

Anodização porosa de titânio em eletrólito livre de HF

Lucas Theisen¹ Sandra Raquel Kunst² Ana Carolina Viero Bianchin¹ Fernando Dal Pont Morisso¹ Cláudia Trindade Oliveira^{1*} 

Resumo

Os fatores críticos que determinam a aplicação do titânio e suas ligas para implantes biomédicos são suas propriedades mecânicas e químicas, seguidas pela excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Com isso, a anodização tem sido usada para favorecer a formação de superfícies porosas que melhoram o processo de osseointegração do titânio, buscando propriedades que possam estimular o crescimento do osso neoformado. No entanto, esse processo utiliza eletrólitos à base de ácido fluorídrico (HF), o qual é nocivo para a saúde do operador. O objetivo deste estudo é obter superfície porosa de titânio em eletrólitos livres de F⁻. Desta forma, amostras de titânio foram anodizadas em eletrólitos de ácido sulfúrico com e sem adição peróxido de hidrogênio, em diferentes concentrações (1/2, 1 e 2 M H₂O₂) a fim de obter superfície porosa de óxido de titânio. O crescimento dos óxidos foi avaliado por meio de transientes de anodização e as amostras obtidas foram analisadas ao MEV. As amostras apresentaram a formação de óxidos contendo poros, de dimensões nanométricas. Portanto, este estudo mostra uma alternativa a formação de porosidade, sem uso de eletrólito a base de HF, com potencial aplicação em biomateriais.

Palavras-chave: Titânio; H₂SO₄; H₂O₂; Anodização; Biomaterial.

Porous anodizing titanium in HF free electrolyte

Abstract

The critical factors that determine the application of titanium and its alloys for biomedical implants are its mechanical and chemical properties, followed by excellent corrosion resistance and biocompatibility. Thus, anodization has been used to favor the formation of porous surfaces that improve the osseointegration process in titanium, seeking properties that can stimulate the growth of newly formed bone. However, this process uses electrolytes based on hydrofluoric acid (HF), which is harmful to the health of the patient receiving the prosthesis. The aim of this study was to obtain a porous surface of titanium in F-free electrolytes. In this way, titanium samples were anodized in sulfuric acid electrolytes with and without hydrogen peroxide addition, in varying concentrations, in order to obtain a porous surface of titanium oxide. The growth of oxides was evaluated by means of anodizing transients and the samples obtained were analyzed by SEM. The samples showed the formation of porous oxides of nanometric dimensions. Therefore, this study shows an alternative for the formation of pores, without the use of HF-based electrolyte, with potential application in biomaterials.

Keywords: Titanium; H₂SO₄; H₂O₂; Anodization; Biomaterial.

1 Introdução

De acordo com o Conselho Federal de Odontologia, em matéria publicada no site e segundo um levantamento da Associação Brasileira da Indústria Médica, Odontológica e Hospitalar (ABIMO) no Brasil, cerca de 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias são colocados por ano no país, onde 90% deste mercado é atendido pela

própria indústria nacional, que vem crescendo e já exporta para diversos países [1-3]. Um estudo mais recente realizado pela *Transparency Market Research* estima que o mercado global de implantes dentários deva crescer a um CAGR (Taxa de crescimento anual composta) de 6,90% durante o período de previsão de 2017-2025. É provável que o mercado seja

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, ICET, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Projeto de Fixação de Recursos Humanos, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Sapucaia do Sul, RS, Brasil.

*Autor correspondente: cto@feevale.br



avaliado em US\$ 6,54 bilhões até o final de 2025, ante US\$ 3,60 bilhões em 2016. Com isso verifica-se a tendência ao uso extensivo do titânio nos próximos anos. A reduzida ou inexistente reação do titânio com os tecidos que circundam o implante é decorrente da passivação, formada pelo filme de dióxido de titânio, geralmente de espessura nanométrica, na superfície do metal. Com o objetivo de melhorar o processo de osseointegração após a implantação, tratamentos superficiais são feitos buscando propriedades que possam estimular o crescimento do osso neoformado. A oxidação anódica é um dos métodos mais comuns e flexíveis empregados para modificar superfícies metálicas, com a obtenção de óxidos do tipo barreira e poroso [4]. A anodização para formação de superfícies porosas usualmente é desenvolvida pela aplicação de potencial a uma tensão constante entre 1 e 30 V em eletrólito aquoso, ou de 5 a 150 V em eletrólitos não aquosos contendo entre 0,05 M a 0,5 M (0,1% a 1% p/p) de íons fluoreto (e usualmente outras espécies iônicas de fundo) [5,6]. Os estudos apontam para a formação de nanotubos em eletrólitos a base de íons fluoreto, os quais são nocivos à saúde do operador, além de muito tóxicos caso inalados ou de contato com a pele, pois atacam os tecidos e os ossos. No entanto, estudos utilizando eletrólitos à base de H_2SO_4 e H_2O_2 para formação de porosidade em aço foram feitos por Asoh et al. [7]. Os autores obtiveram resultados satisfatórios na obtenção de estrutura porosa. Segundo Variola et al. [8], é reconhecido que a interação entre o material do implante e o tecido hospedeiro é principalmente governado pela disposição superficial nanométrica: essas superfícies possuem a capacidade única de afetar diretamente os eventos em nível celular e molecular que determinam a resposta biológica ao material implantado, como adsorção de proteínas, adesão celular e proliferação. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo verificar a formação de porosidade em óxido de titânio em eletrólito livre de F⁻.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais e preparação das amostras

Para realização deste trabalho foram utilizadas chapas de titânio puro Ti c.p. grau 2 adquirida da empresa Titânio Brasil Ltda com espessura de 1 mm o qual apresenta composição química requerida pela norma ASTM F67 [9], para liga forjada para implantes cirúrgicos.

As amostras foram cortadas nas dimensões de 2,0 × 4,0 cm e decapadas durante 10 segundos em solução de 40%

de ácido fluorídrico (HF) e 60% de ácido nítrico (HNO_3) [10,11]. A área exposta para anodização de cada lado da amostra foi de 4,0 cm², tendo como área total 8,0 cm².

2.2 Processo de anodização e caracterização das amostras

O equipamento utilizado para as anodizações foi uma fonte de tensão de 300 V – 500 mA, acoplada a um computador com software para aquisição e registro dos dados. As anodizações foram feitas com variações nos parâmetros para identificação das melhores condições de processo. O eletrólito utilizado foram concentrações variadas de H_2SO_4 e H_2O_2 [7], com dois tipos de cátodos: platina e titânio cp grau 2. As anodizações iniciaram em modo galvanostático com aplicação de densidade de corrente (20 ou 10 mA/cm²) [7] até o potencial atingir 100V, passando a modo potenciostático [11,12] por 30 minutos. A identificação das amostras de titânio anodizadas segue a nomenclatura descrita na Tabela 1.

Na Tabela 1, Ti significa Titânio; 1:0, 1:0,5, 1:1 e 1:2 são as proporções de $H_2SO_4:H_2O_2$ (mol/L); 20 e 10 significa corrente utilizada em mA/cm², Pt e Ti é o cátodo utilizado durante a anodização e 30 corresponde ao tempo de anodização em minutos. A partir das variações dos parâmetros de anodização descritos na Tabela 1, foram escolhidas as melhores condições de anodização descritas na Tabela 2.

As amostras anodizadas foram metalizadas com alvo de ouro para condução elétrica e obtenção de imagens. Após a metalização, as amostras anodizadas foram analisadas em vista de topo ao MEV. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Jeol, modelo JSM-6510LV Scanning Electron Microscope.

3 Resultados e discussão

3.1 Influência do cátodo no processo de anodização

A Figura 1 mostra as micrografias em vista de topo obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, 30 minutos com cátodo de platina e de titânio para simular as condições industriais.

As Figuras 1a e 1c mostram que o titânio anodizado tanto com cátodo de platina quanto de titânio apresenta porosidade na superfície. No entanto, a porosidade da amostra anodizada com cátodo de platina (Figura 1b) variou de 49 nm até 120 nm e, com cátodo de titânio (Figura 1d) variou de 48 nm até 213 nm. O uso do cátodo de titânio (Figura 1d) durante a anodização formou poros maiores e

Tabela 1. Nomenclatura das amostras estudadas

Amostra	Condições de anodização
Ti-1:2-20Pt-30	Cátodo de Platina – 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 – 20 mA/cm ² -100 V – 30 minutos
Ti-1:2-20Ti-30	Cátodo de Titânio – 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 – 20 mA/cm ² -100 V – 30 minutos
Ti-1:2-10Ti-30	Cátodo de Titânio – 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 – 10 mA/cm ² -100 V – 30 minutos
Ti-1:1-20Ti-30	Cátodo de Titânio – 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 – 20 mA/cm ² -100 V – 30 minutos

mais definidos do que os observados na amostra anodizada com cátodo de platina (Figura 1b). Barreto et al. [13], observaram comportamento semelhante quando comparou amostras anodizadas com cátodo de platina em relação ao cátodo de aço inoxidável. Os autores sugerem que o cátodo participe da reação de redução durante a anodização, liberando titânio para a solução. Por outro lado, de acordo com Sikora et al. [14], a morfologia observada é característica da ocorrência de *sparking* (é o fenômeno de emissão de luz que

está relacionado com o rompimento do filme óxido anódico em função de características elétricas, como valores críticos de tensão ou corrente). Os autores anodizaram titânio em 0,3 M H_3PO_4 com aplicação de densidade de corrente de 20 mA/cm² com variação da carga de 1,8 a 216 C e observaram que a maior incidência de porosidade ocorre para cargas menores, com poros menores, da ordem de 100 nm, enquanto a maior porosidade, da ordem de micrometros, ocorre para cargas maiores, com fusão localizada mais intensa para formação

Tabela 2. Nomenclatura das amostras de titânio a partir das melhores condições de anodização descrita na Tabela 1.

Amostra	Condições de anodização
Ti-1:0-10	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 - 20 mA/cm ² -100 V - 10 minutos
Ti-1:0-30	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 - 20 mA/cm ² -100 V - 30 minutos
Ti-1:0-60	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 - 20 mA/cm ² -100 V - 60 minutos
Ti-1:0,5-10	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 0,5 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 10 minutos
Ti-1:0,5-30	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 0,5 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 30 minutos
Ti-1:0,5-60	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 0,5 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 60 minutos
Ti-1:1-10	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 10 minutos
Ti-1:1-30	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 30 minutos
Ti-1:1-60	Cátodo de Titânio - 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 - 20 mA/cm ² -100 V - 60 minutos

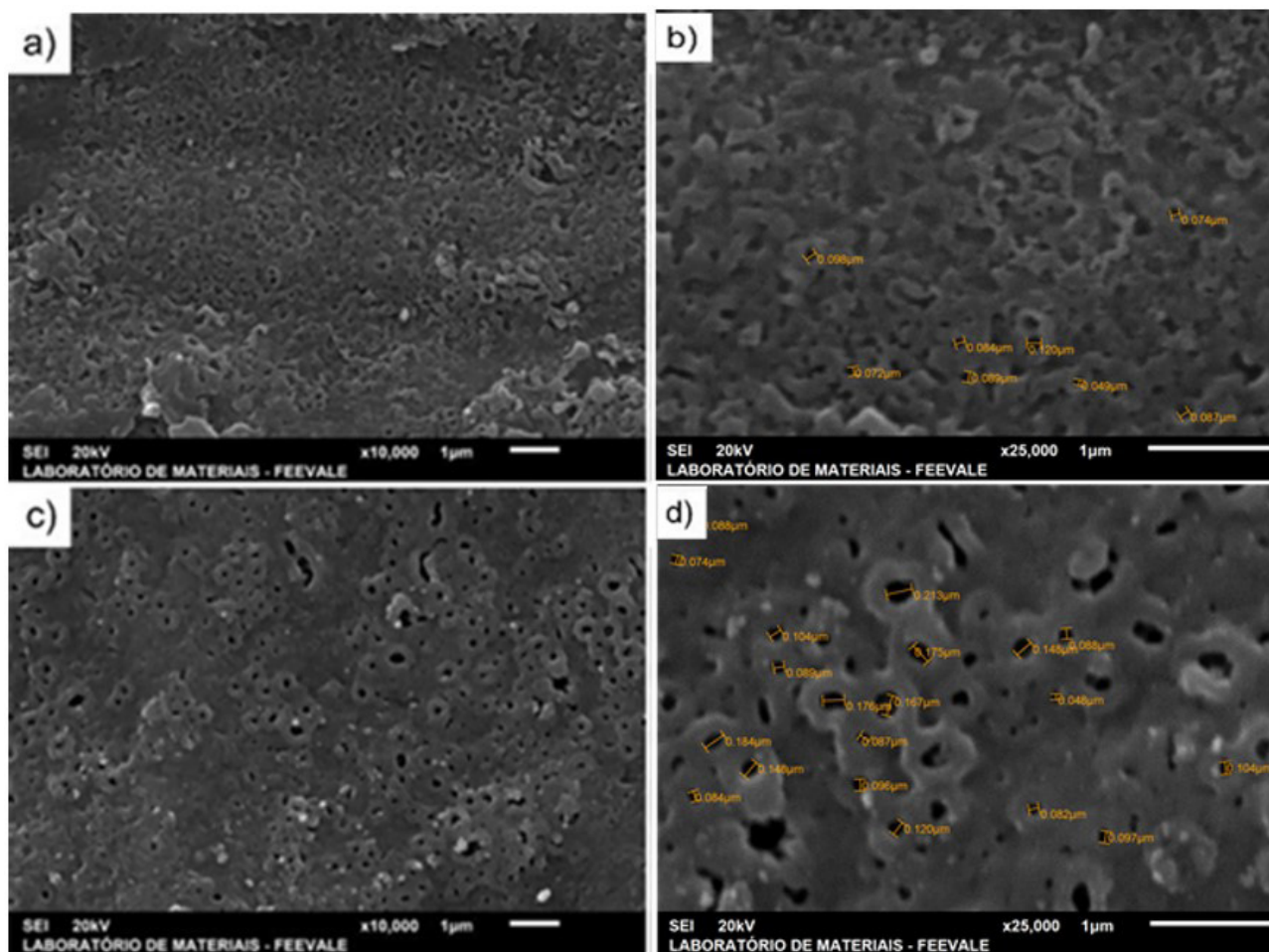


Figura 1. Micrografias obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, 30 min com cátodo de platina (a, b) e de titânio (c, d).

de poros. Isto indica que o cátodo de titânio favorece a menor carga para formação da porosidade por *sparking*, pois, provavelmente com a ocorrência da dissolução do cátodo, mesmo que em pouca quantidade, parte da carga é utilizada ou minimizada pelo efeito do cátodo durante a anodização, inibindo ou minimizando o efeito do H_2O_2 . Como a anodização de titânio com cátodo de titânio possibilitou a obtenção de óxido com porosidade mais bem definida do que com o uso do cátodo de platina e, visando obter condições experimentais mais próximas às utilizadas industrialmente, optou-se por utilizar cátodo de titânio nas anodizações de titânio em eletrólito a base de H_2SO_4 e H_2O_2 .

3.2 Influência da densidade de corrente no processo de anodização

A Figura 2 mostra as micrografias em vista de topo obtidas ao MEV da amostra de titânio anodizadas em 1 M $H_2SO_4 + 2 M H_2O_2$, 100V, 10 e 20 mA/cm² durante 30 minutos.

Observa-se que a aplicação de menor densidade de corrente (10mA/cm²), Figura 2a e Figura 2b, durante a anodização de titânio, gera poros pouco definidos em

comparação à amostra anodizada em 20mA/cm² (Figura 2c e Figura 2d). Segundo L. Young [15], o crescimento do filme anódico está diretamente ligado ao tempo e a densidade de corrente aplicada, assim também, como o potencial envolvido. Traid e seus colaboradores [16] anodizaram titânio em 1 M H_2SO_4 em diferentes densidades de corrente e observaram que o aumento da densidade de corrente gera maior dissolução durante a formação do óxido, ocasionando em maior porosidade. No caso deste estudo, a baixa densidade de corrente não provocou fusão localizada suficiente para a formação de poros, ocorrendo apenas superficialmente durante a anodização, o que pode ser observado pela camada de óxido pouco definida. Desta forma, percebe-se que uma maior densidade de corrente associada a um maior tempo de anodização favorece a formação e definição dos poros. Neste contexto, optou-se por anodizar titânio em eletrólitos a base de H_2SO_4 e H_2O_2 com densidade de corrente de 20 mA/cm².

3.3 Influência do eletrólito de anodização

A Figura 3 mostra as micrografias em vista de topo obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M

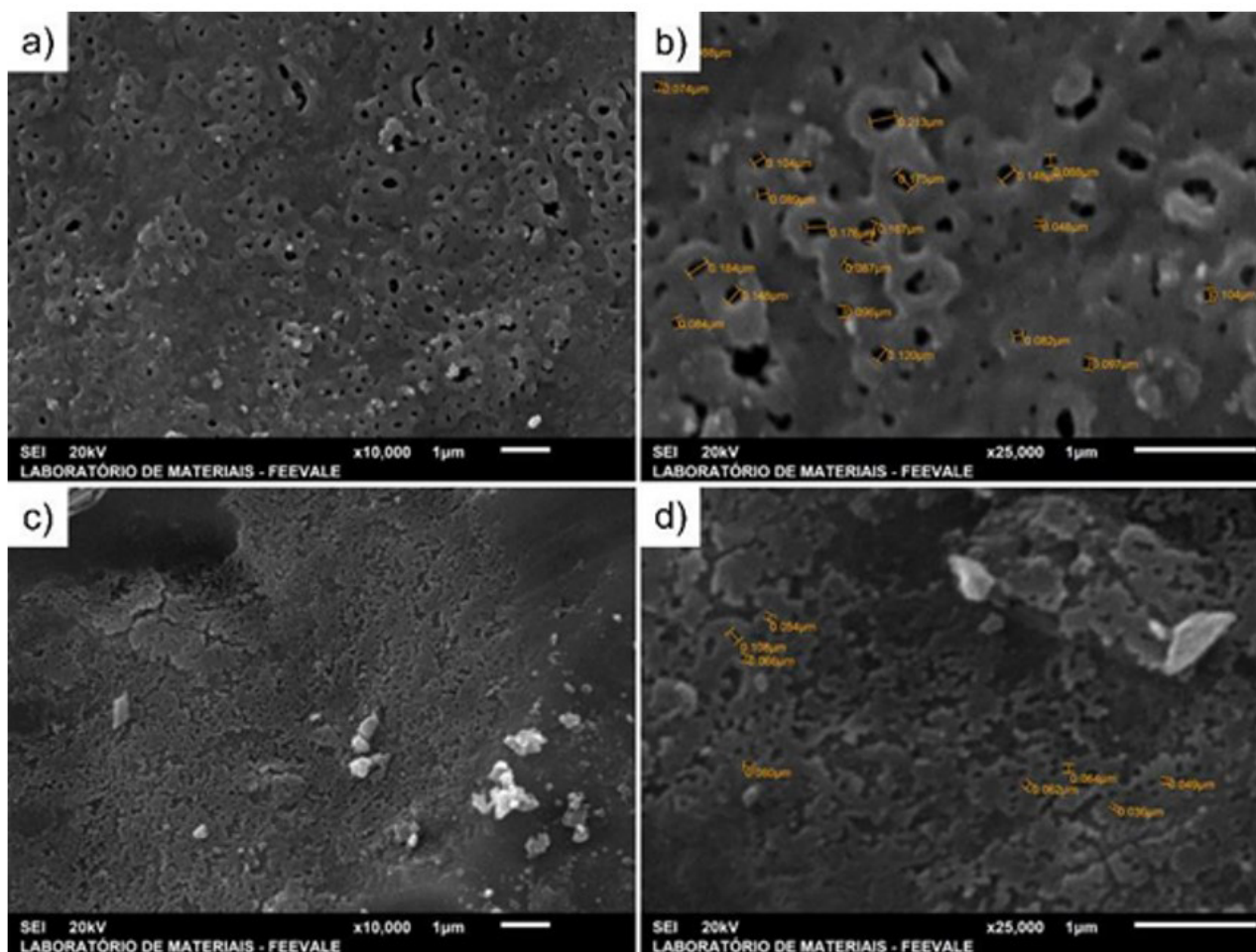


Figura 2. Micrografias obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 mol/L $H_2SO_4 + 2 mol/L H_2O_2$, 100V, 20 mA/cm² por 30 min (a, b) e por 10 mA/cm² por 30 min (c, d).

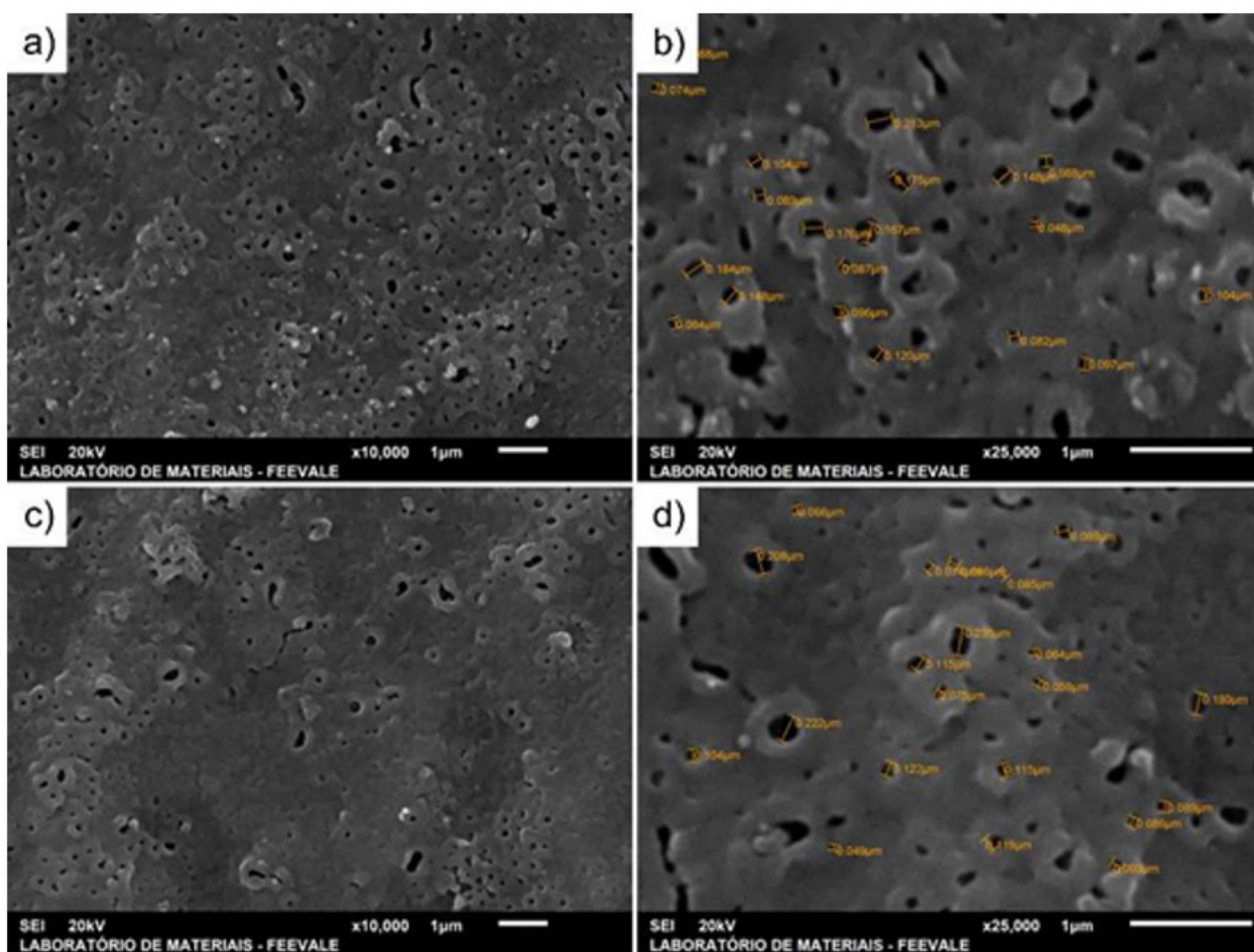


Figura 3. Micrografias obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, 30 min. (a, b) e 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, 30 min; (c, d).

H_2SO_4 + 2 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V por 30 minutos e 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V por 30 minutos. Observa-se que o eletrólito com menor concentração de H_2O_2 (Figura 3d) gera poros maiores e em menor quantidade em relação aquele com maior concentração de H_2O_2 (Figura 3c), o que se deve à taxa de formação/taxa de dissolução. Xiao et al. [17], observou que o H_2O_2 é consumido por auto decomposição ou por corrosão do substrato de titânio e que a atividade de H_2O_2 controla a taxa de deposição. Desta forma, concentrações elevadas de H_2O_2 no eletrólito podem fazer com que a taxa de dissolução do óxido seja maior do que a taxa de formação, implicando em menor porosidade. Observa-se, no caso deste estudo, que existe a ocorrência de *sparking* em função de eletrólito juntamente com a dissolução provocada pelo H_2O_2 , o que pode ter influenciado na maior quantidade de poros observada para o eletrólito com maior quantidade de H_2O_2 .

De acordo com os resultados obtidos, optou-se por anodizar em condições de anodização de 20 mA/cm², com variação de tempo de 10, 30 e 60 minutos e variação do eletrólito de anodização de 1:0 (1 M de H_2SO_4), 1:0,5 (1 M

de H_2SO_4 + 0,5 M de H_2O_2) e 1:1 (1 M de H_2SO_4 + 1 M de H_2O_2).

3.4 Análise dos transientes de anodização

A Figura 4 mostra os transientes de potencial e de densidade de corrente das amostras de titânio anodizadas em H_2SO_4 : H_2O_2 nas concentrações em M 1:0, 1:0,5, 1:1 por 10, 30 e 60 minutos. As amostras de titânio anodizadas apresentaram comportamento semelhante ao longo do tempo de anodização, portanto, serão apresentadas e discutidas as curvas de anodização até 600 segundos. Observa-se que os perfis das curvas de anodização da Figura 4(a, c, e) para todos os eletrólitos apresentaram comportamento semelhante e característico, com um aumento linear das curvas até o potencial atingir cerca de 60 volts, independente do eletrólito e do tempo aplicados. Sabe-se que filmes espessos são possíveis em metais válvula (os filmes de óxidos superficiais são isolantes e tornam-se mais espessos com potencial crescente), tais como Ti, Zr, V, Nb e Ta, onde, dependendo da solução eletrolítica, o potencial de célula pode atingir altos valores. Aplica-se uma densidade de corrente constante

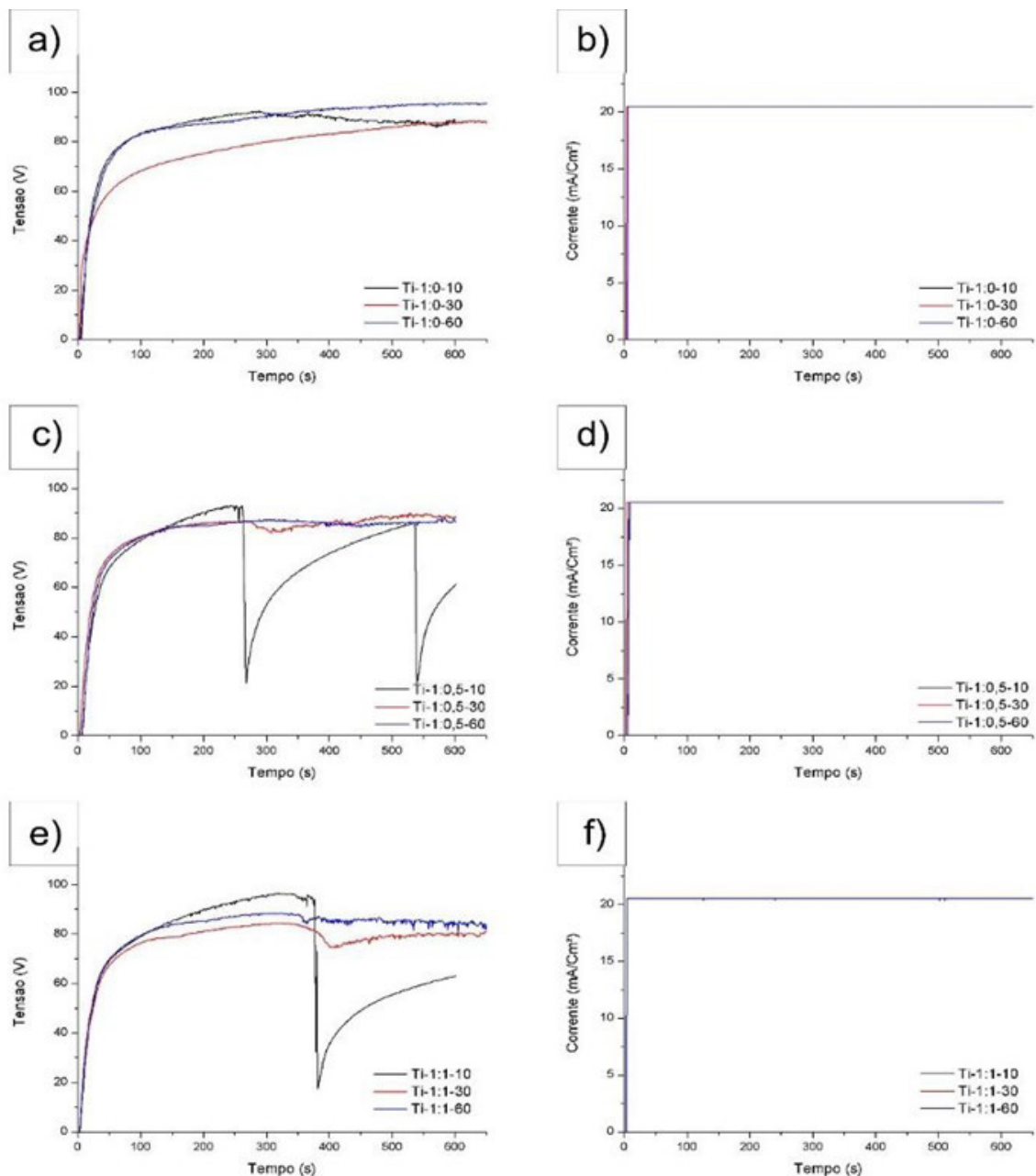


Figura 4. Transientes de potencial (a, c, e) e de densidade de corrente (b, d, f) das amostras de titânio anodizadas em 1 M de H₂SO₄ (a, b), 1 M de H₂SO₄ + 0,5 M de H₂O₂ (c, d) e em 1 M de H₂SO₄ + 1 M de H₂O₂ (e, f).

e observa-se como resposta a variação do potencial em função do tempo. Assim, é possível que seja analisada a estabilidade dos óxidos crescidos em diferentes soluções, determinando se apresentam rupturas elétricas ou mecânicas e em que potencial, além de fornecer uma estimativa sobre a espessura do filme [18].

Na Figura 4 observa-se que inicialmente ocorre um aumento linear do potencial em função do tempo, gerando uma constante chamada taxa de anodização [18,19]. Nesta região observa-se um comportamento característico da formação de filme barreira em que toda a corrente é utilizada para formação do filme. A constante permanece constante

até atingir o potencial de quebra do dielétrico [20,21]. A diminuição do coeficiente angular do perfil tensão versus tempo, indica que a reação de oxidação da água passa a ser mais predominante que a reação de oxidação do titânio e consequentemente que a formação do filme de TiO₂. Também é neste estágio que ocorre o início das rupturas do filme, tanto elétricas, quanto mecânicas. Depois disso, a curva tensão versus tempo estabiliza, onde se observa um estado estacionário, em que não ocorre mais espessamento do filme.

A taxa de formação do óxido é equivalente à sua velocidade de dissolução/ruptura e praticamente toda a carga anódica do sistema é utilizada ou na oxidação da água, ou

na reconstrução do filme decorrente de falhas geradas pelas rupturas do mesmo [18].

3.5 Caracterização morfológica das amostras anodizadas nas condições 1 M H₂SO₄ – 20 mA/cm² e variações dos tempos de anodização: 10, 30 e 60 minutos

A Figura 5 mostra as micrografias em vista de topo das amostras de titânio anodizadas em 1 M de H₂SO₄,

20 mA/cm², 100 V, 10, 30 e 60 minutos (Ti-1:0-10, Ti-1:0-30 e Ti-1:0-60). Observa-se que os poros formados na amostra Ti-1:0-10, Figura 5a, são mais definidos em relação às amostras Ti-1:0-30 e Ti-1:0-60, Figura 5c e Figura 5e. Apesar de outros autores como Abdullah e Sorrell [4], sugerirem que um maior tempo de anodização esteja ligado a uma maior formação de óxido, este resultado pode estar relacionado ao potencial alcançado pela amostra anodizada Ti-1:0-10 (Figura 4a) por 10 minutos logo no início da anodização, que foi maior do que o potencial máximo atingido

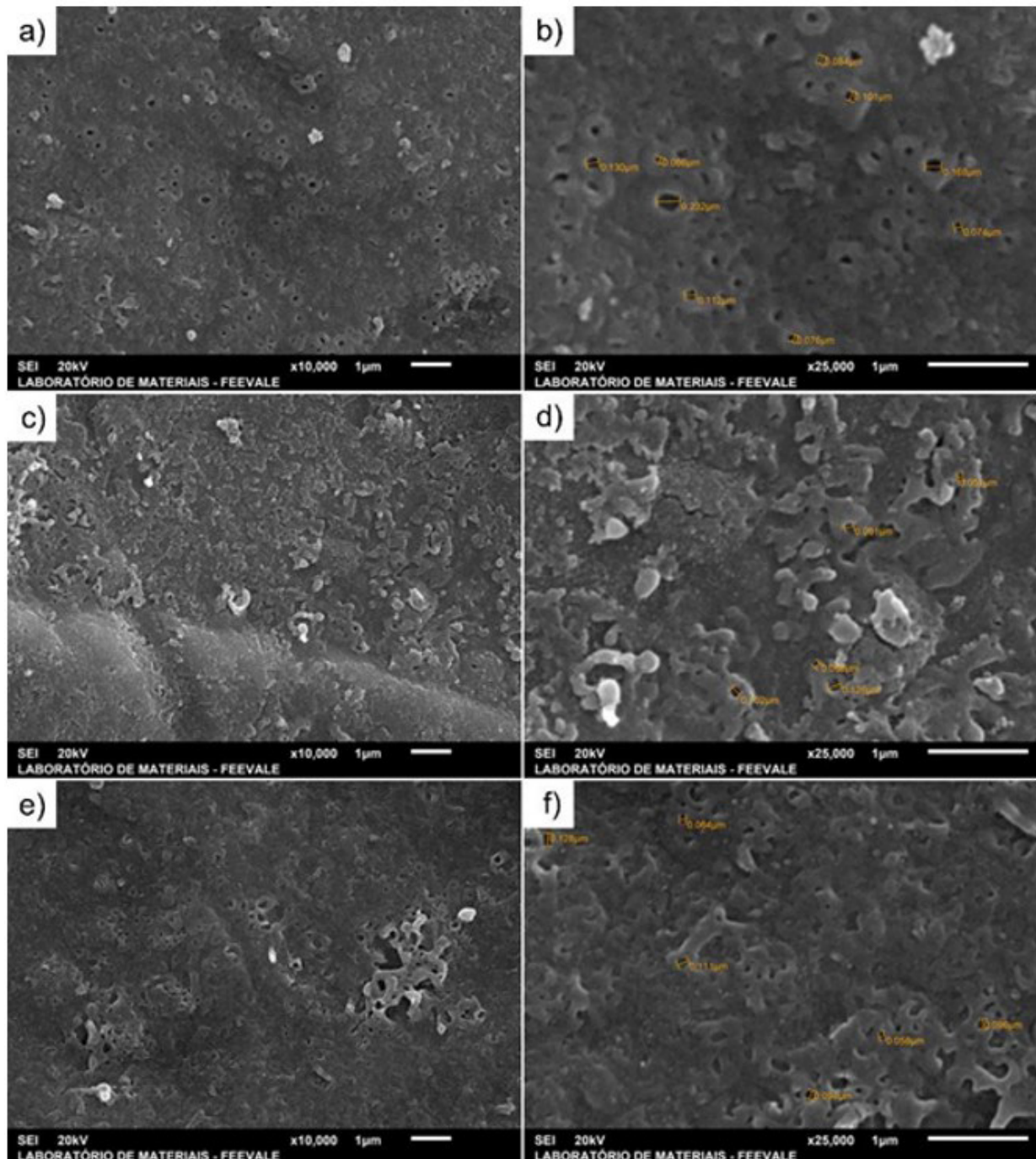


Figura 5. Micrografias obtidas ao MEV das amostras de titânio Ti-1:0-10 (a, b), Ti-1:0-30 (c, d) e Ti-1:0-60 (e, f).

pelas demais amostras (Figura 4(a, c, e)). Bonatto [22], também observou em anodizações de titânio com soluções de 1 M de H_2SO_4 com 50 V por 2 minutos, a formação de poucos poros, estando randomicamente espaçados pela amostra e abaixo desta tensão, houve a formação de óxido barreira, sem formação de poros.

Verificou-se que com o aumento da tensão ocorre um aumento do tamanho dos poros e diminuição da barreira que separa os poros com o aumento da tensão até 150 V e mesmo continuando o aumento da tensão, o tamanho dos poros começa a diminuir, enquanto a barreira de separação permanece praticamente a mesma.

A Figura 6 mostra as micrografias em vista de topo das amostras de titânio anodizadas em 1 M de H_2SO_4 + 0,5 M de H_2O_2 , 20 mA/cm², 100V nos tempos de 10, 30 e 60 min.

Observa-se que o tempo de anodização favorece a formação de porosidade (Figura 6e), entretanto, corrobora com as afirmações feitas por Abdullah e Sorrell [4], pois é difícil afirmar que exista considerável evolução entre as amostras anodizadas em 30 e 60 minutos, os autores verificaram que para anodização de titânio em eletrólito de H_2SO_4 e $H_2SO_4 + H_2O_2$, após 30 minutos, a espessura do óxido de titânio anodizado parou de crescer. Pode-se ainda observar que a adição de H_2O_2 ao eletrólito favoreceu o

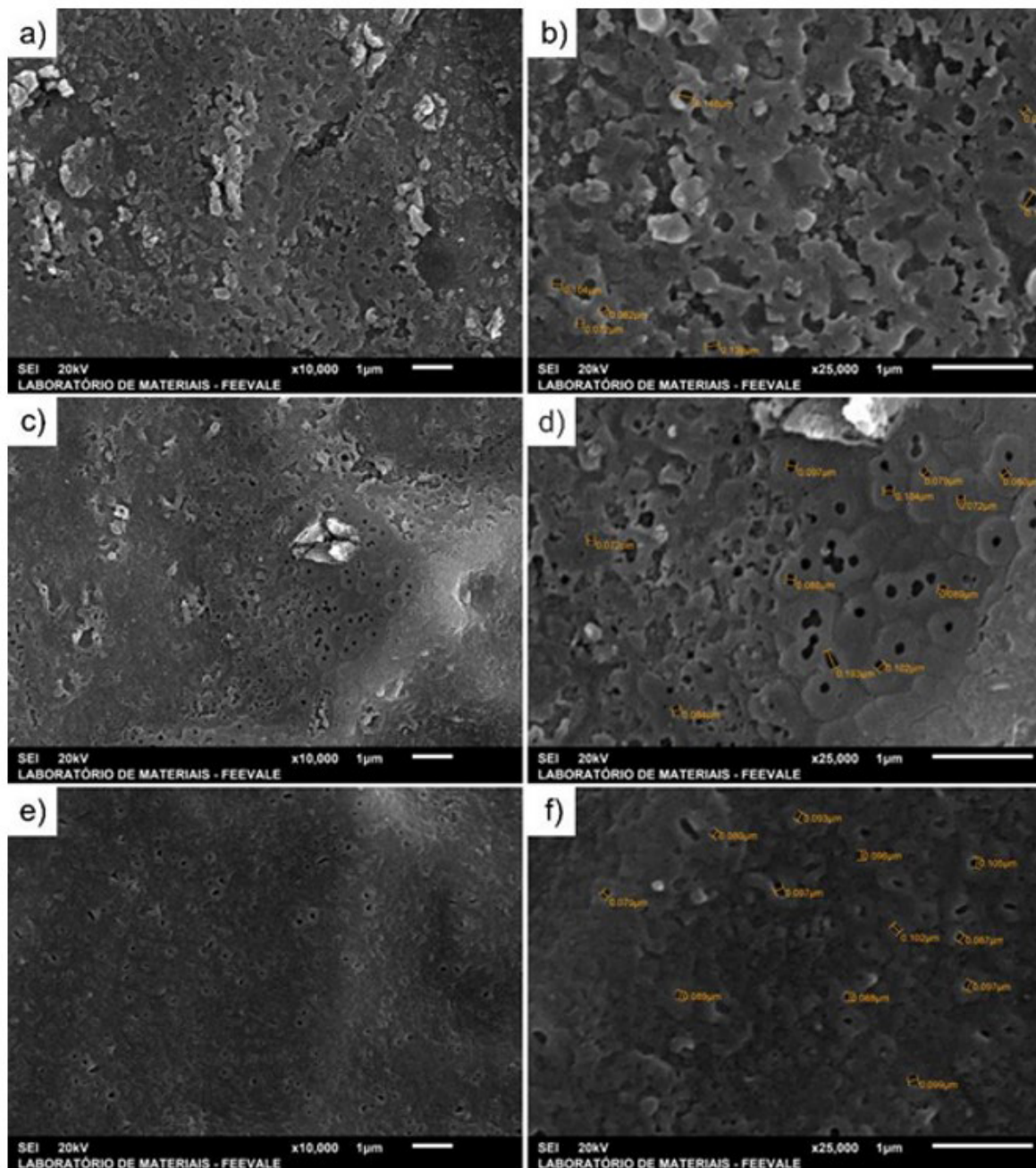


Figura 6. Micrografias obtidas ao MEV das amostras de titânio anodizadas Ti-1:0,5-10 (a, b), Ti-1:0,5-30 (c, d) e Ti-1:0,5-60 (e, f).

crescimento de óxido durante os tempos de anodização, o que também concorda com as afirmações feitas por Xiao et al. [17], o qual afirma que a corrosão que ocorre no substrato de titânio em função da adição de H_2O_2 à solução contribui no controle da taxa de deposição e pode resultar em uma densa camada de óxido.

A Figura 7 mostra as micrografias ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M de H_2SO_4 + 1 M de H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, nos tempos de 10, 30 e 60 minutos.

Observa-se comportamento semelhante entre as três amostras, apesar de a porosidade ser ligeiramente maior em 30 minutos de anodização, os resultados são similares. Este resultado pode ser explicado por Sul et al. [23] onde os autores observaram que o aumento da concentração dos eletrólitos pode levar ao decréscimo da eficiência de corrente e da taxa de formação do óxido. As observações de Xiao et al. [17] agregam à essa explicação pelo fato de que houve aumento da concentração de H_2O_2 , que já tem

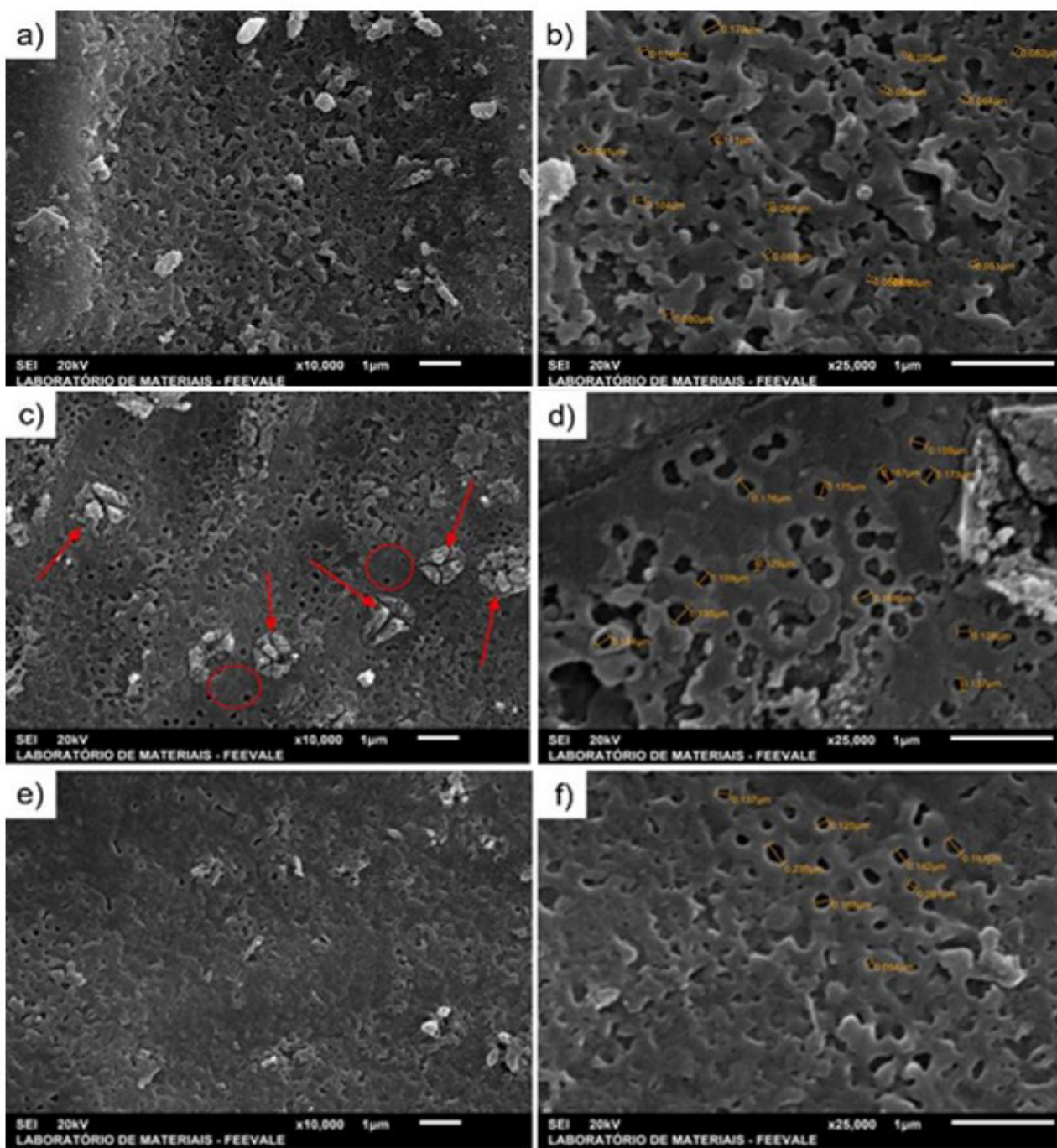


Figura 7. Micrografias ao MEV das amostras de titânio anodizadas em 1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 , 20 mA/cm², 100 V, 10 minutos (a, b), 30 minutos (c, d) e 60 minutos (e, f).

característica de corroer o substrato de titânio e controlar a taxa de deposição. Neste caso, concentrações elevadas de H_2O_2 no eletrólito podem fazer com que a taxa de dissolução do óxido seja maior ou igual à taxa de formação, implicando em menor ou igual porosidade.

Nota-se ainda, para as Figuras 5, 6 e 7, algumas regiões onde aparentemente não há formação de poros, conforme circulado na Figura 7c, isso pode ser explicado por Doll et al. [24], em que os autores mostraram o aumento da tensão resultando em uma camada mais espessa de óxido nas amostras anodizadas com eletrólito de H_2SO_4 . Apenas se a tensão aplicada for superior a uma tensão crítica, dependendo do material, da temperatura e da rugosidade da superfície do material, a camada de óxido se decompõe parcialmente e são criadas nanoestruturas na forma de nanotubos distribuídos aleatoriamente. Traid et al. [16], acrescenta dizendo que poros, distribuídos homogeneamente pela superfície, com bordas elevadas (semelhantes a crateras), são típicas de revestimentos anódicos por *sparkling* e que essa morfologia evidencia que a formação de estruturas porosas se deve à evolução do oxigênio. Os autores também observaram em seu estudo “vales” onde o material não mostrou porosidade, o que pode ser explicado por uma tensão final mais baixa (ou seja, com uma centelha menos energética) alcançada em comparação com a tensão atingida para as outras amostras.

Outra observação importante se deve ao aparecimento de estruturas de coloração mais claras e pontiagudas notadas nas Figuras 5, 6 e 7, as quais estão destacadas por flechas vermelhas na Figura 7c. Segundo Xing et al. [25], ao anodizar titânio em eletrólito de 0,1 M de H_2SO_4 em 30 V por 12 minutos, percebeu-se alguns grãos parecidos com flores ou nódulos, os quais denominou “*like flowers*”, emergem do óxido. A literatura sugere, que essas estruturas “*like flowers*” do filme de óxido de titânio, que são principalmente compostos de grãos cristalinos de titânio, são de fato manifestações da quebra dielétrica do filme. Posteriormente, mais grãos parecidos com flores são exibidos e seu tamanho aumenta com o aumento do tempo de oxidação [26-28].

Referências

- 1 Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced*. 2003;4(5):445-454.
- 2 Albrektsson P, Chang B, Cho L, Johansson C, Sul Y, Wennerberg P. Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure. *The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*. 2005;20(3):349-359.
- 3 Mansur HS, Oréfice RL, Pereira MM. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. 1a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 2012.
- 4 Abdullah HZ, Sorrell CC. Preparation and characterisation of TiO_2 thick films fabricated by anodic oxidation. *Materials Science Forum*. 2007;561-565:2159-2162.
- 5 Berger S, Roy P, Schmuki P. TiO_2 nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie*. 2011;13:2904-2939.
- 6 Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, et al. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007;11(1-2):3-18.

Depois disso, se o tempo continuar aumentando, as estruturas “*like flowers*” se agrupam e cobrem a superfície do filme. Se o tempo de oxidação for longo o suficiente (24 h), as estruturas “*like flowers*” desaparecem e o filme se torna poroso e resistente.

Foi possível através do uso de $H_2SO_4 + H_2O_2$ anodizar a superfície do Ti, formando poros de ordem manométrica. Segundo Mendonça et al. [29], o aumento da área das superfícies de titânio melhora o contato osso-implante e as propriedades mecânicas da interface, no que diz respeito à quantidade de osso formado na interface do implante, osseointegração aumentada e osteogênese. Le Guéhennec et al. [30] concluiu, em seus estudos sobre tratamentos superficiais de implantes dentários, que a rugosidade superficial melhora a osseointegração, ainda que o papel exato da topografia e composição superficiais nos estágios iniciais da integração óssea seja pouco compreendida.

4 Conclusão

Este estudo mostra uma alternativa à obtenção de superfície porosa em titânio em eletrólito livre de HF. Eletrólitos a base de H_2SO_4 e $H_2SO_4 + H_2O_2$ foram utilizados na anodização de titânio e resultaram na formação de poros de ordem nanométrica por *sparkling*. Salienta-se o uso do eletrólito contendo H_2O_2 nas primeiras amostras anodizadas, uma vez que, aparentemente, perde seu efeito com o tempo, ou com o uso do eletrólito. Portanto, considerando que a rugosidade superficial melhora a osseointegração do implante, a obtenção de superfícies porosas em titânio por *sparkling* nas condições estudadas neste trabalho pode ser uma alternativa para uso como biomaterial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CNPq e CAPES.

- 7 Asoh H, Nakatani M, Ono S. Fabrication of thick nanoporous oxide films on stainless steel via DC anodization and subsequent biofunctionalization. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307:441-451.
- 8 Variola F, Brunski JB, Orsini G, Oliveira PT, Wazen R, Nanci A. Nanoscale surface modifications of medically relevant metals: state-of-the art and perspectives. *Nanoscale*. 2011;3(2):335-353.
- 9 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM F0067-13R17: standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). West Conshohocken: ASTM; 2017.
- 10 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM B0265-13: standard specification for titanium and titanium alloy strip, sheet, and plate. West Conshohocken: ASTM; 2013.
- 11 Bianchin ACV, Maldaner GR, Fuhr LT, Beltrami LVR, Malfatti CF, Rieder ES, et al. A model for the formation of niobium structures by anodization. *Materials Research*. 2017;20(4):1010-1023.
- 12 Bianchin ACV, Kunst SR, Mueller LT, Ferreira JZ, Morisso FDP, Carone CLP, et al. Influence of the anodization process on zamak 5 corrosion resistance. *Materials Research*. 2020;23(4):e20190601.
- 13 Barreto AS, Fuhr LT, Scheffel LF, Morisso FDP, Carone CLP, Kunst SR, et al. Niobium porous anodizing with glycerin addition. *Matéria*. 2020;25(2):1-11.
- 14 Sikora MS, Rosario AV, Pereira EC, Paiva-Santos CO. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H_3PO_4 . *Electrochimica Acta*. 2011;56(9):3122-3127.
- 15 Young L. Anodic oxide films. 1st ed. London: Academic Press; 1961.
- 16 Traid HD, Vera ML, Ares AE, Litter MI. Advances on the synthesis of porous TiO_2 coatings by anodic spark oxidation: photocatalytic reduction of Cr(VI). *Materials Chemistry and Physics*. 2017;191:106-113.
- 17 Xiao F, Tsuru K, Hayakawa S, Osaka A. In vitro apatite deposition on titania film derived from chemical treatment of Ti substrates with an oxysulfate solution containing hydrogen peroxide at low temperature. *Thin Solid Films*. 2003;441(1-2):271-276.
- 18 Zaniolo KM. Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos [dissertação]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; 2014.
- 19 Gomes MAB, Onofre S, Juanto S, Bulhões LO. Anodization of niobium in sulphuric acid media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1991;21(11):1023-1026.
- 20 Fuhr LT, Moura ABD, Carone CLP, Morisso FDP, Scheffel LF, Kunst SR, et al. Colored anodizing of titanium with pyroligneous solutions of black wattle. *Matéria*. 2020;25(2):e-12658.
- 21 Marcolin P, Longhi M, Caio L, Zini LP, Beltrami LVR, Silva JC, et al. Obtaining niobium oxides in acetic acid with addition of HF. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2018;15(1):35-42.
- 22 Bonatto F. Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio [dissertação]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- 23 Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behavior on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*. 2001;23(5):329-346.
- 24 Doll PW, Wolf M, Weichert M, Ahrens R, Guber AE, Spindler B. Nanostructuring of titanium by anodic oxidation with sulfuric and hydrofluoric acid. *Current Directions in Biomedical Engineering*. 2018;4(1):641-644.
- 25 Xing J, Xia Z, Hu J, Zhang Y, Zhong L. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. *Corrosion Science*. 2013;75:212-219.
- 26 Zhu X, Chen J, Scheideler L, Reichl R, Geis-Gerstorfer J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials*. 2004;25(18):4087-4103.
- 27 Mizukoshi Y, Ohtsu N, Masahashi N. Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration. *Applied Surface Science*. 2013;283:1018-1023.
- 28 Shin DH, Shokuhfar T, Choi CK, Lee S-H, Friedrich C. Wettability changes of TiO_2 nanotube surfaces. *Nanotechnology*. 2011;22(31):315704.
- 29 Mendonça G, Mendonça DBS, Aragão FJL, Cooper LF. Advancing dental implant surface technology--from micron- to nanotopography. *Biomaterials*. 2008;29(28):3822-3835.
- 30 Le Guéhennec L, Soueidan A, Layrolle P, Amouriq Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*. 2007;23(7):844-854.

Recebido em: 21 Jun. 2022

Accito em: 31 Ago. 2022