

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ SOBRE TITÂNIO¹

Michele Bernardes de Almeida Ribeiro²
Alain Robin²
Jorge Luiz Rosa²

Resumo

O titânio e suas ligas têm sido muito estudados para aplicações em implantes ortopédicos e dentários, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade excepcional. O crescimento de nanotubos de óxidos sobre titânio e ligas de titânio se mostra uma rota promissora para melhorar a osseointegração dos implantes. O objetivo do presente trabalho foi investigar a formação de nanotubos de titânia por anodização do titânio utilizando uma solução de Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) contendo NH₄F. A influência da voltagem, do tempo de anodização e da concentração de fluoretos foi avaliada usando um planejamento de experimentos composto central.

Palavras-chave: Nanotubos; Titânio; Anodização; Implantes.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ NANOTUBES ON TITANIUM

Abstract

Titanium and its alloys have been widely studied for applications in orthopedic and dental implants due to its excellent mechanical properties, corrosion resistance and exceptional biocompatibility. The growth of titania nanotubes on titanium and its alloys is a promising route for improving the osseointegration of implants. The objective of this study was to investigate the formation of nanotubes by anodization of titanium using a solution of ethylene glycol-H₂O (90-10 v/v) containing NH₄F. The influence of voltage, anodization time and concentration of fluorides was evaluated using a central composite design of experiments.

Key words: Nanotubes; Titanium; Anodization; Implants.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP, SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

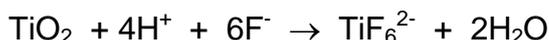
O titânio e suas ligas têm sido muito estudados para aplicações em implantes ortopédicos e dentários, devido a suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade excepcional. O crescimento de nanotubos de óxidos sobre titânio e ligas de titânio se mostra uma rota promissora para melhorar a osseointegração dos implantes.

A maioria dos estudos sobre a formação de nanotubos de óxidos sobre titânio utiliza o processo de anodização.⁽¹⁻¹⁸⁾ A anodização consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o material a ser anodizado (anodo) e um catodo, muitas vezes constituído de platina, ambos imersos num meio específico. É um método relativamente simples que permite um melhor controle do diâmetro, da espessura e do comprimento dos tubos. Vários meios podem ser utilizados, tanto inorgânicos como orgânicos, quase sempre contendo íons fluoretos.⁽¹⁻¹⁸⁾

Os nanotubos de titânia crescem devido a duas reações competitivas, formação do óxido devido à anodização:



E dissolução química do óxido pelos íons fluoretos:



Os nanotubos de titânia foram geralmente caracterizados quanto à morfologia (diâmetro, espessura e comprimento dos tubos), distribuição e homogeneidade dos tubos,^(1,3,9-15) cristalinidade e fases presentes antes e após tratamentos térmicos.^(5,6,9,11-14,16,17) Os estudos realizados mostram que os parâmetros que afetam as propriedades dos nanotubos são: meio de anodização, diferença de potencial anodo-catodo (voltagem), tempo de anodização e tratamentos térmicos pós-anodização.

Neste trabalho, foi investigada a formação de nanotubos de titânia sobre titânio em solução de Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) contendo NH₄F. A influência da voltagem, do tempo de anodização e da concentração de fluoretos foi avaliada usando um planejamento de experimentos composto central.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A anodização foi realizada numa solução de Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) contendo concentração variável de NH₄F (0,5, 1 e 1,5% em massa), em temperatura ambiente e sob agitação magnética.

Os anodos foram de titânio comercialmente puro grau 2 com 3 mm de diâmetro embutidos em resina polimérica a frio, após ligá-los a hastes de cobre para assegurar o contato elétrico. Os eletrodos foram lixados com lixas de 320, 800, 1.200 e 2.400 mesh, respectivamente, polidos utilizando uma suspensão OP-U (Suspensão de sílica coloidal para polimento final de todos os materiais) e lavados com água destilada.

As amostras foram imersas por 10 minutos numa solução de etanol PA sob ultrassom e secas com um jato de argônio.

O catodo utilizado foi uma folha de platina.

Os eletrodos foram ligados a uma fonte geradora de corrente e tensão DC. As corridas de anodização foram realizadas usando as voltagens 10, 20 e 30 V e tempos de anodização de 1, 2 e 3 horas.

Foi utilizado um planejamento estatístico composto central com as três variáveis (A) Concentração de NH_4F , (B) Voltagem de anodização (Potencial) e (C) Tempo de anodização. Cada variável teve três níveis codificados como (-1), (0) e (+1) cujos valores são mostrados na Tabela 1. Foram doze experimentos com quatro réplicas no ponto central (Tabela 2). Os experimentos foram executados de forma aleatória. Foram avaliadas as variáveis respostas R1-Fração da área superficial ocupada por nanotubos (quantitativo) e R2-Qualidade dos nanotubos (qualitativo). A análise de variância Anova foi usada para determinar o efeito dos fatores de controle sobre as variáveis respostas.

Tabela 1. Fatores de controle e seus níveis

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
A: Concentração de NH_4F (%wt)	0,5	1,0	1,5
B: Voltagem (V)	10	20	30
C: Tempo (h)	1	2	3

Tabela 2. Planejamento de experimentos composto central

Nº do experimento	Fator de Controle		
	A	B	C
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1
06	+1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	+1	+1
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

Após a anodização, a superfície das amostras foi lavada com água destilada e seca novamente por um jato de argônio e então observada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM modelo FEI-Inspect F50 do LME/LNNano/CNPEM – Campinas - Brasil) para verificar a presença dos nanotubos, avaliar sua distribuição e morfologia.

Algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos por 2 horas sob atmosfera de argônio nas temperaturas de 300°C e 500°C. Este tipo de tratamento serve para alterar a cristalinidade dos nanotubos e a forma alotrópica do óxido. No presente momento, somente foi investigado o efeito do tratamento sobre a morfologia dos nanotubos. Análises por difratometria de raios-X serão posteriormente realizadas.

3 RESULTADOS

Dependendo das condições experimentais dos ensaios (Tabela 2), obteve-se a formação de nanotubos sobre o titânio em meio de Etilenoglicol- H_2O contendo NH_4F

(Figuras 1a e 1b). No entanto, nem todos os experimentos conduziram à formação de nanotubos (Figura 1c).

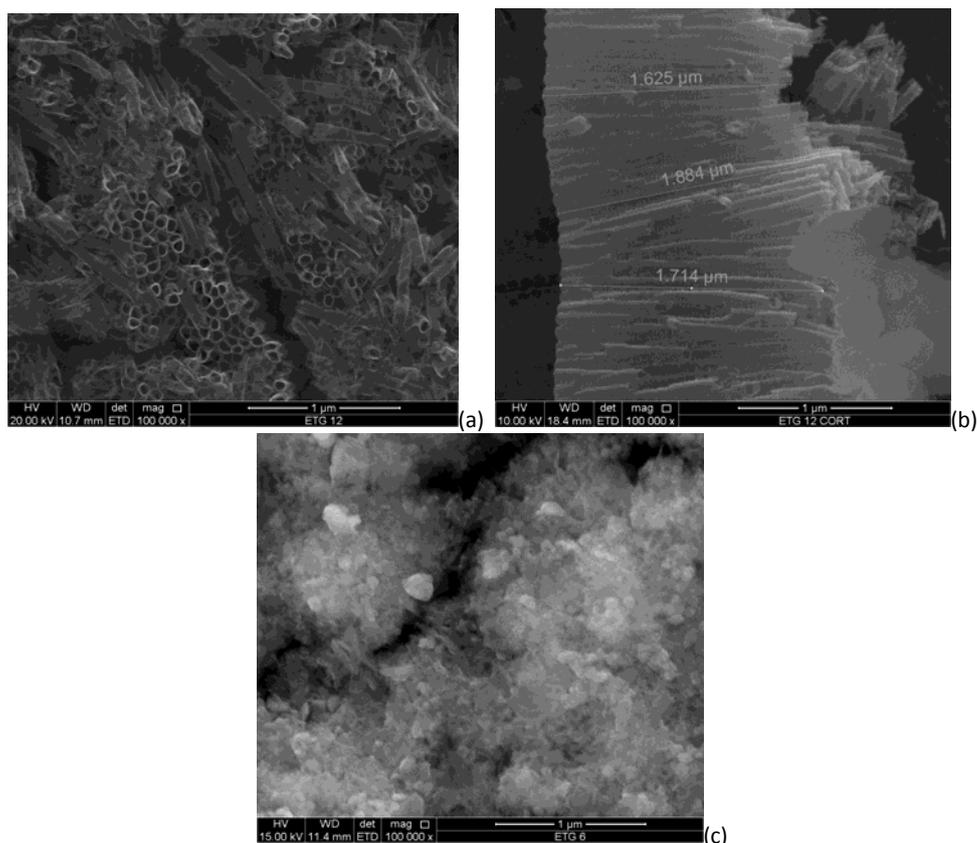


Figura 1. (a) Superfície e (b) seção transversal da camada de anodização obtida em Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) + 1,0 % massa NH₄F usando 20 V durante 2 h; (c) superfície da camada de anodização obtida em Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) + 1,5 % massa NH₄F usando 10 V durante 3 h.

Os valores das variáveis respostas R1-Fração da área superficial ocupada por nanotubos (quantitativo) e R2-Qualidade dos nanotubos (qualitativo) são apresentados na Tabela 3 para os doze experimentos realizados.

Tabela 3. Valores das variáveis respostas R1 Fração da área superficial ocupada por nanotubos (quantitativo) e R2 Qualidade dos nanotubos (qualitativo)

Nº do experimento	Fator de Controle			R1 Fração da área superficial ocupada por nanotubos / % (quantitativo)	R2 – Qualidade dos nanotubos / Escala de 0 a 10
	A	B	C		
01	-1	-1	-1	86,4	6,0
02	+1	-1	-1	0	0
03	-1	+1	-1	72,0	7,0
04	+1	+1	-1	39,4	2,3
05	-1	-1	+1	29,8	3,3
06	+1	-1	+1	0	0,3
07	-1	+1	+1	90,7	7,0
08	+1	+1	+1	0	0,0
09	0	0	0	96,3	7,0
10	0	0	0	98,8	8,6
11	0	0	0	100	8,6
12	0	0	0	100	10

Os resultados da análise estatística dos dados da resposta R1-Fração da área superficial ocupada por nanotubos, a saber diagrama de Pareto (gráfico de barras que mostra a importância relativa dos fatores e os ordena do mais ao menos significativo), gráfico dos efeitos principais e Anova, são apresentados nas Figuras 2 e 3 e na Tabela 4, respectivamente. Resultados similares foram obtidos para a resposta R2-Qualidade dos nanotubos.

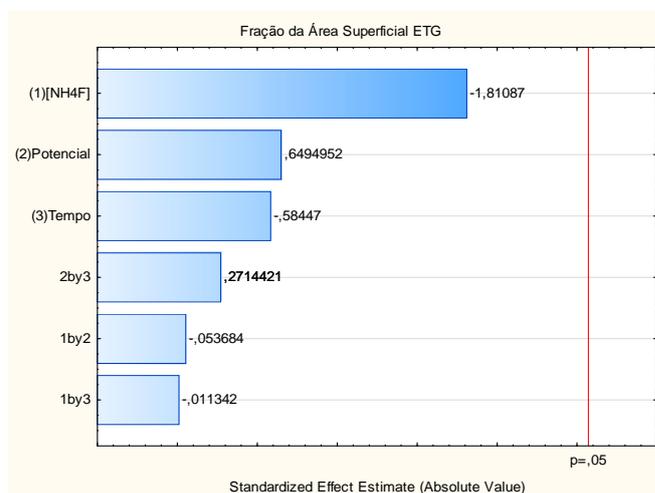


Figura 2. Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores e interações sobre a resposta R1 Fração da área superficial ocupada por nanotubos.

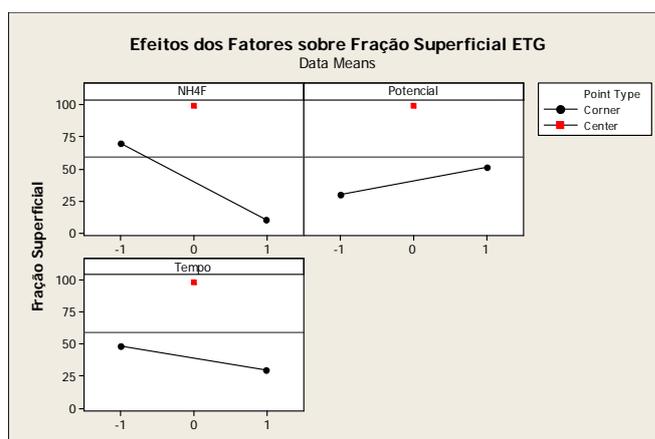


Figura 3. Gráfico dos efeitos principais sobre R1 Fração da área superficial ocupada por nanotubos.

Tabela 4. Análise de variância da resposta R1 Fração da área superficial ocupada por nanotubos

ANOVA – R1 Fração da Área Superficial					
	SS	df	MS	F	p
A [NH₄F]	7170,03	1	7170,031	3,279266	0,129926
B Potencial	922,35	1	922,351	0,421844	0,544670
C Tempo	746,91	1	746,911	0,341605	0,584281
A by B	6,30	1	6,301	0,002882	0,959266
A by C	0,28	1	0,281	0,000129	0,991390
B by C	161,10	1	161,101	0,073681	0,796902
Error	10932,37	5	2186,474		
Total SS	19939,35	11			

Legend: df = Grau de Liberdade / SS = Soma Quadrática dos Fatores / MS = Soma Média Quadrática (S.Q.F ÷ G.L.) / F = Fator de Significância e P = Probabilidade

As imagens por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas nas condições do ponto central (experimentos 09 a 12) e tratadas a 300°C e 500°C são mostradas nas Figuras 4a e 4b.

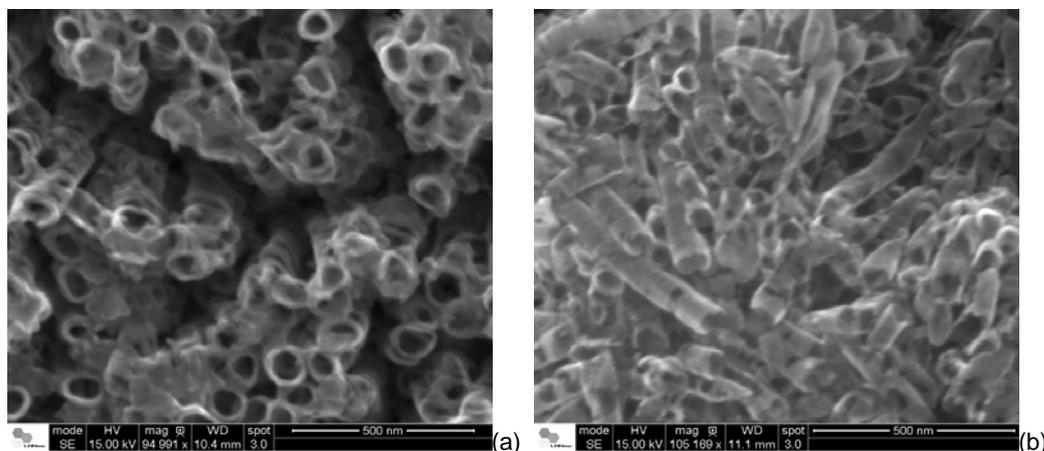


Figura 4. Superfície da camada de anodização obtida em Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) + 1,0 % massa NH₄F usando 20 V durante 2 h após tratamento térmico a (a) 300°C e (b) 500°C por 2h em atmosfera de argônio.

4 DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra que dependendo das condições de anodização (Concentração de fluoretos, voltagem e tempo de anodização), pode não se obter nanotubos (experimentos 02, 06 e 08), obter uma superfície parcialmente recoberta de nanotubos (experimentos 04 e 05) ou uma superfície quase ou totalmente recoberta de nanotubos (experimentos 01, 03, 07 e o ponto central, experimentos 09 a 12).

O diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores sobre R1 (Figura 2) indica que o fator mais significativo é a concentração de íons fluoretos (A), os outros fatores (B) Voltagem (Potencial) e (C) Tempo de anodização e as três interações sendo todos pouco significantes.

O gráfico dos efeitos principais confirma que o fator (A) Concentração de NH₄F tem mais influência sobre R1 e indica que o comportamento entre os níveis baixo (-1) e alto (+1) não é linear (Figura 3). A melhor condição para a formação dos nanotubos dentre as faixas de valores dos fatores investigadas é a do ponto central (1% massa NH₄F, 20V, 2h).

ANOVA confirma o maior efeito por parte da concentração de fluoretos, pelo maior valor do fator F (Tabela 4).

Resultados similares quanto à significância do fator (A) Concentração de NH₄F e a não linearidade do comportamento entre os níveis baixo (-1) e alto (+1) foram obtidos para a variável resposta R2-Qualidade dos nanotubos. Os nanotubos com a melhor qualidade foram também obtidos nas condições do ponto central (1% massa NH₄F, 20V, 2h).

Os nanotubos da amostra anodizada nas condições do ponto central e tratada a 300°C mantiveram-se e não notou-se diferença significativa quando comparados com os nanotubos da amostra sem tratamento térmico (Figura 1). Após o tratamento a 500°C, os nanotubos continuam existindo, mas estão com o diâmetro menor, o que indica um início de fechamento.

5 CONCLUSÕES

Em experimentos de anodização do titânio metálico realizados em solução de Etilenoglicol-H₂O (90-10 v/v) + NH₄F variando a concentração de NH₄F (de 0,5% a 1,5% em massa), o tempo de anodização (de 1 a 3 horas) e a voltagem (de 10 a 30 V), e através de um planejamento estatístico composto central, foi possível identificar a concentração de NH₄F como o único fator significativo para a formação de nanotubos de titânia.

Os melhores resultados quanto à distribuição e qualidade dos nanotubos foram alcançados utilizando uma concentração de NH₄F 1% em massa, uma voltagem de 20V e um tempo de anodização de 2 horas.

Os tratamentos térmicos dos nanotubos (entre 300°C e 500°C) tendem a diminuir o diâmetro dos nanotubos à medida que a temperatura aumenta.

Agradecimentos

Ao LME/LNNano/CNPEM (Campinas, Brasil) pelo uso do microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo FEG-SEM FEI-Inspect F-50; ao CNPq pela bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

- 1 Kaneco, S. et al. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: impact of current density and solution conditions. *Scripta Mater.* v. 56, p. 373-376, 2007.
- 2 Kafi, A.K.M. et al. High sensitive amperometric H₂O₂ biosensor based on hemoglobin modified TiO₂ nanotubes. *J Electroanal. Chem.* v.662, p. 64-69, 2011.
- 3 Chanmanee, W. et al. Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils. *Electrochem. Comm.* v. 9, p. 2145-2149, 2007.
- 4 Park, H.H. et al. Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation. *Electrochim. Acta.* v. 55, p. 6109-6114, 2010.
- 5 Yang, B. et al. Annealing study of titanium oxide nanotubes arrays. *Mater. Chem. Phys.* v. 130, p. 1227-1231, 2011.
- 6 Lai, Y. et al. Self-organized TiO₂ nanotubes in mixed organic-inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance. *Electrochim. Acta* v. 54, p. 6536-6542, 2009.
- 7 Cummings, F.R. et al. Structure induced optical properties of anodized TiO₂ nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* v. 124, p. 234-242, 2010.
- 8 Fernandes, J.A. et al. Production of high-ordered TiO₂ nanotubes for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Anais do SBPMat, Gramado, set. 2011.*
- 9 Lee, W.J.; Smyrl, W.H. Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application. *Curr. Appl. Phys.* v. 8, p. 818-821, 2008.
- 10 Ghicov, A. et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochem. Comm.* v. 7, p. 505-509, 2005.
- 11 Zhao, J. et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *J. Alloys Compd.* v. 434-435, p. 792-795, 2007.
- 12 Liu, R. et al. Applying the statistical experimental method to evaluate the process conditions of TiO₂ nanotube arrays by anodization method. *Curr. Appl. Phys.* v.11, p. 1294-1298, 2011.
- 13 Liu, R. et al. Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte. *Thin. Solid. Films.* v.519, p. 6459-6466, 2011.
- 14 Yu, J.; Wang, B. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays. *Appl. Catalysis B: Environmental* v. 94, p.295-302, 2010.

- 15 Nguyen, Q.A.; Bhargava, Y.V.; Devine, T.M. Titania nanotube formation in chloride and bromide containing electrolytes. *Electrochem. Comm.* v. 10, p. 471-475, 2008.
- 16 Awitor, K.O.et al. Photo-catalysis using titanium dioxide nanotubes layers. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 199, p. 250-254, 2008.
- 17 Zlamal, M.et al. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes. *Electrochem. Comm.* v. 9, p. 2822-2826, 2007.
- 18 Piassa M.P.; Robin, A.; Rosa, J.L. Obtenção e caracterização de nanotubos de TiO₂ sobre titânio. *Anais do 19º SIICUSP, São Carlos, nov. 2011.*