

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

LAYANE ISABELLI DA SILVA

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ANODIZAÇÃO DE
LIGA DE TITÂNIO NAS CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FORMADOS**

Belo Horizonte – MG

2019

LAYANE ISABELLI DA SILVA

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DA ANODIZAÇÃO DE
LIGA DE TITÂNIO NAS CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FORMADOS**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias Limpas, Materiais e Nanotecnologia

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Rosa Maria Rabelo Junqueira

Belo Horizonte – MG

2019

S586i	<p>Silva, Layane Isabelli da. Influência dos parâmetros operacionais da anodização de liga de titânio nas características dos filmes formados [recurso eletrônico] / Layane Isabelli da Silva. - 2019. 1 recurso online (74 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Rosa Maria Rabelo Junqueira.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Apêndices: f. 70-74.</p> <p>Bibliografia: f. 64-69.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Corrosão - Teses. 3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Espectroscopia de impedância - Teses. I. Junqueira, Rosa Maria Rabelo. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0 (043)</p>
-------	---



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
 ESCOLA DE ENGENHARIA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS
 DA ANODIZAÇÃO DE LIGA DE TITÂNIO NAS
 CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FORMADOS”**

Layane Isabelli da Silva

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

45ª TESE APROVADA EM 13 DE DEZEMBRO DE 2019 POR:



 Profa. Dra. Dalila Chaves Sicupura
 UFOP



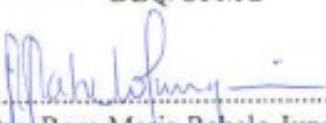
 Profa. Dra. Taise Matte Manhobosco
 UFOP



 Prof. Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono
 DEMET/UFMG



 Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
 DEQ/UFMG



 Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira
 Orientadora - UFMG

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO...

A Deus por me proporcionar o dom da vida e do conhecimento e possibilitar meu encontro com pessoas tão especiais que participaram comigo nesta conquista.

À orientadora Rosa, um dos meus modelos profissionais, pelos ensinamentos e, principalmente, pela amizade que construímos nesta jornada.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, pelo companheirismo, parceria e colaboração, fazendo com que os resultados deste projeto fossem alcançados.

Aos professores e colegas da Politecnico di Milano, pela acolhida e pelo aprendizado fundamental para a conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo, Igor, por acreditar e incentivar minha carreira acadêmica, por estar sempre ao meu lado, me aconselhando e me ensinando, e, especialmente, pelo nosso amor verdadeiro que cresce a cada dia.

Ao meu pai, Donizetti, por ser meu exemplo profissional e pessoal, pelos ensinamentos valiosos e por sempre apoiar meus estudos, não medindo esforços para me acompanhar nesta etapa tão importante da minha vida.

À minha mãe, Alice, pelo carinho, paciência, perseverança, dedicação e pela presença que me acalma, além das orações diárias, me desejando sucesso e felicidade em minha carreira.

Ao meu irmão, Matheus, pelos momentos de descontração, fazendo com que esta caminhada se tornasse mais amena, e pela companhia constante, sempre me ajudando no que fosse preciso.

Aos meus amigos e familiares que sempre torceram e me acompanharam ao longo desses últimos anos.

À empresa OTP Biomédica pelo fornecimento das amostras e à Capes pelos recursos financeiros para o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha família, pela torcida constante e pelo amor incondicional. Amo vocês!

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

Galileu Galilei

RESUMO

Ligas de titânio vêm sendo largamente utilizadas na área de biomateriais, visto que possuem maior resistência mecânica e melhor custo-benefício frente ao titânio puro. Sob essa perspectiva, os efeitos dos parâmetros operacionais na anodização eletroquímica da liga Ti6Al4V em soluções de ácidos fosfórico e sulfúrico foram estudados. As técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) foram utilizadas para avaliar os aspectos eletroquímicos da superfície. A caracterização do óxido formado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a uma sonda de espectroscopia dispersiva em energia (EDS), difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados indicam que todas as amostras anodizadas apresentaram alta resistência à corrosão, em virtude de elevados valores de resistência à polarização e de potencial de corrosão, além de baixos valores de densidades de corrente de corrosão e de passivação. As amostras anodizadas em ácido fosfórico exibiram os maiores valores de resistência à polarização, enquanto que, os menores valores foram encontrados para os filmes crescidos em ácido sulfúrico mais concentrado. Ademais, apenas o H_2SO_4 favoreceu a formação de anatásio. Em H_3PO_4 , os filmes foram enriquecidos com fósforo. Portanto, processos anódicos sequenciais conduzidos nos dois eletrólitos apresentaram resultados que podem ser mais indicados para uso em implantes.

Palavras-chave: dióxido de titânio; anodização eletroquímica; corrosão; espectroscopia de impedância eletroquímica; polarização cíclica.

ABSTRACT

Titanium alloys have been widely used in the biomaterials area, since they have higher mechanical resistance and are more cost-effective than pure titanium. From this perspective, were studied the operational parameters effects on the electrochemical anodization of Ti6Al4V alloy in phosphoric and sulfuric acids solutions. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic potentiodynamic polarization (CPP) techniques were used to evaluate the electrochemical aspects of the surface. The characterization of the formed oxide was performed by scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectroscopy (EDS) probe, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The results indicate that all anodized samples had high corrosion resistance, due to high values of polarization resistance and corrosion potential and low values of corrosion and passivation current densities as well. The anodized samples in phosphoric acid exhibited the highest values of polarization resistance, while the lowest values were found for films grown in more concentrated sulfuric acid. Moreover, only H₂SO₄ induced the anatase formation. In H₃PO₄, films were enriched with phosphorus. Therefore, sequential anodic processes conducted on both electrolytes showed results that may be more suitable for use in implants.

Keywords: titanium dioxide; electrochemical anodization; corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; cyclic polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Implantes de quadril e de joelho	17
Figura 2 – Representação da estrutura cristalina da fase α (a) e da fase (β) do titânio	23
Figura 3 – Resposta do osso humano a um implante em diferentes intervalos de tempo e as várias reações que ocorrem durante a fixação celular	25
Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o titânio a 25° C.....	28
Figura 5 – Representação esquemática do filme de óxido em titânio puro.....	29
Figura 6 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ , anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c).....	30
Figura 7 – Diagrama esquemático do dispositivo experimental de anodização.....	32
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra como recebida (a) e das amostras anodizadas 0.3P160 (b), 0.3P200 (c), 1.0P160 (d), 1.0P200 (e), 0.3S110 (f), 1.0S110 (g), 0.3P100+0.3S120 (h) e 0.3P100+1.0S120 (i)	37
Figura 9 – Curvas de OCP das amostras antes e após a anodização	40
Figura 10 – Diagramas de Nyquist das amostras antes e após a anodização	42
Figura 11 – Diagramas de Bode em função do ângulo de fase (a) e do módulo de impedância (b) das amostras antes e após a anodização	42
Figura 12 – Circuitos elétricos equivalentes das amostras antes (a) e após a anodização (b)..	45
Figura 13 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas apenas em H ₃ PO ₄	49
Figura 14 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas apenas em H ₂ SO ₄	49
Figura 15 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas em H ₃ PO ₄ e H ₂ SO ₄	50
Figura 16 – Difractogramas de raios-X das amostras antes e após a anodização	54
Figura 17 – Espectros de EDS da amostra como recebida (a) e da amostra anodizada 0.3P200 (b)	56
Figura 18 – Espectros de EDS das amostras anodizadas 1.0P160 (a) e 1.0P200 (b)	56
Figura 19 – Espectros de EDS das amostras anodizadas 1.0S110 (a) e 0.3P100+1.0S120 (b)	57
Figura 20 – Imagens típicas de microscopia de força atômica em 3D da amostra como recebida (a) e das amostras anodizadas 1.0P200 (b), 1.0S110 (c) e 0.3P100+1.0S120 (d).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos biomateriais com base na interação com o tecido adjacente	20
Tabela 2 – Resumo das propriedades físicas do titânio puro	22
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do titânio e de algumas de suas ligas	24
Tabela 4 – Visão geral dos métodos de modificação de superfícies para implantes de titânio e suas ligas.....	31
Tabela 5 – Composição química da liga Ti6Al4V	34
Tabela 6 – Condições operacionais da anodização da liga Ti6Al4V	35
Tabela 7 – Porcentagem de porosidade das amostras após a anodização	38
Tabela 8 – Potenciais de circuito aberto das amostras antes e após a anodização	39
Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras antes e após a anodização.....	46
Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização potenciodinâmica cíclica das amostras antes e após a anodização	51
Tabela 11 – Rugosidade das amostras antes e após a anodização.....	58

LISTA DE SIGLAS

- AFM – Microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*)
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- CCC – Cúbica de corpo centrado
- CP – Comercialmente puro
- CVD – Deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*)
- DRX – Difração de raios-X
- EDS – espectroscopia dispersiva em energia (*energy dispersive spectroscopy*)
- EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- HAP – Hidroxiapatita
- HCP – Hexagonal compacta
- HRB – Dureza Rockwell escala B
- HRC – Dureza Rockwell escala C
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- OCP – Potencial de circuito aberto (*open circuit potential*)
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PMMA – Polimetilmetacrilato
- PPC – Polarização potenciodinâmica cíclica
- PTFE – Politetrafluoretileno
- PVD – Deposição física em fase vapor (*physical vapour deposition*)
- SHE – Eletrodo padrão de hidrogênio (*standard hydrogen electrode*)
- XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA	17
3.1. BIOMATERIAIS	17
3.2. CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DOS BIOMATERIAIS	18
3.2.1. Propriedades mecânicas	18
3.2.2. Biocompatibilidade	19
3.2.3. Tribocorrosão	20
3.2.4. Osseointegração	21
3.3. MATERIAIS PARA IMPLANTES	21
3.4. TITÂNIO E SUAS LIGAS	22
3.4.1. Propriedades mecânicas	24
3.4.2. Propriedades biológicas	25
3.4.3. Comportamento da corrosão	26
3.4.4. Características do TiO₂	28
3.5. MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	30
3.5.1. Anodização eletroquímica do titânio e suas ligas	31
4. METODOLOGIA	34
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
4.2. ANODIZAÇÃO	34
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	35
4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. MORFOLOGIA	37
5.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	39

5.2.1. Potencial de circuito aberto (OCP).....	39
5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	41
5.2.3. Polarização potenciodinâmica cíclica (PPC)	48
5.3. ESTRUTURA	54
5.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	56
5.5. RUGOSIDADE.....	58
6. CONCLUSÕES	61
7. TRABALHOS DESENVOLVIDOS.....	62
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APÊNDICE	70

1. INTRODUÇÃO

O campo dos biomateriais tornou-se uma área de estudo essencial, uma vez que esses materiais podem melhorar a qualidade e a longevidade da vida humana. Entretanto, um dos grandes desafios é desenvolver implantes que consigam aliar biocompatibilidade e resistência à corrosão.

Titânio e suas ligas são comumente empregados em diversas aplicações nas áreas química, marinha, espaciais, aeronáutica, eletrônica, biomédica, dentária e ortopédica, em razão de uma série de propriedades, como elevadas resistências mecânica e à corrosão e biocompatibilidade considerável (SIMSEK; OZYUREK, 2019). Segundo Giordano et al. (2011), as ligas de titânio apresentam algumas vantagens em relação ao titânio puro, como maior resistência mecânica e melhor custo-benefício. Dentre as diversas ligas de titânio, a liga Ti6Al4V é uma das mais comuns na área biomédica (SADEGHI et al., 2019).

A alta resistência à corrosão do titânio e suas ligas em ambientes agressivos, nos quais exibem baixas taxas de corrosão, inclusive naqueles que contêm cloretos, é proveniente da formação natural da camada passiva, composta por dióxido de titânio, TiO_2 , de espessura nanométrica. Contudo, essa fina camada, além de ser anfifílica, é levemente instável e, conseqüentemente, não é capaz de atender às exigências em determinadas aplicações do ramo biomédico (DIAMANTI; ALIVERTI; PEDEFERRI, 2013; FERREIRA et al., 2019; PAWLIK et al., 2019).

Entre os diferentes tratamentos de superfície, o processo de anodização eletroquímica do titânio é um dos mais recomendados, versáteis e econômicos (PRANDO et al., 2019), pois é capaz de alterar as características superficiais da camada de óxido obtida, as quais incluem espessura, densidade, cor, homogeneidade, morfologia, rugosidade, composição química, reatividade, microestrutura, dentre outras. Essas características são controladas por temperatura, parâmetros químicos – pH, composição e concentração do eletrólito – e eletroquímicos – densidade de corrente e potencial da célula (DIAMANTI; DEL CURTO; PEDEFERRI, 2011; PAWLIK et al., 2019; SHAH et al., 2018).

De acordo com resultados publicados, esse método eletroquímico possibilita relevante melhoria na biocompatibilidade e na resistência à corrosão de implantes de ligas de titânio, já que permite produzir filmes de dióxido de titânio uniformes, porosos, aderentes, relativamente espessos, mais cristalinos e com composição química adequada (FAZEL et al., 2015; GIORDANO et al., 2011).

O dióxido de titânio se apresenta sob duas formas: cristalina e amorfa. Ensaio de anodização conduzidos em altas tensões e densidades de corrente facilitam o crescimento de estruturas cristalinas. Ao contrário, estruturas amorfas são favorecidas com aplicação de baixas tensões e densidades de corrente. O eletrólito também exerce grande influência na condição do dióxido de titânio formado na superfície. Diferentes eletrólitos podem ser utilizados no processo eletroquímico, porém os ácidos sulfúrico e fosfórico ainda são os mais comuns para anodizações do titânio e suas ligas. H_2SO_4 é escolhido quando se pretende obter anatásio, ao passo que, H_3PO_4 facilita a incorporação de fósforo na camada do óxido, características que aumentam a biocompatibilidade e a osseointegração do filme superficial (DIAMANTI; SPREAFICO; PEDEFERRI, 2013; FAZEL et al., 2015).

Em razão disso, a combinação desses dois ácidos como eletrólitos na oxidação anódica do titânio e suas ligas sugerem o desenvolvimento de um filme que apresente as propriedades relevantes de ambos, possibilitando a formação de implantes com melhor desempenho. Em contrapartida, experimentos de anodização a esse respeito, com misturas ou processos sequenciais dos dois ácidos, ainda são escassos na literatura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a influência dos parâmetros operacionais da anodização eletroquímica da liga de titânio Ti6Al4V nas características eletroquímicas, físicas, químicas e estruturais dos filmes formados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o efeito das variáveis tensão, tempo de anodização, composição e concentração do eletrólito no desempenho dos filmes formados.
- Analisar as propriedades eletroquímicas da superfície do óxido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).
- Compreender o comportamento da passividade do dióxido de titânio através da medida de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC).
- Avaliar as características morfológicas, estruturais e químicas do filme passivo por diferentes métodos, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS).
- Possibilitar à empresa OTP Biomédica um estudo da viabilidade técnica dos processos anódicos da liga de titânio para a produção de implantes ortopédicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIOMATERIAIS

Biomateriais são materiais artificiais ou naturais, formados a partir de metais, cerâmicos, polímeros ou compósitos, utilizados na fabricação de estruturas ou implantes, para substituir a estrutura biológica que foi rompida ou comprometida, a fim de restaurar a forma e a função (KACZMAREK et al., 2018). Tais materiais ganharam reconhecimento somente após a primeira conferência realizada sobre biomateriais na Universidade de Clemson, Carolina do Sul, em 1969 e continua a receber atenção substancial desde então. Em 1974, como pedido de resposta da Organização Mundial da Saúde (OMS), o termo biomaterial foi definido como uma “substância sistêmica e farmacologicamente inerte concebida para implantação ou incorporação em tecidos vivos”. Já em 1983, os biomateriais foram considerados como “qualquer substância (outra que não um medicamento) ou combinação de substâncias, sintéticas ou naturais na sua origem, que possam ser usadas por qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta, ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (GEETHA et al., 2009).

Os biomateriais podem ser utilizados em diferentes partes do corpo humano, como válvulas artificiais e simulador cardíaco no coração, stents em vasos sanguíneos, estruturas ortodentais e implantes de substituição em ombros, cotovelos, orelhas e, principalmente, colunas vertebrais, joelhos e quadris (ASGAR et al., 2019; ASRI et al., 2017; KACZMAREK et al., 2018; LI et al., 2019; SIMSEK; OZYUREK, 2019). Exemplos de um implante usado nas articulações do quadril e joelho são mostrados na Figura 1.

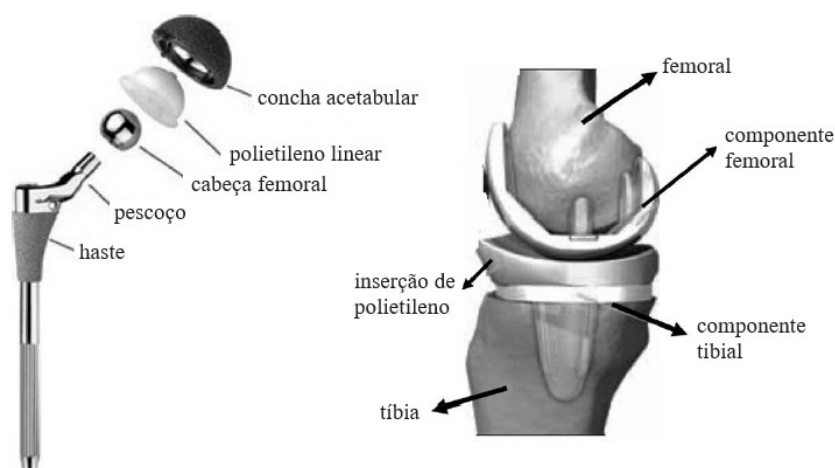


Figura 1 – Implantes de quadril e de joelho.
Fonte – GEETHA et al., 2009 (adaptado).

As articulações e os ossos humanos estão sujeitos a doenças, como artrite, artrose e osteoporose, e a traumas, levando à dor ou à perda da função. Estima-se que 90% da população com mais de 40 anos de idade sofre com esses tipos de doenças degenerativas, cenário que é agravado pelo fato da população idosa estar aumentando com o passar dos anos (GEETHA et al., 2009).

As doenças degenerativas levam à degradação das propriedades mecânicas do osso devido ao carregamento excessivo ou à ausência do processo normal de autocura biológica e, portanto, implantes tornam-se necessários. Pesquisas afirmam que o número de substituições totais do quadril chegará a 572.000 procedimentos e as artroplastias totais de joelho a 3,48 milhões, até o final de 2030. Não só as cirurgias de substituição aumentaram, como também a cirurgia de revisão dos implantes de quadril e joelho também aumentou. Essas cirurgias de revisão, além de causar dor ao paciente, são muito caras e sua taxa de êxito é bem pequena. O número total de cirurgias de revisão de quadril deverá aumentar em 137% e a cirurgia de revisão de joelho em 607% entre os anos de 2005 e 2030 (GEETHA et al., 2009).

Os biomateriais artificiais surgem com a promessa de solucionar esses problemas, através de sua aplicação em implantes de longa duração, que funcionam por um período mais longo ou até o tempo de vida do paciente sem falha ou cirurgia de revisão. Para isso, o desenvolvimento de um material com características apropriadas é extremamente essencial.

3.2. CARACTERÍSTICAS DESEJÁVEIS DOS BIOMATERIAIS

O projeto e a seleção dos biomateriais dependem da aplicação médica pretendida. Entretanto, para servir por mais tempo sem rejeição, um implante deve possuir compatibilidade mecânica e biológica, alta resistência à tribocorrosão e osseointegração, independente da sua área biomédica.

3.2.1. Propriedades mecânicas

São as propriedades mecânicas que definem o tipo de material que será selecionado para uma determinada aplicação. Um bom biomaterial deve apresentar propriedades mecânicas suficientes, caso contrário, pode ocorrer uma fratura sob condições de atrito e desgaste e, conseqüentemente, a morte das células ósseas. Dureza, resistência à tração, módulo de

elasticidade e alongamento são algumas das propriedades primordiais que devem ser levadas em consideração na escolha de um implante (FOMIN et al., 2016).

A resposta do material às cargas ou deformações cíclicas repetitivas é determinada por sua resistência à fadiga e esta propriedade determina o sucesso a longo prazo do implante submetido a carga cíclica. Em adição, espera-se que o implante tenha um módulo de elasticidade equivalente ao do osso, para que o estresse necessário seja transferido para o osso adjacente, impedindo a reabsorção óssea ao redor do implante e, conseqüentemente, seu afrouxamento (BRAMOWICZ et al., 2016).

Assim, a escolha de um material que combine alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade com valores próximos ao do osso é determinante para promover uma maior durabilidade e evitar falha dos implantes.

3.2.2. Biocompatibilidade

A biocompatibilidade de um material é definida como a eficácia da integração de um material aos tecidos vivos sem causar efeitos adversos ao corpo humano. Os dois principais fatores que influenciam a biocompatibilidade de um material são a resposta do hospedeiro induzida pelo material e a sua degradação no ambiente corpóreo (BORNAPOUR et al., 2016; PLUMMER et al., 2016).

Quando os implantes são expostos aos tecidos e fluidos humanos, várias reações ocorrem entre o receptor e o material implantado, as quais determinam a aceitabilidade desses materiais pelo organismo. Contudo, os materiais utilizados como implantes devem ser altamente atóxicos e não podem causar reações inflamatórias ou alérgicas, isto é, devem ser resistentes aos ataques degradativos ou corrosivos por fluidos fisiológicos, não podem modificar a composição eletrolítica do tecido ou do plasma onde será instalado, não devem interferir no sistema de defesa do organismo nem proporcionar qualquer trauma sanguíneo, precisam preservar a natureza das proteínas, devem ser conformados de forma anatomicamente adequada e os constituintes do material precisam suportar as solicitações mecânicas sem ocorrência de fadiga ou fratura durante todo o tempo de vida útil estimado do implante (BORNAPOUR et al., 2016; GEETHA et al., 2009).

A classificação dos biomateriais com base na resposta do corpo humano é dada na Tabela 1. Os materiais bioativos são os favoritos, pois dão origem a uma alta integração com o osso

circundante, todavia, os implantes biotolerantes também são aceitos para a fabricação de implantes (GEETHA et al., 2009).

Tabela 1 – Classificação dos biomateriais com base na interação com o tecido adjacente.

CLASSIFICAÇÃO	RESPOSTA	EXEMPLOS	EFEITO
Materiais biotolerantes	Formação de cápsulas finas de tecido conjuntivo (0,1-10 μm) não aderentes à superfície do implante	Politetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), Ti, Co-Cr, etc.	Rejeição do implante levando a falha do implante
Materiais bioativos	Formação de tecido ósseo ao redor do implante que integra-se fortemente com a superfície do implante	Bioglass, fosfato de cálcio sintético, incluindo hidroxiapatita (HAP)	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação
Materiais bioreabsorvíveis	Substituído pelo tecido autólogo	Ácido polilático, polímeros poliglicólicos, enxertos ósseos processados, compósitos de todos os extratos de tecidos ou proteínas e sistema de suporte estrutural	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação

Fonte – GEETHA et al., 2009.

3.2.3. Tribocorrosão

A tribocorrosão ocorre quando um material possui baixa resistência à corrosão e ao desgaste, simultaneamente. Segundo Ferreira et al. (2019), a tribocorrosão pode ocorrer sob dois tipos de mecanismos: desgaste mecânico e desgaste por corrosão. O desgaste mecânico consiste na eliminação de partículas de metal durante o deslizamento. Ao passo que, o desgaste por corrosão, observado em metais que formam camada de passivação, é proveniente da remoção de filme passivo por abrasão, seguida pela oxidação do metal até ocorrer a repassivação.

Nos biomateriais, o efeito sinérgico da tribocorrosão é um dos principais problemas que afetam diretamente suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, sua durabilidade (FAZEL et al., 2015). A baixa resistência à corrosão e ao desgaste dos implantes no fluido corporal resulta na liberação de íons metálicos não compatíveis pelos implantes no corpo, responsáveis por causar reações alérgicas e tóxicas nos tecidos em que são depositados (BRAMOWICZ et al., 2016). Além disso, materiais com pobres características tribológicas podem acarretar baixa adesão ao substrato, afrouxamento e até mesmo fratura do implante (FOMIN et al., 2016; QUINTERO et al., 2015).

Dessa maneira, o desenvolvimento de implantes com alta resistência à tribocorrosão é de primordial importância para a longevidade do material no sistema humano e, conseqüentemente, atraiu muito interesse nos últimos anos (FATHYUNES; KHALIL-ALLAFI; MOOSAVIFAR, 2019).

3.2.4. Osseointegração

De acordo com a Academia Americana de Implantes Ortopédicos, osseointegração é caracterizada como a conexão funcional e estrutural entre a superfície do tecido ósseo vivo e a superfície artificial do material implantado, sob troca e circulação contínuas de carga funcional. Entretanto, essa conexão não é direta, uma vez que o espaço entre o osso e o implante é preenchido por uma camada amorfa constituída de proteínas, na qual inflamações podem ser desenvolvidas, causando baixa integração residual, perda de sustentação óssea e soltura do implante (KACZMAREK et al., 2018; KAMYAR et al., 2019; LI et al., 2019).

Para prevenir complicações associadas à implantação, a principal tarefa durante o processo de integração entre o biomaterial e o osso circundante é adaptar adequadamente, de forma rápida e efetiva, a estrutura do material com o objetivo de favorecer a fixação, a proliferação e o crescimento de células ósseas na superfície implantada (ASGAR et al., 2019; KACZMAREK et al., 2018).

Portanto, a composição química, a rugosidade, a porosidade e a estrutura superficiais desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de materiais que promovam uma eficiente osseointegração.

3.3. MATERIAIS PARA IMPLANTES

A crescente demanda por implantes tem acelerado as pesquisas na busca por biomateriais cada vez mais satisfatórios. Dentre os materiais mais utilizados para implantes cirúrgicos estão o aço inoxidável 316L, as ligas de cromo-cobalto (Cr-Co) e o titânio e suas ligas. Entretanto, elementos como Ni, Cr e Co são liberados pelas ligas de aço inoxidável e de cromo-cobalto devido à corrosão no organismo, causando falhas a longo prazo, efeitos tóxicos e carcinogênicos e doenças relacionadas à pele, como dermatite. Além disso, as ligas 316L e Cr-

Co possuem módulo de elasticidade muito mais alto que o osso, levando a uma transferência insuficiente de tensão para o osso (ASRI et al. 2017; GEETHA et al., 2009).

Com isso, a seleção natural de materiais à base de titânio para implantação ganha destaque, em virtude da combinação de suas excelentes características, como alta resistência mecânica e à corrosão, biocompatibilidade aprimorada e considerável capacidade de se unir ao osso e a outros tecidos (RODRIGUES et al., 2018; SIMSEK; OZYUREK, 2019).

3.4. TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio já foi considerado um metal raro, mas hoje em dia é um dos metais mais importantes da indústria. O elemento foi descoberto pela primeira vez na Inglaterra por William Justin Gregor em 1790, embora não tenha recebido seu nome até que o alemão Martin Heinrich Klaproth o nomeou em homenagem aos primeiros filhos mitológicos da Terra, os Titãs, em 1795. O titânio é um dos elementos de transição do grupo IV B e do 4º período da Tabela Periódica, cujos número atômico e de massa atômica são, respectivamente, 22 e 47,90 u. Algumas das principais propriedades físicas do titânio estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo das propriedades físicas do titânio puro.

PROPRIEDADE	VALOR
Número atômico	22
Massa atômica (g/mol)	47,90
Estrutura cristalina	
alfa (HCP)	
<i>c</i> (Å)	4,6832 ± 0,0004
<i>a</i> (Å)	2,9504 ± 0,0004
beta (CCC)	
<i>a</i> (Å)	3,28 ± 0,003
Densidade (g cm ⁻³)	4,54
Coefficiente de expansão térmica, α , a 20° C (K ⁻¹)	8,4 x 10 ⁻⁶
Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	19,2
Temperatura de fusão (° C)	1668
Temperatura de ebulição (estimada) (° C)	3260
Temperatura de transformação (° C)	882,5
Resistividade elétrica	
alta pureza (μΩ cm)	42
pureza commercial (μΩ cm)	55
Módulo de elasticidade, α (GPa)	105
Força de rendimento, α (MPa)	692
Força máxima, α (MPa)	785

Fonte – LIU; CHU; DING, 2004.

Por ser um elemento de transição, o titânio tem um subnível d incompleto em sua estrutura eletrônica, o que favorece a formação de soluções sólidas com a maioria dos elementos substitucionais, o que permite uma ampla variedade de suas aplicações, abrangendo as indústrias química, marinha, espacial, aeronáutica, automotiva e biomédica (AMIR, 2019; ASGAR et al., 2019; KACZMAREK et al., 2018; KANG et al., 2019; RODRIGUES et al., 2018; SIMSEK; OZYUREK, 2019; TOPTAN et al., 2019).

O titânio elementar apresenta-se sob duas formas alotrópicas. Em baixas temperaturas, possui estrutura hexagonal compacta (HCP), comumente conhecida como fase α , enquanto que, acima de $882,5^{\circ}\text{C}$, sua estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC), denominada fase β (SADEGHI et al., 2019; SIMSEK; OZYUREK, 2019). Ambas as estruturas do titânio podem ser observadas na Figura 2.

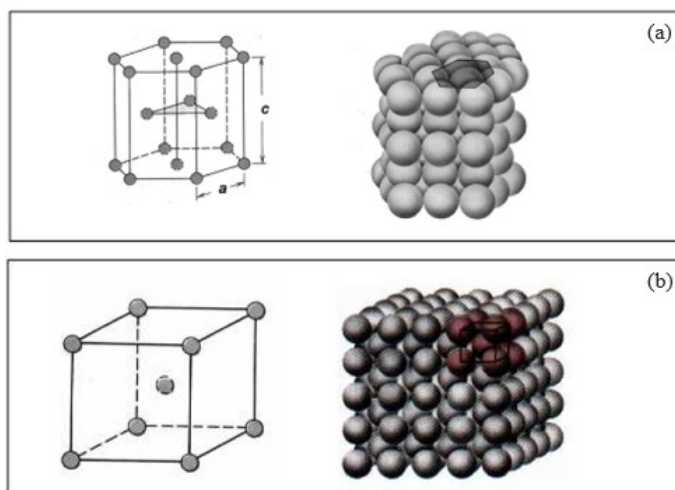


Figura 2 – Representação da estrutura cristalina da fase α (a) e da fase β (b) do titânio.
Fonte – JONES, 2001.

A temperatura de transformação de fase do titânio puro pode aumentar ou diminuir de acordo com a natureza dos elementos de liga. Elementos de liga como Al, O, N, C, etc., que tendem a estabilizar a fase α , são chamados de alfa estabilizadores e a adição destes elementos aumenta a temperatura β *transus*, ao passo que, os elementos que estabilizam a fase β são denominados beta estabilizadores, como V, Mo, Nb, Fe, Cr, Ta, W, Si, Co, Mn, H, etc., os quais diminuem a temperatura β *transus*. Alguns dos elementos que não têm efeito significativo na estabilidade de nenhuma das fases, porém formam soluções sólidas com titânio, são conhecidos como elementos neutros, Zr e Sn são exemplos de elementos neutros do titânio (GEETHA et al., 2009; LIU; CHU; DING, 2004; SIMSEK; OZYUREK, 2019).

A classificação mais aceita das ligas de titânio é baseada nas fases α e β . Ligas formadas inteiramente pela fase α e que contêm apenas estabilizadores α são conhecidas como ligas α . Já

as ligas contendo cerca de 5 a 10% da fase β e 1 a 2% de estabilizadores β são denominadas como ligas próximo a α . As ligas $\alpha+\beta$ são aquelas que possuem maiores quantidades de estabilizadores β , em torno de 10 a 30% de fase β na microestrutura. Ligas contendo mais estabilizadores, nas quais a fase β pode ser retida por resfriamento rápido, são chamadas de ligas β metaestáveis. Tais ligas se decompõem para $\alpha+\beta$ com seu envelhecimento (GEETHA et al., 2009). A maioria das ligas de titânio biomédicas pertence às classes $\alpha+\beta$ ou β metaestável, devido às suas propriedades mecânicas e superior resistência à corrosão. Dentre as diversas ligas de titânio, a liga Ti6Al4V ainda é a mais utilizada em aplicações biomédicas (FERREIRA et al., 2019; SADEGHI et al., 2019; SIMSEK; OZYUREK, 2019).

3.4.1. Propriedades mecânicas

No geral, o titânio e suas ligas são muito promissores no ramo de dispositivos biomédicos, em virtude de suas boas propriedades mecânicas, tais como, alta resistência mecânica e à fadiga, elevada tenacidade à fratura e baixos módulo de elasticidade e densidade (DREVET et al., 2016; FERREIRA et al., 2019; KAMYAR et al., 2019; MEHRALI et al., 2016). Entretanto, apresentam baixa resistência ao desgaste, ao atrito, à abrasão e ao cisalhamento, devido à sua baixa dureza, o que os tornam menos desejáveis para a fabricação de parafusos, placas e aplicações semelhantes, as quais podem levar à formação de resíduos de desgaste e resultar em reação inflamatória, causando dor e soltura dos implantes por causa da osteólise (FERREIRA et al., 2019; SIMKA et al., 2011).

As propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro (CP) e de algumas de suas ligas importantes empregadas em implantes estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do titânio e de algumas de suas ligas.

MATERIAL	TIPO DA LIGA	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	DUREZA TÍPICA (Rockwell)
Ti (CP-1)	α	100	240-550	70 HRB
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$	110	860-965	36 HRC
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$	110	900-1050	32 HRC
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	β	74-85	1060-1100	33 HRC
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	β	55	596	35 HRC

HRB, dureza Rockwell escala B; HRC, dureza Rockwell escala C.

Fonte – GEETHA et al., 2009; LIU; CHU; DING, 2004.

Desse modo, para obter um material com desempenho apropriado é necessário uma seleção adequada dos elementos de liga do titânio, uma vez que eles influem diretamente na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas.

3.4.2. Propriedades biológicas

Os implantes artificiais, uma vez implantados *in vivo*, induzem a uma série de reações no microambiente biológico, através da interação da superfície do biomaterial com o fluido corporal, proteínas e várias células (GEETHA et al., 2009). A resposta do osso humano a um implante em diferentes intervalos de tempo e as várias reações que ocorrem na interface são mostradas na Figura 3.

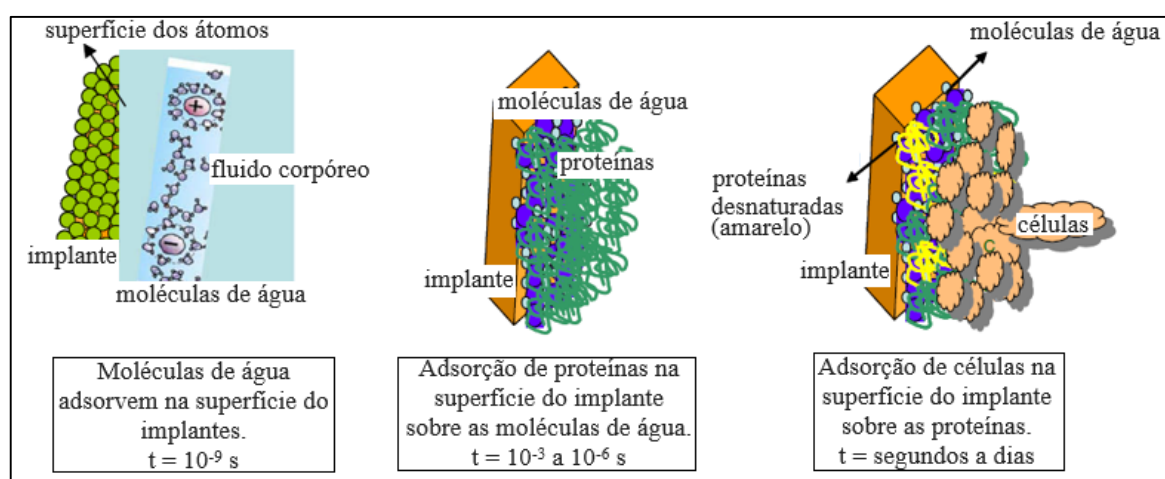


Figura 3 – Resposta do osso humano a um implante em diferentes intervalos de tempo e as várias reações que ocorrem durante a fixação celular.

Fonte – GEETHA et al., 2009 (adaptado).

Após os materiais terem sido implantados, acontece a interação do implante com a água e os íons presentes no corpo humano. Na sequência, começa o primeiro estágio da reação, no qual proteínas não específicas são adsorvidas na superfície implantada. Depois disso, são formados neutrófilos e macrófagos, seguidos pela formação de células gigantes de corpo estranho ativadas a partir desses macrófagos. Acredita-se que a interação macrofágica e as citocinas liberadas pelos macrófagos atraem os fibroblastos e impulsionam o processo de encapsulação e de cicatrização dos corpos estranhos. Por fim, a formação de um novo tecido ósseo é promovida pela diferenciação de células osteoprogenitoras em osteoblastos (LIU; CHU; DING, 2004; WILLIAMS, 2008).

O comportamento do corpo humano frente ao implante é que determina o caminho e a velocidade do processo de cura e a integração a longo prazo e, conseqüentemente, o sucesso ou a falha dos materiais. Um dos principais fatores que influenciam esse comportamento é a superfície do biomaterial, já que sua composição química e topografia estão diretamente relacionadas ao tipo e ao grau das interações que acontecem na interface (ASGAR et al., 2019; JUNG et al., 2016).

O titânio e suas ligas são geralmente conhecidos por possuírem excelente biocompatibilidade (FERREIRA et al., 2019; KAMYAR et al., 2019; KANG et al., 2019). Além de que, são relativamente inertes e normalmente não sofrem corrosão considerável em um ambiente biológico. Adicionalmente, superfície do titânio e de suas ligas também pode favorecer o crescimento e a diferenciação celular, a osseointegração e a adsorção de água, de íons e de diversas proteínas necessárias para uma implantação eficaz (DIAMANTI; DEL CURTO; PEDEFERRI, 2011; GEETHA et al., 2009; WOLDEMEDHIN; RAABE; HASSEL, 2012).

Então, as propriedades atrativas do titânio e suas ligas impulsionaram sua aplicação em biomateriais, apesar de terem sido desenvolvidos inicialmente para fins aeroespaciais e militares. De acordo com Giordano et al. (2011), as ligas de titânio apresentam algumas vantagens em relação ao titânio puro, como maior resistência mecânica e melhor custo-benefício, e, por isso, seu uso se estende desde em substituições de tecido ósseo e articulações, implantes sem e com sistema intracorpóreo de liberação de fármacos, aplicações cardíacas e cardiovasculares até em instrumentos cirúrgicos, produtos de cuidados de saúde, como cadeiras de rodas e membros artificiais, e osteossíntese (ASGAR et al., 2019; ASRI et al., 2017; KACZMAREK et al., 2018; KAMYAR et al., 2019; LI et al., 2019; SIMSEK; OZYUREK, 2019).

3.4.3. Comportamento da corrosão

Segundo Asri et al. (2017), a corrosão pode ser definida como a degradação de um material metálico devido a alterações em seu estado termodinâmico através de oxidação eletroquímica.

Todos os metais e ligas estão sujeitos à corrosão quando em contato com o fluido corporal, pois o ambiente do corpo humano é muito agressivo devido à presença de íons cloreto, proteínas e possíveis variações de pH (FAZEL et al., 2015; FERREIRA et al., 2019; SIMSEK;

OZYUREK, 2019). Independente da causa, toxicidade, alergia e patologias podem ocorrer *in vivo* se os materiais metálicos forem corroídos, levando à liberação de íons metálicos no fluido corporal, após um período prolongado de tempo, que podem combinar com tecidos circundantes e biomoléculas, como proteínas e enzimas, causar alterações no comportamento da corrosão do material implantado (BRAMOWICZ et al., 2016; FERREIRA et al., 2019). Além disso, a corrosão por atrito e por fadiga é muito comum em todos os implantes metálicos submetidos à carga cíclica e podem acarretar a fratura ou a abrasão da superfície do biomaterial. A corrosão por atrito ocorre nas interfaces das conexões modulares com os componentes do implante, ao passo que a corrosão por fadiga acontece quando os implantes médicos são submetidos à cargas de baixa frequência (GEETHA et al., 2009).

Por isso, é importante que o material escolhido seja resistente à corrosão, cuja característica é influenciada não só pela composição, mas também pela microestrutura desenvolvida e pelo tratamento térmico utilizado no implante (FATHYUNES; KHALIL-ALLAFI; MOOSAVIFAR, 2019; RODRIGUES et al., 2018).

Estudos apontam que o titânio e suas ligas, principalmente a Ti6Al4V, possuem um bom comportamento frente à corrosão, quando comparados às demais ligas usadas com a mesma finalidade (GEETHA et al., 2009; KACZMAREK et al., 2018; KAMYAR et al., 2019; POURSAEE, 2019; RODRIGUES et al., 2018). Isso se deve à formação espontânea de uma camada de passivação aderente e estável, mesmo em potenciais elevados e em qualquer faixa de pH, como indica o diagrama de Pourbaix para o titânio (Figura 4), constituída por dióxido de titânio (TiO₂), que funciona como uma revestimento protetor, o qual confere à superfície metálica propriedades específicas, como biocompatibilidade e bioinércia superiores, além de uma alta resistência à corrosão (KAMYAR et al., 2019). Ademais, mesmo se for danificado, esse filme fino é imediatamente reconstruído e ainda pode incorporar íons provenientes do eletrólito, melhorando a composição do filme (HANAWA, 2003).

Apesar disso, há relatos que evidenciam a ocorrência de corrosão em materiais à base de titânio. Bozzini et al. (2008), Browne e Gregson (2000), Liu, Chu e Ding (2004), Mu et al. (2000) e Song et al. (2007) identificaram acúmulo de titânio em tecidos adjacentes ao implante, causado pela liberação do metal através de corrosão *in vivo*. Já Aziz-Kerrzo et al. (2001) observaram em seus experimentos a formação de pites na superfície, mesmo em potenciais menores, e encontraram baixos potenciais de repassivação para a liga de Ti45Ni. Enquanto que, Fazel et al. (2015) e More et al. (2011) afirmam que íons Al e V podem ser liberados a partir da liga Ti6Al4V, provocando degradação excessiva dos tecidos e efeitos tóxicos a longo prazo ao corpo humano.

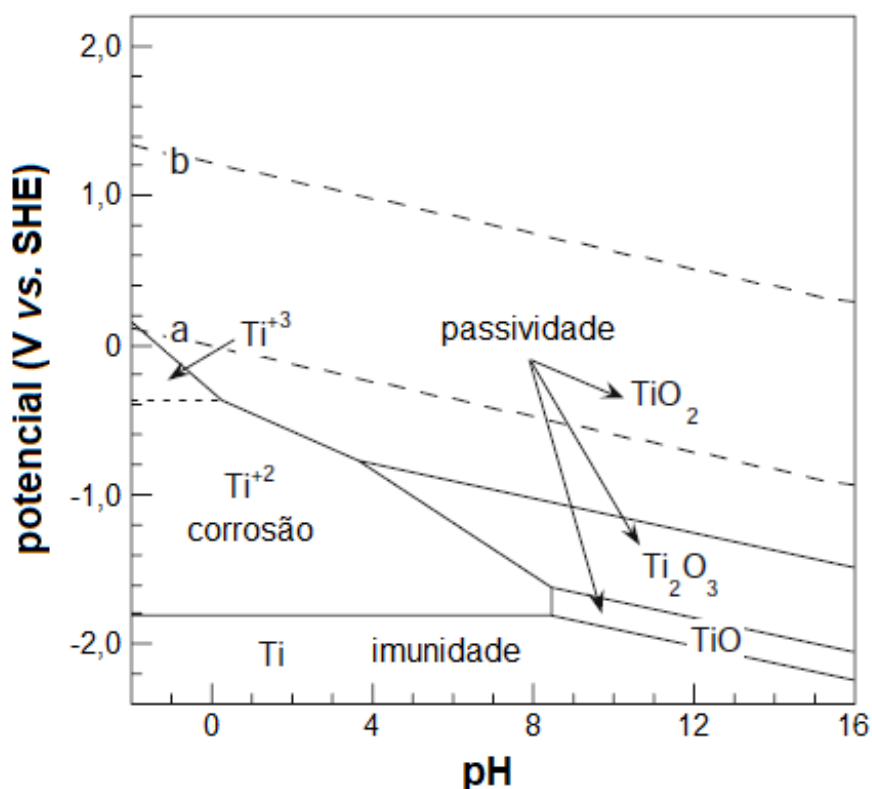


Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o titânio a 25° C.

Fonte – McCAFFERTY, 2010 (adaptado).

3.4.4. Características do TiO₂

Informações sobre a natureza e as propriedades físico-químicas, como composição, cristalinidade, segregação de impurezas, dentre outras, do filme crescido na superfície do titânio que protege o substrato metálico da corrosão, também são consideradas relevantes no estudo dos biomateriais.

A representação do filme de dióxido de titânio é mostrada esquematicamente na Figura 5 e suas características, à temperatura ambiente, estão resumidas a seguir (DIAMANTI; DEL CURTO; PEDEFERRI, 2011; LIU; CHU; DING, 2004; McCAFFERTY, 2010; PRANDO et al., 2017; SALANTIU et al., 2015).

- O óxido é formado espontaneamente pela reação entre o titânio e o oxigênio presente no ar, cuja relação de Pilling-Bedworth é de 1,77, o que indica que o óxido apresenta resistência à compressão favorável.
- Sua estrutura amorfa é a mais comum, podendo ser cristalina ou parcialmente cristalina.

- As fases cristalinas encontradas são denominadas rutilo (tetragonal), a mais frequente, anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), mais rara (Figura 6). Anatásio e bruquita são metaestáveis e anatásio converte em rutilo em temperaturas acima de 1096° C.
- Possui espessura nanométrica entre 1,5 a 10 nm.
- A interface metal/óxido tem uma razão de concentração de O/Ti que varia gradualmente de 2 a 1 no filme de TiO₂ até uma razão muito menor no substrato.
- Possui atividade catalítica.
- É atóxico e estável em sistemas aquosos em uma ampla faixa de pH e também em soluções fisiológicas.
- Biomoléculas conseguem se adsorver em sua camada superficial.
- Apresenta caráter anfótero, de acordo com as seguintes reações (1) e (2) (TEXTOR et al., 2001).

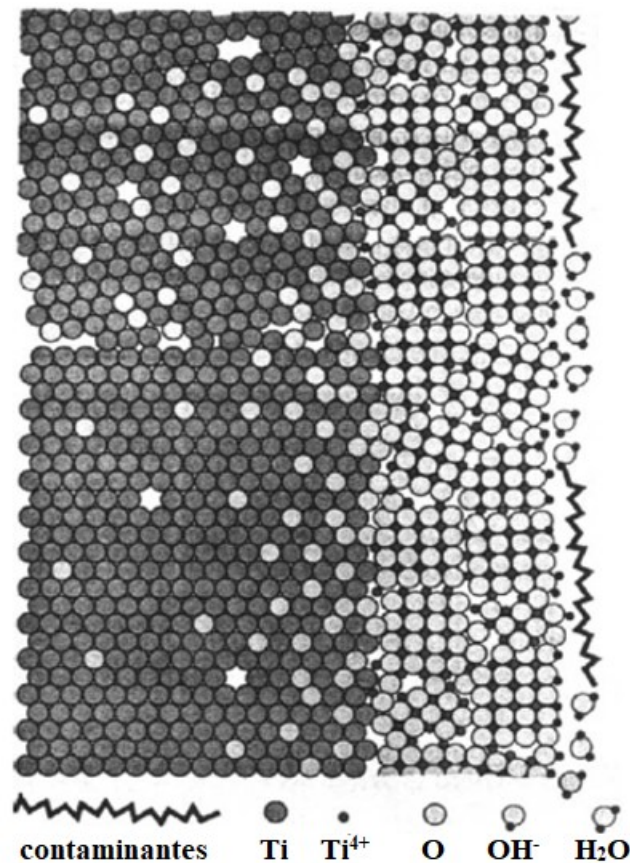


Figura 5 – Representação esquemática do filme de óxido em titânio puro.
Fonte – TEXTOR et al., 2001 (adaptado).



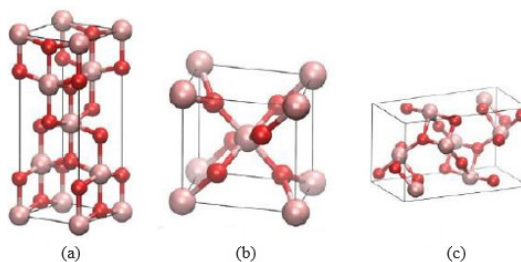


Figura 6 – Estruturas cristalinas do TiO_2 , anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c).
Fonte – MOELLMANN et al., 2012.

Para aplicação em implantes, o anatásio é a forma alotrópica mais interessante, pois possui propriedades biocompatíveis, tais como maior atividade catalítica, efeito antimicrobiano e antibactericida, maior hidrofiliabilidade e propriedades semi-condutoras (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007; GIORDANO et al., 2011; SCARANO et al., 2010).

Todavia, a fina camada de passivação de TiO_2 formada espontaneamente em contato com o ar não é capaz de atender a todos os requisitos da área biomédica (ACCIARI et al., 2019; PAWLIK et al., 2019; SALANTIU et al., 2015). Portanto, a fim de melhorar as propriedades químicas, biológicas, mecânicas e estruturais do titânio e suas ligas, métodos de modificação da superfície são frequentemente realizados.

3.5. MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

As superfícies naturais dos materiais não são totalmente apropriadas para aplicações biomédicas e, então, alguns tratamentos de superfície devem ser efetuados. Outra razão importante para a realização de modificação da superfície se deve ao fato das propriedades específicas superficiais requeridas por diversas aplicações clínicas serem diferentes daquelas do metal base. Além disso, técnicas adequadas de modificação podem melhorar essas propriedades de superfície, mantendo também os excelentes atributos do substrato (KACZMAREK et al., 2018; KAMYAR et al., 2019).

O titânio e sua liga Ti6Al4V , utilizados desde os anos 1950 como biomaterial, estão sendo constantemente submetidos a várias modificações em relação à composição da liga e às propriedades da superfície, a fim de melhorar o desempenho do implante no corpo humano. O desenvolvimento de uma microestrutura apropriada com propriedades mecânicas e biológicas aprimoradas é um desafio no campo das ligas de titânio (KACZMAREK et al., 2018).

De acordo com as diferentes necessidades clínicas, vários esquemas de modificação de superfície para o titânio e suas ligas foram propostos e são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Visão geral dos métodos de modificação de superfícies para implantes de titânio e suas ligas.

MÉTODOS	OBJETIVO
Métodos mecânicos:	
usinagem esmerilhamento polimento jateamento	Produzir topografias de superfície específicas; limpar e tornar a superfície rugosa; melhorar a adesão na ligação
Métodos químicos:	
decapagem ácida	Remover óxidos e contaminantes
decapagem básica	Melhorar a biocompatibilidade, a bioatividade ou a condutividade óssea
tratamento com H ₂ O ₂ sol-gel	Melhorar a biocompatibilidade, a bioatividade ou a condutividade óssea
anodização eletroquímica	Melhorar a resistência à corrosão, a biocompatibilidade ou a condutividade óssea
CVD	Melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão e a compatibilidade sanguínea
métodos bioquímicos	Induzir resposta específica em células e tecidos
Métodos físicos:	
spray térmico	Melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão e propriedades biológicas
PVD	Melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão e a compatibilidade sanguínea
implantação e deposição iônica	Melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão e a biocompatibilidade
plasma de descarga	Limpar, esterilizar e remover camada de óxido nativa

Fonte – LIU; CHU; DING, 2004.

3.5.1. Anodização eletroquímica do titânio e suas ligas

Dentre os vários tipos de tratamentos superficiais existentes, a anodização eletroquímica é considerada um dos processos mais econômicos, ecológicos e versáteis para a modificação da superfície do titânio e suas ligas, além de outros metais (DIAMANTI et al., 2013; PAWLIK et al., 2019), uma vez que é capaz de modificar características, como espessura, morfologia, rugosidade, composição química e microestrutura, para produzir filmes de dióxido de titânio uniformes, porosos, aderentes, relativamente espessos, mais cristalinos e que incorporam elementos, a fim de conferir maior biocompatibilidade, bioatividade e resistência à corrosão aos implantes à base de titânio. Para tal, parâmetros como tempo, densidade de corrente, voltagem e eletrólito devem ser monitorados (DIAMANTI et al., 2013; FAZEL et al., 2015; SHABANI; ZAMIRI; GOODARZI, 2015; ZUO et al., 2019).

A anodização eletroquímica é um procedimento de tratamento da superfície que consiste em criar, eletroquimicamente, uma camada de passivação sobre a superfície metálica com propriedades mais satisfatórias do que as daquela formada espontaneamente. Nessa técnica, o anodo, no caso titânio e suas ligas, é conectado ao polo positivo de uma fonte de tensão de corrente contínua e o catodo é um eletrodo de metal mais nobre e inerte. Ambos são imersos

em um eletrólito e, ao fechar o circuito, o metal sofre oxidação e os íons formados reagem com o oxigênio incorporado por difusão. O aparato de anodização é esquematicamente apresentado na Figura 7 e as principais reações que levam à oxidação no anodo de titânio são representadas a seguir (LIU; CHU; DING, 2004).

Na interface Ti/Ti óxido:



Na interface Ti óxido/eletrólito:



Em ambas interfaces:

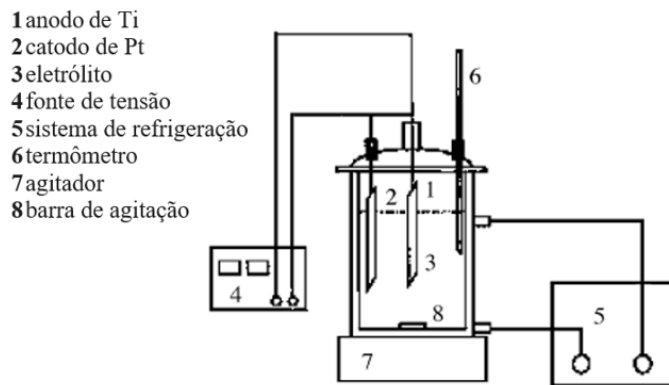


Figura 7 – Diagrama esquemático do dispositivo experimental de anodização.

Fonte – SUL et al., 2001.

Posteriormente à formação do óxido, observa-se uma queda da tensão através da camada passiva. Contudo, a corrente elétrica fluirá enquanto o campo elétrico for alto o suficiente para conduzir os íons através do óxido, o que propicia o crescimento do filme. A espessura final do óxido, d , é quase linearmente dependente da tensão aplicada V , cuja relação é $d = \alpha V$, onde α é uma constante que geralmente varia entre 1,5 e 3 nm V⁻¹ (LIU; CHU; DING, 2004).

Um dos fatores mais determinantes nas características do filme de TiO₂ é a tensão aplicada. Em geral, a estrutura cristalina é favorecida em altas tensões (de 100 a 250 V) e densidades de corrente, enquanto que, a estrutura amorfa, em baixas tensões (de 1 a 130 V) e densidades de corrente (CHEONG et al., 2014; DIAMANTI et al., 2012; DIAMANTI;

PEDEFERRI, 2007; DIAMANTI; SPREAFICO; PEDEFERRI, 2013; FAZEL et al., 2015). A oxidação anódica realizada em baixas tensões conduz a uma camada fina de óxido amorfo, de espessuras entre 10 e 100 nm, aproximadamente, com menores porosidade e hidrofobicidade, ao passo que, em altas tensões, o filme torna-se cristalino e mais espesso, com cerca de dezenas a centenas de nm, mais poroso e rugoso (DIAMANTI et al., 2012; DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007; DIAMANTI; SPREAFICO; PEDEFERRI, 2013; FAZEL et al., 2015). Se o processo de anodização for realizado em tensões acima do limite de ruptura, o óxido não será mais resistivo o suficiente para impedir o fluxo de corrente adicional. Com isso, o processo ocorrerá com maior evolução de gás e formação de faíscas, o que leva a filmes menos uniformes e mais porosos (CHEN; ZHOU; LI, 2015; DIAMANTI et al., 2011; KANG et al., 2019).

Além da tensão aplicada, a solução eletrolítica pode alterar as características do óxido formado. A utilização de eletrólitos com maiores concentrações podem contribuir para a formação de filmes mais rugosos e porosos e com maior quantidade de elementos incorporados na superfície. Dentre os mais utilizados, o ácido sulfúrico favorece a formação de anatásio e o ácido fosfórico possibilita a incorporação de fósforo no filme (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007; FAZEL et al., 2015; GIORDANO et al., 2011; SIMKA et al., 2011). Portanto, ensaios de anodização em implantes à base de titânio e suas ligas conduzidos nesses dois ácidos podem favorecer o crescimento de um filme que combine as características desejáveis de ambos.

4. METODOLOGIA

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de liga de titânio comercial Ti6Al4V com 4 cm² de área superficial e 2,03 mm de espessura, cuja composição está descrita na Tabela 5, foram fornecidas pela empresa OTP Biomédica. Previamente, as amostras foram tratadas com lixas de granulometria de 180 mesh e polidas pelo método de tamboreamento magnético em detergente comercial por 60 minutos. Na sequência, foram atacadas com uma mistura aquosa ácida composta por 5% m/V de HF e 80% m/V de HNO₃ para remover a camada passiva e possíveis contaminantes da superfície do metal. Logo após, as amostras foram lavadas sequencialmente com etanol e água destilada, utilizando agitação em ultrassom por 5 minutos.

Tabela 5 – Composição química da liga Ti6Al4V.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (% m/m)
Nitrogênio	0,05
Hidrogênio	0,0125
Oxigênio	0,20
Carbono	0,10
Ferro	0,20
Alumínio	5,50-6,75
Vanádio	3,50-4,50
Outros elementos	0,10
Titânio	Balanço

Fonte – ASTM F136, 2013.

4.2. ANODIZAÇÃO

Os processos de anodização foram conduzidos no Laboratório de Corrosão de Materiais “Pietro Pedferri” do Departamento de Química, Materiais e Engenharia Química “Giulio Natta” da Politecnico di Milano em Milão, na Itália.

Testes preliminares foram realizados, cujas informações encontram-se no Apêndice A, a fim de escolher as melhores condições de anodização e três condições foram estudadas. Na primeira condição, H₃PO₄ foi utilizado como eletrólito, em duas concentrações, 0,3 mol/L e 1,0

mol/L, e em duas voltagens, 160 V e 200 V. Na segunda, as amostras foram anodizadas em H₂SO₄ a 110 V, nas mesmas concentrações anteriores. Na terceira condição foram utilizadas duas etapas de anodização: (1) H₃PO₄ 0,3 mol/L a 100 V e, em seguida, (2) H₂SO₄ 0,3 mol/L e 1,0 mol/L a 120 V, conforme apresentado na Tabela 6. Uma fonte de tensão DC LTC Caoduro foi operada no modo potenciostático, aumentando-se a voltagem gradualmente até que o valor final selecionado fosse alcançado, com a taxa de varredura de 10 V/s em H₃PO₄ e de 20 V/s em H₂SO₄, mantendo-se a voltagem final por 10 s. Ao final, as amostras anodizadas foram lavadas em água destilada.

Tabela 6 – Condições operacionais da anodização da liga Ti6Al4V.

AMOSTRA	ELETRÓLITO	pH	CONCENTRAÇÃO (mol/L)	VOLTAGEM (V)	TAXA DE VARREDURA (V/s)
0.3P160	H ₃ PO ₄	1,06	0,3	160	10
0.3P200	H ₃ PO ₄	1,06	0,3	200	10
1.0P160	H ₃ PO ₄	0,70	1,0	160	10
1.0P200	H ₃ PO ₄	0,70	1,0	200	10
0.3S110	H ₂ SO ₄	0,31	0,3	110	20
1.0S110	H ₂ SO ₄	0	1,0	110	20
0.3P100+0.3S120	H ₃ PO ₄	1,06	0,3	100	10
	H ₂ SO ₄	0,31	0,3	120	20
0.3P100+1.0S120	H ₃ PO ₄	1,06	0,3	100	10
	H ₂ SO ₄	0	1,0	120	20

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os ensaios eletroquímicos foram efetuados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais em triplicata, a fim de validar a reprodutibilidade dos resultados, num potenciostato/galvanostato AutoLab, modelo PGSTAT100N, equipado a um computador com o programa do potenciostato/galvanostato NOVA 2.1.4. Uma célula eletroquímica padrão constituída de três eletrodos foi utilizada, os quais são um eletrodo de trabalho – amostras antes e após a anodização –, um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol/L) e um contra-eletrodo de platina.

As amostras foram imersas em eletrólito constituído de NaCl 3,50% m/V, a temperatura ambiente, e, primeiramente, os potenciais de circuito aberto foram medidos por um período de 3300 segundos ou até a sua estabilização para serem utilizados, posteriormente, na espectroscopia de impedância eletroquímica e, posteriormente, na polarização potenciodinâmica cíclica.

Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, estipulou-se um intervalo de frequência de 10^5 Hz a 10 mHz e uma amplitude de 10 mV. O intervalo de potencial de -20 mV (*versus* OCP) a 4 V foi empregado nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica e, ao atingir 4 V, iniciou-se a leitura reversa de potencial em direção ao ramo catódico até o valor de -20 mV (*versus* OCP), com a taxa de varredura de 1 mV/s.

As curvas de OCP, EIE e PPC foram construídas com o auxílio do *software* Origin, versão 2019b, enquanto que, os espectros da EIE foram ajustados aos dados teóricos obtidos por um modelo de circuito elétrico equivalente adequado ao *software* Zview, versão 2.9b. A qualidade dos ajustes foi analisada pelo valor de qui-quadrado (χ^2), que avalia a proximidade entre os valores medidos e os calculados.

4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA

A morfologia da superfície das amostras antes e após a anodização foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio FEI FEG-Quanta 200, utilizando um potencial de aceleração de 5 kV. A porosidade percentual e o tamanhos dos poros do filme foram obtidos pelo *software* de processamento de imagens ImageJ. A rugosidade do revestimento foi avaliada a partir de imagens de microscopia de força atômica (AFM) em um microscópio Asylum Research MFP-3D-SA acoplado em sonda Olympus AC240TS operando em modo oscilatório com contato intermitente. A estrutura e as fases de TiO₂ do óxido formado foram estudadas por difração de raios-X (DRX) com incidência rasante em um difratômetro Panalytical Empryrean, utilizando tubo de Cu com radiação K _{α} . A composição química do óxido crescido foi analisada por espectroscopia dispersiva em energia (EDS), em um microanalisador EDAX Genesis Spectrum, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura FEI FEG-Quanta 200, operando a 15 kV.

As medidas de MEV, AFM e EDS foram realizadas no Centro de Microscopia e as análises de DRX no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ambos da Universidade Federal de Minas Gerais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MORFOLOGIA

A Figura 8 ilustra a morfologia das amostras anterior e posteriormente à anodização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os valores de porcentagem de porosidade podem ser visualizados na Tabela 7.

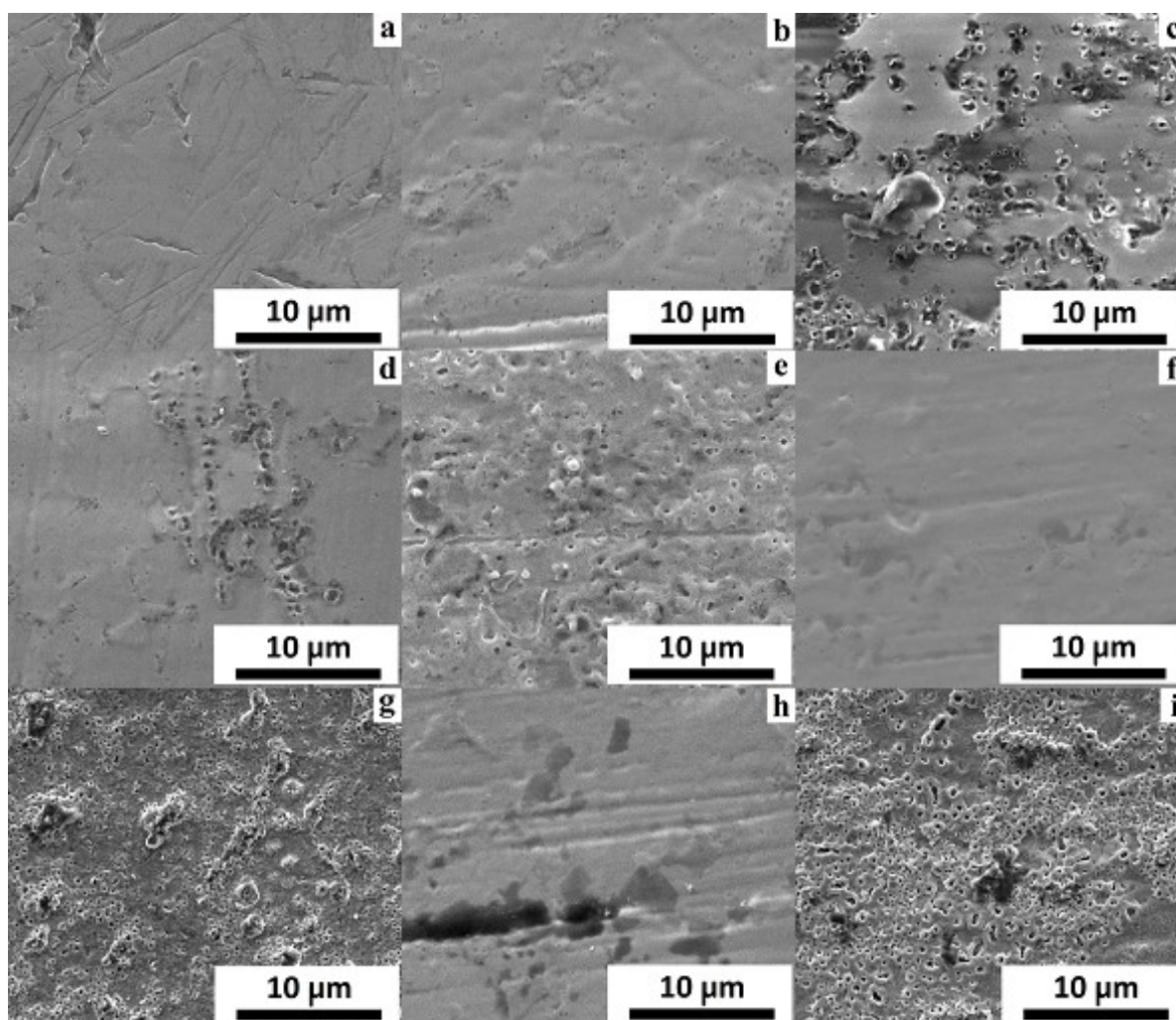


Figura 8 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra como recebida (a) e das amostras anodizadas 0.3P160 (b), 0.3P200 (c), 1.0P160 (d), 1.0P200 (e), 0.3S110 (f), 1.0S110 (g), 0.3P100+0.3S120 (h) e 0.3P100+1.0S120 (i).

Estruturas mais porosas são observadas nas amostras 1.0S110 (Figura 8g) e 0.3P100+1.0S120 (Figura 8i), entretanto, a amostra anodizada em duas etapas sequenciais destacou-se pela uniformidade e pela maior quantidade de poros em sua superfície. O diâmetro dos poros variou de 200 a 500 nm, aproximadamente, valores concordantes com Diamanti et al. (2011), Diamanti e Pedferri (2007) e Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015), que também

realizaram anodizações em ácidos fosfórico ou sulfúrico, separadamente, com parâmetros similares.

Tabela 7 – Porcentagem de porosidade das amostras após a anodização.

AMOSTRA	POROSIDADE (%)
0.3P160	1,0
0.3P200	3,2
1.0P160	0,6
1.0P200	8,3
0.3S110	0,7
1.0S110	21,3
0.3P100+0.3S120	3,3
0.3P100+1.0S120	33,1

Em meio de H_3PO_4 , a utilização de uma voltagem maior (200 V) favoreceu a formação de poros, conforme também constataram Diamanti et al. (2011), Fazel et al. (2015) e Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015) em ensaios com os mesmos eletrólitos e valores de voltagem semelhantes. Além disso, nas amostras 0.3P160 (Figura 8b) e 1.0P160 (Figura 8d), ambas anodizadas em eletrólitos com concentração diferentes e sob mesma voltagem, também não foram visualizadas diferenças consideráveis na porosidade em seus óxidos. Ao passo que, em meio de H_2SO_4 , uma maior concentração do eletrólito (1,0 mol/L) contribuiu para a formação de poros, já que as amostras 0.3S110 (Figura 8f) e 0.3P100+0.3S120 (Figura 8h), anodizadas em ácido sulfúrico com concentração de 0,3 mol/L, não apresentaram grande quantidade de poros em seus filmes.

A comparação das amostras 1.0P200 com a 1.0S110 e também da 0.3P160 com a 0.3S110, cujas concentrações dos eletrólitos são as mesmas, revela que processos anódicos conduzidos em voltagens mais altas e maiores concentrações de eletrólito favoreceram uma maior porosidade, principalmente em ácido sulfúrico. O uso de voltagens mais altas e maiores concentrações de eletrólito durante a anodização gera microdescargas elétricas na interface metal-solução, que acarretam um aumento da temperatura, acompanhado de evolução de gases, os quais podem adsorver na superfície, levando à formação de poros (CHEN; ZHOU; LI, 2015; KANG et al., 2019; QUINTERO et al., 2015). Em ácido sulfúrico, esse fenômeno é ainda mais acentuado, por se tratar de um eletrólito mais forte que o ácido fosfórico, o que confirma sua contribuição para uma maior quantidade de poros. Além disso, eletrólitos com presença de

sulfato permitem a formação de estruturas porosas com aparência similar ao osso (QUINTERO et al., 2015).

Existe uma concordância generalizada que um revestimento poroso contribui para a bioatividade, a fixação celular, o crescimento ósseo e a resistência à corrosão da superfície dos bioimplantes (DURDU et al., 2013; SALANTIU et al., 2015; XIE et al., 2010). Ademais, segundo Alves et al. (2017) e Hu et al. (2012), filmes com estrutura porosa nanométrica podem ser capazes de melhorar o desempenho de implantes, visto que o osso natural trata-se de um material nanoestruturado. Portanto, os resultados sugerem que as amostras que melhor satisfazem esses critérios são a 1.0S110 e, especialmente, a 0.3P100+1.0S120.

5.2. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para avaliar o comportamento eletroquímico das amostras revestidas em comparação com a amostra como recebida, foram escolhidos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica cíclica.

5.2.1. Potencial de circuito aberto (OCP)

A partir da média aritmética das triplicatas, foram obtidos os valores de potenciais de circuito aberto estabilizados de todas as amostras, dispostos na Tabela 8. As curvas de OCP, que melhor representaram o perfil dos resultados, podem ser visualizadas pela Figura 9.

Tabela 8 – Potenciais de circuito aberto das amostras antes e após a anodização.

AMOSTRA	OCP (V)
como recebida	0,113 ± 0,006
0.3P160	0,350 ± 0,010
0.3P200	0,471 ± 0,062
1.0P160	0,546 ± 0,083
1.0P200	0,557 ± 0,107
0.3S110	0,260 ± 0,009
1.0S110	0,347 ± 0,006
0.3P100+0.3S120	0,164 ± 0,075
0.3P100+1.0S120	0,314 ± 0,020

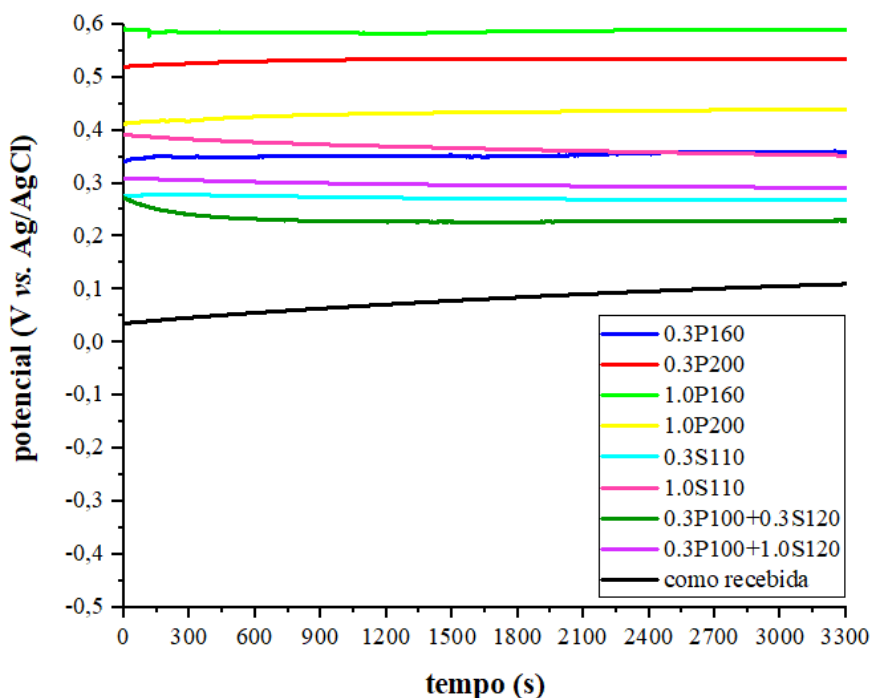


Figura 9 – Curvas de OCP das amostras antes e após a anodização.

Valores elevados de potencial de circuito aberto, acima de 0,113 V, são observados para todas as amostras, inclusive para a amostra como recebida. Além disso, as amostras anodizadas apresentaram maiores valores de OCP quando comparados com a amostra antes da anodização, o que evidencia que o processo de anodização favoreceu superfícies mais resistentes à corrosão.

As amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico exibiram valores mais altos de OCP (de 0,350 a 0,557 V), o que indica, termodinamicamente, uma maior nobreza em relação às demais amostras. Em contrapartida, os menores valores de OCP foram registrados pelas amostras anodizadas em ácido sulfúrico (de 0,164 a 0,347 V), indicando maior vulnerabilidade dessas amostras às reações de corrosão, do ponto de vista termodinâmico. Por se tratar de um eletrólito menos agressivo, em razão do seu maior valor de pH (Tabela 6), acredita-se que o H_3PO_4 favorece o crescimento de filmes mais uniformes quando comparado ao H_2SO_4 .

De acordo com os resultados obtidos, tanto o aumento da concentração do eletrólito quanto da tensão aplicada favoreceram maiores valores de OCP em ambos os ácidos, uma vez que anodizações conduzidas em maior concentração e tensão elevada tendem a formar filmes mais espessos e, conseqüentemente, mais resistentes à corrosão (QUINTERO et al., 2015). Nas amostras anodizadas em ácido fosfórico, os valores de OCP foram mais sensíveis ao aumento da concentração do eletrólito do que o aumento da tensão aplicada, devido ao fato das duas tensões utilizadas serem relativamente próximas (160 V e 200 V).

A amostra como recebida apresentou valores crescentes de OCP, assim como as amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico, o que demonstra uma oxidação gradual da superfície e consequente crescimento da camada de passivação. Por outro lado, as amostras com filme crescido nas anodizações contendo ácido sulfúrico exibiram uma mudança no sentido negativo do OCP, o que pode sugerir dissolução ou menor estabilidade da superfície (SIMKA et al., 2011).

O potencial de circuito aberto é a medida que indica, baseando-se nas leis da termodinâmica, o potencial de corrosão de uma amostra em um determinado meio corrosivo, ou seja, o potencial no qual um material começaria a corroer no meio estudado. Além disso, a avaliação do potencial de circuito aberto permite estabelecer uma comparação qualitativa da nobreza de diferentes materiais em um meio, de modo que, o maior valor do potencial indica maior estabilidade no meio avaliado (ACCIARI et al., 2019). Contudo, por se tratar de uma medida termodinâmica, o potencial de equilíbrio indica apenas a possibilidade de ocorrer uma reação de corrosão.

Além disso, o OCP pode ser utilizado como potencial de referência para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica cíclica, utilizadas neste trabalho para confirmar a resposta eletroquímica das amostras anodizadas em relação à condição como recebida da liga Ti6Al4V.

5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Com os dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica, foram gerados os diagramas de Nyquist e de Bode das amostras antes e após a anodização. Os diagramas mais representativos são apresentados nas Figuras 10 e 11.

Com base nos espectros dos diagramas de Nyquist (Figura 10), as amostras 0.3P100+0.3S120, 0.3P160 e 1.0P200 são mais resistentes à corrosão, uma vez que suas curvas apresentam semicírculos de maior diâmetro.

O crescimento anódico de óxido em materiais à base de titânio leva à formação de uma estrutura de dupla camada, especialmente quando crescido em um eletrólito agressivo, como ácidos, por exemplo (TOPTAN et al., 2019; ZUO et al., 2019). Essa camada é constituída por uma camada externa porosa, produzida por uma quebra dielétrica do filme isolante, formada sobre outra camada interna compacta, contínua, densa e espessa, que está em contato com a superfície do metal (FAZEL et al., 2015).

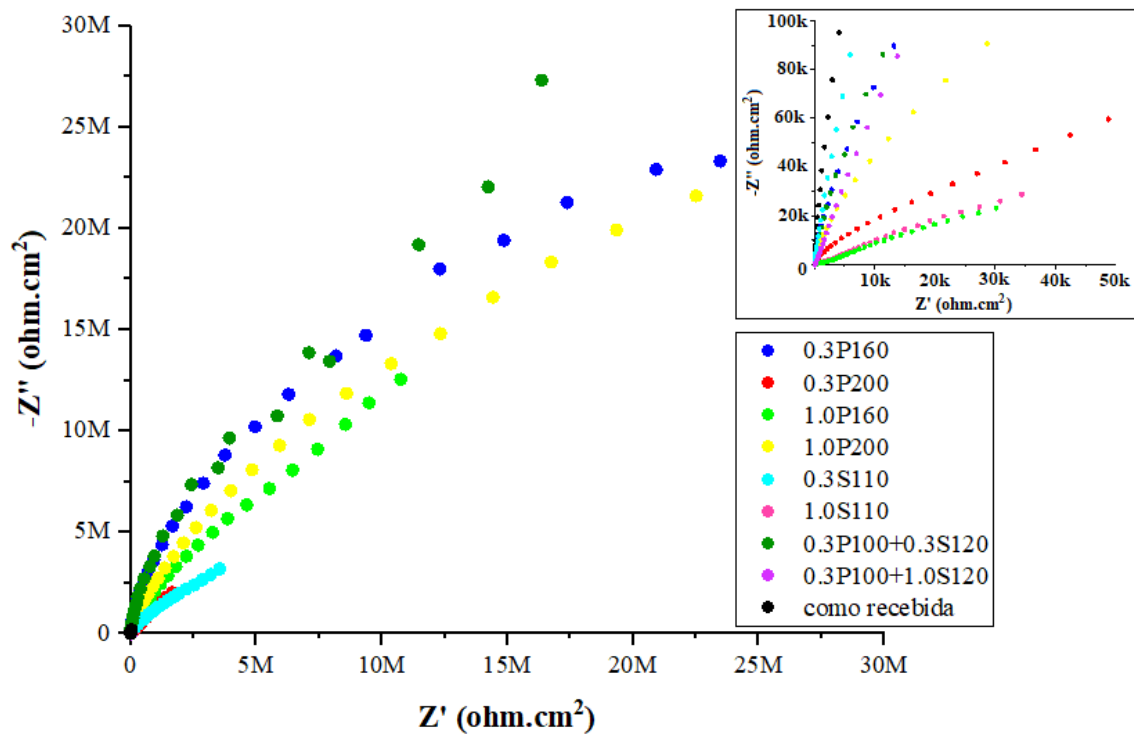


Figura 10 – Diagramas de Nyquist das amostras antes e após a anodização.

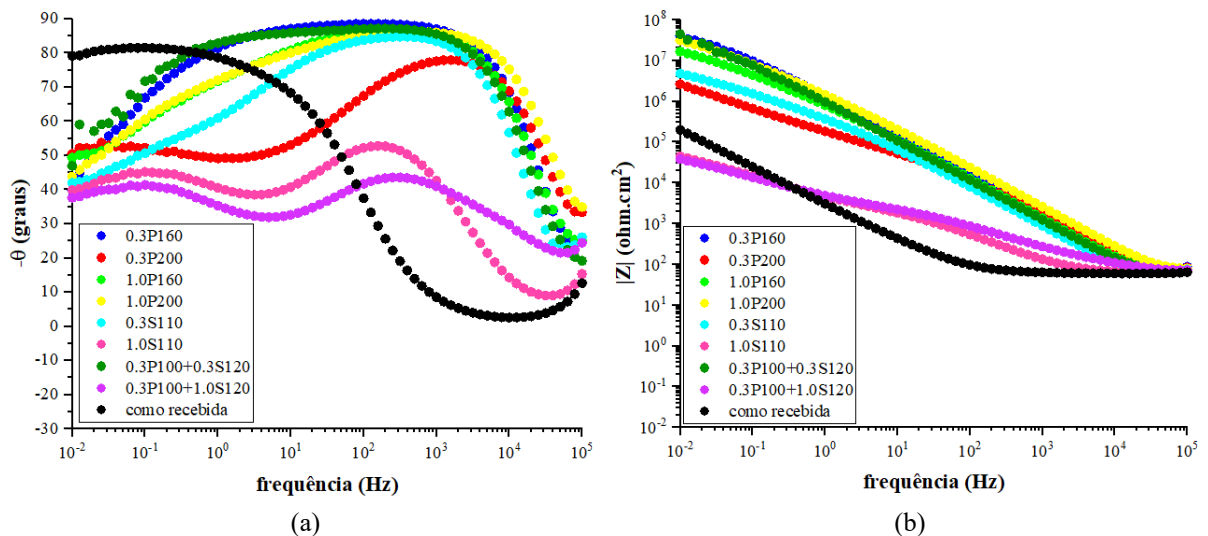


Figura 11 – Diagramas de Bode em função do ângulo de fase (a) e do módulo de impedância (b) das amostras antes e após a anodização.

Os diagramas de Bode em função do ângulo de fase (Figura 11a), obtidos por essa técnica, comprovam a existência de duas interfaces para as amostras anodizadas, nos quais, a primeira constante de tempo, exibida em altas frequências (de 10^2 a 10^4 Hz), corresponde à camada porosa e a segunda, em baixas frequências (abaixo de 1 Hz), relaciona-se à camada compacta. Entretanto, os espectros da amostra como recebida apresentaram apenas um único máximo do ângulo de fase bem definido, o que evidencia apenas uma interface no sistema estudado. As amostras 0.3P160, 1.0P160, 1.0P200, 0.3S110 e 0.3P100+0.3S120 apresentaram uma curva

alongada devido à sobreposição de duas, de acordo com as curvas encontradas por Quintero et al. (2015) e Toptan et al. (2019), cujos estudos de EIE foram realizados na liga Ti6Al4V. Tal evidência sugere a ocorrência de processos mais acoplados durante o relaxamento dos revestimentos, como consequência de poucas diferenças significativas nas propriedades das camadas interna e externa do filme, ao contrário das demais amostras anodizadas que apresentaram revestimentos com mais divergências nos parâmetros eletroquímicos, conforme revelado pela clara separação dos dois arcos capacitivos (QUINTERO et al., 2015).

A amostra como recebida exibiu o maior valor de ângulo de fase no regime de baixa frequência, de aproximadamente -80° , o que indica a tendência de caráter idealmente capacitivo, devido à sua baixa área de superfície real e à ausência de filme ou acúmulo de produtos de corrosão, e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão (SIMKA et al., 2011). Ângulo de fase próximo de -90° evidencia uma superfície com maior uniformidade e ausência de depósitos porosos, portanto, mais resistente. Adicionalmente, altos valores de ângulo de fase no regime de baixa frequência indicam grande atividade relacionada a processos lentos, como difusão ou modificação da estrutura, coerente com o fato da amostra sem anodização sofrer oxidação, formando uma camada passiva em sua superfície devido à imersão na solução eletrolítica durante o ensaio. Processos lentos podem ser mais benéficos, do ponto de vista de aplicações biomédicas, uma vez que significa que o substrato possui alta atividade superficial, o que auxilia o processo de integração entre o metal e o tecido vivo (SIMKA et al., 2011).

As demais amostras não apresentaram diferenças expressivas nos valores de ângulo de fase em regime de baixa frequência, cujos valores estão compreendidos entre -35° a -60° . Já em regime de alta frequência, as amostras 0.3P200 e 1.0P200 apresentaram os maiores ângulos de fase, em torno de -35° , indicando atividade aprimorada em relação a processos rápidos, como adsorção superficial. Isso se deve ao fato dessas amostras serem mais porosas, de acordo com os resultados de MEV, o que pode ser útil para implantes, pois favorece a ocorrência de reações químicas apenas na superfície do filme (SIMKA et al., 2011). Diferenças consideráveis nos valores de ângulo de fase nessa região não foram observadas nas demais amostras.

A análise desses diagramas de Bode também permite inferir que, apesar de ter obtido um alto valor de ângulo de fase em baixas frequências, a amostra como recebida exibiu, contrariamente, baixo valor de módulo de impedância nessa região (Figura 11b), da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, o que sugere menor resistência à corrosão. Além disso, as amostras anodizadas em H_2SO_4 sob concentração mais elevada, 1.0S110 e 0.3P100+1.0S120, apresentaram os valores mais baixos de módulo de Z, entre 10^4 e $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, em baixas frequências e, por conseguinte, tais amostras exibiram arcos capacitivos com menores diâmetros no diagrama de Nyquist.

Entretanto, as amostras 0.3P160, 1.0P200 e 0.3P100+0.3S120 apresentaram os valores de módulo de impedância mais elevados a 0,01 Hz, da ordem de 10^7 a $10^8 \Omega \text{ cm}^2$, o que indica melhor propriedade capacitiva entre revestimento e substrato, o que gera revestimentos mais resistentes contra a corrosão (WEI et al., 2018). A explicação para isso é o fato das amostras anodizadas em ácido sulfúrico em concentrações mais elevadas apresentarem mais poros, os quais contribuem para o acúmulo de fluidos corrosivos na superfície anódica, além de facilitar a passagem de corrente elétrica (FATHYUNES; KHALIL-ALLAFI; MOOSAVIFAR, 2019).

Quanto à impedância do eletrólito, os valores de módulo de Z são obtidos em altas frequências, próximo de 10^5 Hz, e, por se tratar da mesma solução, ambos espectros registraram valores similares, de aproximadamente $60 \Omega \text{ cm}^2$. O padrão do comportamento do módulo de impedância em médias frequências (10^2 a 10^4 Hz) das amostras é muito parecido com aquele em frequências menores, o que sugere que a resistência dos componentes do sistema nessa faixa de frequência possua valores condizentes com os obtidos em baixas frequências, com exceção da amostra como recebida, que em médias frequências exibiu o menor valor de $|Z|$, cerca de $10^2 \Omega \text{ cm}^2$.

Em adição, parâmetros experimentais dos ensaios de EIE podem ser simulados, a partir dos diagramas obtidos, para o cálculo numérico da resistência à polarização ou à transferência de carga, parâmetro importante no estudo da corrosão e superfícies. Esse estudo quantitativo é realizado através do ajuste dos dados obtidos pela EIE a um circuito elétrico equivalente, que represente o sistema estudado. Em síntese, a impedância de um sistema é definida pela relação entre a aplicação de um potencial neste e sua resposta em corrente elétrica, gerando um circuito elétrico que varia de acordo com o número de interfaces presentes. Os modelos de comportamento dielétrico são baseados em combinações em série e/ou em paralelo de capacitores (C) e resistências (R), as quais conseguem explicar a contribuição de todos os mecanismos ativos para a polarização dielétrica global.

A Figura 12a mostra um circuito equivalente com apenas uma constante de tempo, ajustado adequadamente ao espectro de impedância da amostra como recebida, o que indica a presença de apenas uma interface – eletrólito/camada passiva ou eletrólito/metal base. Essa interface é representada por um elemento resistivo, que se refere à resistência da solução (R_s), em série com um conjunto paralelo de um elemento de constante de fase (CPE_{dl}), correspondente à capacitância da dupla camada elétrica da interface eletrólito/eletrodo, e uma resistência, que representa a resistência à transferência de carga da interface eletrólito/eletrodo (R_{ct}).

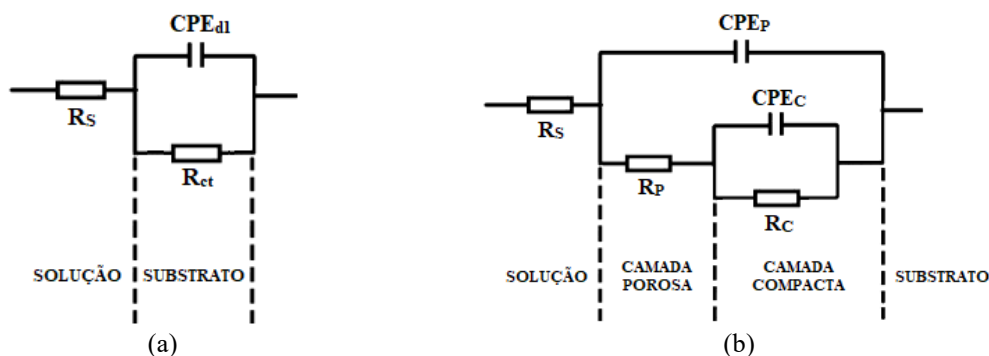


Figura 12 – Circuitos elétricos equivalentes das amostras antes (a) e após a anodização (b).

Para as amostras anodizadas, duas constantes de tempo foram utilizadas para ajustar adequadamente o circuito elétrico equivalente (Figura 12b), referentes às resistências da camada porosa e da camada compacta (ASGAR et al., 2019; TOPTAN et al., 2019), uma vez que o filme protetor não é homogêneo e possui duas características – porosa e compacta. Tal circuito é constituído pela resistência da solução (R_s) em série com um conjunto paralelo de um elemento de constante de fase, que corresponde à capacitância da camada porosa (CPE_p), e a resistência da camada porosa (R_p) em série com outro conjunto paralelo formado pela capacitância da camada compacta (CPE_c) e pela resistência da camada compacta (R_c), segundo sugeriram Asgar et al. (2019), que também estudaram a liga Ti6Al4V com revestimentos. A resistência da camada compacta (R_c) representa a camada interna que bloqueia a transferência de elétrons e, com isso, é o elemento resistivo de maior magnitude, por isso substitui o elemento de resistência à polarização.

A fim de assegurar melhores qualidade e precisão nas análises dos dados de impedância, bem como aprimorar a compreensão de atuação da dupla camada elétrica, tornou-se bastante popular utilizar um elemento de constante de fase (CPE) ao invés de um capacitor ideal (C), com o objetivo de compensar a heterogeneidade da superfície e o comportamento elétrico não ideal do sistema.

Os valores médios calculados para os parâmetros a partir desse método eletroquímico são apresentados na Tabela 9. Uma boa concordância entre os dados experimentais da EIE e os valores ajustados aos circuitos elétricos equivalentes foi comprovada através dos valores da ordem de 10^{-3} obtidos para χ^2 .

Ambas as amostras anodizadas e a como recebida exibiram altos valores de R_c e R_{ct} , respectivamente, em torno de 10^5 a $10^9 \Omega \text{ cm}^2$, superiores aos valores encontrados por Acciari et al. (2019), da ordem de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, que avaliaram a resistência de filmes crescidos em titânio para uso em implantes e os indicaram como resistentes à corrosão. Valores elevados de resistência da camada compacta indicam a formação de camada mais densa, o que aprimora a

adesão do filme ao substrato (QUINTERO et al., 2015). Entretanto, elevados valores de desvio-padrão foram observados, devido à dificuldade de extrapolação da curva de Nyquist, durante a simulação dos circuitos elétricos equivalentes, por ter um grande diâmetro e apresentar-se como uma reta na região analisada.

Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras antes e após a anodização.

AMOSTRA	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_p (nF/cm^2)	n_p	R_p ($M\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_c/CPE_{dl} (nF/cm^2)	n_c/n_{dl}	R_c/R_{ct} ($M\Omega \text{ cm}^2$)
como recebida	60,6 $\pm 1,6$				62300 ± 1190	0,83 $\pm 0,06$	10,03 $\pm 10,4$
0.3P160	67,1 $\pm 0,2$	110 $\pm 1,4$	0,99 $\pm 1 \times 10^{-3}$	1,299 $\pm 0,2600$	56 ± 1	0,44 $\pm 0,06$	1162,66 ± 1530
0.3P200	55,2 $\pm 0,1$	224 $\pm 1,2$	0,90 $\pm 5 \times 10^{-4}$	0,430 $\pm 0,0007$	182 ± 9	0,56 $\pm 0,01$	178,71 ± 253
1.0P160	59,7 $\pm 0,2$	148 $\pm 0,4$	0,97 $\pm 3 \times 10^{-4}$	0,388 $\pm 0,2100$	196 ± 1	0,50 $\pm 0,03$	78,95 $\pm 53,9$
1.0P200	61,6 $\pm 0,9$	86 $\pm 7,0$	0,97 $\pm 8 \times 10^{-3}$	0,251 $\pm 0,0700$	110 ± 3	0,52 $\pm 0,06$	49,79 $\pm 63,6$
0.3S110	59,9 $\pm 0,1$	239 $\pm 5,9$	0,97 $\pm 2 \times 10^{-3}$	0,179 $\pm 0,0800$	7030 ± 7	0,49 $\pm 0,03$	18,42 $\pm 11,8$
1.0S110	59,4 $\pm 0,3$	13100 $\pm 1170,0$	0,76 $\pm 1 \times 10^{-2}$	0,002 $\pm 0,0003$	84300 ± 1970	0,30 $\pm 0,04$	0,25 $\pm 0,03$
0.3P100+0.3S120	62,0 $\pm 0,5$	162 $\pm 7,2$	0,97 $\pm 5 \times 10^{-3}$	21,536 $\pm 29,7000$	49 ± 6	0,46 $\pm 0,10$	157,45 $\pm 3,04$
0.3P100+1.0S120	50,9 $\pm 0,5$	28300 $\pm 1430,0$	0,56 $\pm 5 \times 10^{-3}$	0,004 $\pm 0,0005$	59500 ± 25100	0,41 $\pm 0,02$	0,12 $\pm 0,015$

Valores de χ^2 compreendidos entre 0,001 e 0,005.

As amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico forneceram os maiores valores de R_c , com destaque para a amostra 0.3P160, com R_c da ordem de $10^9 \Omega \text{ cm}^2$, e exceção da amostra 0.3P100+0.3S120 que também apresentou R_c mais elevado ($157,45 M\Omega \text{ cm}^2$). Nessas amostras, maior concentração de eletrólito e tensão mais elevada favoreceram a diminuição da R_c . De maneira análoga, dentre as amostras anodizadas em ácido sulfúrico, aquelas anodizadas em maior concentração do ácido apresentaram os menores valores de R_c . Amostras anodizadas em voltagens mais altas e maiores concentrações de eletrólito, especialmente em H_2SO_4 , são mais porosas, o que causa uma diminuição da resistência à corrosão. Além disso, revestimentos

crescidos em H_3PO_4 tendem a apresentar menos defeitos, de acordo com Narayanan e Seshadri (2008).

Apesar dessa tendência dos filmes de algumas amostras apresentarem poros em sua superfície, estudos anteriores demonstraram que tais poros não são profundos o suficiente para penetrarem até o metal base, devido à camada interna compacta. Além disso, o filme de óxido na região ao redor do poro é mais espesso e denso, garantindo a resistência à corrosão de materiais à base de titânio anodizado, comprovada pelos elevados valores de R_p e R_c (ACCIARI et al., 2019; CHEN; ZHOU; LI, 2015).

A respeito da resistência da camada porosa, foi observado o mesmo perfil dos valores de resistência da camada compacta para as amostras, o que indica que as camadas porosa e compacta apresentam comportamento resistivo semelhante. Uma vez que R_p representa a resistência do eletrólito ao longo do poro, seus altos valores de desvio-padrão encontrados são justificados pela divergência entre a concentração do eletrólito na solução e dentro do poro, que varia a cada poro e em cada medida de EIE (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Em adição, a análise dos resultados revela que os valores de R_c foram superiores aos de R_p para todas as amostras anodizadas, portanto, é mais adequado que a avaliação da resistência à corrosão das amostras seja feita em função de R_c . Apesar disso, os valores de R_p são elevados (entre 10^3 a $10^6 \Omega \text{ cm}^2$), sugerindo que as amostras são resistentes à corrosão, e não devem ser negligenciados.

Todas as amostras apresentaram baixos valores de CPE_c/CPE_{dl} e de CPE_p , com valores entre 10^{-5} a 10^{-8} F/cm^2 , os quais não apresentaram diferenças consideráveis entre si, o que confirma a alta resistência à corrosão das camadas porosa e compacta. Concordantes com os elevados resultados de R_c , os menores valores de CPE_c foram obtidos pelas amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico, exceto a amostra 0.3P100+0.3S120 que exibiu o menor valor. Adicionalmente, as amostras anodizadas em ácido sulfúrico a 1,0 mol/L exibiram os maiores valores de CPE_c , conforme valores inferiores encontrados para a resistência da camada compacta.

Menores valores de CPE significa que a energia necessária para carregar eletricamente o revestimento será significativamente menor. Além disso, sugerem uma qualidade relativamente mais alta da dupla camada formada nas amostras, portanto acarreta uma maior resistência à corrosão. Em adição, valores menores de CPE são encontrados em superfícies menos porosas, mais finas e com maior resistência à polarização, pois os poros apresentam menor área ativa em seu interior, o que diminui a capacitância e aumenta, consequentemente, a resistência

(QUINTERO et al., 2015). Anodizações conduzidas em H_3PO_4 são menos agressivas que em H_2SO_4 e, por isso, formam filmes menos espessos e mais uniformes.

O parâmetro n do CPE representa o desvio de um capacitor da idealidade, que se refere à heterogeneidade da superfície, ou seja, se n for igual a 1, significa comportamento de capacitor ideal, ao passo que, quanto maior for o valor de n mais uniforme será a superfície, ou seja, menos rugosa e com menor porosidade.

O n_c refere-se à rugosidade da camada compacta, isto é, quanto mais próximo de 1 menos rugoso é o filme, uma vez que as microdescargas durante o processo anódico são menores. Ao passo que, os valores de n_p fornecem informações a respeito do grau de porosidade da camada porosa, de forma que, quanto mais próximo de 1 menos poroso é o filme.

A análise dos resultados de n_c/n_{dl} permite inferir que apenas a amostra como recebida apresentou um valor de n_{dl} mais próximo de 1, o que indica que sua superfície é menos rugosa, visto que seu filme é proveniente da oxidação natural do metal base. Já os filmes crescidos em ácido sulfúrico mais concentrado exibiram as superfícies mais rugosas, em virtude de seus menores valores de n_c , entre 0,30 a 0,49. Além disso, os menores valores de n_p encontrados para as amostras anodizadas também em ácido sulfúrico mais concentrado (0,56 e 0,76) evidencia que seus filmes são menos uniformes quanto à porosidade, conforme os valores mostrados na Tabela 7 (ASGAR et al., 2019; QUINTERO et al., 2015; TOPTAN et al., 2019).

5.2.3. Polarização potenciodinâmica cíclica (PPC)

Para confirmar ainda mais a resposta eletroquímica da amostra revestida em comparação com a amostra recebida, os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram executados, posteriormente aos de espectroscopia de impedância eletroquímica. Nas Figuras 13, 14 e 15 estão dispostas as curvas representativas, nas quais é possível analisar alguns parâmetros eletroquímicos, tais como potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p), potencial de repassivação (E_{rp}), densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e densidade de corrente de passivação (I_{pass}). Os valores referentes a esses parâmetros, obtidos a partir do método de extrapolação de Tafel e da análise das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, estão listados na Tabela 10.

Os valores de R_p foram obtidos a partir da Equação 1 de Stern-Geary (FAZEL et al., 2015), onde β_a e β_c correspondem aos parâmetros das áreas anódica e catódica, respectivamente:

$$R_p = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2,303 \times (\beta_c + \beta_a) \times I_{corr}} \quad (1)$$

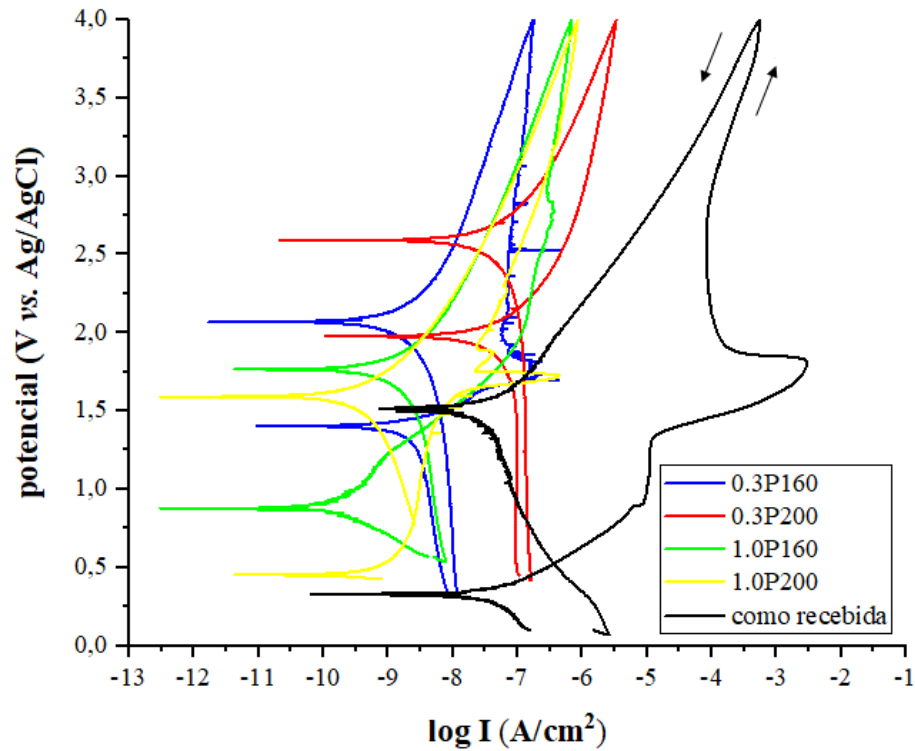


Figura 13 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas apenas em H_3PO_4 .

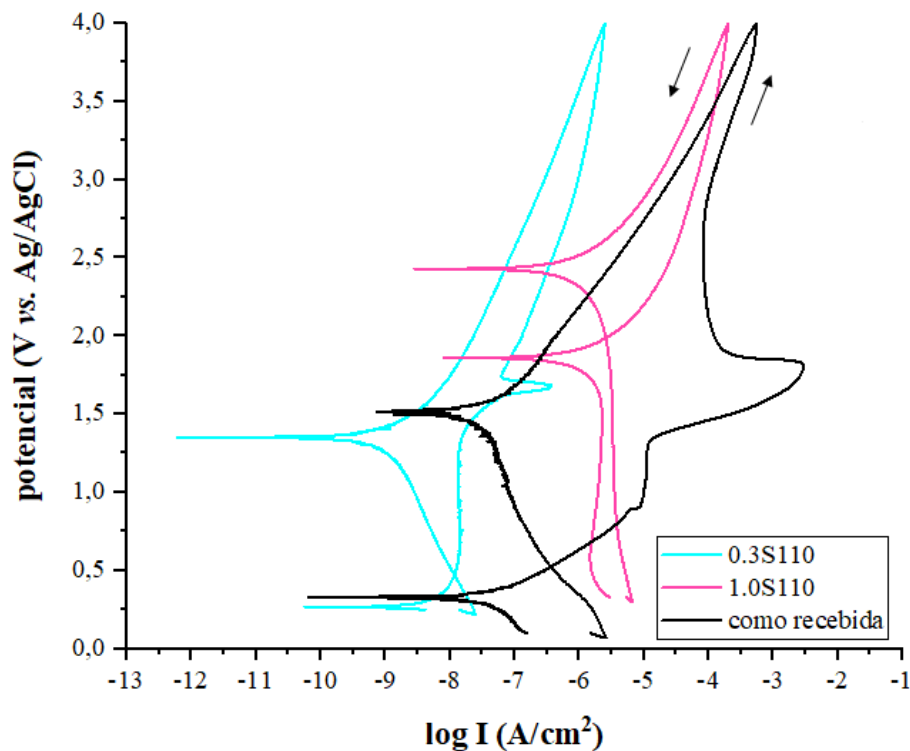


Figura 14 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas apenas em H_2SO_4 .

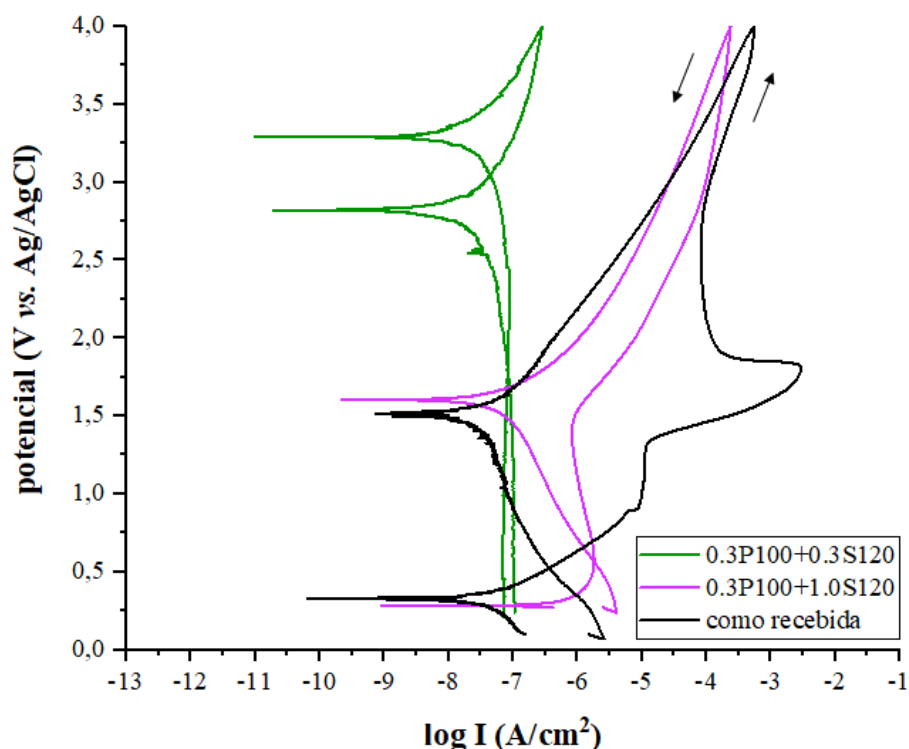


Figura 15 – Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica da amostra como recebida e das amostras anodizadas em H_3PO_4 e H_2SO_4 .

Foram observados altos valores de resistência à polarização, da ordem de 10^4 a 10^8 ohm cm^2 , consistentes com os dados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Conforme resultados encontrados na espectroscopia de impedância eletroquímica, valores de resistência à polarização mais elevados foram exibidos pelas amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico, enquanto que, as amostras anodizadas em ácido sulfúrico mais concentrado apresentaram os menores valores de R_p . A amostra 1.0P160 exibiu o maior valor de R_p ($339,08 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$), e a amostra 0.3P100+1.0S120, o menor ($40 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$).

Nas amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico (Figura 13), o uso de eletrólito mais concentrado favoreceu o aumento da R_p e o aumento da tensão acarretou a diminuição da R_p . Isso pode ter ocorrido devido ao fato de maior concentração de eletrólito induzir à formação de filmes mais espessos (QUINTERO et al., 2015) e da aplicação de maior tensão, apesar de também induzir a filmes com maior espessura, causar um aumento da porosidade da camada externa porosa, além da formação de microfissuras, na superfície do filme, contribuindo para a diminuição da resistência à corrosão, conforme confirmam (CHEN; ZHOU; LI, 2015). De forma contrária, o aumento da concentração do eletrólito nas amostras anodizadas em ácido sulfúrico (Figuras 14 e 15) diminuiu a R_p do filme, de acordo com os resultados obtidos na EIE, devido à maior porosidade de seus filmes.

Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização potenciodinâmica cíclica das amostras antes e após a anodização.

AMOSTRA	E_{corr} (V)	I_{corr} (nA/cm ²)	R_p (M Ω cm ²)	$ \beta_a $	$ \beta_c $	I_{pass} (μ A/cm ²)
como recebida	0,285 $\pm 0,02$	4,95 $\pm 1,47$	1,59 $\pm 0,23$	0,032 $\pm 0,0008$	0,042 $\pm 0,0002$	11,241 $\pm 6,23$
0.3P160	1,268 $\pm 0,15$	0,20 $\pm 0,03$	39,16 $\pm 1,58$	0,032 $\pm 0,0004$	0,042 $\pm 0,0004$	0,153 $\pm 0,14$
0.3P200	1,726 $\pm 0,24$	2,57 $\pm 0,48$	3,13 $\pm 0,61$	0,032 $\pm 0,0005$	0,043 $\pm 0,0008$	0,691 $\pm 0,23$
1.0P160	0,662 $\pm 0,19$	0,03 $\pm 0,03$	339,08 $\pm 70,83$	0,032 $\pm 0,0011$	0,026 $\pm 0,0012$	0,377 $\pm 0,18$
1.0P200	0,547 $\pm 0,08$	0,04 $\pm 0,01$	80,50 $\pm 15,92$	0,015 $\pm 0,0051$	0,011 $\pm 0,0011$	0,003 $\pm 0,01$
0.3S110	0,372 $\pm 0,04$	0,58 $\pm 0,09$	7,63 $\pm 0,35$	0,029 $\pm 0,0005$	0,016 $\pm 0,0005$	0,014 $\pm 0,05$
1.0S110	1,620 $\pm 0,23$	53,10 $\pm 12,5$	0,09 $\pm 0,02$	0,019 $\pm 0,0005$	0,025 $\pm 0,0002$	100,311 $\pm 45,63$
0.3P100+0.3S120	2,309 $\pm 0,47$	0,17 $\pm 0,07$	13,10 $\pm 0,94$	0,007 $\pm 0,0005$	0,018 $\pm 0,0004$	0,215 $\pm 0,02$
0.3P100+1.0S120	0,312 $\pm 0,03$	67,40 $\pm 9,62$	0,04 $\pm 0,07$	0,023 $\pm 0,0007$	0,010 $\pm 0,0008$	1,165 $\pm 0,38$

A investigação das curvas de PPC mostra que todas as amostras anodizadas exibiram baixos valores de densidade de corrente de corrosão, abaixo de 10^{-6} A/cm², durante todo o ensaio. Essa evidência foi também apontada por Simka et al. (2011), que sugerem que o processo anódico empregado é eficaz e fornece filmes que apresentam oxidação superficial completa. Além disso, tais curvas mostram que todas as amostras, inclusive a amostra como recebida, apresentaram valores positivos de E_{corr} , compreendidos entre 0,264 a 2,827 V, expressivamente maiores que os encontrados por Simsek e Ozyurek (2019) e Zuo et al. (2019), da ordem de -0,3 a 0,4 V, em baixas I_{corr} , da ordem de 10^{-8} a 10^{-11} A/cm², valores de densidade de corrente de corrosão consideravelmente menores que os encontrados por esses autores (entre 10^{-2} a 10^{-9} A/cm²), o que indica elevada resistência ao início da corrosão. Tais autores também avaliaram a liga Ti6Al4V anodizada ou para implantes.

O potencial de corrosão das amostras revestidas aumentou em relação à amostra sem anodização, o que era esperado pelo estado da superfície e da natureza das reações redox interfaciais sob condições aplicadas, indicando que a amostra como recebida é mais vulnerável à corrosão que as demais, segundo observações de Asgar et al. (2019) e Fazel et al. (2015) em

seus trabalhos com materiais à base de titânio revestido. As amostras 0.3P200 e 0.3P100+0.3S120 exibiram os maiores valores de E_{corr} , 1,979 e 2,827 V, respectivamente. Ao contrário, o menor valor de E_{corr} (0,281 V) foi encontrado pela amostra 0.3P100+1.0S120, condizente com o seu menor valor de R_p , possivelmente devido à sua maior porosidade, apresentada na Tabela 7.

Os valores de I_{corr} não mostraram divergências consideráveis entre as amostras anodizadas e como recebida, apesar da porosidade favorecer um aumento da densidade de corrente através do filme, como afirmam os autores Quintero et al. (2015) e Totolin et al. (2016).

Além disso, todas as amostras exibiram densidade de corrente anódica negativa na varredura reversa de potencial nas curvas de PPC, o que evidencia uma dificuldade do ataque localizado das espécies iônicas, observações concordantes com Asgar et al. (2019).

Ainda na polarização potenciodinâmica cíclica, uma tendência à passivação foi observada nas curvas de todas as amostras analisadas. Regiões de passividade em uma faixa de potencial com valores elevados também podem ser visualizadas, entretanto, não são bem definidas para as amostras anodizadas, consequência da maior área superficial exposta ao eletrólito de amostras porosas (ANTUNES; OLIVEIRA; COSTA, 2005). Apesar disso, conforme dados obtidos por Fazel et al. (2015) e Toptan et al. (2019) em seus experimentos realizados em Ti6Al4V, todas as amostras anodizadas exibiram baixas densidades de corrente nessa região (I_{pass}), da ordem de 10^{-6} a 10^{-8} A/cm², e menores que a da amostra não anodizada, com exceção da amostra 1.0S110 que exibiu o maior valor de densidade de corrente nessa região ($1,00311 \times 10^{-4}$ A/cm²), porém, mesmo assim, é expressivamente menor do que o típico de 10^{-3} A/cm² para o titânio passivado naturalmente (SALANTIU et al., 2015).

Tal evidência pode ser justificada pela maior tendência à porosidade dos óxidos crescidos em ácido sulfúrico sob maiores concentrações de eletrólito e tensões elevadas. Em contrapartida, a amostra 1.0P200 apresentou a menor I_{pass} dentre as amostras analisadas, isso pode ser justificado pelo fato da aplicação de maiores tensão e concentração favorecerem filmes mais espessos que, conseqüentemente, dificultam a difusão de corrente elétrica e possuem menor suscetibilidade à ruptura do óxido.

Quanto à ruptura do revestimento, nenhuma das amostras indicou a presença de pites na superfície, apesar de um leve aumento na densidade de corrente após a região de passivação ter sido observado em algumas amostras, de acordo com as constatações de Manhabosco et al. (2011) em seu trabalho com a liga Ti6Al4V para uso em biomateriais.

As amostras como recebida, 1.0P200, 0.3S110 e 0.3P100+1.0S120 apresentaram um disparo na densidade de corrente, a partir de 1,3 V para a amostra como recebida e acima de

1,5 V para as amostras anodizadas, que é estabilizada posteriormente, como mostra as curvas referentes a essas amostras. Entretanto, tal evidência não está associada a fenômenos corrosivos, uma vez que a análise qualitativa do diagrama de Pourbaix para o titânio (Figura 4) comprova que em potenciais acima de -1,2 V (*versus* Ag/AgCl) observa-se apenas regiões de passividade e, ademais, acima de 0,6 V (*versus* Ag/AgCl) em pH neutro, valores referentes à linha b do diagrama de Pourbaix, constata-se a evolução anódica de oxigênio (McCAFFERTY, 2010), o que provoca disparo da densidade de corrente, portanto sugere que não houve rompimento do filme.

Outra explicação para o aumento da densidade de corrente na amostra sem anodização é uma possível instabilidade da camada passiva que se recompôs, logo em seguida. Enquanto que, o disparo da densidade de corrente nas amostras anodizadas também pode estar associado a processos de dissolução do revestimento, uma vez que aconteceu em baixos valores de I , entre 10^{-6} e 10^{-8} A/cm². Além disso, a estabilização posterior ocorreu em valores muito próximos da I_{pass} nas amostras anodizadas, com exceção da amostra 0.3P100+1.0S120, cuja I_{pass} de 10^{-6} A/cm² aumentou para 10^{-4} A/cm², o que sugere que o fenômeno da dissolução nessa amostra foi mais determinante, apesar do seu aumento na densidade de corrente ter sido mais gradual do que nas demais.

Como o disparo da densidade de corrente na amostra como recebida ocorreu em valores maiores ($>10^{-5}$ A/cm²) em relação às amostras anodizadas ($>10^{-8}$ A/cm²), sua camada passiva pode ser menos protetora.

Adicionalmente, embora a liga Ti6Al4V como recebida apresente alta resistência à corrosão, os filmes crescidos pela oxidação anódica de ambas as amostras ainda fornecem uma proteção mais eficaz contra a corrosão (ZUO et al., 2019).

Todas essas considerações são consistentes com aquelas feitas na espectroscopia de impedância eletroquímica e levam a um bom desempenho frente à corrosão de todas as amostras analisadas. Entretanto, a partir dos resultados obtidos por esse ensaio, as amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico em concentrações maiores de eletrólito (1.0P160 e 1.0P200) exibiram quantitativamente os melhores dados. Além disso, íons fosfatos proveniente do eletrólito podem interagir com a superfície do filme e aumentar ainda mais sua resistência à polarização (ASGAR et al., 2019), portanto, essas podem ser as amostras mais indicadas para aplicação em implantes segundo o aspecto eletroquímico.

Contudo, do ponto de vista da aplicação biomédica, a qualidade de qualquer pré-tratamento realizado na superfície dos materiais à base de titânio não pode se basear somente no resultado de métodos eletroquímicos. Por exemplo, boa resistência à corrosão, apesar de ser

benéfica para a melhoria da vida útil do implante, não deve ser tomada como único fator decisivo. Para que o material interaja positivamente com o meio ambiente e possa ser aceito como parte de um organismo vivo deve apresentar também algum grau de reatividade (ASGAR et al., 2019; SIMKA et al., 2011). Diante disso, outros ensaios foram conduzidos como apresentados a seguir, a fim de contribuir com a qualificação dos revestimentos apresentados para uso em bioimplantes.

5.3. ESTRUTURA

A avaliação da estrutura do óxido formado foi realizada com base nos difratogramas de raios-X, dispostos na Figura 16.

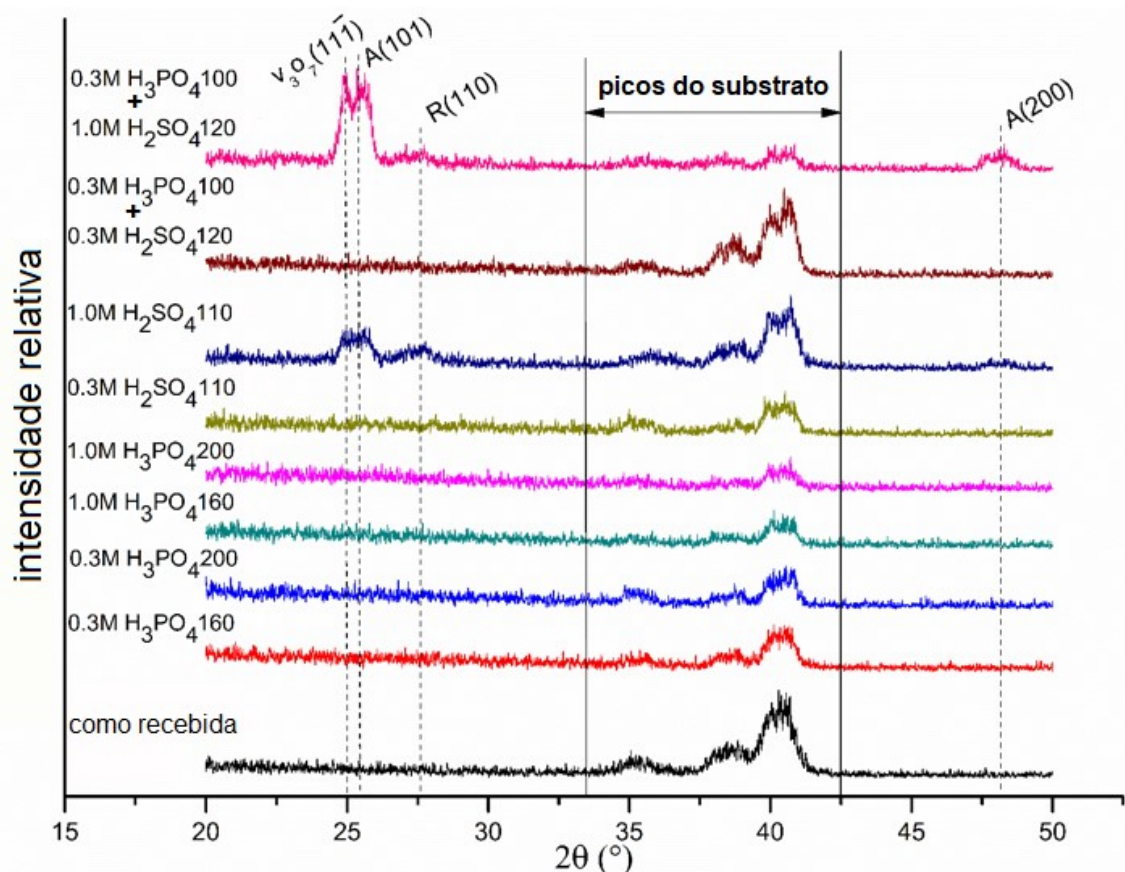


Figura 16 – Difratogramas de raios-X das amostras antes e após a anodização.

Os padrões de DRX obtidos para cada amostra comprovam que os filmes crescidos em ácido fosfórico são amorfos, devido à ausência de picos de anatásio ou rutilo, como pode-se notar nos espectros. Esses resultados são concordantes com estudos conduzidos em condições

semelhantes (CHEN; ZHOU; LI, 2015; DIAMANTI; ALIVERTI; PEDEFERRI, 2013; DIAMANTI; DEL CURTO; PEDEFERRI, 2008; DIAMANTI et al., 2012; SHABANI; ZAMIRI; GOODARZI, 2015). De acordo com Chen, Zhou e Li (2015), a incorporação de fósforo, proveniente da solução eletrolítica, na superfície anódica pode retardar a cristalização do óxido depositado. Adicionalmente, o aumento da quantidade de fósforo no revestimento pode levar a uma natureza amorfa do filme formado durante a anodização (NARAYANAN; SESHADRI, 2007).

Em ácido sulfúrico, apenas nas amostras anodizadas em maior concentração de eletrólito (1 mol/L) foi observada a presença de anatásio. Esse fato é confirmado pela intensidade do pico tipicamente localizado em torno de 25° , atribuído ao plano (101) dessa fase cristalina. Cheong et al. (2014) acreditam que o H_2SO_4 funciona como um catalisador durante a anodização, fornecendo uma rota alternativa para a formação de cristais com menor energia de ativação, o que resulta na formação de fases cristalinas de TiO_2 à temperatura ambiente sem tratamento pós-térmico.

Além da concentração do eletrólito, a tensão aplicada exerce função considerável na tendência do crescimento de anatásio. Os estudos de Cheong et al. (2014), Diamanti et al. (2011) e Giordano et al., (2011) comprovaram que essa forma alotrópica só é favorecida em tensões mais altas, a partir de 90 V, aproximadamente, e quanto maior o potencial aplicado durante a anodização maior será a quantidade de anatásio formada (CHEONG et al., 2014; DIAMANTI et al., 2011; GIORDANO et al., 2011). Adicionalmente, Quintero et al. (2015) afirmam que o elevado aquecimento na superfície metálica, proveniente do processo anódico em ácido sulfúrico a altas tensões, provoca a cristalização do revestimento. Tais evidências são coerentes com o pico mais intenso característico de anatásio encontrado na amostra 0.3P100+1.0S120, que atingiu 120 V, em relação à amostra 1.0S110, anodizada em 110 V.

A microestrutura de um material exerce grande influência nas suas propriedades fotocatalíticas e eletroquímicas (KACZMAREK et al., 2018; KYUNG-JUN et al., 2012). As estruturas cristalinas do dióxido de titânio, anatásio e rutilo, destacam-se por serem mais estáveis que as suas estruturas amorfas, o que garante baixa probabilidade de dissolução em fluidos fisiológicos (BOCCACCINI et al., 2018). O anatásio é ainda mais adequado para a biomedicina, porque possui comportamento catalítico, hidrofiliçidade, atividade antibactericida e antimicrobiana e, especialmente, biocompatibilidade (DIAMANTI; PEDEFERRI, 2007; GIORDANO et al., 2011; SCARANO et al., 2010). Além disso, apresenta alta reatividade, o que contribui efetivamente para a formação de apatita semelhante ao osso e para a precipitação

de fosfato de cálcio em contato com o fluido corporal, resultando em uma osseointegração mais confiável (GLIGOR et al., 2011; WANG et al., 2000).

Diante do exposto, pode-se inferir que as amostras 1.0S110 e 0.3P100+1.0S120, por apresentarem anatásio em seus filmes, são as mais recomendadas para aplicação em implantes.

O difratograma da amostra 0.3P100+1.0S120 aponta também a presença do óxido V_3O_7 no revestimento formado. No entanto, esta evidência ainda não foi relatada na literatura e, em razão disso, investigações posteriores serão realizadas para o esclarecimento da presença do óxido citado.

5.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Nas Figuras 17, 18 e 19 está apresentada a composição química qualitativa das amostras antes e após a anodização, obtida por espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

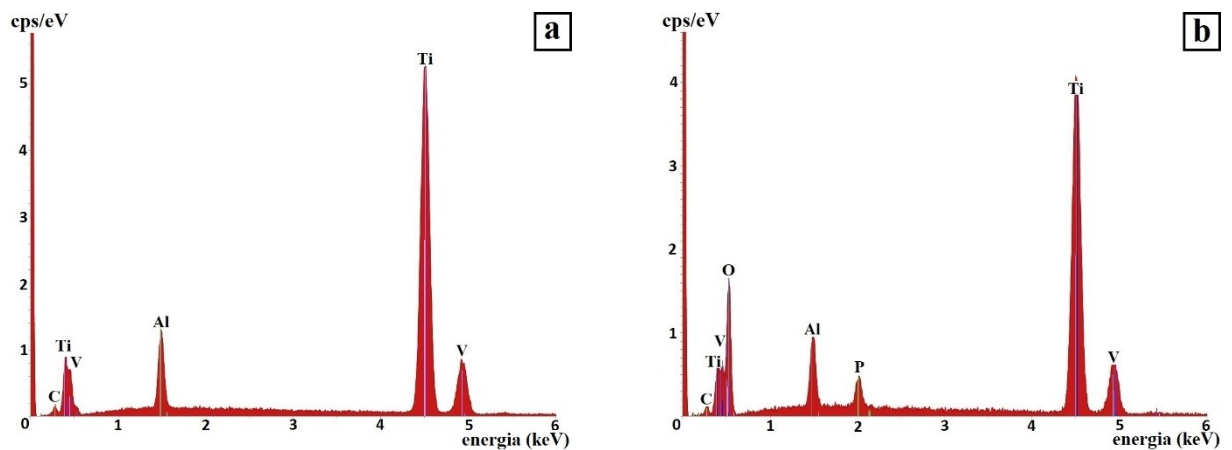


Figura 17 – Espectros de EDS da amostra como recebida (a) e da amostra anodizada 0.3P200 (b).

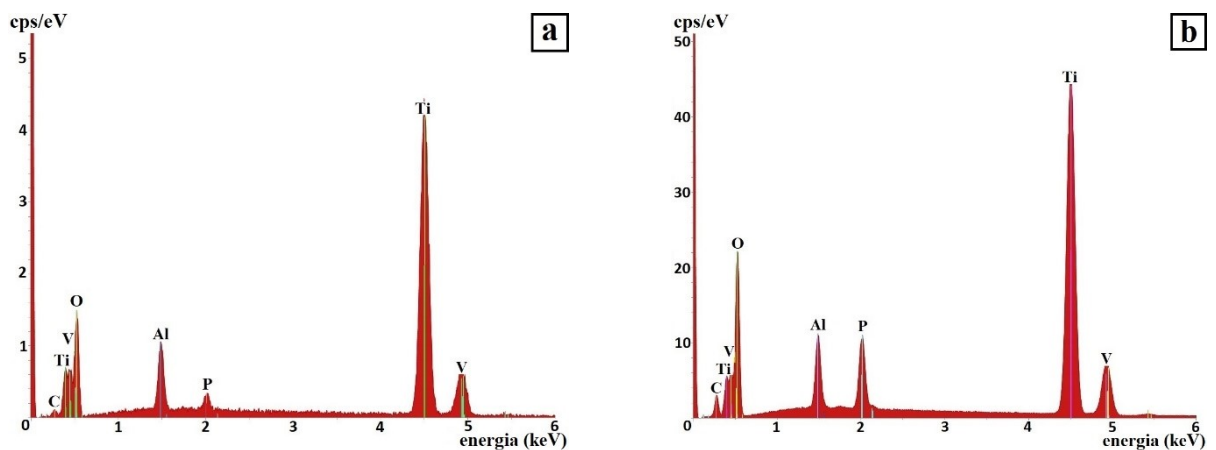


Figura 18 – Espectros de EDS das amostras anodizadas 1.0P160 (a) e 1.0P200 (b).

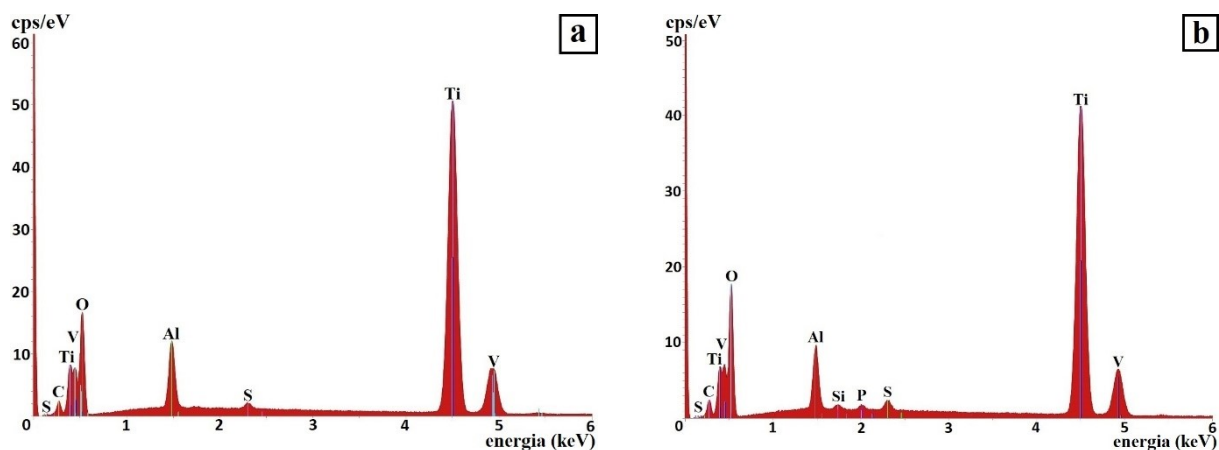


Figura 19 – Espectros de EDS das amostras anodizadas 1.0S110 (a) e 0.3P100+1.0S120 (b).

Os espectros indicam que o tratamento aplicado resultou na formação de camada de óxido em todas as amostras. Revelam ainda o enriquecimento de fósforo em todos os revestimentos crescidos em ácido fosfórico, dados também encontrados por Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015) em anodizações efetuadas com H_3PO_4 . Dentre as amostras anodizadas nesse eletrólito, destaca-se a amostra 1.0P200 (Figura 18b) que apresentou o maior pico relativo para o elemento fósforo.

A partir das intensidades relativas do pico de fósforo nos espectros das amostras 0.3P200 (Figura 17b) e 1.0P200, constata-se que o aumento da concentração do eletrólito favoreceu a incorporação de mais fósforo no filme. Esta evidência foi identificada também por Pan et al. (2013), que comparou a composição da superfície anodizada para aplicação em implantes em eletrólitos com diferentes concentrações desse elemento e constatou que o aumento da concentração de eletrólito foi favorável para a absorção desse elemento no revestimento. Além disso, ao analisar as amostras 1.0P160 (Figura 18a) e 1.0P200, nota-se que o enriquecimento de fósforo foi maior em potencial mais alto, resultado similar ao encontrado por Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015), cujos experimentos foram efetuados em ácido fosfórico com diferentes potenciais aplicados. Uma maior incorporação de elementos no óxido formado em potencial mais elevados pode ser justificada pelo fato de que, nesses casos, observa-se um aumento da temperatura local durante o processo anódico, auxiliando o movimento e a difusão de íons pela camada de óxido.

Segundo Quintero et al. (2015), Lim e Choe (2019), Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015) e Simka et al. (2009), constituintes químicos presentes na solução eletrolítica podem ser incorporados no filme formado ou, até mesmo, penetrar nos poros, se distribuírem uniformemente por toda a superfície durante o crescimento anódico e alterar a composição química do revestimento. A camada de óxido enriquecida desta maneira com fósforo é

caracterizada pelo baixo coeficiente de atrito e pelo aumento da biotolerância e da bioatividade. Ademais, a incorporação desse elemento no filme auxilia a osteoindução de novos ossos em fluidos fisiológicos e a formação de fosfato de cálcio, fases inorgânicas primárias de tecidos duros (SIMKA et al., 2011; WHEELER et al., 2010).

A análise comparativa dos espectros das amostras 1.0S110 (Figura 19a) e 0.3P100+1.0S120 (Figura 19b), que apresentaram anatásio em sua estrutura, evidencia que a 0.3P100+1.0S120 é a única que exibe filme enriquecido com fósforo, devido ao eletrólito utilizado, sendo a mais sugerida para a aplicação em biomateriais.

5.5. RUGOSIDADE

Os valores de rugosidade da superfície das amostras, obtidos por microscopia de força atômica (AFM), estão dispostos na Tabela 11 e as imagens da amostra como recebida e das amostras mais rugosas depois de anodizadas são ilustradas na Figura 20.

Tabela 11 – Rugosidade das amostras antes e após a anodização.

AMOSTRA	Ra (nm)	RMS (nm)
como recebida	59,0	93,7
0.3P160	28,1	36,0
0.3P200	67,8	90,5
1.0P160	62,1	79,4
1.0P200	69,5	92,3
0.3S110	44,1	57,3
1.0S110	98,4	129,1
0.3P100+0.3S120	70,6	91,7
0.3P100+1.0S120	163,3	200,9

Ra, rugosidade média; RMS, rugosidade média quadrática.

É importante observar que as amostras anodizadas 1.0P200 (Figura 20b), 1.0S110 (Figura 20c) e 0.3P100+1.0S120 (Figura 20d) apresentaram as superfícies com maior rugosidade, cujos valores são condizentes com os resultados de porosidade da Tabela 7. Portanto, pode-se inferir que o aumento da concentração do eletrólito e da tensão aplicada durante o processo de oxidação anódica propicia a formação de filmes mais rugosos, de acordo com dados encontrados por Giordano et al. (2011) e Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015), nos quais compararam a rugosidade com a tensão utilizada. Ressalta-se que as amostras 1.0S110 e

0.3P100+1.0S120, nas quais os óxidos foram crescidos em ácido sulfúrico mais concentrado, exibiram os maiores valores de rugosidade, conforme valores do parâmetro n_p e resultados de Quintero et al. (2015), que constataram que os revestimentos anódicos formados em soluções com íons sulfato apresentaram superfícies mais rugosas.

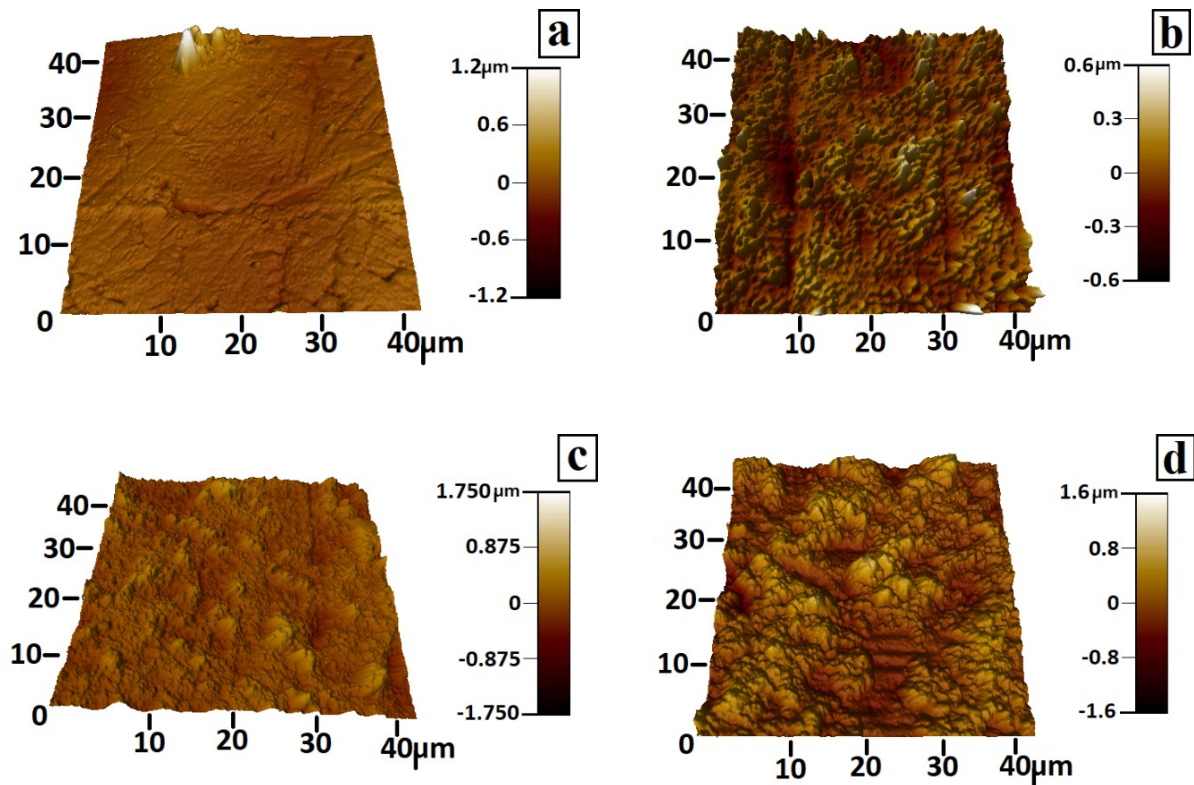


Figura 20 – Imagens típicas de microscopia de força atômica em 3D da amostra como recebida (a) e das amostras anodizadas 1.0P200 (b), 1.0S110 (c) e 0.3P100+1.0S120 (d).

As microdescargas elétricas produzidas nos processos de anodização efetuados em tensões e concentrações de eletrólito mais elevadas, especialmente em ácido sulfúrico, podem alterar a topografia da superfície e induzir à formação de revestimentos mais rugosos (DIAMANTI et al., 2013; FAZEL et al., 2015), o que comprova os dados obtidos.

A qualidade e a taxa da osseointegração em implantes à base de titânio também é influenciada pela rugosidade de sua superfície (LIM; CHOE, 2019; LIN et al., 2014). Um filme com alta rugosidade promove uma interface aderente entre o implante e o tecido ósseo. Ademais, revestimentos com superfícies rugosas e porosas possuem grande área superficial específica e são favoráveis à adsorção de íons fosfato (PAN et al., 2013). Além disso, Zhu, Kim e Leong (2001) afirmam que o crescimento completo do osso é favorecido em superfícies com rugosidade na escala micro ou nanométrica, dado concordante com os resultados encontrados.

A rugosidade, juntamente com a porosidade e a microestrutura, podem ser alteradas a fim de desenvolver e melhorar a integração metal-tecido *in vivo* de um filme, através da técnica de anodização e do pré-tratamento utilizado (KIM; RAMASWAMY, 2009; WEBSTER, 2006). Um substrato rugoso é um dos principais parâmetros para a adesão do óxido crescido, pois facilita o intertravamento mecânico, que consiste em travar um material em poros, cavidades e rugosidade da superfície de outro material (KORKMAZ; ASAR, 2009). Em seu trabalho, Shabani, Zamiri e Goodarzi (2015) provaram que o uso de ataque químico com mistura de ácidos fluorídrico e nítrico anterior a anodização promoveu uma maior rugosidade média superficial antes e após a anodização, o que justifica seu emprego neste presente trabalho.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que filmes de dióxido de titânio foram formados na superfície de todas as amostras de liga Ti6Al4V, a partir da técnica de anodização eletroquímica.

A morfologia observada na superfície das amostras anodizadas evidenciou que filmes mais porosos e rugosos foram crescidos ao utilizar maiores tensões e concentrações de eletrólito. Em adição, o ácido sulfúrico mostrou ser mais eficiente na produção de poros quando comparado ao ácido fosfórico.

Os maiores valores de resistência à polarização da camada interna compacta foram encontrados para as amostras anodizadas apenas em ácido fosfórico. Ao passo que, os revestimentos crescidos em ácido sulfúrico mais concentrado apresentaram os menores valores de resistência à polarização.

Os dados encontrados demonstraram uma alta resistência à corrosão e uma tendência à passivação para ambas as amostras anodizadas, principalmente para as anodizações conduzidas somente em ácido fosfórico sob maior concentração e tensão elevada, devido aos elevados valores de potencial de corrosão, bem como, baixos valores de densidades de corrente de corrosão e de passivação.

O eletrólito de ácido fosfórico contribuiu para a incorporação de fósforo na camada de óxido formada durante a anodização, principalmente nas amostras anodizadas em maior concentração do ácido.

Por fim, durante os processos de oxidação anódica, o ácido fosfórico favoreceu a formação de filmes amorfos, enquanto que, o ácido sulfúrico promoveu o crescimento de estrutura cristalina, especialmente anatásio, porém somente em concentração maior.

A amostra anodizada em H_3PO_4 0,3 mol/L a 100 V e, na sequência, em H_2SO_4 1,0 mol/L a 120 V apresentou melhores resultados em relação às demais, uma vez que o seu filme de dióxido de titânio possui alta resistência à corrosão e uma combinação de anatásio e fósforo, além de maior porosidade e rugosidade, o que a torna a mais apropriada para utilização em implantes.

7. TRABALHOS DESENVOLVIDOS

- Artigo aceito: SILVA, L. I.; LINS, V. F. C.; JUNQUEIRA, R. M. R. Efeito das condições de anodização em Ti6Al4V nas características do óxido formado. The Journal of Engineering and Exact Sciences.
- Artigo submetido: SILVA, L. I.; LINS, V. F. C.; JUNQUEIRA, R. M. R. Influência dos parâmetros operacionais da anodização de liga de titânio nas características dos filmes formados. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.
- Artigo em andamento em parceria com a Politecnico di Milano: Study of the corrosion behavior of TiO₂ films grown by electrochemical anodization in Ti6Al4V.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o mecanismo da corrosão do dióxido de titânio formado em eletrólitos que simulam os fluidos corpóreos.
- Analisar as características biológicas do filme através de métodos de biocompatibilidade e de osseointegração.
- Estudar o comportamento do óxido crescido pelos ensaios de tribocorrosão, cronoamperometria e Mott-Shottky.
- Comprovar e investigar o óxido V_3O_7 no revestimento formado pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).
- Mensurar a espessura dos filmes de TiO_2 crescidos nas amostras anodizadas.
- Compreender o processo de anodização da liga $Ti6Al4V$ a fim de promover o crescimento de nanotubos de dióxido de titânio para o desenvolvimento de implantes com sistema intracorpóreo de liberação de fármacos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIARI, H. A. et al. Surface modifications by both anodic oxidation and ion beam implantation on electropolished titanium substrates. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 1111-1120, 2019.

ALVES, S. A. et al. Synthesis of calcium-phosphorous doped TiO₂ nanotubes by anodization and reverse polarization: a promising strategy for na efficient biofunctional implant surfasse. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 682-701, 2017.

AMIR, P. Corrosion of Ti-6Al-4V orthopaedic alloy under stress. **Materialia**, v. 6, 100271, 2019.

ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. V.; COSTA, I. **PTECH**, 2005.

ASGAR, H. et al. Functionalized graphene oxide coating on Ti6Al4V alloy for improved biocompatibility and corrosion resistance. **Materials Science and Engineering C.**, v. 94, p. 920-928, 2019.

ASRI, R. I. M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 1261-1274, 2017.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F136. **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)**, 2013.

AZIZ-KERRZO, M. et al. **Biomaterials**, v. 22, p. 1531, 2001.

BOCCACCINI, A. R. et al. Bioactive coatings on porous titanium for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 349, p. 584-592, 2018.

BORNAPOUR, M. et al. Surface characterization, *in vitro* and *in vivo* biocompatibility of Mg-0.3Sr-0.3Ca for temporary cardiovascular implant. **Materials Science and Engineering C**. v. 67, p. 72-84, 2016.

BOZZINI, B. et al. An electrochemical impedance investigation of the behavior of anodically oxidised titanium in human plasma and cognate fluids, relevant to dental applications. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 19, p. 3443-3453, 2008.

BRAMOWICZ, M. et al. Mechanical properties and fractal analysis of the surface texture of sputtered hydroxyapatite coatings. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 338-346, 2016.

BROWNE, M.; GREGSON, P. J. **Biomaterials**, v. 21, p. 385, 2000.

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

CHEONG, Y. L. et al. Room-temperature synthesis of nanocrystalline titanium dioxide via electrochemical anodization. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 130-136, 2014.

DIAMANTI, M. V. et al. Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. **Color Research and Application**, v. 37, p. 384-390, 2012.

DIAMANTI, M. V. et al. Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 2103-2109, 2011.

DIAMANTI, M. V. et al. Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances. **Surface & Coatings Technology**, v. 227, p. 19-27, 2013.

DIAMANTI, M. V.; ALIVERTI, S.; PEDEFERRI, M. P. Decoupling the dual source of colour alteration of architectural titanium: soiling or oxidation? **Corrosion Science**, v. 72, p. 125-132, 2013.

DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; PEDEFERRI, M. P. Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. **Journal of Applied Biomaterials Biomechanics**, v. 9, p. 55-69, 2011.

DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; PEDEFERRI, M. P. Interference colors of thin oxide layers on titanium. **Color Research and Application**, v. 33, p. 221-228, 2008.

DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. **Corrosion Science**, v. 49, p. 939-948, 2007.

DIAMANTI, M. V.; SPREAFICO, F. C.; PEDEFERRI, M. P. Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization. **Physics Procedia**, v. 40, p. 30-37, 2013.

DREVET, R. et al. Electrophoretic deposition (EPD) of nano-hydroxyapatite coatings with improved mechanical properties on prosthetic Ti6Al4V substrates. **Surface and Coating Technology**, v. 301, p. 94-99, 2016.

DURDU, S. et al. Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma electrolytic oxidation. **J. Alloys Compd.**, v. 551, p. 422-429, 2013.

FATHYUNES, L.; KHALIL-ALLAFI, J.; MOOSAVIFAR, M. Development of graphene oxide/calcium phosphate coating by pulse electrodeposition on anodized titanium: Biocorrosion and mechanical behavior. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 90, p. 575-586, 2019.

FAZEL, M. et al. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 751-756, 2015.

FERREIRA, S. M. A. A. et al. Synergism between mechanical wear and corrosion on tribocorrosion of a titanium alloy in a Ringer solution. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, p. 1593-1600, 2019.

FOMIN, A. et al. Composition, structure and mechanical properties of the titanium surface after induction heat treatment followed by modification with hydroxyapatite nanoparticles. **Ceram. Int.**, v. 42, p. 10838-10846, 2016.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progressin Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

GIORDANO, C. et al. Electrochemically induced anatase inhibits bacterial colonization on Titanium Grade 2 and Ti6Al4V alloy for dental and orthopedic devices. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 88, p. 648-655, 2011.

GLIGOR, I. et al. **J. Optoelectron. Adv. Mater.**, v. 13, p. 879-882, 2011.

HANAWA, T. **Corros Rev**, v. 21, p. 161-181, 2003.

HU, Y. et al. TiO₂ nanotubes as drug nanoreservoirs for the regulation of mobility and differentiation of mesenchymal stem cells. **Acta Biomater.**, v. 8, p. 439-448, 2012.

JONES, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surface Science Reports**, v. 42, p. 75-205, 2001.

JUNG, H. S. et al. Nanoscale graphene coating on commercially pure titanium for accelerated bone regeneration. **RCS Adv.**, v. 6, p. 26719-26724, 2016.

KACZMAREK, M. et al. Molecular analysis of biocompatibility of anodized titanium with deposited silver nanodendrites. **Materials Science and Engineering C**, v. 93, p. 437-444, 2018.

KAMYAR, A. et al. Synthesis of a novel dexamethasone intercalated layered double hydroxide nanohybrids and their deposition on anodized titanium nanotubes for drug delivery purposes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 271, p. 144-153, 2019.

KANG, S. et al. A significant improvement of the wear resistance of Ti6Al4V alloy by a combined method of magnetron sputtering and plasma electrolytic oxidation (PEO). **Surface & Coatings Technology**, v. 358, p. 879-890, 2019.

KIM, K. H.; RAMASWAMY, N. **Dent. Mater. J.**, v. 28, p. 20-36, 2009.

KORKMAZ, T.; ASAR, V. Comparative evaluation of bond strength of various metal–ceramic restorations. **Mat Des.**, v. 30, p. 445-451, 2009.

KYUNG-JUN, H. et al. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 414-418, 2012.

LI, T. et al. Enhanced osteoporotic effect of silicon carbide nanoparticles combine with nano-hydroxyapatite coated anodized titanium implant on healthy bone regeneration in femoral fracture. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 197, p. 1-6, 2019.

LIM, S.; CHOE, H. Bioactive apatite formation on PEO-treated Ti-6Al-4V alloy after 3rd anodic titanium oxidation. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 365-373, 2019.

LIN, L. et al. Enhanced osteointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures. **Journal of Orthopaedic Translation**, v. 2, p. 35-42, 2014.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, v. 47, p. 49-121, 2004.

MANHABOSCO, T. M. et al. Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1786-1793, 2011.

McCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York: Springer, 2010.

MEHRALI, M. et al. Electrophoretic deposition of calcium silicate-reduced graphene oxide composites on titanium substrate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 36, p. 319-332, 2016.

MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.24, 2012.

MORE, N. S. et al. Tribocorrosion behavior of titanium alloys in physiological solutions containing synovial components. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 400-408, 2011.

MU, Y. et al. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 49, p. 283, 2000.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V: Structural and corrosion aspects. **Corrosion Science**, v. 49, p. 542-558, 2007.

NARAYANAN, R.; SESHADRI, S. K. Point defect model and corrosion of anodic oxide coatings on Ti-6Al-4V. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1521-1529, 2008.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008.

PAN, Y. K. et al. Preparation and bioactivity of micro-arc oxidized calcium phosphate coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 842-849, 2013.

PAWLIK, A. et al. Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 307, p. 465-473, 2019.

PLUMMER, D. R. et al. Diagnosis and management of adverse local tissue reactions secondary to corrosion at the head-neck junction in patients with metal on polyethylene bearings. **J. Arthroplast.**, v. 31, p. 264-268, 2016.

POURSAEE, A. Corrosion of Ti -6Al -4V orthopaedic alloy under stress. **Materialia**, v. 6, 100271, 2019.

PRANDO, D. et al. Corrosion of titanium: part 1: aggressive environments and main forms of degradation. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 15, p. 291-302, 2017.

PRANDO, D. et al. Chemical oxidation as repairing technique to restore corrosion resistance on damaged anodized titanium. **Surface & Coatings Technology**, v. 364, p. 225-230, 2019.

QUINTERO, D. et al. Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 283, p. 210-222, 2015.

RODRIGUES, N. R. et al. Preliminary investigation on the tribocorrosion behaviour of nanotubular structured Ti6Al4V surfaces. **Materials Letters**, v. 213, p. 214-217, 2018.

SADEGHI, M. et al. Role of micro-dimple array geometry on the biological and tribological performance of Ti6Al4V for biomedical applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 362, p. 282-292, 2019.

SALANTIU, A. et al. Anodic oxidation of PM porous titanium for increasing the corrosion resistance of end osseous implants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, p. 463-459, 2015.

SCARANO, A. et al. **J. Periodontol.**, v. 81, p. 1466-1471, 2010.

SHABANI, M.; ZAMIRI, R.; GOODARZI, M. Study on the surface modification of titanium alloy by nanostructure TiO₂ grown through anodic oxidation. **Austin Journal of Chemical Engineering**, v. 2, p. 1-5, 2015.

SHAH, A. et al. Surface modification on titanium alloy for biomedical application. **Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.**, p. 1-9, 2018.

SIMKA, W. et al. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 8962-8968, 2011.

SIMKA, W. et al. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6983, 2009.

SIMSEK, I. OZYUREK, D. Investigation of the wear and corrosion behaviors of Ti5Al2.5Fe and Ti6Al4V alloys produced by mechanical alloying method in simulated body fluid environment. **Materials Science and Engineering C**, v. 94, p. 357-363, 2019.

SONG, H. J. et al. The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics. **Surf. Coat. Technol.**, v. 201, p. 8738-8745, 2007.

SUL, Y. T. et al. **Med. Eng. Phys.**, v. 23, p. 329, 2001.

TEXTOR, M. et al. **Titanium in Medicine**, Springer, Berlin, p. 171-230, 2001.

TOPTAN, F. et al. Corrosion and tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V produced by selective laser melting and hot pressing in comparison with the commercial alloy. **Journal of Materials Processing Tech.**, v. 266, p. 239-245, 2019.

TOTOLIN, V. et al. Surface engineering of Ti6Al4V surfaces for enhanced tribocorrosion performance in artificial seawater. **Mater. Des.**, v. 104, p. 10-18, 2016.

WANG, X. X. et al. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 52, p. 171-176, 2000.

WEBSTER, J. G. **Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation**, v. 1, 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.

WEI, Y. et al. Corrosion resistant nickel coating with strong adhesion on AZ31B magnesium alloy prepared by an in-situ shot-peening-assisted cold spray. *Corrosion Science*, v. 138, p. 105-115, 2018.

WHEELER, J. M. et al. Curran, Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 3399-3409, 2010.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, p. 2941-2953, 2008.

WOLDEMEDHIN, M. T.; RAABE, D.; HASSEL, A. W. Characterization of thin anodic oxides of Ti-Nb alloys by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 324-332, 2012.

XIE, L. et al. Structure, morphology and fibroblasts adhesion of surface-porous titanium via anodic oxidation. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 21, p. 259-266, 2010.

ZHU, X.; KIM, K. H.; LEONG, Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Biomaterials**, v. 22, p. 2199-2206, 2001.

ZUO, Y. et al. Effect of graphene oxide additive on tribocorrosion behavior of MAO coatings prepared on Ti6Al4V alloy. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 26-34, 2019.

APÊNDICE

Apêndice A – Testes Preliminares

Tabela 12 – Análise comparativa de soluções ácidas compostas de ácidos fluorídrico e nítrico utilizadas no pré-tratamento das amostras da liga de Ti6Al4V anodizadas.

SOLUÇÕES	OBSERVAÇÕES	CONCLUSÃO
HNO ₃ (30% m/V)	Sem formação de bolhas; solução incolor após imersão das amostras.	Nenhuma alteração na superfície das amostras.
DIAMANTI et al., 2011	Formação de bolhas; solução incolor após imersão das amostras.	Pouca alteração na superfície das amostras.
FAZEL et al., 2015	Formação de muitas bolhas; solução incolor após imersão das amostras.	Pouca alteração na superfície das amostras.
ZHU; KIM; LEONG, 2001	Formação de poucas bolhas; solução com coloração amarelada após imersão das amostras.	Superfície das amostras com aspecto mais uniforme e com poucas marcas originais da usinagem.
HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	Sem formação de bolhas; solução com coloração amarelada após imersão das amostras.	Superfície das amostras com aspecto ainda mais uniforme e sem marcas originais da usinagem.

Tabela 13 – Condições operacionais dos testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em ácido sulfúrico 0,3 mol/L.

AMOSTRA	PRÉ-TRATAMENTO	VOLTAGEM (V)	TAXA DE VARREDURA (V/s)	TEMPO NA VOLTAGEM FINAL (s)
1	HNO ₃ (30% m/V)	160	30	25
2	HNO ₃ (30% m/V)	130	1	5
3	HNO ₃ (30% m/V)	150	1	5
4	HNO ₃ (30% m/V)	150	30	5
5	HNO ₃ (30% m/V)	150	30	25
6	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	100	10	-
7	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	120	10	-

Tabela 14 – Condições operacionais dos testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em ácido fosfórico 0,3 mol/L.

AMOSTRA	PRÉ-TRATAMENTO	VOLTAGEM (V)	TAXA DE VARREDURA (V/s)	TEMPO NA VOLTAGEM FINAL (s)
8	HNO ₃ (30% m/V)	160	30	25
9	DIAMANTI et al., 2011	70	1	-
10	DIAMANTI et al., 2011	70	10	-
11	DIAMANTI et al., 2011	70	20	-
12	DIAMANTI et al., 2011	90	1	-
13	DIAMANTI et al., 2011	90	10	-
14	DIAMANTI et al., 2011	90	20	-
15	DIAMANTI et al., 2011	100	1	-
16	DIAMANTI et al., 2011	100	10	-
17	DIAMANTI et al., 2011	100	20	-
18	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	100	1	-
19	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	100	10	-
20	DIAMANTI et al., 2011	200	10	-
21	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	200	1	-
22	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	200	10	-
23	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	250	10	-
24	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	280	10	-
25	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	350	10	-
26	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	300	30	25

Tabela 15 – Condições operacionais dos testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em misturas ou processos sequenciais de ácidos fosfórico e sulfúrico.

AMOSTRA	PRÉ-TRATAMENTO	ELETRÓLITO	VOLTAGEM (V)	TAXA DE VARREDURA (V/s)	TEMPO NA VOLTAGEM FINAL (s)
27	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄ (0,4 + 1,8 mol/L)	180	10	20
28	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	H ₂ SO ₄ (1,8 mol/L) H ₃ PO ₄ (0,4 mol/L)	110 100	10 10	- 10
29	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	H ₃ PO ₄ (0,4 mol/L) H ₂ SO ₄ (1,8 mol/L)	100 110	10 10	- 10
30	HF/HNO ₃ (5% e 80% m/V)	H ₃ PO ₄ (0,4 mol/L) H ₂ SO ₄ (1,0 mol/L)	100 110	10 10	- 10

Tabela 16 – Características das amostras da liga Ti6Al4V após os testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em ácido sulfúrico 0,3 mol/L.

AMOSTRA	COLORAÇÃO	ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES
1	Amarela escura	Cristalina	Superfície uniforme; formação de muitas microdescargas e ruídos.
2	Amarela escura	Amorfa	Superfície com aspecto menos espesso.
3	Amarela escura	Amorfa	Superfícies similares; formação de microdescargas e ruídos.
4	Amarela escura	Amorfa	
5	Amarela escura	Amorfa	Superfície com mais uniformidade; formação de microdescargas e ruídos.
6	Verde clara	Amorfa	Superfície com aspecto menos espesso
7	Cinza e verde	Amorfa	Superfície com aspecto menos espesso

Tabela 17 – Características das amostras da liga Ti6Al4V após os testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em ácido fosfórico 0,3 mol/L.

AMOSTRA	COLORAÇÃO	ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES
8	Cinza	Amorfa	Superfície com aspecto mais espesso
9	Dourada	Amorfa	Superfície menor uniforme.
10	Dourada	Amorfa	Superfície com uniformidade média.
11	Dourada	Amorfa	Superfície mais uniforme.
12	Azul	Amorfa	Superfície menor uniforme.
13	Azul	Amorfa	Superfície com uniformidade média.
14	Azul	Amorfa	Superfície mais uniforme.
15	Verde e azul	Amorfa	Superfície menor uniforme.
16	Verde e azul	Amorfa	Superfície com uniformidade média.
17	Verde e azul	Amorfa	Superfície mais uniforme.
18	Verde e azul	Amorfa	Superfície com aspecto mais rugoso e espesso.
19	Verde e azul	Amorfa	
20	Cinza	Amorfa	Superfície com aspecto menos rugoso e espesso.
21	Rosa clara	Amorfa	
22	Rosa clara	Amorfa	Superfície com aspecto mais rugoso e espesso; filme colorido.
23	Rosa e cinza	Amorfa	Superfície menos uniforme.
24	Cinza clara	Amorfa	
25	Cinza	Amorfa	Superfícies similares com aspecto ainda mais espesso.
26	Cinza clara	Amorfa	

Tabela 18 – Características das amostras da liga Ti6Al4V após os testes preliminares da anodização da liga Ti6Al4V em misturas ou processos sequenciais de ácidos fosfórico e sulfúrico.

AMOSTRA	COLORAÇÃO	ESTRUTURA	OBSERVAÇÕES
27	Cinza	Amorfa	Superfícies similares com aspecto mais espesso.
28	Cinza	Amorfa	
29	Cinza	Cristalina	Superfícies similares com aspecto mais espesso.
30	Cinza	Cristalina	