₃PO₄ solution + 0.15% HF under potentiostatic mode for 30 minutes. Several potential were used in order to obtain nanotubes with different diameters, and the potential was set at 10 V. The morphology of the samples was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Scanning Electron Microscopy with Field Emission (SEM-FEG) and Atomic Force Microscopy (AFM). The average diameter of the nanotubes was calculated on the micrographs through specific *software*. The samples wettability was determined by the sessile drop method. The corrosion resistance of the samples was analyzed by potentiodynamic polarization. The results indicated the formation of nanotubes in the anodically treated titanium oxide films over the entire surface of the samples. It was found that the pore diameter obtained is close to that found in the literature for the defined potential, but heterogeneous, with a mean value of the samples of approx. 67 nm, with average standard deviation of approx. 13 nm. The surface roughness in the samples showed that the formed nanotube film is thin, but the literature indicates that the thickness is not as relevant as the morphology and diameter of the nanotubes on the nanostructures performance on the osseointegration process. The nanotubes surface shows hydrophilic behavior when analyzed immediately after oxidation. Therefore, it is observed that it is possible to obtain

TiO₂ nanotubes for use in implants by means of surface treatment studied in this work, allowing a better osseointegration rate and quality.

Keywords: Titanium, nanotubes, anodization, implants, osseointegration.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado.	22
Figura 2: Estrutura cristalina do rutilo, anatásio e brookita, respectivamente. .	24
Figura 3: Diagrama de fases Ti-O.	24
Figura 4: Esquema demonstrando o mecanismo de adesão, proliferação e diferenciação de células mesenquimais em superfícies nanoestruturadas.	27
Figura 5: Representação de eventos na interface osso-implante: (a) adsorção de proteínas a partir de sangue e de tecidos fluidos; (b) dessorção de proteínas; (c) alterações da superfície e liberação de material; (d) aproximação de células inflamatórias e de tecido conjuntivo ao implante; (e) possível liberação pontual de proteínas de matriz e adsorção seletiva de proteínas tais como sialoproteína óssea e osteopontina; (f) a formação de lâmina limitante e aderência de células osteogênicas, (g) a deposição óssea tanto na superfície exposta do osso quanto do implante; e (h) remodelação do osso recém formado.	28
Figura 6: Espaçamento em nanoescala determina o comportamento celular: modelo hipotético mostrando o espaçamento lateral dos contatos focais em nanotubos de diferentes diâmetros. O espaçamento de 15 nm parece ótimo para o encaixe de integrinas nos contatos focais, induzindo assim o encaixe de filamentos de actina e sinalizando ao núcleo. Nanotubos com diâmetro maior do que 70 nm não suportam formação de contatos focais e sinalização celular, levando à apoptose.	33
Figura 7: Influência do diâmetro do nanotubo de TiO ₂ na atividade celular. Células tronco mesenquimais (rosa), osteoblastos humanos primários (azul), osteoclastos (verde) e células endoteliais (cinza). Números relativos à contagem de células três dias após a implantação.	33
Figura 8: Configuração típica do equipamento para anodização.	36
Figura 9: Representação esquemática da anodização do titânio A) em ausência de íons fluoreto, e B) na presença de íons fluoreto, resultando em crescimento de tubo.	37
Figura 10: Micrografias obtidas por MEV mostrando nanotubos de TiO ₂ produzidos por diferentes processos de anodização. A) Morfologia típica em	

eletrólitos aquosos de HF; B) Eletrólitos de glicerol/fluoreto; C) Eletrólitos de etilenoglicol/fluoreto.....	38
Figura 11: Superfície de camadas de nanotubos de TiO ₂ autoorganizados com diferentes diâmetros, em função do potencial aplicado na anodização. As imagens mostram nanotubos altamente ordenados em seis diferentes diâmetros de poro entre 15 e 100 nm, criados pelo controle do potencial na faixa de 1 a 20 V.....	38
Figura 12: Características típicas do comportamento da corrente x tempo após aplicação de voltagem na presença de íons fluoreto no eletrólito (PO) e ausência (CO), em gráfico j-t.....	39
Figura 13: Representação da curva I-t, mostrando as diferentes etapas de formação dos nanotubos por anodização. As etapas a1-a3 representam um desequilíbrio nos regimes de dissolução e crescimento do óxido, enquanto na etapa b é estabelecido um regime quasi-estático.	39
Figura 14: Gráfico densidade de corrente x t nos processos de anodização porosa de nióbio (A) em eletrólito contendo apenas HF e (B) em eletrólito misto contendo HF e H ₃ PO ₄	42
Figura 15: Efeitos da concentração de HF na dissolução do óxido de nióbio. Experimentos desenvolvidos em 9V por 1h, em a) HF 1,5% p/p + H ₃ PO ₄ 1M, e a) HF 3% p/p + H ₃ PO ₄ 1M.....	43
Figura 16: Fluxograma descritivo do processo experimental.	46
Figura 17: Esquematização da célula eletrolítica empregada para o processo de anodização.....	48
Figura 18: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas ao MEV das amostras anodizadas em 20 V, sem agitação, em várias condições de concentração de HF e tempo de anodização (AM1 a AM6).	55
Figura 19: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas ao MEV das amostras anodizadas em 20 V, sem agitação, em várias condições de concentração de HF e tempo de anodização (AM7 a AM11).	56
Figura 20: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas por MEV das amostras anodizadas por 30min, sem agitação em eletrólito contendo 0,15%HF, nas seguintes condições: 10SA-10 V e 20SA-20 V.	58
Figura 21: Curvas de anodização da Amostra 8, representativas das amostras anodizadas a 10 V (tensão x tempo e corrente x tempo) para o intervalo 0-100s	

do processo de anodização.....	59
Figura 22: Caracterização por MEV-FEG da amostra 8	61
Figura 23: Caracterização por MEV-FEG da amostra 9.	62
Figura 24: Caracterização por MEV-FEG da amostra 10.	63
Figura 25: Caracterização morfológica tridimensional e de topo da Amostra 4.64	
Figura 26: Caracterização morfológica tridimensional e de topo da Amostra 3.64	
Figura 27: Amostra 8: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 medidas), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo obtidos, em nm.....	65
Figura 28: Amostra 9: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 amostras), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo levantados, em nm.	66
Figura 29: Amostra 10: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 amostras), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo levantados, em nm.	66
Figura 30: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 5.	67
Figura 31: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 6.	67
Figura 32: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 7.	68
Figura 33: Curvas de polarização das amostras de Ti c.p. (i) não anodizadas, (ii) com nanotubos, e (iii) com anodização de barreira em solução de NaCl 1%(p/v).....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Percentual de elementos intersticiais de acordo com a classificação do Ti c.p (% em peso).	23
Tabela 2: Codificação das amostras e condições do processo de anodização para determinação da melhor concentração de HF em eletrólito.	49
Tabela 3: Codificação e parâmetros das amostras submetidas a anodização. CA: Com agitação. SA: Sem agitação.....	50
Tabela 4: Rugosidade media (Ra), máxima (Ry) e total (Rz) das amostras 3 e 4, e média das amostras.	64
Tabela 5: Potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) para as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras analisadas em NaCl 1% (p/v).	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	BIOMATERIAIS	20
2.1.1	Biocompatibilidade dos Biomateriais	21
2.1.2	Biofuncionalidade dos Biomateriais	21
2.1.3	Propriedades do Titânio	21
2.1.4	Propriedades dos Óxidos de Titânio	24
2.2	O TECIDO ÓSSEO	25
2.2.1	A Matriz Óssea	25
2.3	O MECANISMO DE OSSEOINTEGRAÇÃO DOS IMPLANTES	26
2.3.1	Adesão das células na superfície dos biomateriais	27
2.4	INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DOS IMPLANTES NA OSSEOINTEGRAÇÃO	29
2.4.1	Energia de Superfície e Molhabilidade	29
2.4.2	Topografia Superficial e Rugosidade do Titânio	30
2.5	ESTRUTURAS NANOMÉTRICAS SOBRE A SUPERFÍCIE DO TITÂNIO	31
2.5.1	Modificação da Morfologia do Titânio em Nanoescala	33
2.6	O PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA (ANODIZAÇÃO) DO TITÂNIO	34
2.6.1	A formação de nanotubos de óxido de titânio por meio de anodização	35
2.6.2	Emprego de H₃PO₄ associado com HF como Eletrólito na Formação de Nanotubos	40
2.6.3	Resistência à Corrosão do Titânio e Caracterização Eletroquímica	43
2.6.4	Considerações Sobre a Revisão Bibliográfica	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	MATERIAIS	47
3.1.1	Titânio	47
3.1.2	Eletrodos	47
3.1.3	Eletrólito	47

3.1.4 Equipamento	48
3.2 MÉTODOS	48
3.2.1 Anodização	48
3.2.1.1. Definição dos Parâmetros de Anodização	48
3.2.1.2. Determinação da Concentração de HF no Eletrólito	49
3.2.2 Caracterização das Amostras Obtidas por Anodização	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM CONCENTRAÇÕES VARIADAS DE HF EM SOLUÇÃO DE H₃PO₄ 1M	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM CONCENTRAÇÃO 0,15% HF	56
4.3 ANÁLISE DAS CURVAS DE ANODIZAÇÃO	58
4.3.1 Caracterização por micrografia MEV-FEG	60
4.3.2 Caracterização por MFA	63
4.3.3 Dimensão dos poros	65
4.4 ENSAIOS DE MOLHABILIDADE	67
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PROCESSO DE CORROSÃO POR CURVA DE POLARIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE Ti PURO, ÓXIDO COM NANOTUBOS E ÓXIDO BARREIRA	68
5 CONCLUSÕES	71
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
7 REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O mercado global de implantodontia abrange procedimentos de implantodontia dentária, onde a raiz do dente é substituída por um dispositivo implantável. Este mercado foi avaliado mundialmente em USD 1,64 bilhão em 2009, com expectativa de alcançar USD 3,15 bilhões em 2015. Implantes em titânio respondem pela maior parte do mercado de implantes dentários (GLOBALDATA, 2009).

O titânio vem sendo empregado em implantodontia há muitos anos. Os primeiros estudos acerca do emprego do titânio como material biocompatível para uso em aplicações biomédicas datam do final da década de 60, com a caracterização microscópica da formação óssea sobre a superfície de implantes de titânio usinados (BRÄNEMARK, 1969). A crescente publicação de resultados clínicos positivos e a disponibilidade de uma grande literatura científica garantiram o seu crescente emprego ao longo do tempo na fabricação de implantes dentários. Mais recentemente, fatores como os avanços na tecnologia de superfícies e o crescimento do mercado consumidor estimularam o mercado, sendo considerados como grandes direcionadores do crescimento deste segmento (estimado em 13% ao ano no período entre 2009 e 2016) (GLOBALDATA, 2009).

O metal titânio e suas ligas têm sido usados com sucesso como biomateriais, devido às suas propriedades mecânicas, químicas, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade (HAMADA et al., 2002). Um biomaterial é qualquer material, sintético ou natural, que pode ser usado como um sistema ou parte de um sistema que trate, aumente, ou substitua algum tecido, órgão ou função do corpo. Já a biocompatibilidade de um dispositivo médico implantável por longo período compreende a capacidade do dispositivo cumprir com sua função destinada, com o desejado grau de incorporação no hospedeiro, sem provocar efeitos local ou sistêmico indesejáveis (WILLIAMS, 1999). Os biomateriais devem possuir determinados requisitos essenciais, entre eles podem-se citar: biocompatibilidade, biofuncionalidade (a capacidade do material cumprir com uma reação apropriada a um hospedeiro específico) (WILLIAMS, 1999), bioadesão, propriedades mecânicas e químicas compatíveis com àquelas dos ossos.

Após a confirmação de que os implantes dentários de titânio comercialmente puro possuem osseointegração, a reabilitação estética e funcional tornou-se possível e hoje é uma realidade difundida e comprovada clínica e cientificamente (ELIAS *et al.*, 2012). Dessa forma, para que a osseointegração ocorra de maneira mais acelerada, os implantes devem induzir respostas positivas das células ao redor do implante e dos tecidos, assim como assegurar a adesão celular.

Muitos tratamentos de superfícies têm sido empregados sobre o titânio com o intuito de otimizar suas propriedades superficiais para fins de otimização do processo de osseointegração. O desenvolvimento e o uso dessas técnicas baseiam-se na teoria de que o aumento do contato osso/implante pode ser atingido pela mudança da topografia ou pelo aumento da rugosidade superficial do implante (GUÉHENNEC *et al.*, 2007). Esses tratamentos incluem processos de modificação da topografia e da rugosidade superficial, como jateamento, ataque ácido, oxidação anódica, recobrimento com camada de materiais biocompatíveis, técnicas de implantação iônica e técnicas de deposição de vapor de plasma.

Algumas dessas técnicas são atualmente utilizadas em implantes comercializados no mercado mundial. Delas, a oxidação anódica é um dos métodos mais comuns e flexíveis empregados para modificar superfícies metálicas em nanoescala. A oxidação anódica têm sido usada com sucesso para transformar superfícies de titânio em estruturas nanotubulares com diâmetros inferiores a 100 nm. Além disso, pelo simples ajuste de parâmetros do processo, tais como a composição do eletrólito e densidade de corrente e potencial aplicados, verifica-se que as propriedades químicas e topográficas da superfície podem ser precisamente moduladas, permitindo controle completo das características desta (VARIOLA *et al.*, 2011). Tais características peculiares ao processo tornam os tratamentos superficiais por oxidação anódica muito atrativos para emprego em escala industrial.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

A taxa e qualidade da osseointegração em implantes de titânio está relacionada pela literatura às características da sua superfície. Albrektsson *et*

al. (2004) dividiram essas características superficiais em três categorias: propriedades mecânicas, topográficas e fisicoquímicas. Dentre essas características, vários estudos indicam que a rugosidade superficial dos implantes de titânio afeta a taxa de osseointegração e sua fixação biomecânica (SUL *et al.*, 2005; GUÉHENNEC *et al.*, 2007; ELIAS *et al.*, 2008; WENNEBERG, 2009). Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento da superfície de implantes de titânio tem focado esforços no estudo de modificações na topografia superficial em detrimento das suas características químicas.

A rugosidade superficial dos implantes de titânio pode ser classificada em três níveis de escala dimensional (GUÉHENNEC *et al.*, 2007): o nível macro é definido por características topográficas na escala de milímetros a dezenas de microns; o nível micro caracteriza rugosidades superficiais de tamanho entre 1 a 10 microns; por fim, materiais com topografia superficial entre 1 e 100 nm estão na ordem da nanoescala. Segundo Variola *et al.* (2011), é reconhecido que a interação entre o material do implante e o tecido hospedeiro é principalmente governado pela disposição superficial nanométrica. Essas superfícies possuem a capacidade única de afetar diretamente os eventos em nível celular e molecular que determinam a resposta biológica ao material implantado, como adsorção de proteínas, adesão celular e proliferação.

Dessa forma, o estudo de técnicas nanotecnológicas aplicada ao desenvolvimento de características superficiais em nanoescala está entre as principais tendências exploradas pela literatura para criação de modificações na topografia superficial dos implantes de titânio (GUÉHENNEC *et al.*, 2007).

A nanotecnologia envolve o estudo de materiais que possuem topografia em nanoescala ou que são compostos de materiais de dimensões nanométricas (dimensões entre 1 e 100 nm). Segundo Mendonça *et al.* (2008), a nanotecnologia envolve desde estruturas mais simples, como nanopontos e nanofios, bem como a construção de estruturas mais complexas, como nanotubos. Os nanomateriais podem ser classificados também de acordo com a sua forma e estrutura, como nanoestruturas, nanocristais, nanorecobrimentos e nanofibras.

Uma grande variedade de técnicas pode ser empregada na obtenção

dessas nanoestruturas sobre a superfície de implantes de titânio através da alteração das propriedades da sua camada óxida. Essas técnicas são usualmente classificadas em processos químicos e físicos (VARIOLA, 2011), podendo ser usadas em conjunto.

Dentre os processos químicos aplicados ao desenvolvimento de nanoestruturas sobre a superfície do titânio, o processo de oxidação anódica (anodização) é apontado como um dos mais comuns por ser um dos processos de mais fácil implementação em escala industrial e por apresentar custo mais baixo.

Incentivado pelas vantagens oferecidas pelo processo de anodização no desenvolvimento de nanoestruturas sobre o titânio, este estudo tem por objetivo geral de desenvolver o processo de formação de nanotubos autoorganizados de óxido de titânio sobre substratos de titânio (Ti c.p.) grau 2 através da técnica de anodização.

Como objetivos específicos, incluem-se:

- a. Determinar o melhor eletrólito (reagentes e concentrações) para a obtenção de nanotubos autoorganizados, com dimensões e distribuição homogêneas ao longo da superfície;
- b. Caracterizar as superfícies formadas para qualificar a influência da diferença de potencial aplicada durante o processo de anodização no crescimento dos nanotubos, em termos dimensionais;
- c. Analisar os filmes de dióxido de titânio formados na superfície para determinar a sua morfologia, dimensão, rugosidade, molhabilidade e resistência à corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS

O aumento da expectativa de vida da população, que busca a manutenção de altos padrões de vida, incentiva avanços conjuntos na área da saúde, engenharia e outros ramos da ciência no desenvolvimento de técnicas que mitiguem a redução natural das propriedades dos tecidos e órgãos humanos associada ao envelhecimento.

Dentre estas técnicas, a que apresenta maior versatilidade e possibilidades de desenvolvimento é a que oferece aos pacientes a substituição total ou parcial do tecido danificado por implantes constituído por biomateriais. As possibilidades quase ilimitadas de manipulação da estrutura e propriedade dos biomateriais e das suas interações com os sistemas vivos oferecem grandes oportunidades de concretização, com sucesso, de várias das metas associadas à reconstrução de tecidos e órgãos afetados por patologias ou outros tipos de falha (ORÉFICE, 2005).

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como “qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintéticas ou naturais em origem, que são usadas por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (HELMUS E TWEDEN, 1995).

Diversos tipos de biomateriais são empregados em implantodontia, que podem ser polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais, manufaturados de forma a se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos (GRANJEIRO, 2010).

Quanto à reação biológica, no caso de biomateriais empregados para substituição de tecido ósseo, Carvalho et al., (2004) definiram os biomateriais como biotoleráveis, quando caracterizados pela presença de tecido conjuntivo fibroso entre o implante e o tecido ósseo; bioinertes, quando caracterizados por uma neoformação óssea de contato; e bioativos, quando capazes de promover

uma reação físico-química entre o implante e o osso, sendo resultado de uma adaptação química e microestrutural com o tecido ósseo.

2.1.1 Biocompatibilidade dos Biomateriais

A biocompatibilidade de um material só pode ser definida através de um entendimento global sobre as várias formas de interação do organismo com o material, especialmente na interface do material com o tecido periimplantar. Segundo Oréfice (2005), são quatro os aspectos mais importantes que definem a biocompatibilidade: (i) fenômenos físicoquímicos de interface relacionados com os primeiros instantes de contato entre o biomaterial, tecido e ambiente de implantação; (ii) resposta dos tecidos orgânicos à presença do material; (iii) mudanças ocorridas nos materiais como resultado da ação do meio sobre o material (degradação e corrosão); e (iv) reação de alguma parte do organismo, não diretamente em contato com o implante.

2.1.2 Biofuncionalidade dos Biomateriais

Além de ser biocompatível, um biomaterial deve ser biofuncional, ou seja, deve ter um conjunto de propriedades que forneça ao implante a capacidade de desempenhar uma função desejada, pelo tempo necessário de implantação (LIMA, 2006). Conforme a aplicação à qual será submetido, devem-se identificar as propriedades mecânicas, químicas e biológicas do material que se pretende utilizar. Segundo Dallavalli (2007), as propriedades mecânicas mais importantes dos biomateriais são a resistência mecânica (à tração, à compressão, à flexão, à fadiga, ao cisalhamento), o módulo de elasticidade, a ductilidade, a tenacidade, a resiliência e a resistência à corrosão.

2.1.3 Propriedades do Titânio

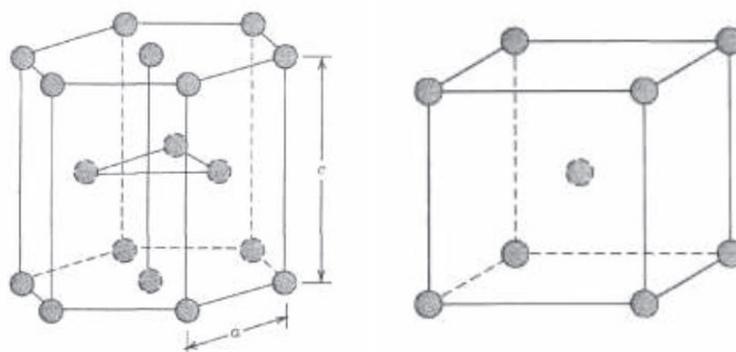
O titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados em dispositivos médicos, especialmente na fabricação de próteses para reposição de tecidos duros, como próteses dentárias, de quadril, joelho, entre outras; fabricação de

implantes para regeneração óssea, como placas, parafusos e implantes dentários, entre outras aplicações. A sua popularidade é devida às suas notáveis propriedades: boa resistência à fadiga, usinabilidade e conformabilidade, elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade (LIU *et al.*, 2004). O metal puro tem, ainda, uma relativamente baixa densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$) e um alto ponto de fusão ($1668 \text{ }^\circ\text{C}$) (CALLISTER, 1999).

Entretanto, algumas limitações ainda são encontradas na aplicação do Ti c.p. em implantodontia: por exemplo, a grande diferença entre os módulos de elasticidade do Ti c.p. e osso leva à transmissão indevida de forças na interface osso/implante, induzindo à ocorrência de um fenômeno de reabsorção do osso denominado *stress shielding*. Ainda, devido a sua relativamente baixa resistência mecânica (em relação a outros materiais aplicáveis à implantodontia), há limitação na fabricação de implantes osseointegráveis com paredes finas (ELIAS *et al.*, 2013).

O titânio existe sob duas formas cristalográficas: hexagonal compacta (fase α) até $883 \text{ }^\circ\text{C}$ e cúbica de corpo centrado (fase β) acima desta temperatura (Figura 1). A estrutura hexagonal compacta lhe confere elevada ductilidade devido à facilidade em formar maclas em vários planos cristalográficos (CALLISTER, 1999).

Figura 1: Estruturas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado.



Fonte: Callister, 1999.

O titânio comercialmente puro (Ti c.p.) possui teores entre 98 e 99,5% de pureza, teores que o classificam em 4 graus, de acordo com a porcentagem de elementos intersticiais, conforme mostra a Tabela 1. O Ti c.p. grau 1 apresenta maior formabilidade e resistência à corrosão, enquanto o Ti c.p. grau 4 possui

alta resistência mecânica e menor resistência à corrosão em função da maior quantidade de oxigênio intersticial. O Ti c.p. grau 2 é o mais utilizado na área médica por ser mais resistente que o Ti c.p. grau 1, e possuir semelhante resistência à corrosão (ASTM F67, 2014). O Ti c.p. pode ser conformado em tiras ou faixas (ASTM B265), chapas finas ou lâminas (ASTM B265), chapas grossas (ASTM B265), barras acabadas e polidas (ASTM B348) ou fios (ASTM B348).

O titânio é um metal bastante reativo que possui elevada resistência à corrosão. A resistência à corrosão é consequência da sua propriedade como metal válvula: quando exposto ao ar, água, ou outra atmosfera contendo oxigênio, forma espontaneamente uma camada óxida compacta de TiO_2 de 2 a 5 nm de espessura sobre a sua superfície. Esta fina camada é contínua, aderente e estável, atribuindo ao substrato metálico excelente resistência à corrosão. O tecido ósseo entra em contato direto com essa fina camada de óxido de titânio, sendo as propriedades desse óxido responsáveis pela boa resposta biológica dos implantes em titânio (KASEMO, 1983).

Tabela 1: Percentual de elementos intersticiais de acordo com a classificação do Ti c.p. (% em peso).

ASTM F67	G1	G2	G3	G4
Elemento	Max.	Max.	Max.	Max.
N	0,03	0,03	0,05	0,05
C	0,08	0,08	0,08	0,08
H	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,2	0,3	0,3	0,5
O2	0,18	0,25	0,35	0,4
Ti	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

Fonte: ASTM F67, 2014

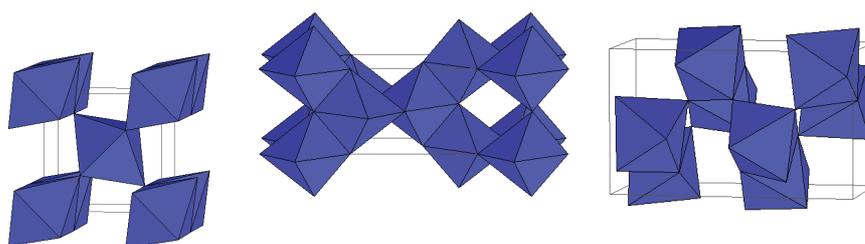
Entretanto, a simples presença da camada óxida não é condição suficiente para a garantia das propriedades de resistência à corrosão e osseointegração do titânio. O titânio é um material bioinerte frente ao tecido ósseo e, dessa forma, o osso pode não se ligar diretamente à sua superfície, tornando a osseointegração a esta camada óxida um processo relativamente longo (LEE, 2006).

2.1.4 Propriedades dos Óxidos de Titânio

O dióxido de titânio é um dos mais estáveis óxidos do elemento titânio. Ele é polimórfico, ocorrendo em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (romboédrico) (Figura 2).

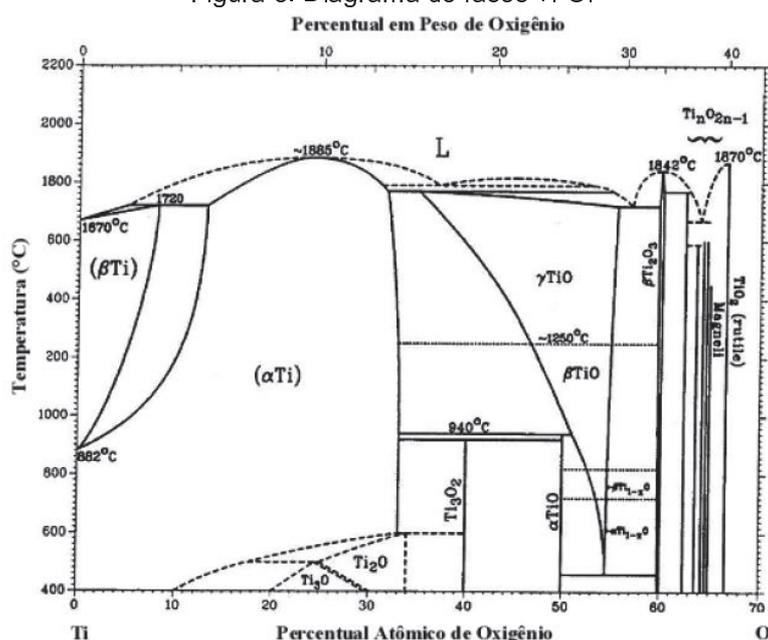
O titânio existe em vários estados de oxidação devido ao seu elevado potencial de oxidação. Além disso, o oxigênio possui grande solubilidade em sua estrutura metálica e, conseqüentemente, pode dar lugar à formação de vários óxidos com uma relação O/Ti extensa no intervalo de 0 a 2. Esta propriedade tão específica do titânio leva a uma grande quantidade de óxidos, como apontado pelo diagrama de fases Ti-O (Figura 3) (BESSAUER, 2011).

Figura 2: Estrutura cristalina do rutilo, anatásio e brookita, respectivamente.



Fonte: Smyth, 2015.

Figura 3: Diagrama de fases Ti-O.



Fonte: Bessauer, 2011.

Quanto à transição cristalina do óxido de titânio, experimentos com amostras de Ti-cp oxidadas termicamente ao ar demonstraram a formação de anatásio cristalino a partir de aproximadamente 300 °C; em torno de 450 °C o rutilo começa a nuclear, e o filme de óxido passa a ser constituído das fases rutilo e anatásio; entre 680 °C e 730 °C a anatásio já não é mais estável, convertendo-se para rutilo, que é o único óxido estável acima de 730 °C (Yang *et al.*, 2014).

2.2 O TECIDO ÓSSEO

O tecido ósseo constitui um notável material de construção de natureza biológica com a singular capacidade de edificar estruturas muito resistentes que se remodelam, reparam e regeneram a si próprias. O tecido ósseo é uma forma especializada de tecido conjuntivo constituído por células (2%) e por uma matriz extracelular calcificada (98%) de natureza orgânica, muito organizada e fortemente mineralizada, com importantes funções de sustentação e proteção. A mineralização da matriz confere a este tecido uma grande dureza enquanto a fase orgânica lhe permite uma certa flexibilidade e elasticidade, o que o torna muito resistente às solicitações mecânicas (ORÉFICE, 2005).

2.2.1 A Matriz Óssea

A matriz óssea é composta por componentes orgânicos, inorgânicos e o líquido da matriz (Cohen, 2007). A parte inorgânica corresponde a 70% do peso ósseo da matriz, e nela os íons mais encontrados são o fosfato e o cálcio na forma $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ou hidroxiapatita, que representa o depósito de 99% do cálcio corporal. A parte orgânica contribui com cerca de 20% do peso ósseo da matriz, onde as fibras colágenas respondem por 95%, constituídas principalmente por colágeno tipo 1 e por pequena quantidade de proteoglicanos e glicoproteínas. A dureza e a resistência do tecido ósseo vêm da associação entre a hidroxiapatita com fibras colágenas (COHEN, 2007).

Os ossos são estruturas plásticas altamente dinâmicas que crescem, se remodelam e se mantêm ativos durante toda a vida do organismo. Este mecanismo de formação, modelação e remodelação do tecido ósseo é levada

a cabo por diversas células ósseas, que assumem várias formas e funções: os osteócitos, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz óssea; os osteoblastos, produtores da parte orgânica da matriz; e os osteoclastos, células gigantes, móveis e multinucleadas que reabsorvem o tecido ósseo (COHEN, 2007).

A atividade das células ósseas está sujeita à ação de numerosos fatores de regulação, situados em nível sistêmico e em nível local, sintetizados, neste último caso, tanto pelas próprias células como pelas células da linha hematopoiética e pelas células do sistema imunitário presentes no microambiente ósseo. Estes fatores medeiam, pelo menos parcialmente, os efeitos dos estímulos mecânicos. Para que a massa óssea se mantenha constante e para que as células tão diversas como os osteoblastos e osteoclastos estejam, sob um ponto de vista funcional, tão intimamente associadas no tempo e no espaço é necessária a existência de uma completa coordenação e integração dos eventos celulares, que caracterizam o processo de formação/reabsorção óssea (PALMA, 2009).

2.3 O MECANISMO DE OSSEOINTEGRAÇÃO DOS IMPLANTES

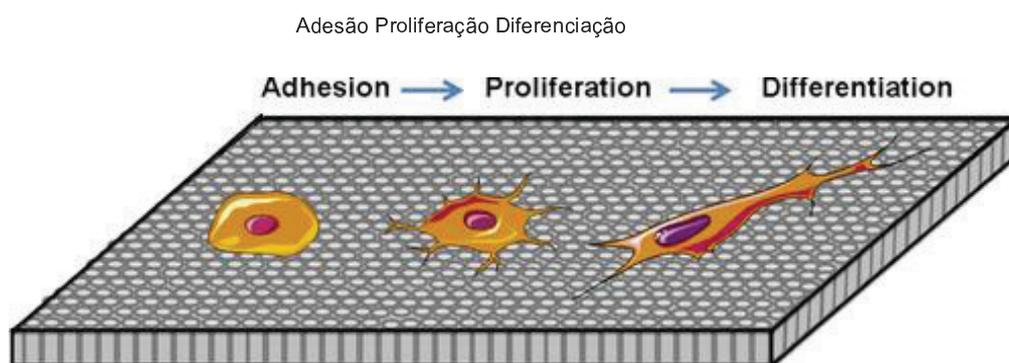
Segundo Bränemark (1969), a osseointegração consiste em uma “conexão estrutural e funcional direta entre o tecido ósseo e a superfície de um implante submetido ao carregamento”. Essa conexão direta pode ser definida como a ancoragem do implante através da formação de tecido ósseo, sem o crescimento de tecido fibroso, na interface entre o osso e o implante.

O primeiro passo da osseointegração de implantes é chamada de estabilidade primária, e está relacionada à ancoragem mecânica, *design* do implante, e estrutura óssea da região implantar. Esta primeira conexão se reduz com o tempo, em detrimento da ancoragem secundária, caracterizada pela ligação biológica na superfície entre o tecido ósseo e a superfície do implante (LAVENUS et. al, 2012).

Os mecanismos envolvidos nessa segunda ancoragem, ou cicatrização óssea peri-implantar podem ser divididos em três fases: (i) osteocondução, que define a migração de células osteogênicas para a superfície do implante através de um arcabouço temporário de tecido conjuntivo - uma camada

glicoproteica aquosa é formada sobre a superfície do implante, servindo de substrato para a adesão, proliferação e diferenciação celular (Figura 4); (ii) formação de osso, quando células osteogênicas em diferenciação migram para a superfície do implante através da rede de fibrina formada pela dissolução do coágulo sanguíneo; as células depositam na superfície do implante de uma matriz interfacial mineralizada equivalente às linhas de cemento do tecido ósseo natural, que fornece sítios para a nucleação de fósforo e cálcio; e (iii) remodelação óssea, como consequência da formação de colágeno e a mineralização da matriz óssea formada (ELIAS et. al, 2012, BESSAUER, 2011).

Figura 4: Esquema demonstrando o mecanismo de adesão, proliferação e diferenciação de células mesenquimais em superfícies nanoestruturadas.



Fonte: Lavenus, 2012.

Segundo Oréfice (2005), os fenômenos ocorridos na interface material-tecido, apenas alguns segundos depois da implantação são de grande importância para o sucesso do desempenho do biomaterial no corpo. Sabe-se que a interface criada entre o tecido e o biomaterial será rapidamente vítima do fenômeno de adsorção de proteínas na superfície do material.

2.3.1 Adesão das células na superfície dos biomateriais

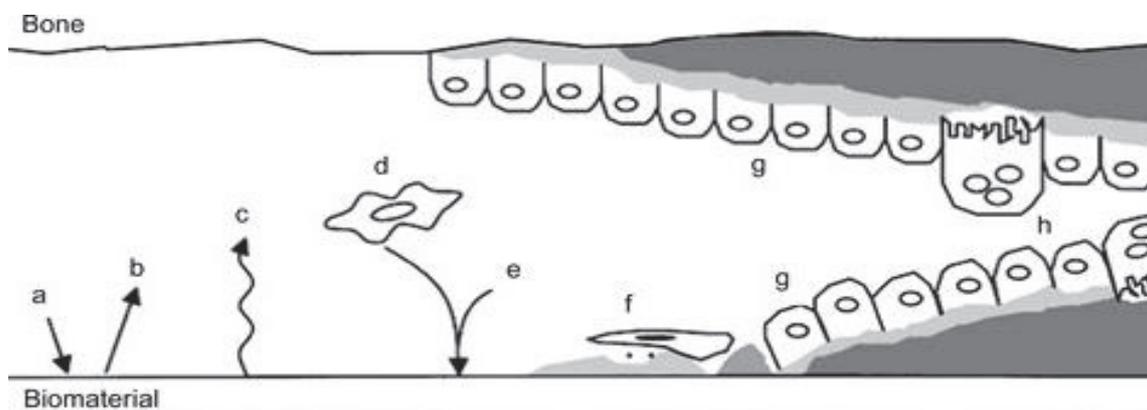
A resposta celular aos biomateriais depende inicialmente da interação de receptores de adesão com proteínas adsorvidas à sua superfície, que podem ser detectadas rapidamente na instalação do implante, após exposição ao sangue, formando uma monocamada de proteínas adsorvidas em minutos (ELIAS *et al.*,

2012). Assim, os mecanismos celulares que culminam com a osseointegração são iniciados. A adsorção, a adesão e o espalhamento são as primeiras fases de interação entre a célula e o biomaterial.

Quando um implante é instalado em um defeito tecidual, inicia-se quase que imediatamente um processo de adsorção de proteínas em sua superfície. Essa camada de proteínas controla a interação das células do tecido adjacente com a superfície do implante. A natureza deste “filme condicionante” depositado nos biomateriais é responsável pela resposta do hospedeiro, que inclui uma série de eventos celulares e da matriz óssea, culminando na aposição de osso no biomaterial, isto é, na osseointegração. As moléculas responsáveis pela adesão e envolvidas nesse processo são as integrinas, que podem transmitir as informações da matriz extracelular para a célula, assim como da célula para o meio extracelular. Tais vias de sinalização regulam o comportamento celular em contato com os biomateriais. As células, por essas vias, devem receber sinais ou informações para induzi-las a diferenciar e proliferar (ELIAS *et al.*, 2012).

Um resumo dos eventos que ocorrem nos primeiros estágios, logo depois da instalação de um biomaterial no tecido hospedeiro, está disponível na Figura 5.

Figura 5: Representação de eventos na interface osso-implante: (a) adsorção de proteínas a partir de sangue e de tecidos fluidos; (b) dessorção de proteínas; (c) alterações da superfície e liberação de material; (d) aproximação de células inflamatórias e de tecido conjuntivo ao implante; (e) possível liberação pontual de proteínas de matriz e adsorção seletiva de proteínas tais como sialoproteína óssea e osteopontina; (f) a formação de lâmina limitante e aderência de células osteogênicas, (g) a deposição óssea tanto na superfície exposta do osso quanto do implante; e (h) remodelação do osso recém formado.



Fonte: Subramani *et al.*, 2012.

2.4 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DOS IMPLANTES NA OSSEOINTEGRAÇÃO

Uma vez que todo o processo de osseointegração é desencadeado pela adsorção de proteínas, a condução deste processo irá influenciar diretamente na capacidade das células em contato com o material de se proliferarem e diferenciarem. A energia da superfície, a composição e a topografia são propriedades correlacionadas entre si, que são diretamente responsáveis pela regulação da adsorção de proteínas e mudanças do pH na superfície do implante, que influenciam especialmente em termos de adesão de osteoblastos (ELIAS *et al.*, 2008). Assim, se faz necessário o estudo, a avaliação e a análise de possíveis modificações destas três características superficiais para melhorar a taxa e a qualidade do processo de osseointegração (SANTOS, 2014). Esta é a razão pela qual as empresas e pesquisadores procuram alterar o acabamento superficial dos implantes para otimizar as respostas biológicas.

2.4.1 Energia de Superfície e Molhabilidade

A organização atômica na superfície dos sólidos faz com que os átomos não estejam ligados ao maior número de átomos vizinhos como ocorre no interior do material. A ausência de todas as ligações interatômicas possíveis gera um excesso de energia livre, proporcional à área superficial, denominado energia de superfície (CALLISTER, 1999).

A energia da superfície medida pela molhabilidade envolve as interações celulares com o biomaterial, afetando vários eventos biológicos a nível celular e sub-celular, como a adsorção de proteínas, adesão e espalhamento celulares (TZENOVA, 2007 *apud* ELIAS *et al.*, 2012). Quanto maior é a energia de superfície de um implante, maior é a possibilidade de surgirem reações entre o biomaterial e o tecido vivo circundante através da adsorção de átomos e moléculas (COUTINHO, 2007 *apud* SANTOS, 2014).

A energia de superfície altera a molhabilidade da superfície, que é a tendência de um fluido se espalhar ou aderir em uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. A molhabilidade pode ser determinada através da análise do ângulo de contato de uma gota em uma superfície. No

estudo de tratamentos superficiais em implantes, a determinação do ângulo de contato, usando como líquido o SBF (*Simulated Body Fluid*), segundo composição e metodologia de preparo proposta por Kokubo *et al.* (1990), e a classificação da molhabilidade da superfície, é uma abordagem simples para prever o comportamento celular na superfície do material após a implantação (SANTOS, 2014).

Indira *et al.* (2013) mediram a molhabilidade de nanotubos produzidos em eletrólito contendo 0,14 M HF + 0,2 M de glicerol a 30 V por 1 hora. A molhabilidade foi avaliada com ensaio de gota séssil. O titânio sem tratamento e os nanotubos de titânio apresentaram ângulos de 86° e 125° respectivamente. Os autores associam a hidrofobicidade dos nanotubos ao fato de eles serem compostos de TiO₂, que é hidrofóbico.

2.4.2 Topografia Superficial e Rugosidade do Titânio

No começo dos anos 80, a literatura apontou que a estrutura superficial é um dos seis fatores particularmente importantes na incorporação do implante pelo osso, afirmativa que foi confirmada por estudos publicados posteriormente (WENNEBERG, 2009). O autor dividiu essas características superficiais em três categorias: propriedades mecânicas, topográficas e fisicoquímicas. Dentre essas características, vários estudos indicam que a rugosidade superficial dos implantes de titânio afeta a taxa de osseointegração e sua fixação biomecânica. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas tecnologias de processamento da superfície de implantes de titânio tem focado esforços no estudo de modificações na topografia superficial em detrimento das suas características químicas.

Segundo Cooper, o aumento da área das superfícies de titânio melhora o contato osso-implante e as propriedades mecânicas da interface, no que diz respeito à quantidade de osso formado na interface do implante, osseocondução aumentada e osteogênese (ELIAS *et al.*, 2012 apud COOPER, 2000). Shalabi *et al.* (2006) concluiu, em revisão sistemática, que existe positiva correlação entre a rugosidade superficial e o contato implante/osso e na força de arrancamento do implante (WENNEBERG, 2009 apud SHALABI *et al.*, 2006). Guehenec *et al.* (2007) concluiu, em revisão sistemática sobre tratamentos superficiais de

implantes dentários, que a rugosidade superficial melhora a osseointegração, ainda que o papel exato da topografia e composição superficiais nos estágios iniciais da integração óssea seja pouco compreendida.

Sabe-se, portanto, que a taxa e qualidade da osseointegração em implantes de titânio está relacionada pela literatura às características da sua superfície. A morfologia da superfície do implante afeta a biocompatibilidade do titânio e a função celular. A rugosidade altera a força de adesão celular na superfície e modifica a conexão entre ambos. As diferentes rugosidades influenciam na formação de osteoblastos e osteoclastos (ELIAS et al., 2012).

A rugosidade superficial dos implantes de titânio pode ser classificada em três níveis de escala dimensional (GUÉHENNEC ET AL., 2007): o nível macro é definido por características topográficas na escala de milímetros a dezenas de microns; o nível micro caracteriza rugosidades superficiais de tamanho entre 1 a 10 microns; por fim, materiais com topografia superficial entre 1 e 100 nm estão na ordem da nanoescala. Segundo Variola et al. (2011), é reconhecido que a interação entre o material do implante e o tecido hospedeiro é principalmente governado pela disposição superficial nanométrica: essas superfícies possuem a capacidade única de afetar diretamente os eventos em nível celular e molecular que determinam a resposta biológica ao material implantado, como adsorção de proteínas, adesão celular e proliferação.

Dessa forma, o estudo de técnicas nanotecnológicas aplicada ao desenvolvimento de características superficiais em nanoescala está entre as principais tendências exploradas pela literatura para criação de modificações na topografia superficial dos implantes de titânio (GUÉHENNEC ET AL., 2007).

2.5 ESTRUTURAS NANOMÉTRICAS SOBRE A SUPERFÍCIE DO TITÂNIO

A nanotecnologia envolve o estudo de materiais que possuem topografia em nanoescala ou que são compostos de materiais de dimensões nanométricas (dimensões entre 1 e 100 nm). Segundo Mendonça et al. (2008), a nanotecnologia envolve desde estruturas mais simples, como nanoporos e nanofios, bem como a construção de estruturas mais complexas, como nanotubos. Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com a sua

forma e estrutura, como nanoestruturas, nanocristais, nanorecobrimentos e nanofibras.

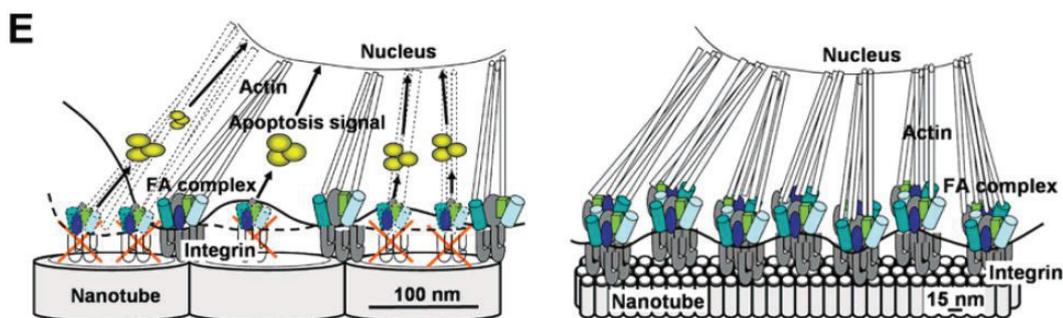
Superfícies nanoestruturadas em biomateriais possuem capacidades únicas de afetar diretamente eventos em nível celular e molecular que, em última instância, determinam a resposta biológica geral do organismo ao material implantado, como adsorção de proteínas, adesão celular, proliferação e diferenciação, entre outras (VARIOLA et al., 2012; BRESSAN et. al, 2013).

Segundo Bressan (2013), esta habilidade é explicada pela capacidade das células em interagir com nanoestruturas. Segundo o autor, este efeito é mediado principalmente por integrinas que, quando da adesão da célula à matriz extracelular, ativam o processo de sinalização intracelular. Neste contexto, a topografia superficial exerce um papel fundamental, já que os osteoblastos têm a capacidade de “codificar” as características tridimensionais da superfície do biomaterial (linhas, poros, pontos), e modular seu crescimento de acordo com as características superficiais sugeridas. Estudos indicam que os padrões da superfície em nanoescala são tão cruciais que pequenas modificações são capazes de interferir na adesão e proliferação celulares.

Park *et al.* (2007) demonstraram que, em nanotubos autoorganizados obtidos a partir de anodização, o mecanismo de adesão, dispersão, crescimento e diferenciação das células mesenquimais (células precursoras de osteoblastos) é criticamente dependente do diâmetro do tubo, sendo o espaçamento ótimo situado entre 15 nm e 30 nm, provando ser mais eficazes na aceleração da atividade celular, enquanto nanotubos com diâmetros maiores que 50 nm resultaram em atividade celular dramaticamente reduzida, além de morte celular (Figuras 6 e 7).

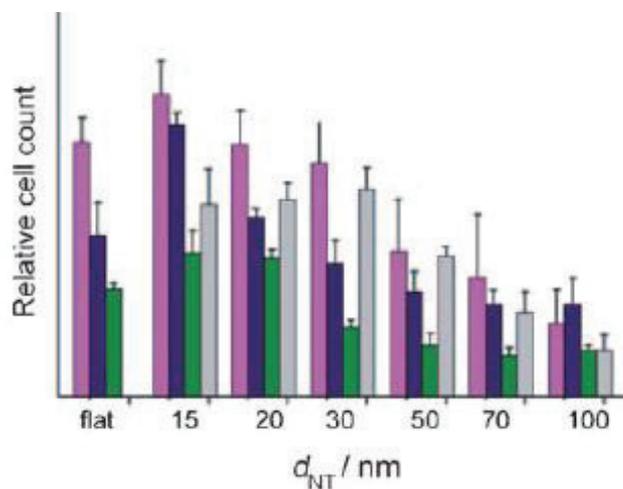
Como resultado dessa habilidade, o estudo de técnicas nanotecnológicas aplicada ao desenvolvimento de características superficiais em nanoescala está entre as principais tendências exploradas pela literatura para criação de modificações na topografia superficial dos implantes de titânio (GUÉHENNEC et al., 2007). Dessa forma, várias técnicas com base em nanotecnologia têm sido desenvolvidas para gerar atributos superficiais em nanoescala sobre os biomateriais existentes.

Figura 6: Espaçamento em nanoescala determina o comportamento celular: modelo hipotético mostrando o espaçamento lateral dos contatos focais em nanotubos de diferentes diâmetros. O espaçamento de 15 nm parece ótimo para o encaixe de integrinas nos contatos focais, induzindo assim o encaixe de filamentos de actina e sinalizando ao núcleo. Nanotubos com diâmetro maior do que 70 nm não suportam formação de contatos focais e sinalização celular, levando à apoptose.



Fonte: Park et al., 2007.

Figura 7: Influência do diâmetro do nanotubo de TiO_2 na atividade celular. Células tronco mesenquimais (rosa), osteoblastos humanos primários (azul), osteoclastos (verde) e células endoteliais (cinza). Números relativos à contagem de células três dias após a implantação.



Fonte: Schimuki et al., 2011.

2.5.1 Modificação da Morfologia do Titânio em Nanoescala

Uma grande variedade de técnicas pode ser empregada na obtenção de nanoestruturas sobre a superfície de implantes de titânio através da alteração das propriedades da sua camada óxida. Essas técnicas incluem métodos físicos (p.ex., jateamento), métodos químicos (p.ex., ataque ácido), recobrimentos (p.ex., spray de plasma), entre outros. As superfícies

modificadas podem assumir forma organizada (isotrópica) ou desorganizada (anistotrópica). Nenhuma das técnicas físicas ou químicas supracitadas possui a habilidade de produzir topografias superficiais isotrópicas; além de apresentarem potencial de formar resíduos superficiais (JACKSON, 2007).

Dentre os processos químicos aplicados ao desenvolvimento de nanoestruturas sobre a superfície do titânio, um dos mais comumente empregados é o processo de oxidação anódica (anodização), que oferece como principal vantagem com relação às demais técnicas disponíveis a possibilidade de desenvolvimento de nanotopografia superficial isotrópica (JACKSON, 2007).

2.6 O PROCESSO DE OXIDAÇÃO ANÓDICA (ANODIZAÇÃO) DO TITÂNIO

O processo típico de anodização inclui decapagem ácida e anodização em eletrólito. A decapagem ácida é feita em solução de ácido nítrico e fluorídrico, e tem o objetivo de remover a camada óxida natural do titânio e contaminantes superficiais, expondo o substrato metálico para o processo de anodização propriamente dito. Já a anodização propriamente dita é desenvolvida em uma célula eletroquímica, que usualmente possui uma configuração em três eletrodos (o ânodo de titânio, um cátodo de platina e um eletrodo de referência) imersos em solução eletrolítica (ácida ou alcalina) (BESSAUER, 2011).

Quando uma tensão ou corrente constante é aplicada entre o cátodo ou o ânodo, reações nos eletrodos (oxidação e redução), em combinação com difusão de íons, orientada pelos campos elétricos, levam à formação de uma camada óxida sobre a superfície do ânodo. As reações químicas principais são descritas a seguir (Equações 1, 2 e 3) (JACKSON, 2007).

Reações na interface Ti/Óxido de Ti: $Ti \leftrightarrow Ti^{2+} + 2e^-$ (Eq. 1)

Reações na interface Óxido de Ti/Eletrólito: $2H_2O \leftrightarrow 2O^{2-} + 4H^+$
 $2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (Eq. 2)

Em ambas as interfaces: $Ti^{2+} + 2O_2^{-2} \leftrightarrow TiO_2^+ + 2e^-$ (Eq. 3)

Enquanto o campo elétrico aplicado for forte o suficiente para permitir a condução iônica através do óxido, o filme óxido continuará crescendo. Isso explica porque a espessura do óxido é quase linearmente dependente da tensão aplicada (Equação 4) (JACKSON, 2007). Com o crescimento da camada de óxido compacta, a corrente decresce exponencialmente, limitando a espessura da camada.

$$e = aT \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde e = espessura da camada de óxido de titânio (nm)

a = constante, variando entre 1,5 a 3 nm/V

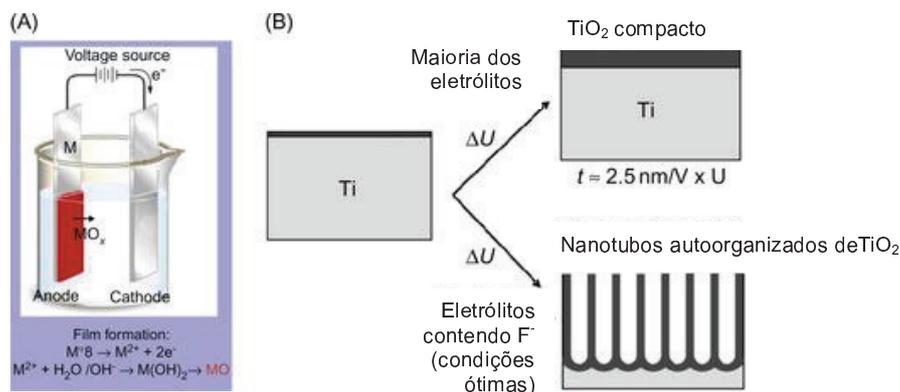
T = tensão (V)

2.6.1 A formação de nanotubos de óxido de titânio por meio de anodização

Como visto, no processo de anodização voltagem e corrente galvânica são aplicados para promover o desenvolvimento de camada de óxido de titânio sobre a superfície do titânio (ânodo), contra o cátodo de titânio submerso em solução eletrolítica (Figura 88).

No processo de anodização eletroquímica do titânio, dependendo do eletrólito e de parâmetros da anodização, existem essencialmente três reações possíveis no sistema: (i) os íons do metal são solvatados no eletrólito, ou seja, o metal é continuamente dissolvido (e a corrosão, ou eletropolimento do metal, é observada); (ii) os íons metálicos formados reagem com o oxigênio proveniente da água de dissolução do eletrólito, formando uma camada compacta de óxido na superfície do metal, caso este óxido não seja solúvel no eletrólito; e (iii) sob algumas condições eletroquímicas especiais, uma competição entre a solvatação dos íons do metal e a formação da camada óxida é estabelecida, levando à obtenção de óxido poroso; e sob condições experimentais ainda mais específicas, é estabelecida uma condição onde há auto organização no crescimento da camada de óxido poroso (SCHMUKI, 2011).

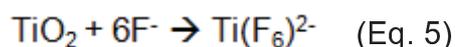
Figura 8: Configuração típica do equipamento para anodização.



Fonte: Subramani, 2012.

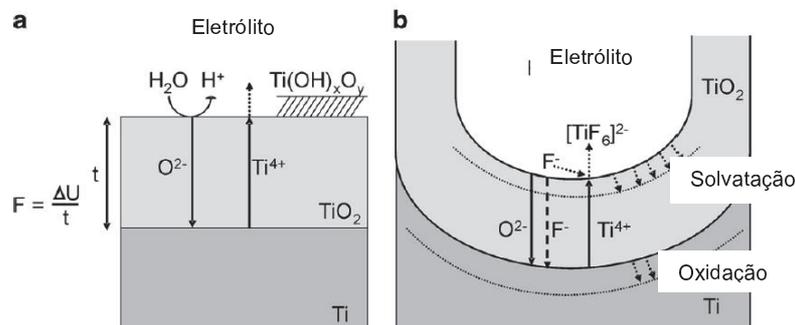
Um ácido forte pode ser empregado na dissolução da camada óxida (solvatação dos íons metálicos), criando padrões que seguem as linhas convectivas da corrente galvânica (BRESSAN, 2013). Através dessa técnica, podem-se obter estruturas de formato tubular (nanotubos), cujas propriedades fisicoquímicas (incluindo o diâmetro e o espaçamento entre os tubos) podem ser moduladas pelo ajuste de parâmetros tais quais a composição do eletrólito, voltagem e corrente aplicadas (VARIOLA, 2011).

Portanto, a camada óxida compacta, na presença de íons fluoreto na solução eletrolítica, é dissolvida pela formação do complexo $Ti(F_6)^{2-}$, conforme reação descrita na Equação 5 (BESSAUER, 2011).



Por possuir um pequeno raio atômico, o íon fluoreto penetra facilmente na camada barreira de TiO_2 crescente, sendo transportado através do óxido pelo campo de potencial. A dissolução da camada barreira pelo eletrólito provoca a formação de inúmeros pontos de ataque na superfície. Estes são produzidos no centro das células hexagonais iniciando os poros. Cada ponto de ataque, ou poro, pode ser considerado uma fonte de corrente, a partir da qual vai se desenvolver um campo de potencial, como mostrado na Figura 9. A contínua complexação promove um ataque químico permanente ou formação de TiO_2 , que previnem a precipitação do hidróxido, fazendo com que os íons Ti^{4+} cheguem à interface óxido/eletrólito para ocorrer a solvatação para TiF_6^{2-} (BESSAUER, 2011).

Figura 9: Representação esquemática da anodização do titânio A) em ausência de íons fluoreto, e B) na presença de íons fluoreto, resultando em crescimento de tubo.



Fonte: Macak, 2007.

O comportamento do crescimento da camada de óxido sobre o titânio depende fortemente do tipo de eletrólito empregado e, para um dado eletrólito, dos parâmetros empregados no processo, como densidade de corrente aplicada, concentração do eletrólito, temperatura do eletrólito, velocidade de agitação, e razão entre as áreas superficiais do cátodo e do ânodo (SUL *et al.*, 2002).

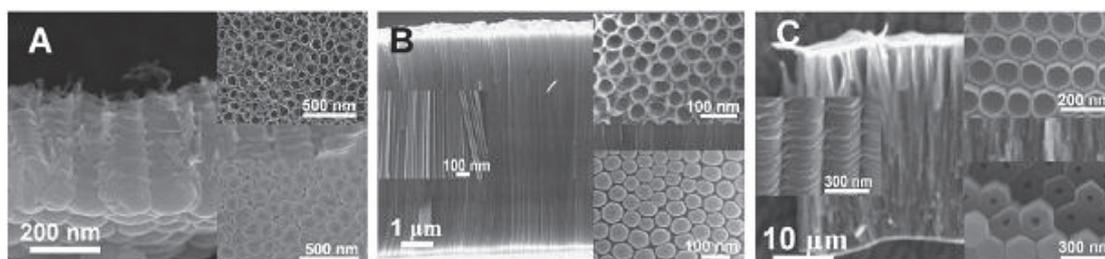
A anodização para formação de camadas de nanotubos usualmente é desenvolvida pela aplicação de potencial a uma tensão constante entre 1 e 30 V em eletrólito aquoso, ou de 5 a 150 V em eletrólitos não aquosos contendo entre 0,05M a 0,5M (0,1% a 1% p/p) de íons fluoreto (e usualmente outras espécies iônicas de fundo) (SCHMUKI, 2011).

A primeira geração de nanotubos apresentada pela literatura trouxe o uso de eletrólitos ácidos contendo pequenas adições de HF, cujos nanotubos não ultrapassavam 1 μm em espessura. Na segunda geração, o HF foi substituído por NaF ou NH_4F , atingindo até 2 μm de espessura. A terceira geração usou eletrólitos não aquosos como glicerol ou etilenoglicol, e apresentou nanotubos com mais de 7 μm de comprimento (Figura 10). Em eletrólitos previamente tratados, obtiveram-se nanotubos com 260 μm de comprimento, mas as necessidades de altos potenciais e o tempo de oxidação prolongado tornaram o processo mais dispendioso (MACAK *et al.*, 2007).

O mecanismo de crescimento e geometria dos nanotubos formados sobre a superfície do titânio foi estudada em revisão sistemática por Schmuki (2011). Como principais parâmetros, o autor indicou que, enquanto o tempo de

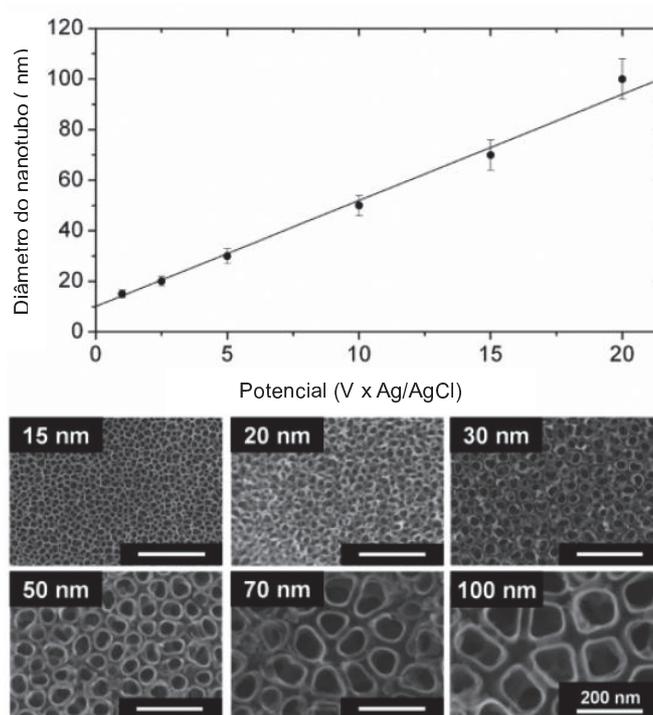
anodização e a taxa de dissolução do óxido afetam o comprimento dos nanotubos, o seu diâmetro é controlado, linearmente, pela voltagem aplicada (Figura 11). O crescimento da camada porosa, em qualquer condição, pode ser monitorada através do comportamento da corrente ao longo do tempo (Figura 12).

Figura 10: Micrografias obtidas por MEV mostrando nanotubos de TiO_2 produzidos por diferentes processos de anodização. A) Morfologia típica em eletrólitos aquosos de HF; B) Eletrólitos de glicerol/fluoreto; C) Eletrólitos de etilenoglicol/fluoreto.



Fonte: Macak, 2007.

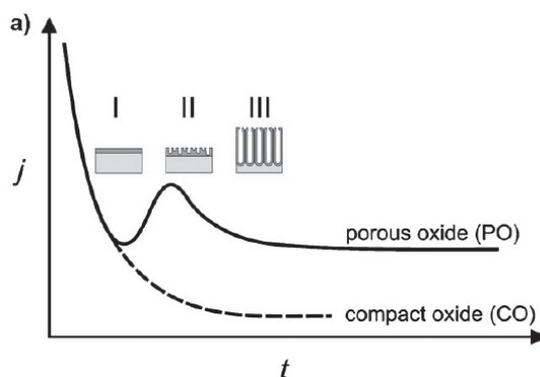
Figura 11: Superfície de camadas de nanotubos de TiO_2 autoorganizados com diferentes diâmetros, em função do potencial aplicado na anodização. As imagens mostram nanotubos altamente ordenados em seis diferentes diâmetros de poro entre 15 e 100 nm, criados pelo controle do potencial na faixa de 1 a 20 V.



Fonte: Park *et al.*, 2007.

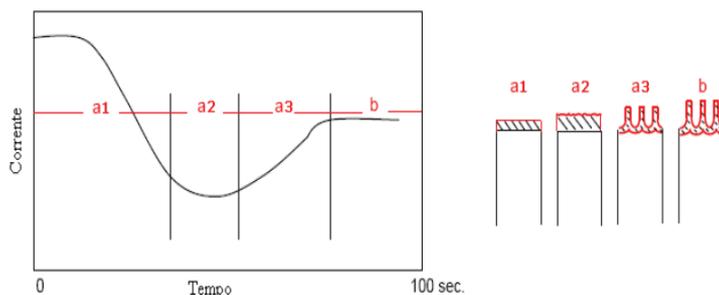
Esse comportamento deve-se ao fato de que, como visto anteriormente, na presença de soluções fluoretadas, os íons de flúor têm a habilidade de formar complexos TiF_6^{2-} e, graças ao pequeno raio iônico, os íons flúor têm alta permeabilidade na camada de óxido, permitindo o seu transporte. A formação do complexo TiF_6^{2-} leva a uma permanente dissolução da camada de TiO_2 , o que impede a precipitação de uma camada de óxido barreira. Como resultado, a curva de corrente-tempo ($i-t$) para um eletrólito com fluoreto deriva das curvas de crescimento clássico, conforme demonstrado na Figura 13. Após um decréscimo exponencial (a1) resultante da formação de um óxido barreira, a corrente tem um novo crescimento (a3) após uma breve estabilização (a2), até chegar ao regime quase-estático (a4) onde é estabelecido o processo de competição entre a dissolução e crescimento do óxido (BONATTO, 2009).

Figura 12: Características típicas do comportamento da corrente x tempo após aplicação de voltagem na presença de íons fluoreto no eletrólito (PO) e ausência (CO), em gráfico $j-t$.



Fonte: Schimuki et al., 2011.

Figura 13: Representação da curva $i-t$, mostrando as diferentes etapas de formação dos nanotubos por anodização. As etapas a1-a3 representam um desequilíbrio nos regimes de dissolução e crescimento do óxido, enquanto na etapa b é estabelecido um regime quase-estático.



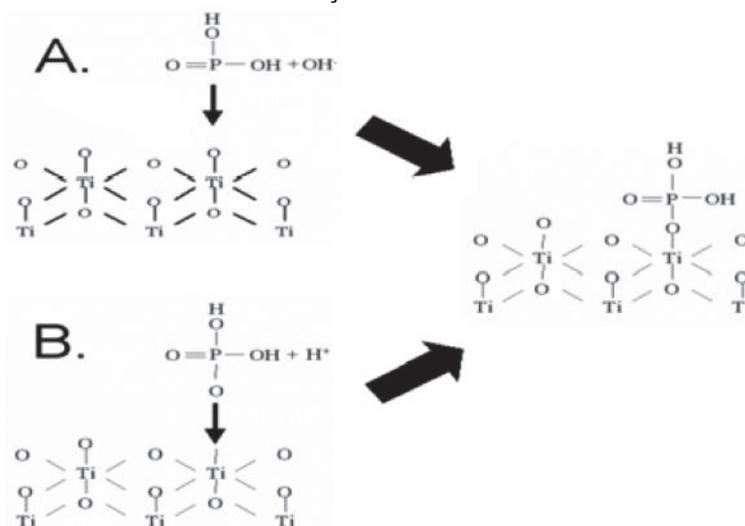
Fonte: Bonatto, 2009.

2.6.2 Emprego de H_3PO_4 associado com HF como Eletrólito na Formação de Nanotubos

A anodização em soluções contendo íons fosfato é descrita pela literatura como mais vantajosa quando comparada à anodização desenvolvida sobre outros eletrólitos ácidos ou básicos.

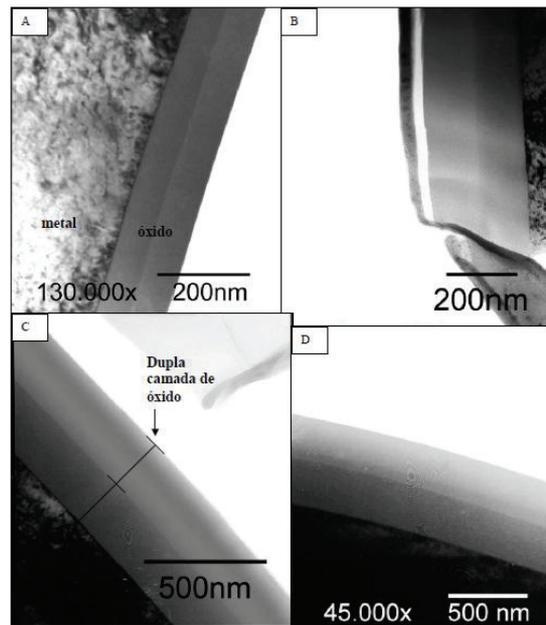
No caso do titânio, este metal se mostra menos sujeito à corrosão quando a camada protetora é formada em ácido fosfórico do que quando formada por outros ácidos: esse comportamento é relacionado à forte adsorção de ânions fosfato na superfície óxida do titânio (Figura 14) (KRASICKA-CYDZIK, 2012). Outros autores (OLIVEIRA 2007) já demonstraram que a incorporação de íons fosfato ocorre por anodização em outros metais, sendo fortemente influenciada pelo eletrólito e não pelo metal base (Figura 15). Somado a isso, o uso de H_3PO_4 favorece a obtenção de camadas mais espessas, quando comparado a outros eletrólitos, o que facilita a posterior obtenção de nanotubos (Figura 16).

Figura 14: Mecanismo de adsorção do fosfato sobre o óxido de titânio.



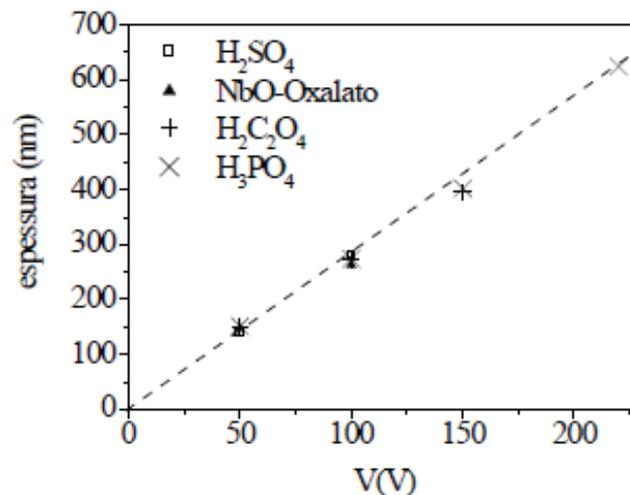
Fonte: Krasicka-Cydzik, 2012.

Figura 15: Fotomicrografia por MET em seção transversal de Nb anodizado em 1M H_3PO_4 em diferentes tensões, demonstrando a formação de dupla camada óxida.



Fonte: Oliveira, 2007.

Figura 16: Variação da espessura dos óxidos de Nb formados em $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -50 V, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -100 V, $7\text{mA}/\text{cm}^2$ -150 V e $7\text{mA}/\text{cm}^2$, em $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{M NbO-Oxalato}$, $1\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $1\text{M H}_3\text{PO}_4$, demonstrando a formação de uma camada protetora mais espessa em presença de H_3PO_4 .



Fonte: Oliveira, 2007.

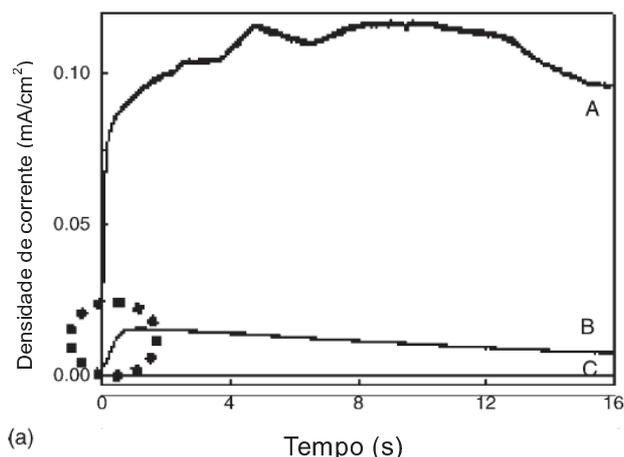
Além disso, é demonstrado que a incorporação de íons fosfato na superfície do óxido de titânio influencia fortemente a bioatividade celular, estimulando a formação de hidroxiapatita biocompatível (KRASICKA-CYDZIK, 2010).

Além dos efeitos benéficos, tanto em termos de resistência à corrosão como bioatividade aumentada da presença de íons fosfato na camada óxida do titânio em seu emprego em implantodontia, a presença de ácido fosfórico como eletrólito favorece o próprio processo de formação de nanotubos por

anodização sobre o titânio. Choi et al. (2006), em trabalho realizado sobre anodização porosa em nióbio, relata que o emprego isolado de HF como eletrólito leva à formação de tubos, bem como a destruição dos tubos formados pela dissolução da parede do tubo. O emprego de H_3PO_4 em concentração apropriada (1M) retardou significativamente o processo de dissolução: segundo os autores, isso se deve tanto pela formação de uma camada óxida protetora mais espessa graças ao PO_4^{-3} , ou pela adsorção concorrente de F^- e PO_4^{-3} na superfície do metal, o que leva à redução das áreas de reações eletroquímicas do F^- .

A Figura 17 mostra o claro efeito da presença de 1M de H_3PO_4 sobre a formação de poros, através das curvas de densidade de corrente x tempo de anodização: a Curva A demonstra altas densidades de corrente com flutuações instáveis, no processo de anodização na presença de HF apenas, graças à alta taxa de dissolução do óxido de nióbio; a Curva B mostra um transiente de densidade de corrente mais estável, na presença de eletrólito misto de HF/ H_3PO_4 .

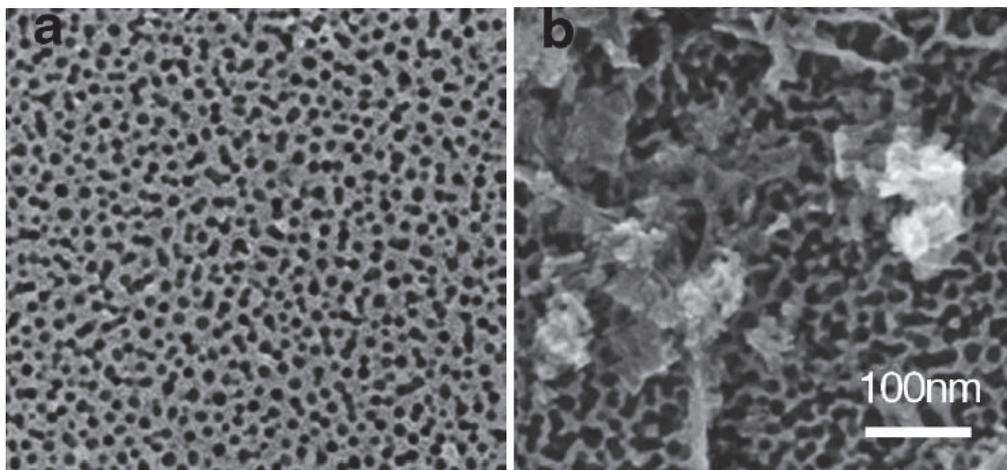
Figura 17: Gráfico densidade de corrente x t nos processos de anodização porosa de nióbio (A) em eletrólito contendo apenas HF e (B) em eletrólito misto contendo HF e H_3PO_4 .



Fonte: Choi et al. (2006).

Já a Figura 18 demonstra que um aumento na concentração de HF no eletrólito promove rápida destruição das paredes dos nanotubos, formando tubos de paredes interconectados, bem como acúmulo do óxido na forma de aglomerados sobre a camada de nanotubos (CHOI et al., 2006).

Figura 18: Efeitos da concentração de HF na dissolução do óxido de nióbio. Experimentos desenvolvidos em 9V por 1h, em a) HF 1,5% p/p + H₃PO₄ 1M, e b) HF 3% p/p + H₃PO₄ 1M.



Fonte: Choi *et al.* (2006).

2.6.3 Resistência à Corrosão do Titânio e Caracterização Eletroquímica

A maioria das ligas metálicas usadas para restauração odontológica estão sujeitas a uma lenta e progressiva degradação, oriunda da corrosão eletroquímica. Os produtos de corrosão são os principais responsáveis pelo comprometimento da biocompatibilidade que deve ser local e sistêmica. O grau de resistência a essa corrosão, dessa forma, constitui um critério a ser avaliado na utilização de um biomaterial no meio oral (TOUMELIN-CHEMLA, 1996).

A caracterização *in vitro* dos processos de corrosão do titânio auxiliam na compreensão do processo de degradação do material, possibilitando o mapeamento dos riscos de falha no desenvolvimento de novos produtos, tais quais implantes. Ainda que o titânio esteja protegido por uma camada óxida uniforme, isso não previne a quebra localizada da camada no contato permanente com eletrólitos agressivos, como a placa bacteriana, a saliva na cavidade bucal e os fluidos fisiológicos do organismo em seu uso cotidiano no meio bucal. Esse caso é típico especialmente quando íons cloreto estão presentes nesses meios fisiológicos (SCMUTZ *et al.*, 2008)

Como métodos eletroquímicos aplicáveis à caracterização dos processos de corrosão, podem ser empregadas medidas em potencial de circuito aberto, e polarização potenciodinâmica. A técnica prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, ou potencial de circuito

aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

A curva de polarização potenciodinâmica sob controle potencioestático é uma técnica muito utilizada em estudos de corrosão, uma vez que importantes informações podem ser obtidas, tais como, potencial de corrosão, potencial de passivação, entre outros. Essa curva é obtida em uma lenta varredura linear de potencial para valores mais positivos. A curva experimental obtida utilizando este procedimento denomina-se curva de polarização potenciodinâmica ou quase estacionária. Inicialmente na escala de potencial está dividida entre as regiões catódicas e anódicas, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva (WOLYNEC, 2003).

Na ocorrência simultânea dos processos catódico e anódico, estabelecem-se as correntes catódica (I_c) e anódica (I_a) na superfície do metal, conduzindo-se a um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{corr}), entre a região catódica e anódica. Este potencial pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica. Neste ponto, as correntes catódica (I_c) e anódica (I_a) são iguais em magnitude, compondo a corrente de corrosão (I_{corr}) (WOLYNEC, 2003).

A partir de E_{corr} , à medida que aumenta o potencial, a densidade de corrente também aumenta, até serem atingidos os valores de potencial crítico de passivação (E_{crit}) e a de densidade crítica de corrente de passivação (I_{crit}), na qual a transição ativo-passivo ocorre. O intervalo de potencial de E_{corr} e E_{crit} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. A região passiva, que corresponde à segunda divisão da região anódica, inicia-se no potencial crítico de passivação (E_{crit}) e estende-se até o potencial de pite (E_p), apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação (I_{pass}). Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_p), este equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passivadora superficial. Esta

região é denominada de transpassiva (WOLYNEC, 2003).

Nas curvas de polarização potencioestática há a observação de uma interface tipicamente passiva, isto é, após uma polarização anódica a partir do potencial de corrosão, há uma região linear onde a lei de Tafel é válida. Aplica-se, então, o método de extrapolação de Tafel para determinar a taxa de corrosão. Este método é baseado no fato de que sempre, para a região em torno do potencial de corrosão, a curva experimental superpõe à curva de polarização real. Se a linha representando a região de Tafel (regiões lineares das curvas anódica e catódica) é extrapolada, a interseção destas retas, com a reta do potencial de corrosão, é o lugar geométrico onde se tem a densidade de corrente de corrosão, I_{corr} (RAMIRES *et al.*, 2001).

2.6.4 Considerações Sobre a Revisão Bibliográfica

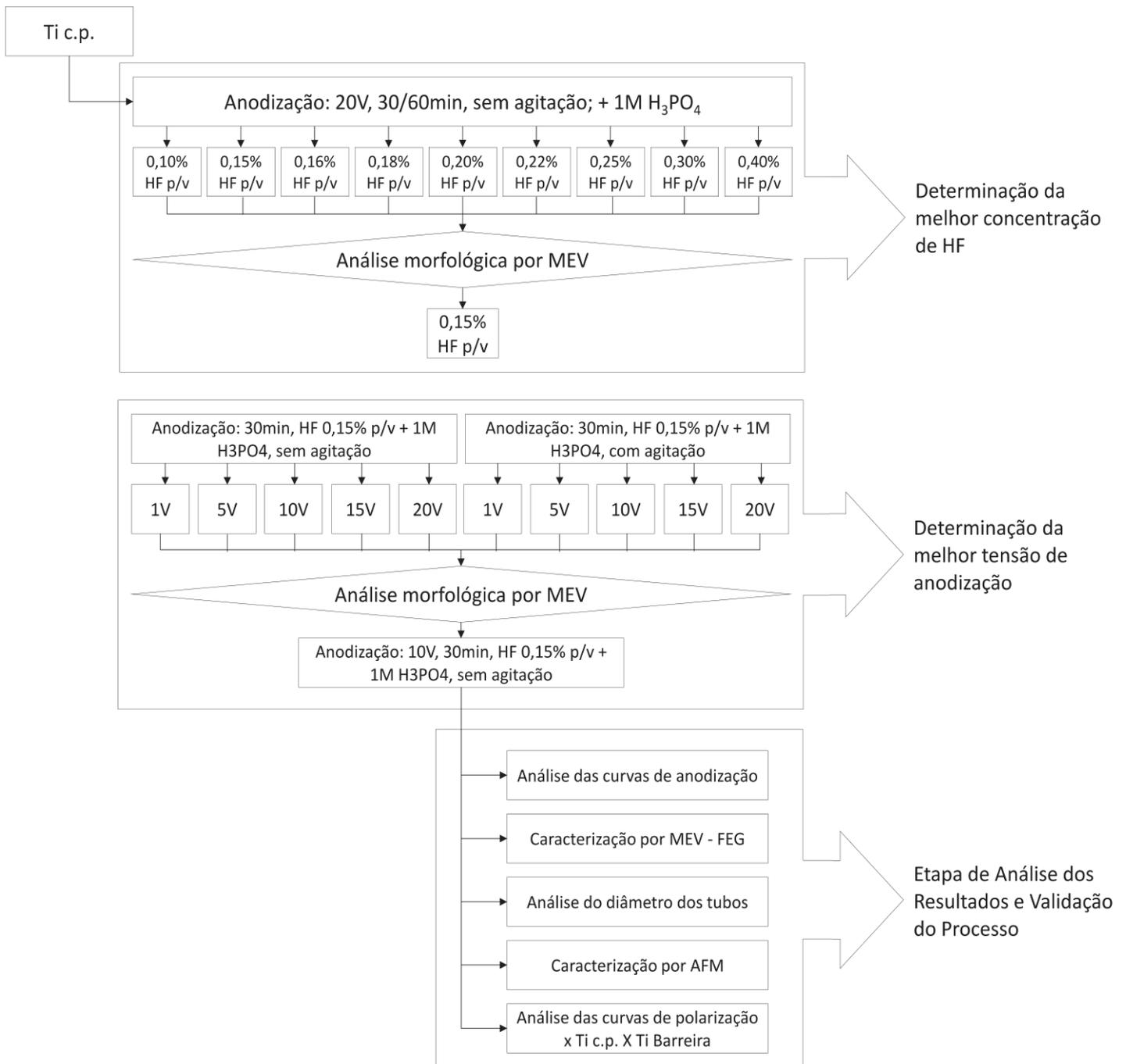
Diante do exposto, verifica-se que o titânio é o metal mais largamente utilizado em implantodontia graças às suas propriedades ímpares: resistência mecânica, resistência à corrosão, boa usinabilidade, entre outros. Além disso, a possibilidade de ampliar a biocompatibilidade e a interação da superfície óxida do titânio no sentido de promover uma melhor resposta celular através de modificações na sua topografia, especialmente em nanoescala, incentiva ainda mais o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias para seu emprego em implantodontia.

As superfícies nanoestruturadas do titânio, em especial aquelas formadas por camadas de nanotubos autoorganizados se mostraram bastante eficazes no sentido de otimizar a resposta celular dos implantes de titânio, em especial em algumas faixas de diâmetro médio dos tubos, compatível com o tamanho dos osteoblastos (15 nm). O emprego dos processos de anodização porosa para obtenção de topografias nanoestruturadas, além de requerer estrutura simples de equipamentos, é facilmente reproduzível, além de apresentarem baixo custo. Nesse sentido, esse trabalho procura mostrar o perfil de nanotubos autoorganizados obtidos, bem como o melhor processo reproduzível para tal fim em escala industrial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento do trabalho foi empregada metodologia proposta por Park et al. (2007). O processo experimental foi desenvolvido seguindo a organização indicada no fluxograma da Figura 19, e descrita em detalhe subsequentemente.

Figura 19: Fluxograma descritivo do processo experimental.



Fonte: A autora.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Titânio

Foram empregadas no processo de anodização placas fresadas (recortadas por fresas) redondas de Ti c.p. grau 2 (segundo norma ASTM F67), de 20mm de diâmetro, espessura 1mm, fornecidas pela empresa Sandinox. As placas foram polidas e decapadas em solução decapante HF:HNO₃. As amostras foram observadas em microscópio ótico para o aspecto final após a preparação superficial e verificar se o contorno de grão era visível.

3.1.2 Eletrodos

O titânio foi fixado por contato direto sobre uma tira de Ti c.p. de 0,3mm de espessura, decapado pelo mesmo processo que a amostra. Esta tira foi conectada à fonte de tensão por meio de cabeamento ligado ao pólo positivo da mesma, formando o ânodo do sistema.

Como cátodo, foi empregado fio de platina fixado por cabeamento ao pólo negativo da fonte de tensão.

Não foi empregado eletrodo de referência na montagem do sistema; a tensão foi medida e computada pelo próprio *software* integrado da fonte retificadora.

3.1.3 Eletrólito

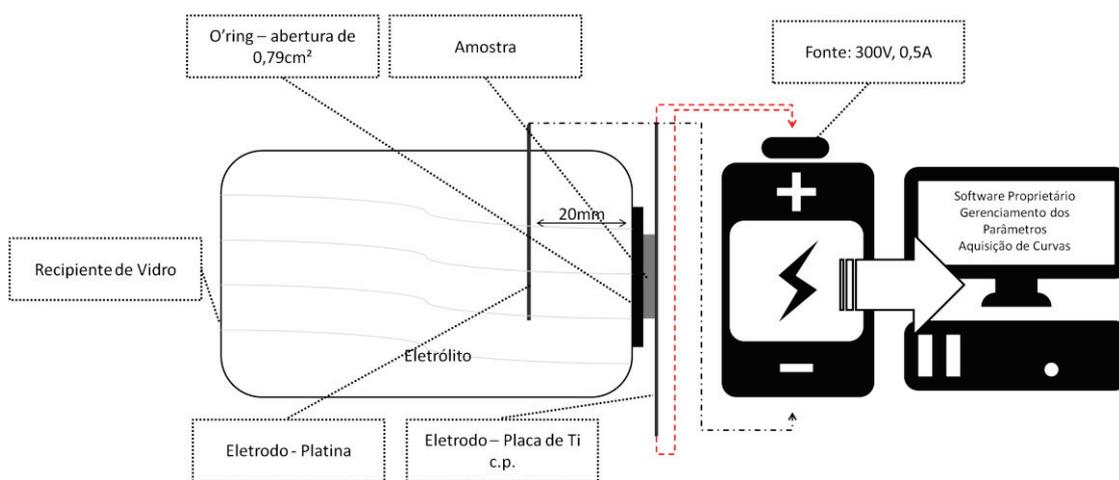
O eletrólito empregado foi solução aquosa de 1M H₃PO₄ (P.A., Merck) e HF 0,15% p/v (40%, Química Moderna), em todos os casos, após determinação por etapa de testes de eletrólitos de solução aquosa de 1M H₃PO₄ (P.A., Merck) e HF entre 0,10% e 0,40%p/v.

O H₃PO₄ foi utilizado por possibilitar a ionização de três cátions H⁺ e apresentar íons fosfato residuais, que podem reagir com os titanatos de cálcio presentes no fluido corpóreo formando um fosfato de cálcio, podendo transformar-se em apatita, ligando quimicamente o implante ao tecido vivo (BESSAUER, 2011).

3.1.4 Equipamento

O processo de anodização foi feito com uso de uma fonte de tensão (0-300 V, 0-0,5A), com controle remoto por computador, por *software* proprietário. A aquisição dos dados de tensão e corrente aplicados foram controlados pelo *software* ao longo de todo o processo (Figura 20).

Figura 20: Esquemática da célula eletrolítica empregada para o processo de anodização.



Fonte: A autora.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Anodização

Para o desenvolvimento do processo de anodização, foi empregada uma cuba com dois orifícios: um superior, para colocação do eletrólito e posicionamento do cátodo, e um lateral, para fixação da amostra. A amostra foi fixada com auxílio de um o-ring nitrílico, deixando exposta a área de 0,79cm² (1cm de diâmetro) ao eletrólito. O cátodo de platina foi conformado em espiral e posicionado paralelamente ao ânodo a uma distância de 2cm.

3.2.1.1. Definição dos Parâmetros de Anodização

De forma preliminar, foram anodizadas amostras em vários parâmetros

de concentração de HF (mantendo-se fixa a concentração de H_3PO_4 em 1M), diferentes tempos de anodização e tensões, com ou sem agitação, de forma a determinar os parâmetros de pesquisa.

3.2.1.2. Determinação da Concentração de HF no Eletrólito

Para a determinação da melhor concentração de HF, visando o desenvolvimento de nanotubos em temperatura ambiente, foram testadas várias concentrações do ácido, tomando como base as concentrações tidas como limite estabelecidas pela literatura, definidas entre 0,10% e 0,40%p/v de HF em solução de H_3PO_4 1M. As amostras foram testadas em anodização com tensão fixa de 20 V, por 30 ou 60 minutos, conforme relacionado na Tabela 2.

Tabela 2: Codificação das amostras e condições do processo de anodização para determinação da melhor concentração de HF em eletrólito.

Amostra	Concentração de HF	Tempo de anodização	Tensão de anodização	Agitação (S/N)
AM1	0,10%	30min	20 V	N
AM2	0,15%	30min	20 V	N
AM3	0,15%	60min	20 V	N
AM4	0,16%	30min	20 V	N
AM5	0,18%	30min	20 V	N
AM6	0,20%	30min	20 V	N
AM7	0,22%	30min	20 V	N
AM8	0,25%	30min	20 V	N
AM9	0,30%	30min	20 V	N
AM10	0,30%	60min	20 V	N
AM11	0,40%	60min	20 V	N

Fonte: A autora.

Estas amostras foram visualizadas ao MEV, em que foi constatado que os melhores resultados com relação à obtenção de nanotubos foi obtido para a concentração de 0,15% HF. Com isso, de acordo com os resultados das amostras da Tabela 2, novas amostras foram obtidas por anodização em

eletrólito contendo 0,15%HF, a temperatura ambiente, a qual não foi controlada, com e sem agitação por agitador magnético. Estas amostras estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Codificação e parâmetros das amostras submetidas a anodização. CA: Com agitação. SA: Sem agitação.

Amostras	Tensão (V)	Tempo (min)	Agitação
1CA	1	30	S
5CA	5	30	S
10CA	10	30	S
15CA	15	30	S
20CA	20	30	S
1SA	1	30	N
5SA	5	30	N
10SA	10	30	N
15SA	15	30	N
20SA	20	30	N

Fonte: A autora.

3.2.2 Caracterização das Amostras Obtidas por Anodização

As amostras descritas na Tabela 2 foram caracterizadas somente por MEV, enquanto as amostras da Tabela 3 foram caracterizadas por todas as técnicas descritas a seguir.

3.2.2.1. Morfologia e Estrutura das Amostras

A morfologia e a estrutura das superfícies dos filmes de óxido de titânio foram analisadas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM-6510LV Scanning Electron Microscope, localizado no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale; e por Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG) localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise do Ideia

- Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da PUCRS, modelo Marca FEI Modelo Inspect F50. Para ambas as análises, as amostras foram previamente preparadas com recobrimento por uma fina camada de ouro, por *sputtering*.

A caracterização das amostras também foi feita por meio de Microscopia de Força Atômica (MFA) utilizando o equipamento Shimadzo SPM-9500J3, modo contato, no Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS, com o objetivo de analisar a morfologia e rugosidade superficial. As análises da rugosidade superficial desenvolvidas no MFA se deu a partir dos parâmetros Ra, Ry e Rz, onde Ra, denominada rugosidade média, é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha media, dentro do percurso de medição; o Ry, rugosidade máxima, é o maior valor entre o vale e o pico no percurso de medição analisado; já o Rz, rugosidade total, é a média entre os vales e picos.

3.2.2.2. Dimensão dos Poros

O processo de caracterização dimensional dos nanotubos de TiO₂ foi realizado através do *software* ImageJ®. A calibração das medições se deu através da escala indicada nas micrografias e dada pelo *label* do *software* de aquisição de imagens próprio do MEV-FEG, e a obtenção de diâmetros feita através de marcação manual com a ferramenta Scale. Foram obtidas 60 medidas para cada amostra.

3.2.2.3. Molhabilidade

O comportamento hidrofílico das amostras anodizadas foi feito por ensaio de gota séssil, empregando SBF (*Simulated Body Fluid*) como fluido, utilizando um goniômetro marca Krüss, modelo DSA30 com *software* Drop Shap Analysis, de propriedade do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFRGS.

O ângulo foi analisado e comparado com os seguintes parâmetros: se o resultado for $\theta_c \approx 180^\circ$, deduz-se que não houve molhamento algum do sólido pelo líquido, sendo possível classificar a superfície como super hidrofóbica; enquanto que para $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$, ainda assim não houve molhamento

adequado do sólido pelo líquido, sendo denominado de molhamento pobre (hidrofóbico). Caso $\theta_c \approx 90^\circ$, há neutralidade do molhamento; assim, se $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$, há molhamento espontâneo do líquido sobre o substrato (hidrofílico); e, se $\theta_c \approx 0^\circ$, o molhamento do substrato foi total (super hidrofílico) (GLOVER, 2015).

3.2.2.4. Ensaios Eletroquímicos

Para análise da resistência do Titânio c.p. com recobrimento de nanotubos de óxido de titânio no seu emprego como biomaterial implantável, exposto a meio corrosivo, foram realizados ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de acompanhamento do potencial de circuito aberto (OCP), e polarização potenciodinâmica anódica e catódica. Para a realização destes ensaios, foram empregados como eletrodos de trabalho amostras de Ti c.p., preparadas por polimento mecânico com lixas de granulação de 280 a 2000 mesh, em politriz elétrica, sendo subsequentemente dispostos da seguinte forma: (i) amostra polida sem tratamento anódico; (ii) amostra com anodização porosa visando a formação de nanotubos (amostras 1 e 2); e (iii) amostra anodizada para obtenção de camada de barreira (nas mesmas condições das amostras ii, com ausência de íons fluoreto no eletrólito).

As amostras foram embutidas em resina epóxi em contato com fio de cobre. Todos os ensaios foram realizados usando uma célula convencional com três eletrodos, e a solução adotada foi NaCl 1% (p/v). A solução foi desenvolvida no Laboratório de Materiais da Feevale.

A célula eletroquímica foi constituída por três eletrodos. Os eletrodos de trabalho supracitados foram preparados com área exposta de $0,78 \text{ cm}^2$. Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) (Pt,Hg/Hg₂Cl₂/KCl_{sat}), e como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina.

Os equipamentos utilizados foram Potenciostato Solartron SI 1287. As curvas de polarização catódica e anódica foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto (OCP), com velocidade de varredura de 0,001 V/s.

Para determinação do potencial de corrosão e a taxa de corrosão do Ti c.p. a partir das curvas de polarização experimentais obtidas, foi utilizado o

método de extrapolação das retas de Tafel, em cálculo executado pelo próprio *software* do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

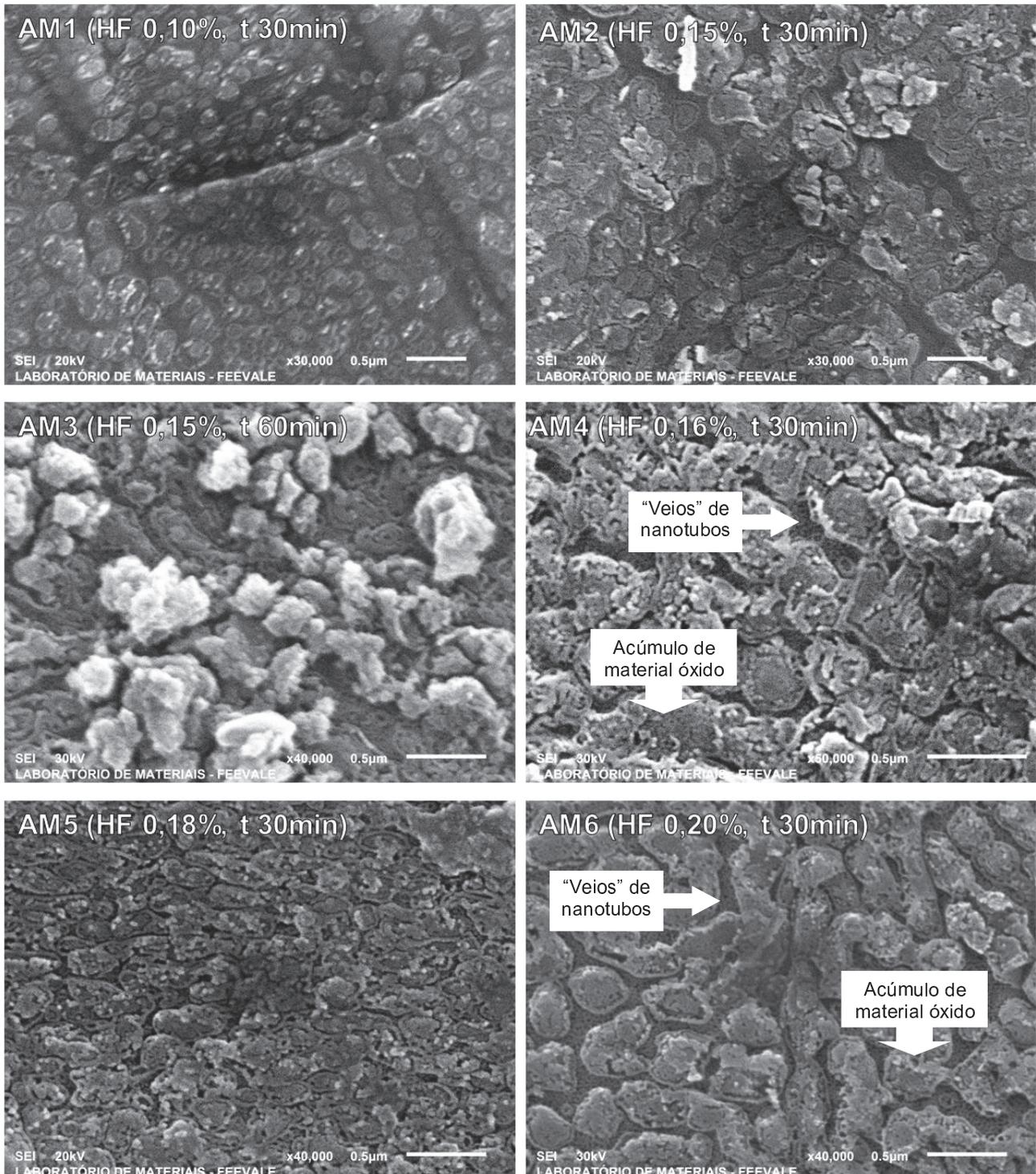
4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM CONCENTRAÇÕES VARIADAS DE HF EM SOLUÇÃO DE H_3PO_4 1M

De acordo com os resultados obtidos, optou-se por anodizar em condições de menor concentração de HF, na concentração de 0,15%. A Figura 21 mostra a morfologia das amostras de titânio anodizadas em várias concentrações de HF. Estas amostras estão identificadas na Tabela 2. Observa-se que a amostra anodizada em HF 0,10% p/v apresentou uma morfologia irregular, com pontos contendo poros tendendo à formação de nanotubos. No entanto, não se identificam nanotubos bem definidos. Já em HF 0,15% p/v, os tubos parecem melhor definidos, em decorrência do aumento da concentração de HF. Porém, em concentrações maiores do que 0,15% HF, verifica-se um acúmulo de material óxido na superfície dos nanotubos formados. As imagens demonstram que a formação de hidróxidos na superfície é favorecida, o que acarreta o recobrimento da camada inferior, na qual os nanotubos estavam crescendo. Como consequência, as amostras apresentaram aspecto de regiões de nanotubos na forma de “veios”, localizados sob frestas na camada óxida acumulada, conforme identificado nas amostras AM4, AM6 e AM9 (Figuras 21 e 22).

A literatura relata o aparecimento de aglomerados crescidos sobre o óxido formado na presença de eletrólito H_3PO_4 , que são explicados pelo longo tempo de oxidação. Inicialmente o óxido cresce homogeneamente até uma espessura limite (determinada pelo potencial aplicado), mas quando exposto a um elevado tempo de oxidação ocorre o surgimento dos aglomerados. (RAJA et. al, 2005). O mecanismo de agitação magnética pode mitigar a formação de aglomerados superficiais, garantindo que a difusão dos íons no eletrólito seja homogênea.

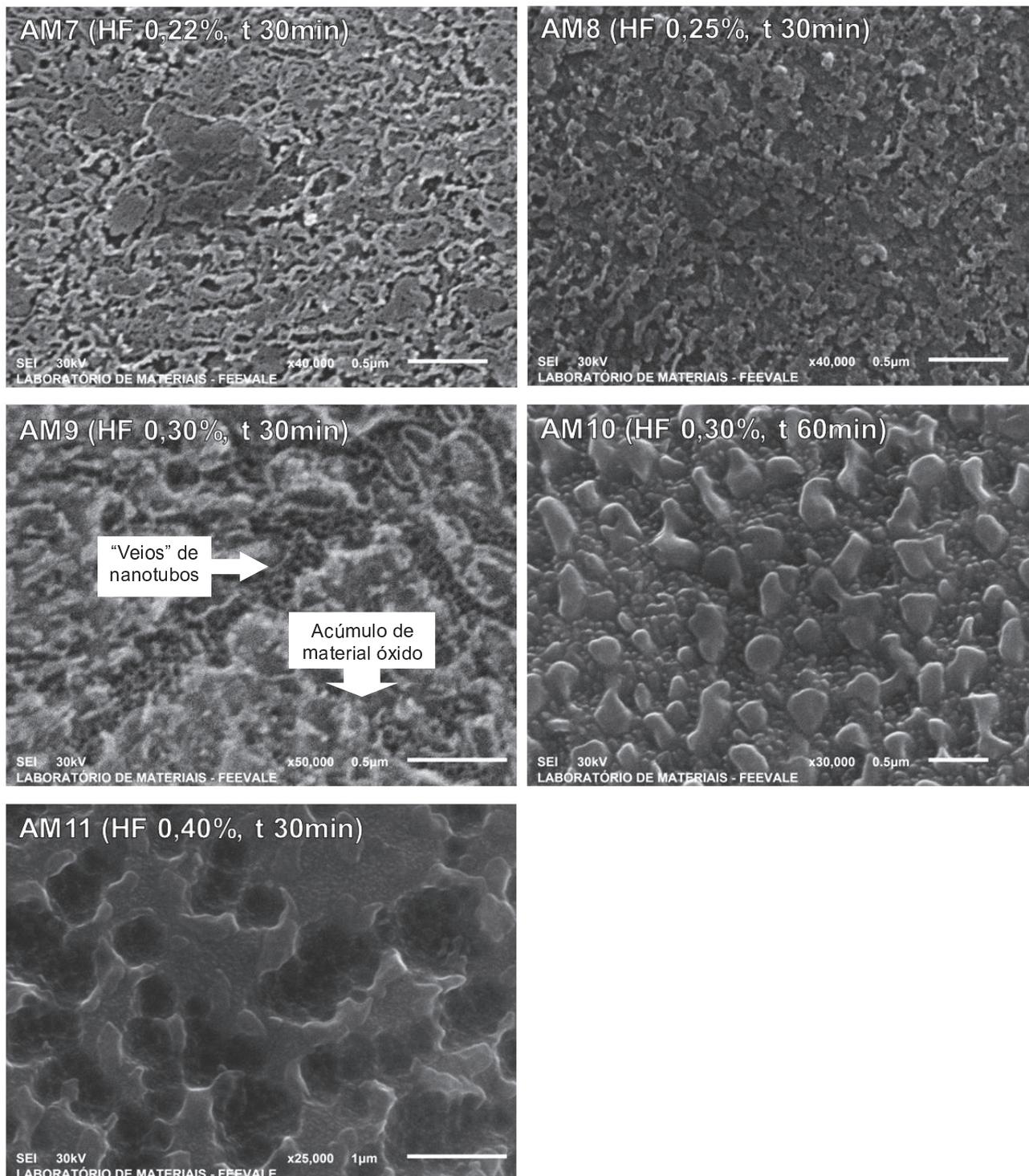
De acordo com os resultados obtidos, optou-se por anodizar em condições de menor concentração de HF, na concentração de 0,15%.

Figura 21: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas ao MEV das amostras anodizadas em 20 V, sem agitação, em várias condições de concentração de HF e tempo de anodização (AM1 a AM6).



Fonte: A autora.

Figura 22: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas ao MEV das amostras anodizadas em 20 V, sem agitação, em várias condições de concentração de HF e tempo de anodização (AM7 a AM11).



Fonte: A autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM CONCENTRAÇÃO 0,15% HF

Com a finalidade de obter nanotubos melhor definidos, as amostras foram anodizadas em HF 0,15% p/v, com variação de potencial, sem restrição de corrente, por 30min, conforme descrito na Tabela 3, repetida nessa seção para melhor visualização do trabalho.

Os experimentos foram executados em temperatura ambiente, que não foi controlada, com e sem agitação por agitador magnético.

Tabela 3: Codificação e parâmetros das amostras submetidas a anodização. CA: Com agitação. SA: Sem agitação.

Amostras	Tensão (V)	Tempo (min)	Agitação
1CA	1	30	Sim
5CA	5	30	Sim
10CA	10	30	Sim
15CA	15	30	Sim
20CA	20	30	Sim
1SA	1	30	Não
5SA	5	30	Não
10SA	10	30	Não
15SA	15	30	Não
20SA	20	30	Não

Fonte: A autora.

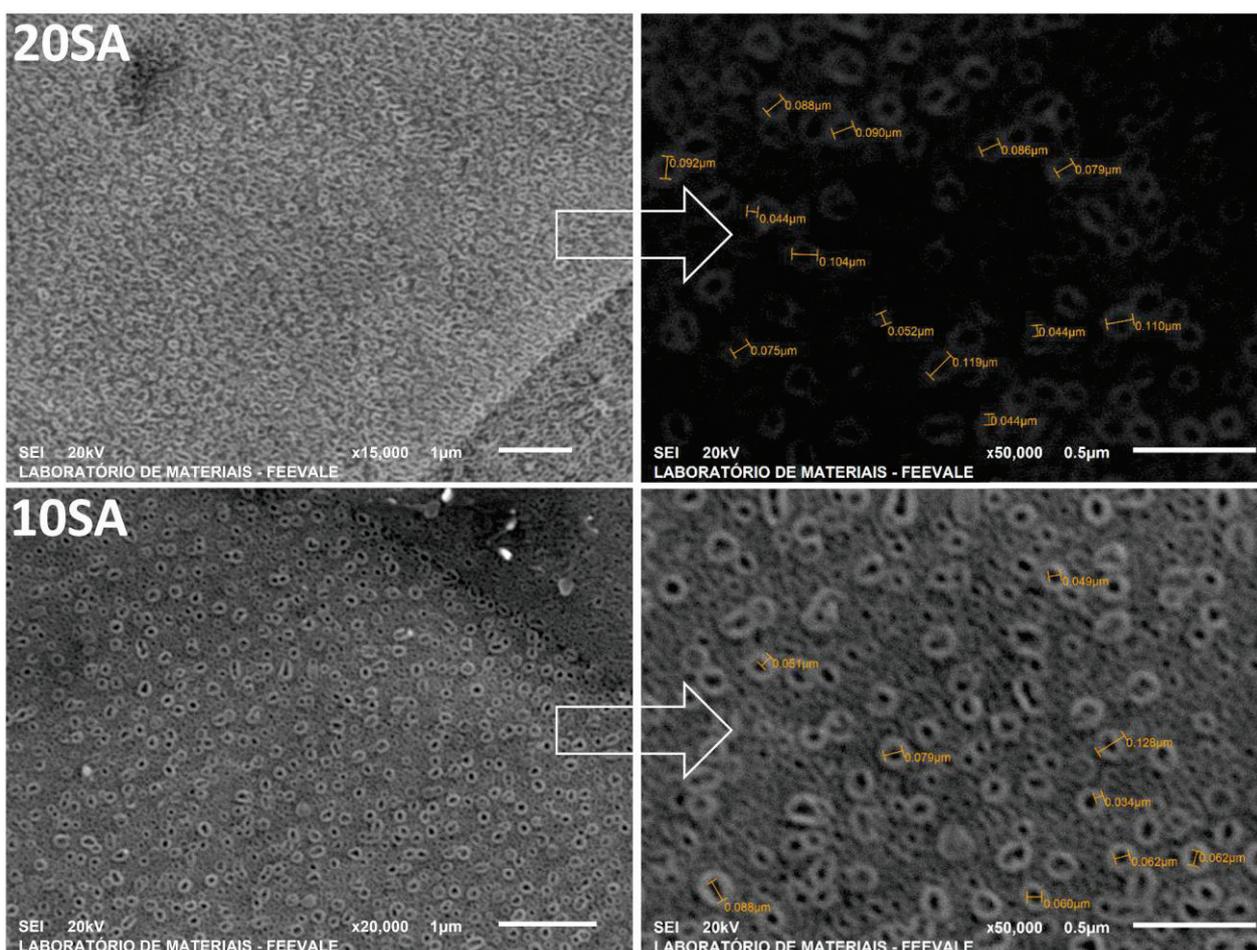
Observa-se que a morfologia das amostras anodizadas em 10 V e 20 V, sem agitação, apresenta nanotubos na superfície dos óxidos, sendo os melhores resultados obtidos entre todas as amostras. Além disso, observa-se variação no tamanho dos poros formados em 10 V e em 20 V, os quais variam de 100 nm (diâmetro externo) até 50 nm (diâmetro interno) (Figura 23). Nenhuma das outras amostras teve resultado positivo para a formação de nanotubos superficiais, sendo assim, considerou-se desnecessário apresentar a morfologia das demais amostras.

A partir dos resultados obtidos, identificou-se que o melhor parâmetro de tensão a ser empregado de forma padronizada nas amostras a serem submetidas aos ensaios de validação é 10 V, devido à melhor qualidade dos

nanotubos obtidos, bem como o diâmetro reduzido, dentro da faixa esperada. Além disso, optou-se pela anodização sem agitação, já que foram obtidos resultados positivos para a presença de nanotubos apenas nesse caso.

Foram produzidas 10 amostras nas condições supracitadas, e as mesmas foram enviadas para os ensaios de validação subsequentes.

Figura 23: Morfologia de topo analisada por micrografias obtidas por MEV das amostras anodizadas por 30min, sem agitação em eletrólito contendo 0,15%HF, nas seguintes condições: 10SA-10 V e 20SA-20 V.



Fonte: A autora.

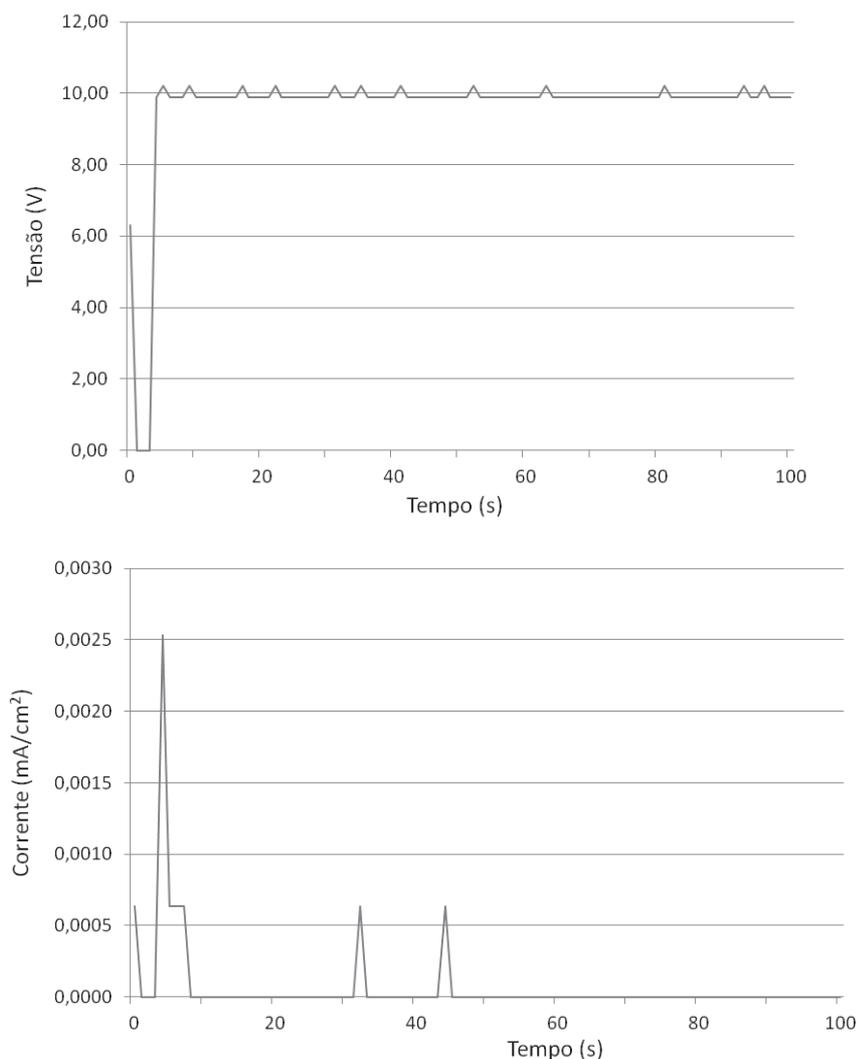
4.3 ANÁLISE DAS CURVAS DE ANODIZAÇÃO

Definidas as condições de anodização padrão para obtenção de nanotubos de forma sistemática, para fins de validação, 10 amostras (numeradas de 1 a 10) foram desenvolvidas nas mesmas condições críticas

predeterminadas: eletrólito contendo 1M H_3PO_4 e 0,15% HF, anodização em 10 V por 30 minutos, sem agitação. Portanto, os resultados a seguir apresentados serão relativos às amostras numeradas de 1 a 10.

A curva de anodização da Amostra 8 (potencial x tempo e corrente x tempo), representativa do conjunto de amostras, está descrita na Figura 24. É considerada representativa porque replica as curvas de anodização obtidas para as demais amostras do conjunto supracitado. Como a curva de anodização é estável ao longo do tempo, optou-se por mostrar somente os 100 primeiros segundos do tempo total de 30min, sendo os primeiros segundos os mais representativos do processo.

Figura 24: Curvas de anodização da Amostra 8, representativas das amostras anodizadas a 10 V (tensão x tempo e corrente x tempo) para o intervalo 0-100s do processo de anodização.



Fonte: A autora.

Nas curvas da Figura 24, observa-se um crescimento bastante abrupto do potencial, o qual estabiliza em 10 V. Sabe-se que o crescimento do óxido está relacionado ao aumento do potencial que, neste caso, indica a formação de um óxido de espessura muito fina.

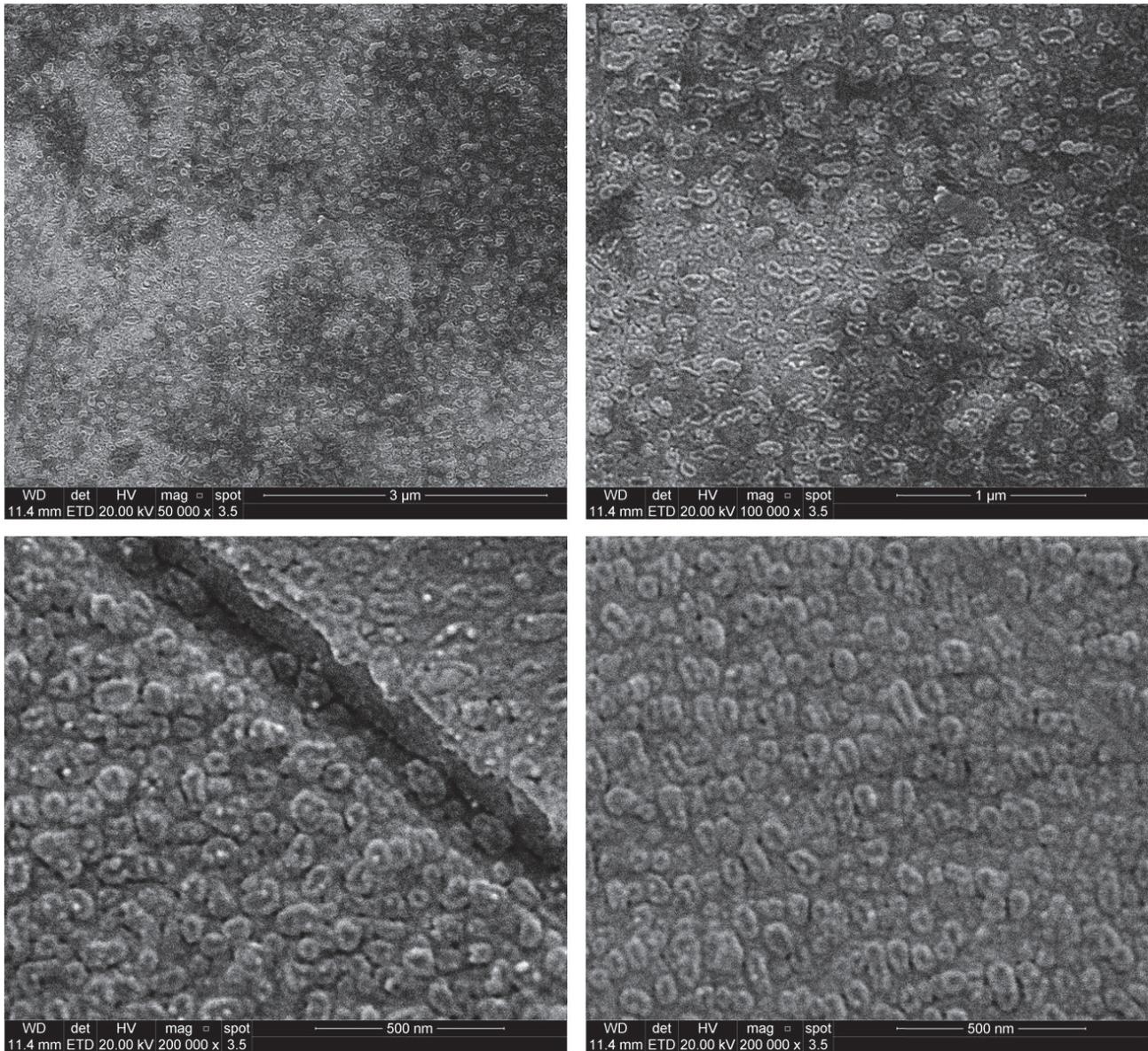
Por outro lado, deve-se considerar que a corrente obtida após o potencial atingir 10 V é praticamente nula, indicando a formação de óxido barreira, o que não foi observado neste trabalho. Esperava-se portanto, devido à formação de nanotubos, que a corrente final (após o potencial atingir 10 V) não fosse nula, uma vez que ela é responsável por formar pontos de ataque distribuindo-se na área relativa aos poros. Neste caso, como o diâmetro dos nanotubos é muito pequeno, a superfície do óxido se comporta como se fosse barreira, com uma distribuição uniforme da corrente na superfície do mesmo, levando à queda da mesma a um valor praticamente nulo. Portanto, a adição de HF ao eletrólito seria o fator mais impactante na formação dos nanotubos.

4.3.1 Caracterização por micrografia MEV-FEG

Com a finalidade de obter melhor resolução das amostras que apresentaram nanotubos, as amostras 8, 9 e 10 foram caracterizadas por MEV-FEG, conforme Figuras 25, 26 e 27.

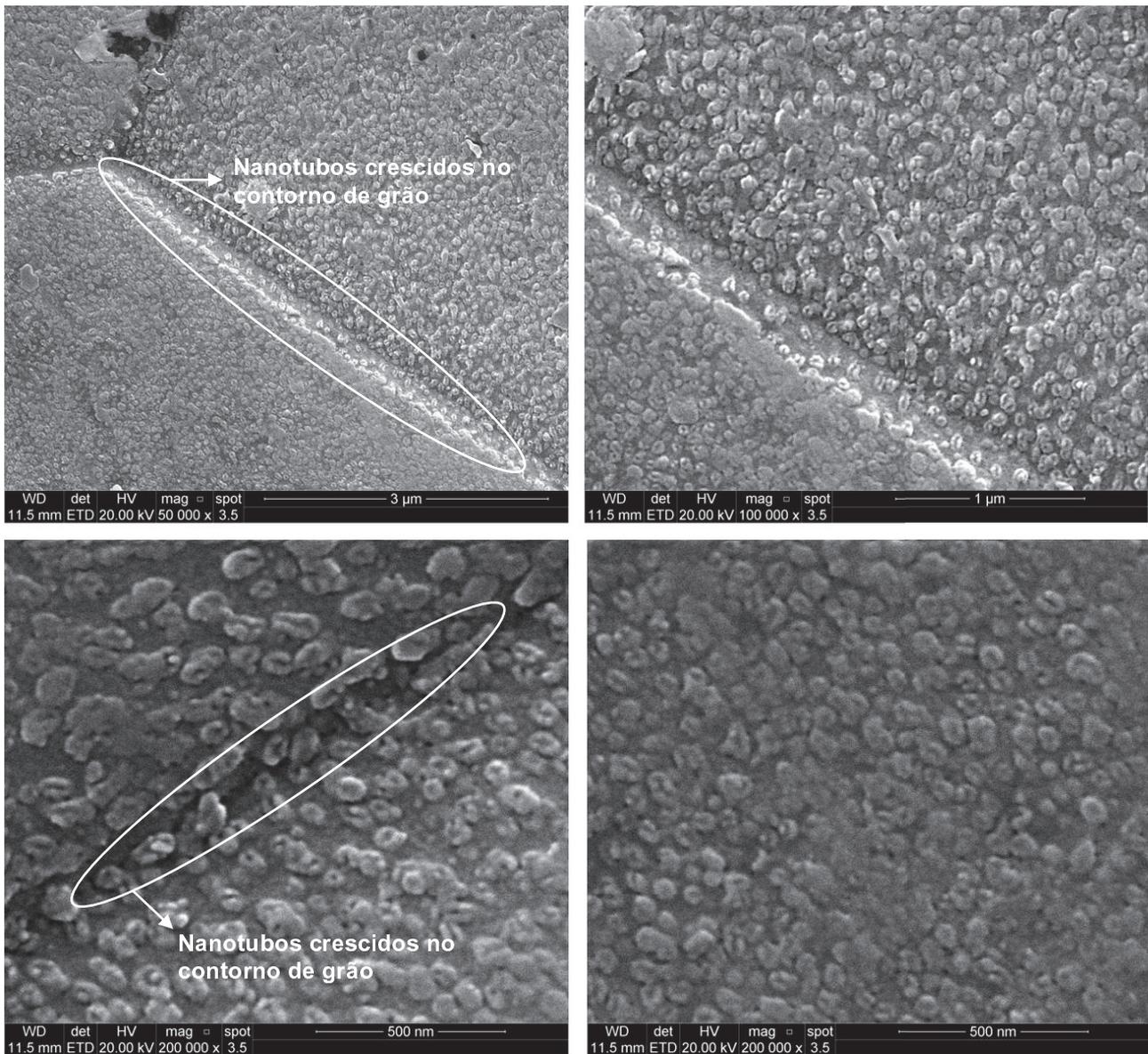
Nas 3 amostras replicadas, foram identificadas estruturas de formato nanotubular, sugerindo a estabilidade do processo e dos parâmetros determinados na etapa experimental. Além disso, observa-se nitidamente o contorno de grão nas amostras anodizadas, e o crescimento de nanotubos nos contornos de grão, o que concorda com os resultados das curvas de anodização, em que o óxido formado é bastante fino, pois o crescimento dos mesmos não é suficiente para encobrir o grão, sendo possível identificar o contorno do mesmo (Figura 26). Isto sugere que o tamanho dos nanotubos é pequeno, possivelmente da ordem de nanômetros, e que seu diâmetro é igualmente pequeno, o que já foi medido anteriormente.

Figura 25: Caracterização por MEV-FEG da amostra 8



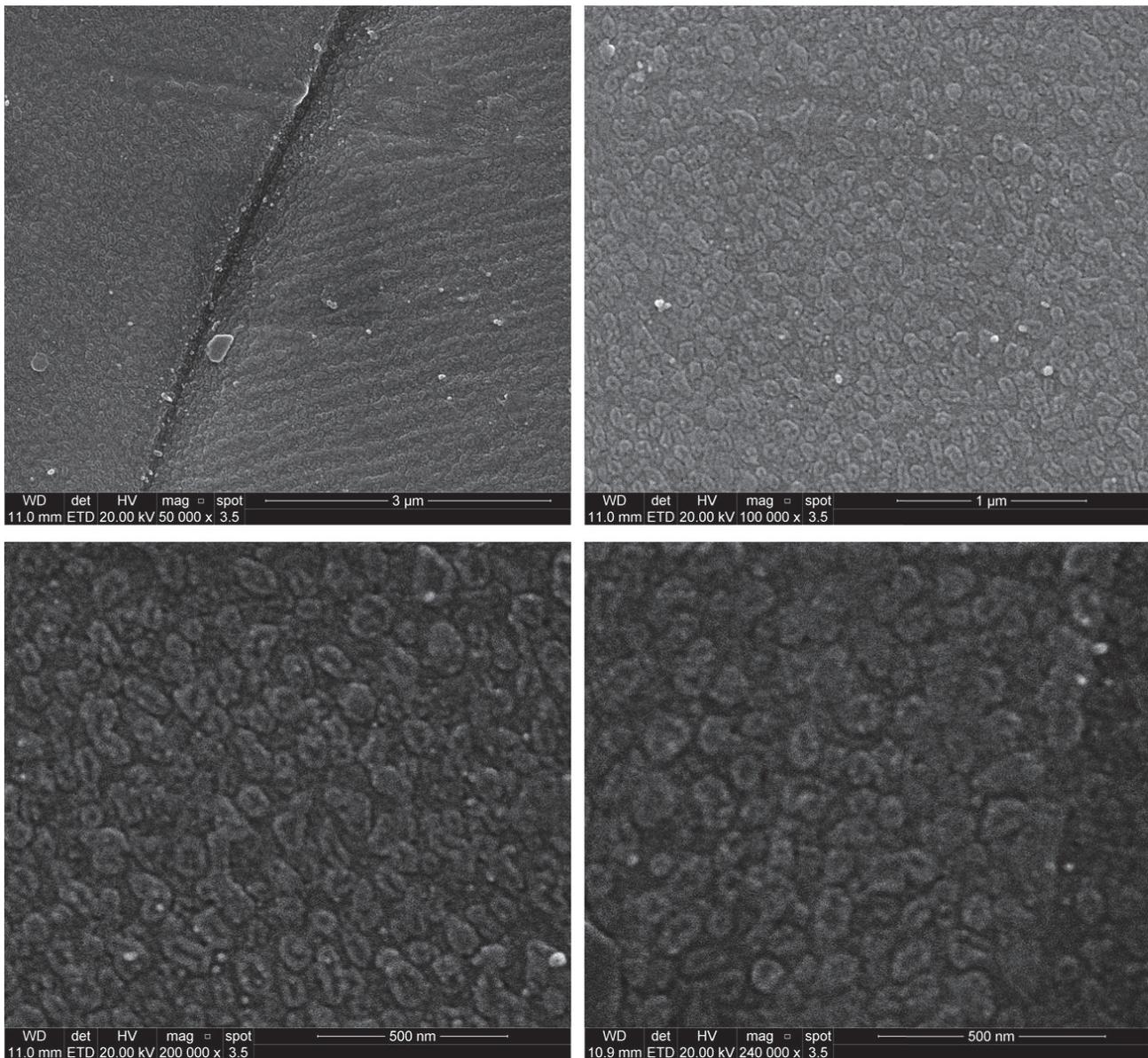
Fonte: A autora.

Figura 26: Caracterização por MEV-FEG da amostra 9.



Fonte: A autora.

Figura 27: Caracterização por MEV-FEG da amostra 10.



Fonte: A autora.

4.3.2 Caracterização por MFA

As amostras 3 e 4 foram submetidas a caracterização morfológica e de rugosidade por Microscopia de Força Atômica (MFA), estando os resultados demonstrados nas Figuras 28 e 29.

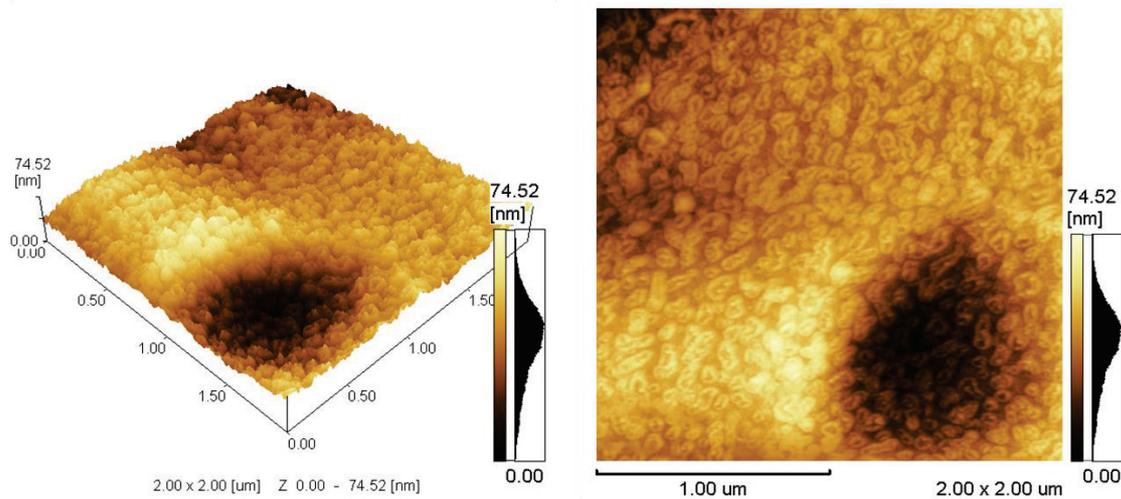
A análise da rugosidade foi feita sobre imagens de 2 μ m x 2 μ m, buscando uma melhor definição dos nanotubos. Os parâmetros Ra, Ry e Rz coletados para ambas as amostras estão indicados na Tabela 4.

Tabela 4: Rugosidade média (Ra), máxima (Ry) e total (Rz) das amostras 3 e 4, e média das amostras.

Amostra	Ra (nm)	Ry (nm)	Rz (nm)
Amostra 4	6,356	62,871	30,337
Amostra 3	9,341	74,658	36,758
Σ Amostras	7,8485	68,7645	33,5475

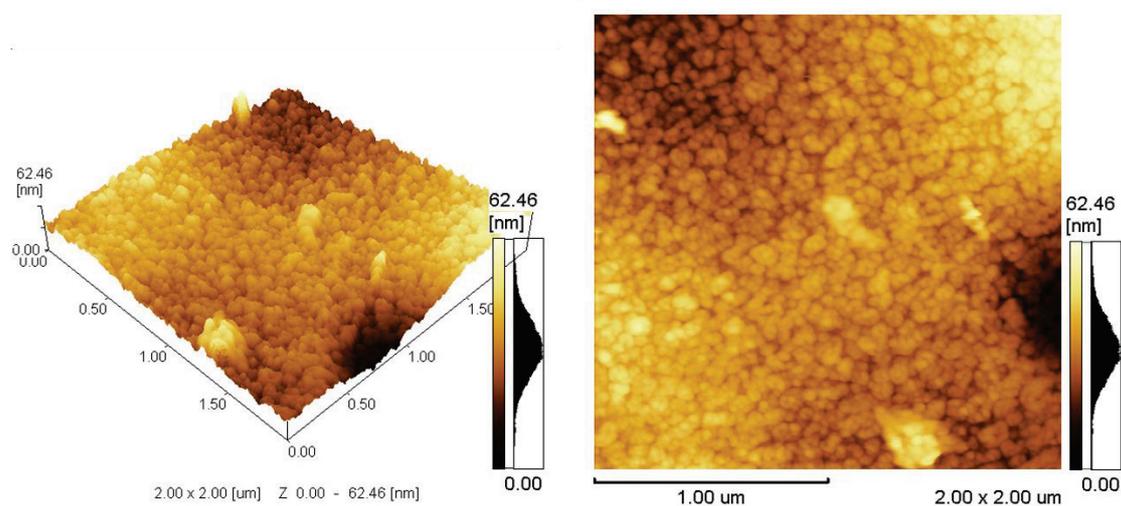
Fonte: A autora.

Figura 28: Caracterização morfológica tridimensional e de topo da Amostra 4.



Fonte: A autora.

Figura 29: Caracterização morfológica tridimensional e de topo da Amostra 3.



Fonte: A autora.

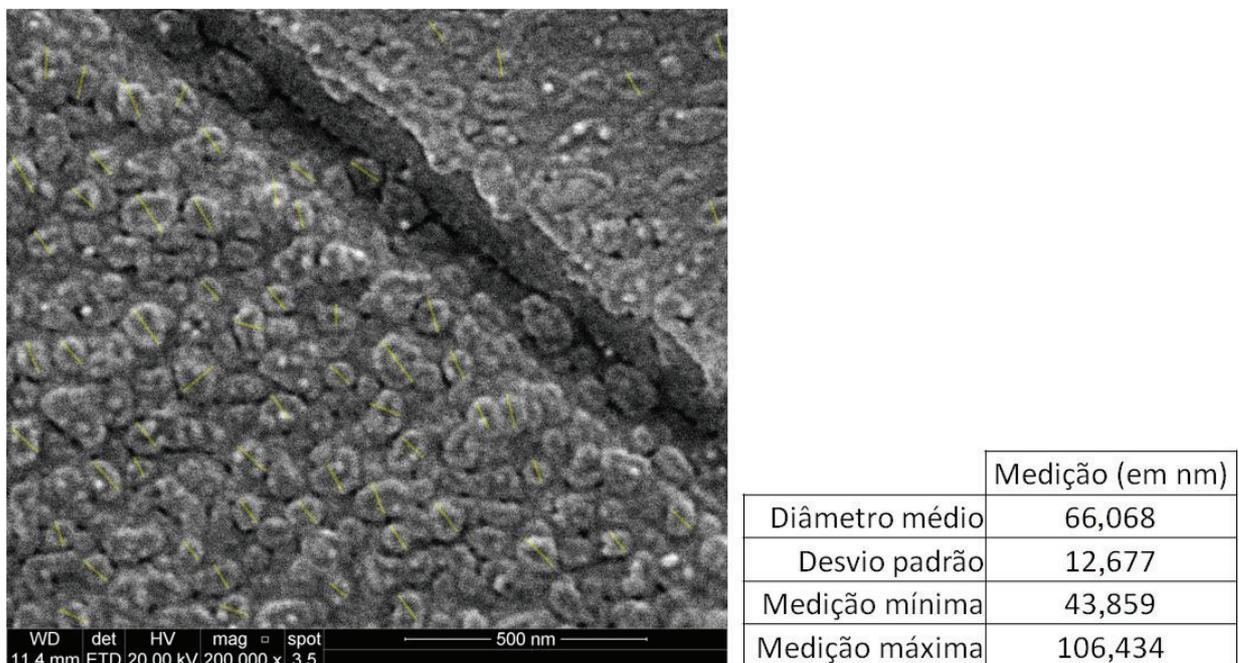
Observa-se nas Figuras 27, 28 e 29 a formação de estruturas nanotubulares sobre as amostras, com rugosidade média entre ambas de aproximadamente 8 nm, com picos de rugosidade de 70 nm. A literatura indica

que os nanotubos formados por processos de obtenção de primeira geração (eletrólito contendo HF) têm espessura máxima limitada a 1 μm (MACAK et al., 2007): logo, amostras com rugosidade mais baixa, como a obtida, já eram esperadas. Apesar da literatura frisar a importância da rugosidade da superfície do titânio no processo de osseointegração, está claro que a morfologia do nanotubo em nanoescala é o fator determinante para o sucesso do processo, principalmente no que se refere ao diâmetro do poro (PARK et. al, 2007).

4.3.3 Dimensão dos poros

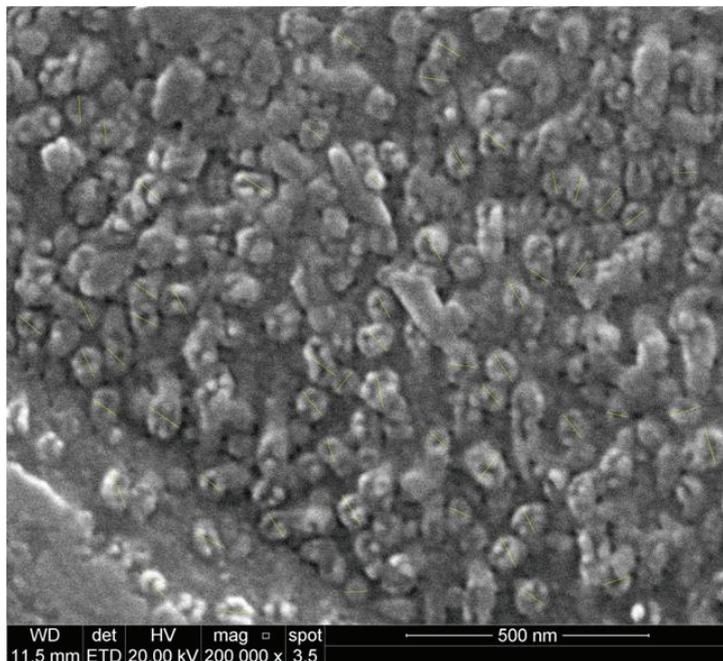
Com auxílio do *software* ImageJ®, os nanotubos foram medidos nas amostras 8, 9 e 10, sendo tomadas 60 medidas de diâmetro em cada uma das amostras. Os dados foram tratados estatisticamente, sendo obtida a média de diâmetro dos nanotubos, a dispersão das medidas por desvio padrão e valores máximo e mínimo de diâmetro por amostra (Figuras 30, 31 e 32).

Figura 30: Amostra 8: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 medidas), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo obtidos, em nm.



Fonte: A autora.

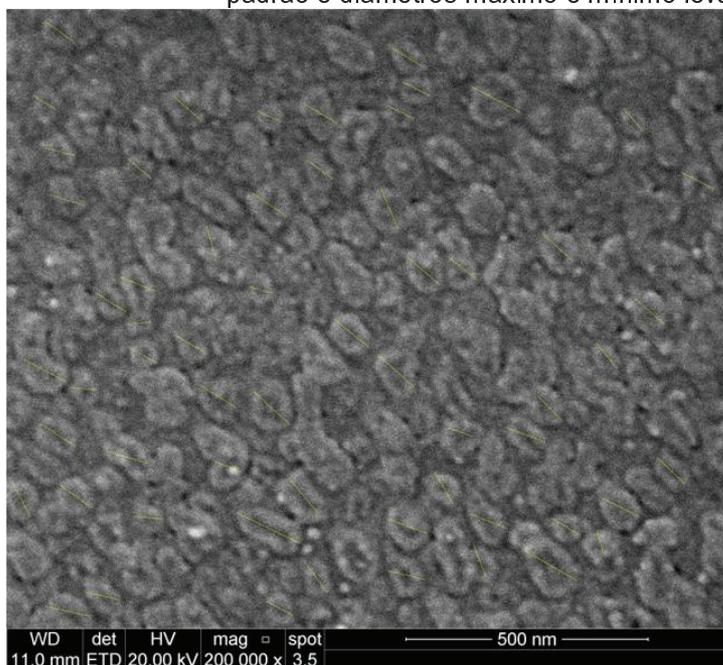
Figura 31: Amostra 9: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 amostras), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo levantados, em nm.



	Medição (em nm)
Diâmetro médio	61,873
Desvio padrão	10,113
Medição mínima	41,571
Medição máxima	85,063

Fonte: A autora.

Figura 32: Amostra 10: Diâmetros coletados dos nanotubos (60 amostras), média, desvio padrão e diâmetros máximo e mínimo levantados, em nm.



	Medição (em nm)
Diâmetro médio	76,692
Desvio padrão	17,956
Medição mínima	48,741
Medição máxima	144,932

Fonte: A autora.

Os diâmetros médios obtidos nas três amostras, oscilando entre 61 nm e 76 nm, aproximam-se do diâmetro médio de 50 nm obtido por Park et al. (2007)

para o mesmo potencial de anodização (10 V). Entretanto, o desvio padrão das medidas das amostras analisadas no presente estudo é muito superior ao verificado no estudo do autor supracitado. O diâmetro médio dos tubos é penalizado pela baixa homogeneidade no diâmetro dos nanotubos dispersos, sendo que os nanotubos de menor diâmetro têm menor visibilidade pela limitação dos métodos de caracterização. Os nanotubos obtidos têm diâmetro médio fora da zona considerada ótima por Park et al. (2007) para a otimização da resposta celular no processo de anodização.

4.4 ENSAIOS DE MOLHABILIDADE

As amostras 5, 6 e 7 foram submetidas a ensaios de molhabilidade por gota séssil em goniômetro, sendo os resultados demonstrados nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente.

Figura 33: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 5.



Fonte: A autora.

Figura 34: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 6.



Fonte: A autora.

Figura 35: Imagem do ângulo de contato das áreas 1, 2 e 3 da amostra 7.



Fonte: A autora.

Em relação à molhabilidade da superfície, é possível afirmar que o filme de nanotubos é indicado como tratamento superficial em implantes. O baixo ângulo de contato médio da superfície com a gota de SBF ($\theta_c < 90^\circ$), apresentado por todas as amostras em todas as áreas analisadas, mostra que após a implantação, a superfície nanoestruturada poderia aumentar a interação entre o fluido corpóreo e o biomaterial, pelo comportamento hidrofílico demonstrado.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PROCESSO DE CORROSÃO POR CURVA DE POLARIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TI PURO, ÓXIDO COM NANOTUBOS E ÓXIDO BARREIRA

As amostras foram submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica, sendo os ensaios comparativos entre três tipos de amostra:

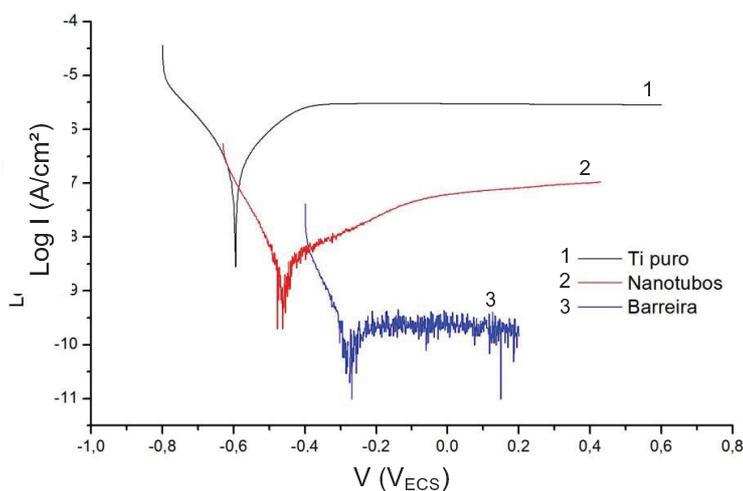
- (i) Ti c.p.: amostra polida sem tratamento anódico;
- (ii) Nanotubos: amostra com anodização porosa visando a formação de nanotubos (amostras 1 e 2); e
- (iii) Barreira: amostra anodizada para obtenção de camada de barreira (nas mesmas condições das amostras ii, com ausência de íons fluoreto no eletrólito).

As análises foram desenvolvidas em eletrólito solução de NaCl 1% (p/v). As curvas para os ensaios de OCP em solução de NaCl 1% (p/v) estão demonstradas na Figura 36, respectivamente.

Na polarização feita em NaCl, se observa um deslocamento do potencial de corrosão da amostra contendo nanotubos, seguida da amostra com óxido

barreira, em comparação ao Ti c.p. Este comportamento já era esperado, uma vez que estas amostras contêm óxidos mais espessos que aquele formado naturalmente ao ar em Ti c.p., o que é mais estável (LORENZETTI, 2014). Por outro lado, a amostra contendo nanotubos, apesar de apresentar um potencial mais nobre em comparação ao Ti c.p., é menos nobre do que o óxido de titânio barreira. Como a camada de nanotubos é muito fina, possivelmente mais fina que o óxido barreira formado (uma vez que o titânio apresenta uma taxa de crescimento de 2 nm/V) supõe-se que o óxido barreira formado apresente uma espessura maior que o tamanhos nanotubos (KOWALSKI, 2014). Além disso, deve-se considerar que a camada barreira é contínua e não apresenta poros, como aquela dos nanotubos, o que explicaria o comportamento mais nobre desta amostra. Por outro lado, deve-se considerar também a corrente limite de corrosão desenvolvida nas três amostras. Observa-se que a corrente limite de corrosão também diminui com o deslocamento do potencial para valores mais positivos, o que indica o caráter mais protetor da amostra barreira. No entanto, ainda vale salientar que os nanotubos apresentam comportamento mais nobre em comparação ao Ti c.p. (WOLYNEC, 2003).

Figura 36: Curvas de polarização das amostras de Ti c.p. (i) não anodizadas, (ii) com nanotubos, e (iii) com anodização de barreira em solução de NaCl 1%(p/v).



Fonte: A autora.

De acordo com a lei de Tafel, o logaritmo da densidade de corrente numa reação eletroquímica varia linearmente com os potenciais dos eletrodos (em potenciais além do Potencial de Circuito Aberto). Ainda que nem todas as

curvas apresentem comportamento Tafel (o segmento anódico mostra uma transição ativa/passiva), é ainda possível determinar a linha anódica de Tafel a partir dos dados experimentais, como para o caso do Ti (McCAFFERTY apud LORENZETTI, 2014). Os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), calculados por extrapolação dos braços anódico e catódico das curvas em sobre-potencial zero, estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidades de corrente de corrosão (I_{corr}) para as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras analisadas em NaCl 1% (p/v).

NaCl 1% (p/v)		
Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Nanotubos	-0,46	-8,5
Ti c.p. não anodizado	-0,59	-6,6
Ti anodizado barreira	-0,27	-10

Fonte: A autora.

5 CONCLUSÕES

A obtenção dos nanotubos através da técnica de anodização utilizando eletrólito H_3PO_4 na presença de 0,15% HF sob modo potenciostático, em fonte retificadora, é viável, reproduzível e de baixo custo. Todas as amostras anodizadas no eletrólito selecionado ao potencial de 10 V, apresentaram formação de estruturas nanotubulares nas áreas oxidadas na sua caracterização.

A análise morfológica por MEV-FEG e MFA foi bem sucedida, sendo possível verificar que o diâmetro dos poros é próximo ao encontrado na literatura para o mesmo potencial, porém heterogêneo (média entre as amostras de aprox. 67 nm, com desvio padrão médio de aprox. 13 nm). A rugosidade das amostras demonstra que o filme de nanotubos formado é fino, mas a literatura indica que a espessura não é tão relevante quanto a morfologia e o diâmetro dos nanotubos quando trata-se do desempenho de nanoestruturas como otimizadores do processo de osseointegração.

O desempenho no ensaio de molhabilidade ainda indica que o material possui superfície hidrofílica, característica desejada para otimizar o desempenho do material no processo de osseointegração, no que tange o contato deste com os fluidos corpóreos num primeiro momento.

O desempenho das amostras nos ensaios de polarização potenciodinâmica demonstra que o material com recobrimento nanoestruturado exibe uma elevada resistência à corrosão tanto em meio salino (NaCl 1%), provando ser um material seguro para implantação. Dessa forma, conclui-se que o processo descrito é eficiente no desenvolvimento de superfícies de nanotubos de óxido de titânio, com características morfológicas, de resistência à corrosão e hidrofílicas que indicariam seu uso como material implantável.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a bioatividade da camada de nanotubos de TiO_2 , por meio do cultura de células;
- Investigar tratamentos adicionais na superfície de nanotubos de titânio que otimizem o seu comportamento hidrofílico, levando ao comportamento superhidrofílico, como fotoativação, por exemplo.

7 REFERÊNCIAS

BAUER, S.; PARK, J.; FALTENBACHER, J.; BERGER, S.; VON DER MARK, K.; SCHMUKI, P. Size selective behavior of mesenchymal stem cells on ZrO₂ and TiO₂ nanotube arrays. *Integr. Biol. (Camb.)* 2009.

BONATTO, F. Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS. Porto Alegre, 2009.

BRÄNEMARK , P. L. Intra-osseous anchorage of dental prostheses. L. *Experimentalstudies. Scand. J. Plast. Reconstr. Surg.*, 1969.

BRESSAN, E; SBRICOLI, L; GUAZZO, R; TOCCO, I; Nanostructured surfaces of dental implants. *International Journal of Molecular Science*, 2013.

BRESSAUER, L. Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO₂ em implantes de titânio. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica, Porto Alegre, 2011.

CAMPI JÚNIOR, L. Implantes com carga imediata. *Full Dentistry in Science*, 2010.

COHEN, M. Tratado de Ortopedia. São Paulo, Roca, 2007.

ELIAS, CN., OSHIDA, Y., LIMA, JHC., MULLER, C.A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008.

ELIAS, C. VASCONCELLOS, V., RESENDE, C. Análise dos mecanismos celulares durante a osseointegração dos implantes. *Anais do 7º COLAOB*, 2012.

ELIAS, C. ROESTEL, J. ZUCARELI, M. CAMPANERI, C., RESENDE, C. Implantes de titânio comercialmente puro com alta resistência mecânica para aplicações em Odontologia. *Implant News* V10N6, Páginas: 74-81, 2013.

FERNANDES, T. Síntese de Hidroxiapatita nanométrica com PVP: Sinterização e Adsorção de Albumina Bovina. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

_____ (2009). *Medical Devices: A Global Industry Overview*. GlobalData, outubro de 2009.

GLOVER, P. *Formation Evaluation MSc Course Notes. Chapter 7: Wettability*. Disponível em: http://homepages.see.leeds.ac.uk/~earpwjg/PG_EN/C.D%20Contents/Formation%20Evaluation%20English/Chapter%207.PDF Acesso em 26 jul 2015.

GRANJEIRO, J. M. Papel dos Biomateriais e da Bioengenharia na Medicina Regenerativa. 20 mai 2009. Disponível em: http://www.biomateriais.com.br/telas/colunistas/conteudo.asp?id_colunista=4&id_area=6. Acesso em 24 mai 2015.

GONÇALVES, S. Tomografia Computorizada Dental aplicada à Inclusão Dentária e Edentulismo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Universidade do Minho, 2012.

GUEHENNEC, L; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, 2007.

INDIRA, K.; MUDALI, U. K.; RAJENDRAN, N. Corrosion behavior of electrochemically assembled nanoporous titania for biomedical applications. *Ceramics International*, v. 39, mar. 2013.

KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.; YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure change in bioactive glass-ceramic. *Journal of Biomedical Materials Research* 24, pg.721–34 (1990).

KOWALSKI, D., DOOHUN, K., SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nanotoday*, 2013.

KRASICKA-CYDZIK, E. Tailoring of anodic surface layer properties on titanium and its implant alloys for biomedical purposes. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, V.1, 2010.

KRASICKA-CYDZIK, E. Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications. *InTech: Rijeka*, 2012.

LEE, J.; KIMB, S.; KIMC, Y.; Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. *Materials Chemistry and Physics* 98, 2006.

LIU, X.; CHU, P.K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v.27, n.3-4, p.49-121, 2004.

LORENZETTI, M; PELLICER, E; SORT, J; BARÓ, M; KOVAC, J; NOVAK, S; KOBE, S. Improvement to the Corrosion Resistance of Ti-Based Implants Using Hydrothermally Synthesized Nanostructured Anatase Coatings. *Material*, 7, 2014.

MACAK J., TSUCHIYA H., GHICOV A. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 11: 3–18, 2007.

MENDONCA, G; MENDONCA, D; ARAGÃO, F; COOPER, L. Advancing Dental Implant Surface Technology—From Micron to Nanotopography. *Biomaterials*, 2008.

MOTTA, S. Carga Imediata em Implantes Unitários Posteriores. In: Implantes, 2010. Disponível em: <http://www.clivo.com.br/pdf/carga2.pdf> Acesso em: 9 mai 2015

MISCH, C. Implantes Dentais Contemporâneos. Tradução da 3ª Edição. Mosby Elsevier, 2009.

OLIVEIRA, C. Caracterização Microestrutural e Eletroquímica de Óxidos de Nb Crescidos por Anodização. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPEGM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

RAJA, K. S.; MISRA, M.; PARAMGURU, K. Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 1, 2005.

RAMIRES, I; GUASTALDI, A. Estudo do Biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. *Química Nova*, v. 25, 2002.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie*, 2011.

SCMUTZ, P; QUACH-VU, N; GERBER, I. Metallic Medical Implants: Electrochemical Characterization of Corrosion Process. *The Electrochemical Society Interface*, Summer 2008.

SMYTH, J. Disponível em: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/Home.html>. Acesso em: 26 jul 2015.

SUL, Y; JOHANSSON, C; WENNERBERG, P; CHO, L; CHANG, B; ALBREKTSSON, P. Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: Surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 2005.

TOUMELIN-CHEMLA, F; ROUELLE, F; BURDAIRON, G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *Journal of Dentistry*, V. 24, 1996.

VARIOLA, F.; BRUNSKI, J.B.; ORSINI, G.; TAMBASCO DE OLIVEIRA, P.; WAZEN, R.; NANCI, A. Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: State-of-the art and perspectives. *Nanoscale*, 2011.

WAQAR, A., SUBRAMANI, K., ANDREW, W. *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, 2012. Disponível em <http://www.amazon.com/Surface-Engineered-Surgical-Medical-Devices/dp/0387270264>. Acesso em 24 mai 2015.

WENNERBERG, J; ALBREKTSSONS, T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. *Biomaterials*, 2002.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Edusp, 2003.