

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

ANÁLISE NANOESTRUTURAL DE TiO₂ FORMADO POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA

RITA, C. C. P.

Fatec Pindamonhangaba
cristian.paterniani@fatec.sp.gov.br

Nanostructural Analysis of TiO₂ Formed by Plasma Electrolytic Oxidation

Eixo Tecnológico: Controle e Processos Industriais.

Resumo

Com o avanço do desenvolvimento dos Biomateriais, materiais Biocompatíveis e Osseointegrador no uso de próteses e implantes na odontologia e implantes ortopédicos na medicina, a área de engenharia de superfície recentemente se destaca no desenvolvimento de novos revestimentos inteligentes nanoestruturados biocompatíveis com órgãos biológicos. Um dos materiais mais utilizados como base para esses procedimentos é o Titânio (Ti) por sua natural biocompatibilidade com o corpo humano. Esse trabalho visa estudar um novo método de tratamento da superfície do Titânio para esse fim. A anodização eletroquímica é o procedimento mais difundido e comum para a oxidação da superfície dos materiais utilizados como implantes, o método apresentado aqui utiliza o Processo Eletrolítico a Plasma (PEO) como método INOVADOR e com vantagens de redução de tempo e gastos no processo de revestimento de superfícies do Ti. A oxidação eletrolítica a plasma exige altos valores de tensão elétrica aplicada ao material para a geração do plasma na superfície que se deseja trabalhar, porém, o tempo de exposição é até 80% menor, desta forma otimizando o processo.

Palavras Chaves: *Oxidação eletrolítica a plasma, Titânio, Plasma, Nanotubos.*

Abstract

With the advancement of the development of Biomaterials, Biocompatible materials and Osseointegration in the use of prostheses and implants in dentistry and orthopedic implants in medicine, the area of surface engineering recently stands out in the development of new intelligent nanostructured coatings biocompatible with biological organs. One of the materials most used as a base for these procedures is Titanium (Ti) due to its natural biocompatibility with the human body. This work aims to study a new method of treating the surface of Titanium for this purpose. Electrochemical anodizing is the most widespread and common procedure for surface oxidation of materials used as implants, the method presented here uses the Plasma Electrolytic Process (PEO) as an INNOVATIVE method and with advantages of reducing time and expenses in the coating process of Ti surfaces. Plasma electrolytic oxidation requires high values of electrical voltage applied to the material to generate plasma on the surface to be worked on, however, the exposure time is up to 80% shorter, thus optimizing the process.

Keywords: *Plasma electrolytic oxidation, Titanium, Plasma, Nanotube.*

1. Introdução

O tratamento de superfície dos materiais tem por finalidade conferir ao material novas características sem alterar suas propriedades internas e funcionais, aumentando o campo de suas aplicações. Com a nanotecnologia podemos alterar essas propriedades na escala nanométrica onde suas propriedades superficiais em relação as propriedades deste mesmo material quando comparado a macroescala. Para os biomateriais utilizados como implantes dentários e ortopédicos podemos melhorar a biocompatibilidade e osseointegração, quando a interação superficial aumenta, favorecendo a formação de tecido ósseo na superfície do implante [1, 2, 3].

O Titânio apresenta característica inerte e estabilidade química em comparação com outros metais que possui biocompatibilidade [1]. Mas suas características bioinertes, necessitam de mudanças em sua superfície para torná-lo bioativo e melhorar sua osseointegração [2]. Ele é o metal mais utilizado como implantes dentários e ortopédicos em virtude de possuir estabilidade química em comparação com outros metais, e não provoca reações biológicas adversas [3, 4], ele

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

pode ser utilizado também como implantes cirúrgicos, como juntas e encaixes de quadril (substituição de articulações) [5, 6]. O processo de Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) que tem sido utilizado para depositar revestimentos cerâmicos em Al, Ti, Nb, Aço Inox entre outros. O PEO permite formar revestimentos contendo várias propriedades desejáveis na superfície da amostra de Titânio. A sua estrutura porosa, resultado do processo de PEO, pode proporcionar uma boa fixação biológica ao tecido circundante devido ao crescimento ósseo para dentro da superfície porosa após implantação [4, 5, 6]. Comparado ao processo eletroquímico convencional, o PEO pode ser realizado em única etapa e reduzir o tempo de processamento, isto é possível devido às altas tensões na fonte de energia usada no processo, que estabelecem o PEO sobre a camada em crescimento. A ação simultânea da descarga elétrica com as reações eletroquímicas induz novos mecanismos físicos – químicos que geram camadas de óxidos com propriedades únicas [7, 8, 9]. Para viabilizar este projeto foi utilizada uma fonte DC variando de (0 – 20 A) e (0 – 1000 V). As soluções de Glicerol (50 % vol) + H₂O_{Destilada} (50% vol) + NH₄F (Fluoreto de amônio) é a solução proposta para a geração de nanoestruturas de TiO₂ (Óxido de Titânio) na superfície das amostras de Titânio Puro (Ti). As amostras inseridas no interior da solução eletrolítica e submetida ao arco de plasma de alta temperatura remove os átomos da superfície, expondo as amostras de Ti ao processo “Top-Down” de fabricação de nanomateriais, mecanismo e estrutura miniaturizada para a escala nanométrica [4, 10, 11, 12, 13], desta forma “esculpindo” as nanoestruturas nas amostras de Ti. Uma desvantagem deste processo é a perda de massa do material durante o processo. Neste trabalho foi explorado o elemento investigativo a variação da distância entre o eletrodo e contra-eletrodo, tempo de exposição da amostra ao PEO entre outros. Parâmetros para definir o melhor parâmetro físico que proporcionará melhor formação das nanoestruturas do revestimento estudado. Para caracterizar os revestimentos foram feitos, análises de microestrutural, de composição química dos revestimentos através de análise metalográfica e fractografia, MEV, EDS, DRX e FEG e a diferença das massas das amostras antes e após o processo.

2. Materiais e métodos

Essa tecnologia de plasma aplicada nesse metal é utilizada para protegê-lo contra a corrosão (incompatibilidade) no meio biológico ou proporcionando características superficiais completamente diferentes quando comparados com o material base que recebe esse revestimento, tornando-o um material osseointegrado e biocompatível [11, 12, 13].

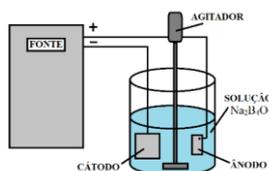
2.1. Preparação de amostras e crescimento de revestimentos de TiO₂

Placas de titânio, grau de pureza 99%, com dimensões (10×20×1) mm foram utilizadas. E para que toda a superfície seja uniformemente anodizada pelo PEO, um processo de lixamento foi feito, para evitar e eliminar riscos, marcas, sujeiras etc. Utilizou-se lixadeira circular automática para lixas 180 até a 400 e lixadeira de pistas para lixas 600, 1200 e 2000.

2.2. Solução Eletrolítica e Reações Químicas

Em uma solução de 1000 ml, 50% vol de C₃H₈O₃ misturado com 50% vol de H₂O_(destilada) e 1 g de NH₄F em um Becker no interior de um reservatório com sistema de água circulante para manter a solução a uma temperatura de aproximadamente de 70 °C. Utiliza-se um misturador mecânico FISATOM para manter a solução homogênea com pH = 5, Fig. 1.

Fig. 1 - Diagrama do sistema PEO



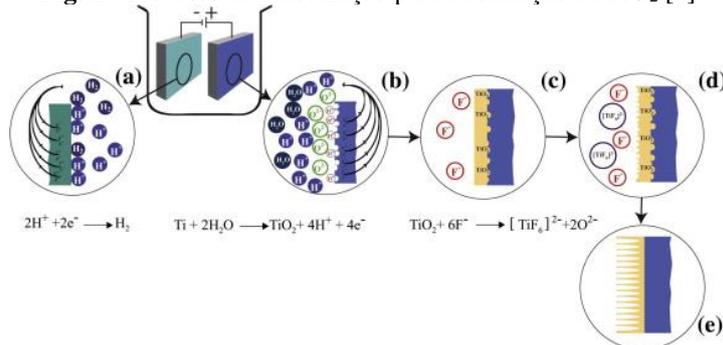
Fonte: (Rita, 2022).

A reação química é induzida no interior da descarga devido ao aumento da temperatura modificando a estrutura, composição e morfologia dos revestimentos de óxido. A composição e a concentração do eletrólito desempenham um papel crucial na obtenção dos revestimentos de estruturas nanoestruturadas de óxido desejados por PEO. Esse revestimento nanoestruturado, formado pelos microarcs de oxidação, é composto por uma camada exterior porosa e uma camada interior compacta na qual a composição e espessura dependem da natureza do eletrólito [4]. O processo pode ser estudado da seguinte forma:



A anodização acontece primeiro na criação de uma camada de TiO_2 sobre o Ti sob condições investigadas para geração de nanotubos pelo processo de fabricação Top-Down com o objetivo de criação dos nanotubos estruturados através de corrosão seletiva através do TiF_6^{2-} . Se deixar passar muito do tempo à dissolução química começa por corroer os nanotubos e deformá-los até deixarem de ser nanotubos e se tornarem apenas uma camada de Dióxido de Titânio (TiO_2) e com mais tempo todo o Dióxido de Titânio se desfaz em Hexafluoreto de Titânio (TiF_6), mostrado na Fig. 2.

Fig. 2 - Processo de Anodização para a formação de TiO_2 [4]



Fonte: (Rita, 2022).

Pequenas quantidades do eletrólito são incorporadas na camada de óxido durante a anodização, pois ocorre conversão química do metal substrato em seu óxido e cresce tanto para dentro como para fora da superfície original do metal. Por crescer dentro do substrato, tem excelente adesão ao substrato metálico [4, 12].

A anodização a plasma é um tratamento de única etapa, e não precisa utilizar soluções agressivas ao homem ou ao meio ambiente [12, 13]. A presença de micro plasmas no eletrodo de trabalho (anodo) causa o aumento das reações eletroquímicas dentro da solução eletrolítica, o que resulta em um processo mais rápido, e com maiores taxas de deposição dos filmes óxidos [13].

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Mas, assim os tratamentos eletrolíticos, promovem modificações superficiais resultantes do processo dependem dos parâmetros aplicados, tais como a tensão de trabalho, a corrente, temperatura, composição química das peças a serem tratadas e os tipos de eletrólitos entre outros parâmetros [11, 12, 13].

2.3. Taxa de variação de massa e Porcentagem de perda de massa

A taxas de variação de massa e a porcentagem de perda de massa corroboram com a mencionada evolução microestrutural após os testes de oxidação [9, 12]. De acordo com [13], as taxas de variação de massa e espessura foram obtidas usando as Equações (3) e (4), respectivamente,

$$R_M = \frac{m_i - m_f}{\Delta t} \quad (\text{Taxa média de perda de Massa}) \quad (3)$$

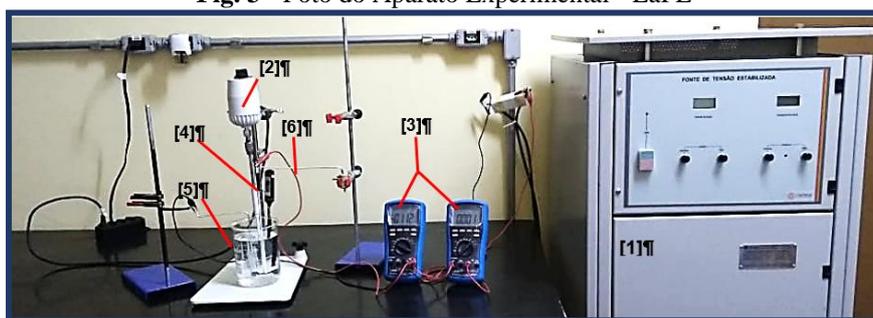
$$\%M = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Porcentagem de Perda de Massa}) \quad (4)$$

A equação (3) apresenta a taxa média com que a corrosão seletiva ataca a amostra de Ti em função do tempo para a formação das nanoestruturas. E a equação (4) mostra a porcentagem de perda de massa no processo de fabricação Top Down, ou seja, a quantidade de massa perdida no processo de fabricação dos nanotubos de TiO₂ [4]

2.4. Plasma Eletrolítico

O processo (PEO) consiste em dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica com uma alta tensão aplicada que envolve anodização onde numerosas faíscas finas (microarcos) são produzidas continuamente ao longo da superfície do revestimento, acompanhada por liberação de gás. Para este projeto foi utilizado as dependências do Laboratório de Tecnologia de Superfície em Materiais (LabTSM), instalado na FATEC – Pindamonhangaba. O sistema eletrolítico utilizado nos processos PEO é mostrado na Fig. 3, sendo constituído pelos seguintes equipamentos:

Fig. 3 - Foto do Aparato Experimental - LaPE



Fonte: (Rita, 2022).

[1] Fonte de tensão estabilizada CTRLTECH, com tensão variável de 0 a 1000 V CC, e corrente variável 0 a 20 A CC.

[2] Agitador mecânico FISATOM para soluções até 1,5 litros e potência de 25 W.

[3] Multímetros MINIPA modelo ET2030A, para medidas de tensões e correntes.

[4] Termômetro mercúrio (0°C – 200°C), para medidas da temperatura da solução.

[5] Cuba eletrolítica de aço inoxidável ou béquer vidro.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJI

[6] Haste fina de Titânio, com 1,25 mm de diâmetro, usada para segurar os substratos dentro da célula eletrolítica. Esta haste é isolada por uma fita de teflon para não participar do processo.

2.5. Análise de Dados:

Para análise metalográfica do material nanoestruturado formado utilizamos FEG (Field Emission Gun) – Tescan/Mira 3 no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). MEV e EDS utilizados no Departamento de Materiais e Processos do (ITA) sendo o modelo Tescan Veja 3 XMU. Difrator de Raio-X - PANalytical Empyrean. Para a variação da massa das amostras foi utilizado a balança Eletronica Balance FA2104N.

3. Resultados e Discussão

As amostras ficaram submersas por completo na solução eletrolítica e suas superfícies foram oxidadas por completo tornando toda porosa e rugosidade macroscópica visível em 3 dimensões (3D). As condições de operação levaram em consideração os parâmetros apresentados na Tab. 1. Nesta Tab. temos a quantidade de amostras ensaiadas, mais apenas a condição 4 apresentou a formação de nanoestruturas. Nesta mesma Tab. é apresentado a distância (D) entre eletrodo e contra-eletrodo, o tempo (t) de exposição ao PEO, a corrente (I) fornecida pela fonte DC, as medidas de massa (m_i) antes do PEO e massa (m_f) depois do PEO.

Tab. 1 – Dados Experimentais

<i>Amostra</i>	<i>D</i> (mm)	<i>t</i> (min)	<i>I</i> (A)	<i>m_i</i> (g)	<i>m_f</i> (g)
1	20	10	2	0,6900	0,6790
2	20	15	2	0,6201	0,6196
3	20	15	1	0,5968	0,5938
4	20	20	1,4	0,5820	0,5610
5	30	10	1	0,6521	0,6327

Fonte: (Rita, 2022).

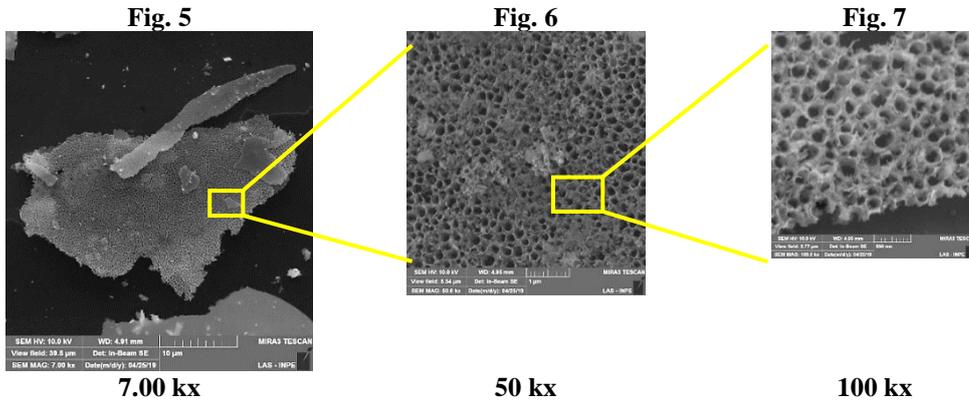
A Fig. 4 apresenta e compara as imagens de uma amostra antes e após a oxidação do Titânio.

Fig. 4 – Amostra antes da anodização (esquerda) / Amostra após a anodização (direita)



Fonte: (Rita, 2022).

Para a amostra (4) a análise com SEM-FEG apresenta a formação de nanomateriais nanoestruturados fixos a superfície de Ti em menor quantidade, em relação aos nanomateriais livres (soltos) na forma de placas por toda a superfície do Ti após sua formação foram observadas muitas placas nanoestruturas. Na Fig. 5, observamos nanoestruturas na forma de “alvéolos” de TiO₂ formando um conjunto de placas “soltas” com estruturas independentes. Essa formação indica possível formação de nanotubos de TiO₂ que será confirmada com a análise do EDS e DRX para verificar a composição químicas dos componentes nestas placas “soltas” na superfície do Ti. Na Fig. 6 pode-se observar com maior detalhe a formação dos nanotubos nanoestruturados devido maior ampliação na formação de “Alvéolos” uniformes com diâmetro por volta dos 200 nm, considerando a escala real na Fig. 7.

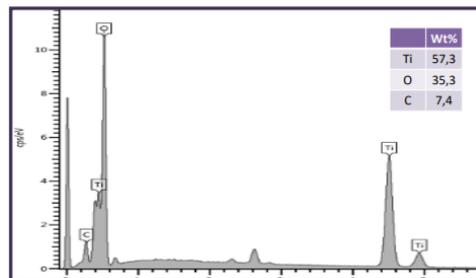


Fonte: (Rita, 2022).

Na Fig. 7, apresenta de fato as nanoestruturas independentes formadas de configuração uniforme de aproximadamente 200 nm de diâmetro confirmando a análise feita anteriormente.

A seguir é apresentada a análise por EDS, nesta análise química podemos observar no Gráfico 1, o indicativo forte da presença de Ti e O na superfície da amostra 4. Este forte indício mostra a possibilidade da existência de TiO_2 na superfície da amostra de Ti.

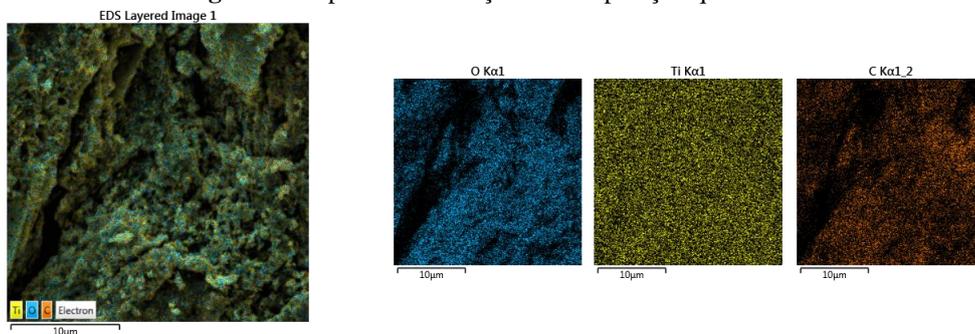
Gráfico 1 - EDS para amostra submetido ao PEO



Fonte: (Rita, 2022).

Estudando a composição química da superfície por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) – Gráfico 1 - podemos observar o predomínio de óxido de titânio, devido a combinação de 57,3% m/m de Ti e 35,3 %m/m de O, de modo a melhorar a biocompatibilidade da amostra 4. Podemos observar a homogeneidade do revestimento e a presença dominante de Ti e O, Fig. 8.

Fig. 8 - EDS para identificação da composição química

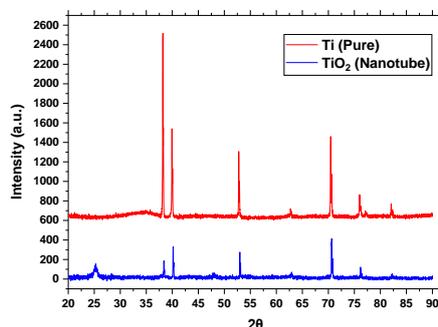


Fonte: (Rita, 2022).

As análises de DRX das superfícies do Ti puro e do Ti submetido ao PEO foram realizados e tomadas como referência em relação a superfície de sem revestimento em relação a superfície modificada com crescimento de Nanotubo com PEO.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Gráfico 2 - DRX comparativo



Fonte: (Rita, 2022).

Estudando a composição da superfície dos materiais por meio DRX – Gráfico 2 podemos analisar a composição química na amostra de referência, um gráfico padrão somente Ti puro (vermelho) para comparar com o estudo feito na amostra com revestimento de Nanotubo processada por PEO (azul). Nesta análise podemos observar o predomínio de óxido de Titânio na superfície, pois existe elementos alotrópicos do Ti, neste ensaio temos a formação de Brookita ($2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 38^\circ$) formando rede cristalina ortorrômbica, em conjunto com a formação de Anatase ($2\theta = 48^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$) formando rede cristalina tetragonal, esses elementos fundamentais para a formação de estrutura de TiO_2 que pode favorecer a formação de camadas osseointegradas e biocompatíveis na superfícies dos implantes revestidos com essas características. Para melhor apresentar os parâmetros que as amostras foram submetidos neste estudo, Tab. 2, mostra as principais informações e características das amostras. Nesta mesma Tab. é apresentado também as taxas de perda de massa (T_m) e porcentagem de perda de massa (%M).

Tab. 2 – Dados Experimentais

Amostra	D (mm)	t (min)	I (A)	m_i (g)	m_f (g)	T_m (mg/min)	%M
1	20	10	2	0,6900	0,6790	1,1	1,59
2	20	15	2	0,6201	0,6196	0,03	0,02
3	20	15	1	0,5968	0,5938	0,2	0,50
4	20	20	1,4	0,5820	0,5610	1,05	3,61
5	30	10	1	0,6521	0,6327	1,94	2,98

Fonte: (Rita, 2022).

Observe os valores em destaque na Tab. 2, estes parâmetros favoreceram neste ensaio a formação de nanotubos estruturados na superfície da amostra 4 de Ti puro. Nesta condição associada a distância entre os eletrodos, o tempo de exposição a descarga elétrica no interior da cuba eletrolítica, mostra a condição necessária para a formação de nanotubos estruturados e podemos calcular dois parâmetros importantes para entender a formação dos nanotubos estruturados de TiO_2 . A taxa de perda de massa da amostra (T_M) está associado a taxa de produção do nanotubos de TiO_2 através do processo Top-Down de fabricação de nanotubos, pois neste processo ocorre corrosão ou desgaste controlado de cima da superfície da amostra para baixo. Neste caso apresentou uma taxa de perda de massa de 1,05 (mg/min), comparando com os outros valores da mesma Tab. observamos esse valor equivalente aos valores das amostras 1 e 5. Mais o que chamou atenção foi a porcentagem de perda de massa para a amostra 4, apresentando a valor mais elevado da Tab. comparando com as outras amostras. Este parâmetro associado a taxa de perda de massa mostra que podemos associar a porcentagem de perda de massa com a formação dos nanotubos estruturados. Estes dois parâmetros se completam. Para a amostra 4 os dois

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJI

parâmetros são elevados, podendo indicar uma associação de parâmetros importante para os próximos ensaios.

4. Conclusões

Neste trabalho podemos observar que o objetivo de formação de nanotubos nanoestruturas utilizando PEO foi atingido. O processo PEO se mostrou extremamente versátil e de fácil manuseio, mais alguns ajustes devem ser feitos para melhorar o processo, como controle de pH da solução, tempo de exposição, distância entre os eletrodos, sistema de troca de calor eficiente entre outros para favorecer o controle da técnica. O processo mostrou que pode ser feito revestimento de Ti com nanotubos nanoestruturados. A taxa de perda de massa e a porcentagem de perda de massa estão associadas a formação de nanotubos. O ensaio de 20 minutos de exposição ao plasma eletrolítico associado a uma distância de 20 mm mostrou ser os parâmetros mais adequados a formação das nanoestruturas. A formação de alotrópicos de Ti com a Brookita e Anatase indicado pelo DRX está em acordo com a literatura de referência, e os experimentos estão no caminho certo para melhorar a eficiência na cristalinidade das estruturas envolvidas. Com o avanço e aprofundamento das análises será possível distinguir condições melhores para uma otimização do processo e melhor resultado nas superfícies do material trabalhado.

5. Agradecimento

FATEC, FAPESP - Projeto 2014/19768-9, INPE e ITA

6. Referências

- [1] DOROZHKIN, S. V. Calcium orthophosphate deposits: Preparation, properties and biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v.55, n. Supplement C, p. 272 – 326, ISSN 0928 – 4931, 2012.
- [2] MINATI, L. et al. Plasma assisted surface treatments of biomaterials. *Biophys. Chem. Elsevier*, v. 229, p. 151 – 164, ISSN 18734200, 2014.
- [3] CHOI, J. W.; GYE, W. K.; KI, R. S.; BONGYOUNG, Y.; DONG, H. S. "Synthesis of Zirconium–Titanium Oxide Mixed Layers on Ti Substrates by Plasma Electrolytic Oxidation and Plasma-enhanced Electrophoresis." *Journal of Alloys and Compounds* 726 (2017): 930-38. Web.
- [4] ROSA, J. L. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA OBTENÇÃO DE NANOTUBOS EM Ti-Cp POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E APLICAÇÃO NA LIGA EXPERIMENTAL Ti-35Nb-7Zr. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2013.
- [5] CASANOVA, L.; BELOTTI, N.; PEDEFERRI, M. P.; ORMELLESE, M. "Sealing of Porous Titanium Oxides Produced by Plasma Electrolytic Oxidation." *Materials and Corrosion* 72.12 (2021): 1894-898. Web.
- [6] CHEN, K. T.; JUN-WEI, H.; WEI-TING, L.; TSUNG-YUAN, K.; CHI-SHENG, C.; CHING-PING, C.; YUNG-DING, L. "Effects of Micro-Arc Oxidation Discharge Parameters on Formation and Biomedical Properties of Hydroxyapatite-Containing Flower-like Structure Coatings." *Materials* 16.1 (2022): 57. Web.
- [7] GUPTA et al, P. Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 8746–8760.
- [8] LUGOVSKOY et al, A. Production of ceramic layers on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline silicate electrolytes. *Applied Surface Science* 264 (2013) 743 – 747.
- [9] HUSSEIN, R. O. NORTHWOOD, D. O.. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). In: *Developments in Corrosion Protection*, edited by M. Aliofkhazraei, ISBN 978-953-51-1223-5, 2014.
- [10] ZHANG, Z.Y.; HUANG, T.Y.; ZHAI, D. J.; WANG, H. B.; FENG, K. Q.; XIANG, L. "Study on Strontium Doped Bioactive Coatings on Titanium Alloys Surfaces by Micro-arc Oxidation." *Surface & Coatings Technology* 451 (2022): 129045. Web.
- [11] DARBAND, Gh et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (2017) 74–132
- [12] YEROKHIN et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73 – 93.
- [13] YASUI, T.; HAYASHI, K.; FUKUMOTO, M.; "Behaviors of Micro-Arcs, Bubbles, and Coating Growth during Plasma Electrolytic Oxidation of β -Titanium Alloy." *Materials* 16.1 (2022): 360. Web.