

RICARDO SANSON NAMUR

INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO ÁCIDO E DO MÉTODO DE OBTENÇÃO NO  
CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DE ÓXIDOS ANÓDICOS DE TÂNTALO  
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

CURITIBA

2014

RICARDO SANSON NAMUR\*

INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO ÁCIDO E DO MÉTODO DE OBTENÇÃO NO  
CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DE ÓXIDOS ANÓDICOS DE TÂNTALO  
PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre ao Programa  
Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia  
(PIPE), Área de Concentração de Engenharia e  
Ciência dos materiais, Setor de Tecnologia,  
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cláudia E. B. Marino

\*Bolsista: CNPq

CURITIBA

2014

---

N174i

Namur, Ricardo Sanson

Influência do eletrólito ácido e do método de obtenção no crescimento e propriedades de óxidos anódicos de tântalo para aplicações biomédicas / Ricardo Sanson Namur. – Curitiba, 2014.  
111f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), 2014.

Orientador: Cláudia E. B. Marino .  
Bibliografia: p. 101-108.

1. Materiais biomédicos. 2. Tântalo. 3. Eletroquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marino, Cláudia E. B.. III. Título.

CDD: 681.761

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos oito dias do mês de dezembro de 2014, Sala de Defesas do PG-Mec- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima octogésima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino (UFPR), Carlos Mauricio Lepienski (UFPR), Gelson Biscaia de Souza (UEPG). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **RICARDO SANSON NAMUR** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO ÁCIDO E DO MÉTODO DE OBTENÇÃO NO CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DE ÓXIDOS ANÓDICOS DE TÂNTALO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 08 de dezembro de 2014.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino  
Orientador

Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski  
Examinador

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza  
Examinador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira  
Coordenadora do PIPE

Dedicatória:

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram incondicionalmente e me ajudaram a pensar mais claramente nos momentos em que mais precisei.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao Grande Arquiteto do Universo, por permitir que se pense, aja e sinta de formas diferentes, tornando cada ser único.

Agradeço meus pais, por sempre me mostrarem o caminho da honestidade e do respeito.

Minha irmã, cunhado e sobrinhos pela amizade, paciência e compreensão pelos momentos em que não pudemos estar juntos.

Minha namorada Julianna Keiko Gondo pelo companheirismo, amor, e por sempre me manter motivado para que meus objetivos sejam alcançados.

Ao Zidane, pela companhia diária, tornando meus dias menos solitários.

Todos os meus amigos que de alguma forma me ajudaram para que eu pudesse concluir este trabalho.

Aos técnicos Deonir Agustini, Luiz Gustavo de Matos Santos, Rosângela Borges Freitas e Sara Blunk pelo auxílio em diferentes ensaios.

Aos colegas do grupo de Biomateriais e Eletroquímica, Mariana Rossi, Mariana Portella, Lucas Mello, Karla Reyes, Kayam Hamdar, Letícia Taminato, Luciane Santos, Fabiano Thomazi e Vanessa Brustolin por todos os momentos que passamos juntos.

Aos professores Neide Kuromoto, Carlos Eugenio Foerster, Carlos Mauricio Lepiensi e Gelson Biscaia de Souza pelas valiosas discussões.

A professora Cláudia Marino pela orientação, sempre com extrema dedicação e profissionalismo. Muito obrigado.

## RESUMO

Para que determinados materiais possam ser utilizados como implantes ortopédicos, algumas propriedades devem ser analisadas como, resistência à corrosão, módulo de elasticidade e resposta bioativa. Por apresentar uma boa resistência à corrosão, o Tântalo é um metal com grandes perspectivas de aplicação. O recobrimento do Tântalo com óxidos anódicos pode melhorar a interação osso-implante e também tornar este material mais estável em meios corpóreos. O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção e a caracterização de óxidos de Tântalo de alta estabilidade termodinâmica pelo processo de anodização com diferentes métodos, eletrólitos e potenciais. Utilizaram-se os métodos potencioestático (5 e 20 V (1 h)) e potenciodinâmico (5 V), em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Foi possível obter recobrimentos de óxido de Tântalo. O óxido obtido era o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , identificado por análise de XPS, e sua estrutura era cristalina, como observado por espectroscopia Raman. Por MEV observou-se óxidos com morfologia não definida, homogêneos e uniformemente distribuídos. Comparou-se a estabilidade do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  obtido em diferentes condições eletroquímicas por ensaios de potencial de circuito aberto (ECA). Determinou-se um ECA mais nobre para os óxidos potenciodinâmicos, devido ao melhor controle da cinética química por este processo. Também observou-se que maiores potenciais de obtenção (20 V) produzem óxidos mais estáveis, possivelmente por sua maior espessura. A estrutura compacta e quimicamente homogênea dos  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  obtidos em meio de Sulfatos conferiu uma maior estabilidade à estes óxidos. Já em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , há uma possível formação de um óxido de estrutura bi-camada, menos estável, pela incorporação de Fosfatos. A resistência à dissolução espontânea do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em meio corrosivo de sangue artificial a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  por diferentes períodos foi comparada por medidas de ECA. Após a imersão, obteve-se valores de ECA menos nobres, indicando uma possível dissolução parcial das películas. Por ensaios de riscamento observou-se que o óxido  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é altamente aderente ao substrato metálico de Tântalo, e por indentação instrumentada mediu-se para o óxido de Tântalo um módulo de elasticidade menor do que o do substrato. Também foi realizada a obtenção de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nanoestruturado de alta área superficial, utilizando eletrólito ácido de baixa concentração, com a adição de Fluoretos, visando melhora na interação osso-implante. Empregou-se o método potencioestático (20 V, 1 h), em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com a adição de Fluoretos advindos de  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{HF}$ , em teores de 0,14 a  $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . Não foi possível obter as nanoestruturas de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , possivelmente pela limitação das concentrações do ácido base e dos íons Fluoreto em solução. Os resultados indicam que a obtenção de óxidos de Tântalo por anodização é possível e reprodutível. Os óxidos obtidos por diferentes parâmetros eletroquímicos são homogêneos, resistentes à dissolução/corrosão, tornando o sistema Ta/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  um promissor substrato para o estudo da osseointegração.

Palavras-chave: Biomateriais, Tântalo,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , anodização, estabilidade eletroquímica.

## ABSTRACT

To be used as orthopedic implants, some materials properties must be analyzed, as corrosion resistance, elastic modulus and bioactive response. Showing good corrosion resistance, the metal Tantalum has great application perspectives. Coating Tantalum with anodic oxides may improve interaction between bone and implant, also increasing the stability of the implant in corporal media. The main objective of this research was to obtain high thermodynamic stability Tantalum oxides by anodic oxidation different methods, potentials and electrolytes. The growth process used potentiostatic (5 and 20 V (1 h)) and potentiodynamic (5 V) methods in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $\text{H}_3\text{PO}_4$  media (both in  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  concentration). By the proposed methods was possible to obtain a Tantalum oxide layer on the metallic substrate. By XPS analysis the oxide  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  was detected. SEM images allowed to observe a non-defined morphology, homogeneous and uniform oxide. To compare the stability of the different electrochemical parameters grown oxides, open circuit potential (OCP) tests were made. More noble potentials were presented by the potentiodynamic oxides, probably due to its better chemical kinetics control. Also, more noble potential were observed for the oxides grown in higher potentials (20 V), possibly the superior thickness increases its stability. As far as electrolytes are concerned, the compact and homogeneous oxide structure obtained in Sulfate media enables to measure more noble potentials. In phosphate media, in other hand, the incorporation of phosphates to the oxide during anodization may provoke the formation of by-layer, less stable, Tantalum oxide. The dissolution of Tantalum oxide layers in artificial blood corrosive media at  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  by different periods was analyzed by OCP. After immersion, lesser stable OCP values were measured, likely indicating the dissolution of the oxide layers. By scratch test, the anodic oxide was tested and shown highly adhered to the substrate. And by nanoindentation,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  presented elastic modulus lower than the substrate. In order to obtain a better substrate for the bone-implant interaction, the growth of high surface area nanostructured  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  was also performed. Potentiostatic method (20 V, 1 h) was used in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) with the addition of Fluoride ions in concentrations between 0,14 and  $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , provided by  $\text{NH}_4\text{F}$  or HF. The obtaining of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  was not succeeded, possibly due to the low concentration of the base acid and Fluoride ions in solution. The results of this research indicate that the growth of anodic oxides on Tantalum is possible and reproducible. Oxides obtained by different methods, electrolytes and potentials are homogeneous, dissolution/corrosion resistant, making the Ta/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a promising substrate for bioactivity and osseointegration studies.

Key-words: Biomaterials, Tantalum,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , anodization, electrochemical stability.



“O problema do mundo de hoje é que as pessoas inteligentes estão cheias de dúvidas, e as pessoas idiotas estão cheias de certezas.”

Charles Bukowski

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Módulo de elasticidade de alguns metais biocompatíveis em comparação ao osso humano .....	19
Tabela 2: Algumas propriedades relevantes do Tântalo e do Titânio (ASM – American Society for Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials. v. 2) .....	22
Tabela 3: Comparação entre propriedades mecânicas do Tântalo poroso e Tântalo puro. ....	29
Tabela 4: Percentual atômico superficial para o metal base e óxidos potencioestáticos a 20 V (1 h) obtidos em ácido sulfúrico e em ácido fosfórico. 65	
Tabela 5: Regiões do espectro de Deslocamento Raman e seus respectivos modos de vibração associados fônons da rede cristalina. (adaptado de Joseph, C., 2011).....	74
Tabela 6: ECA vs. ECS para o Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> potencioestaticamente a 20 V por 1 hora em ambos os eletrólitos ácidos. ....	75
Tabela 7: ECA vs. ECS para os óxidos obtidos potencioestaticamente a 5 V (1 h) e potenciodinamicamente com E <sub>i</sub> = -1 V e E <sub>f</sub> = 5 V (50 mV/s) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ). ....	78
Tabela 8: ECA de estabilização termodinâmica para os óxidos obtidos potencioestaticamente a 5 e 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos. ....	81
Tabela 9: ECA vs. ECS para os óxidos de Tântalo obtidos potencioestaticamente a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos em função do tempo de imersão em sangue artificial a 37 °C. ....	83
Tabela 10: ECA de estabilização termodinâmica para os sistemas: Tântalo lixado, Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 V/1 h – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> ) e Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 V/1 h – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> + 1,15 mol.L <sup>-1</sup> HF). ....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do sistema cristalino cúbico de corpo centrado, em (a) tem-se a representação de esferas rígidas, em (b) tem-se a representação com esferas reduzidas e em (c) tem-se a representação de um agregado de átomos na estrutura CCC (Callister, W. D. J., 2007).....	21
Figura 2: Diagrama de fases para a liga Ti-Ta (ASM – American Society for Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams. v.3. 1990) .....	24
Figura 3: Representação esquemática do crescimento dos nanotubos de óxido de Ti. (Minagar, S., 2012).....	36
Figura 4: Representação das curvas cronoamperométricas obtidas para as anodizações onde se obtém óxidos porosos e óxidos compactos (Schmuki, P., 2011).....	37
Figura 5: Representação da estrutura cristalina do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (Sawada, H., 1996) .....	38
Figura 6: Diagrama de Ellingham para os óxidos de Tântalo, evidenciando a maior estabilidade do óxido Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , em comparação ao óxido TaO (Universidade de Cambridge).....	39
Figura 7: Diagrama de Pourbaix para o Tântalo em meio aquoso (Pourbaix, 1963).....	40
Figura 8: Capacitância recíproca em função da incorporação de espécies do eletrólito ao óxido de Tântalo (Adaptado de Randall, J.J., 1965). .....	41
Figura 9: Sistema eletroquímico utilizado na obtenção de óxidos anódicos potenciostáticos de Tântalo.....	50
Figura 10: Potenciostato microquímica MQPG-01 e o computador com o qual está interfaceado.....	50
Figura 11: Exemplo de um identador Berkovich visto por microscopia eletrônica de varredura. (Universidade de Nebraska) .....	52
Figura 12: Amostras de Tântalo após embutimento, lixamento e polimento. ...	55
Figura 13: Micrografia do Tântalo. A barra de escala tem dimensão de 120 µm. ....	56
Figura 14: Perfil voltamétrico para o Tântalo numa faixa de potencial de -1 V a 5 V, em PBS com velocidade de varredura de 50 mV/s. O potencial é dado vs. um eletrodo de calomelano saturado (ECS). .....	57

Figura 15: Óxidos de Tântalo obtidos potencioestaticamente a 5 (a) e 20 V (b) em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> ), durante 1 h.....	59
Figura 16: Óxido de Tântalo obtido potenciodinamicamente com $E_i = -1$ V e $E_f = 5$ V (50 mV/s) em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> ).....	59
Figura 17: Perfis cronoamperométricos de obtenção de óxido compacto de Tântalo via método potencioestático a 5 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L <sup>-1</sup> ) em (a) e em ácido sulfúrico (1 mol.L <sup>-1</sup> ) em (b).....	60
Figura 18: Perfis cronoamperométricos de obtenção de óxido compacto de Tântalo via método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L <sup>-1</sup> ) em (a) e em ácido sulfúrico (1 mol.L <sup>-1</sup> ) em (b).....	60
Figura 19: Varredura linear de potenciais de -1 V a 5 V em ácido fosfórico na concentração de 1 mol.L <sup>-1</sup> e numa velocidade de varredura de 50 mV/s.....	62
Figura 20: Varredura linear de potenciais de -1 V a 5 V em ácido sulfúrico na concentração de 1 mol.L <sup>-1</sup> e numa velocidade de varredura de 50 mV/s.....	62
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos anódicos de Tântalo obtidos potencioestaticamente e potenciodinamicamente em $\text{H}_3\text{PO}_4$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> ) em potenciais até 5 V. Todas as micrografias foram obtidas com aumento de 3000x e barra de escala com 20 $\mu\text{m}$ . ....	64
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos anódicos de Tântalo obtidos potencioestaticamente a 20 V por uma hora em $\text{H}_3\text{PO}_4$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> ) Ambas as micrografias foram obtidas com aumento de 1500x. ....	65
Figura 23: Espectro de XPS para o Tântalo na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ....	67
Figura 24: Espectro de XPS para o Oxigênio na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	67
Figura 25: Espectro de XPS para o Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	68
Figura 26: Espectro de XPS para o Oxigênio na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	69
Figura 27: Espectro completo de XPS para a amostra de Ta/Óxido de Tântalo obtido em $\text{H}_3\text{PO}_4$ pelo método potencioestático 20 V (1 h). ....	69
Figura 28: Espectro de XPS para o Fósforo na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de $\text{H}_3\text{PO}_4$ . ....	70

Figura 29: Espectros de deslocamento Raman por intensidade para as amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtidas em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) pelo método potencioestático 20 V (1 h). .....	71
Figura 30: Espectro Raman obtido por Joseph (Joseph, C., 2011) para diferentes amostras de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (adaptado de Joseph, C., 2011). .....	72
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L <sup>-1</sup> ). O aumento da micrografia é de 3000x. Abaixo da escala, uma ampliação da região demarcada. ....	85
Figura 32: Perfil original, de risco e residual para óxido de Tântalo obtido potencioestaticamente a 20 V (1 h) em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ). ....	86
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V por uma hora em ácido sulfúrico. Abaixo da escala, uma ampliação da região demarcada. ....	86
Figura 34: Perfil original, de risco e residual para óxido de Tântalo obtido potencioestaticamente a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ). ....	87
Figura 35: Gráfico de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração de um indentador Berkovich com carga máxima de 1 gf nos óxidos obtidos potencioestaticamente a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ). A linha em azul representa o módulo de elasticidade do substrato metálico de Tântalo. ....	89
Figura 36: Perfis cronoamperométricos para anodizações potencioestáticas a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) com diferentes adições de NH <sub>4</sub> F. ....	92
Figura 37: Perfis cronoamperométricos para anodizações potencioestáticas a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) com diferentes adições de HF. ....	92
Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos de Tântalo crescidos pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) com diferentes adições de HF. Aumentos de 20.000x (0,17 mol.L <sup>-1</sup> HF) e 32.000x (1,15 mol.L <sup>-1</sup> HF). ....	93
Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos de Tântalo crescidos pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) com diferentes adições de NH <sub>4</sub> F. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x. ....	93

Figura 40: (a) película anódica potencioestática a 20 V (1 h) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) + 0,17 mol.L <sup>-1</sup> HF. Em (b) película anódica potencioestática a 20 V (1 h) de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtida em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ) + 1,15 mol.L <sup>-1</sup> HF. ....	94
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L <sup>-1</sup> ). O aumento da micrografia é de 3000x. ....	110
Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido sulfúrico (1 mol.L <sup>-1</sup> ). O aumento da micrografia é de 3000x. ....	111

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

°C – Graus Celcius

CCC – Cúbico de corpo centrado

CFC – Cúbico de face centrada

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

ECA – Potencial de Circuito Aberto

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

$E_f$  – Potencial final

$E_i$  – Potencial inicial

GPa – Gigapascal ( $10^9$  Pa)

HC – Hexagonal compacto

HFM – *High Field Model* (Modelo de Alto Campo)

ISO – International Organization for Standardization (Organização internacional para Padronização).

mA – Miliampére ( $10^{-3}$  A)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mL – Mililitro ( $10^{-3}$  L)

mm – milímetros ( $10^{-3}$  m)

mol – molaridade

MPa – Megapascal ( $10^6$  Pa)

mV – milivolt ( $10^{-3}$  V)

mV/s – milivolt por segundo

nm – nanômetros ( $10^{-9}$  m)

OMS – Organização Mundial da Saúde

PBS – *Phosphate Buffer Solution* (Solução de fosfato tamponada)

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – partes por milhão

SBF – *Simulated Body Fluid* (Solução que simula flúidos corpóreos)

V – Volt

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

$\mu$ A – Microampére ( $10^{-6}$  A)

$\mu$ m – Micrometro ( $10^{-6}$  m)



## Sumário

Capítulo 1 – Introdução .....	17
1.1. Biomateriais - contextualização e motivação .....	17
1.2. Biomateriais metálicos .....	18
1.2.1. Titânio e suas ligas .....	19
1.3. O Tântalo e suas ligas.....	21
Capítulo 2 – Revisão de literatura .....	27
2.1. Aplicações do Tântalo como biomaterial metálico .....	27
2.2. Tratamentos superficiais.....	31
2.2.1. Métodos eletroquímicos .....	31
2.3. Óxidos compactos e nanoestruturados.....	33
2.3.1. Obtenção de óxidos compactos .....	33
2.3.2. Obtenção de óxidos nanoestruturados.....	35
2.4. Óxidos anódicos sob Tântalo e suas ligas.....	38
2.4.1. Métodos e mecanismos de obtenção de óxidos de Tântalo.....	40
Capítulo 3 – Objetivos .....	46
3.1. Objetivos gerais .....	46
3.2. Objetivos específicos .....	46
Capítulo 4 – Materiais e métodos.....	48
4.1. Caracterização do metal base .....	48
4.2. Obtenção dos óxidos compactos.....	49
4.2.1. Ensaio de estabilidade eletroquímica dos óxidos compactos – Potencial de circuito aberto .....	51
4.2.2. Ensaios para a avaliação das propriedades mecânicas: riscamento e nanoidentação.....	51
4.3. Obtenção de óxidos nanoestruturados .....	52
4.4. Caracterização morfológica (MEV) e de composição química (XPS) ....	53
4.5. Espectroscopia Raman – Caracterização estrutural .....	54

Capítulo 5 – Resultados e Discussão.....	55
5.1. Caracterização do metal base: Tântalo .....	55
5.1.1. Caracterização microestrutural: metalografia .....	55
5.1.2. Caracterização eletroquímica - Voltametria cíclica.....	57
5.2. Obtenção de óxidos compactos em meios contendo íons sulfato e fosfato .....	58
5.3. Caracterização morfológica, de elementos e de composição química: MEV / EDS / XPS .....	63
5.3.1. Caracterização morfológica: MEV.....	63
5.3.3 Análise de composição química – XPS.....	66
5.4. Espectroscopia Raman – Estudo da estrutura cristalina dos óxidos anódicos de Tântalo .....	71
5.5. Estabilidade termodinâmica dos óxidos – Potencial de circuito aberto..	74
5.4.1. Estabilidade em função do eletrólito utilizado na anodização: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> ).....	75
5.4.2. Estabilidade em função do método de anodização: potenciostático e potenciodinâmico .....	78
5.4.3. Estabilidade em função do potencial de anodização aplicado em método potenciostático .....	81
5.4.4. Estabilidade dos óxidos anódicos de Tântalo em solução de sangue artificial.....	83
5.5. Propriedades mecânicas dos óxidos compactos .....	84
5.5.1. Ensaio de riscamento.....	85
5.5.2. Ensaio de nanoindentação.....	88
5.6. Obtenção de óxidos nanoestruturados .....	90
Capítulo 6 – Conclusão .....	98
Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros .....	100
Capítulo 8: Referências Bibliográficas.....	101

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1. Biomateriais - contextualização e motivação

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS / WHO – World Health Organization, 2011), cerca de 1,21 milhões pessoas morrem anualmente em acidentes de trânsito, representando aproximadamente 2,1% das mortes em todo o mundo e posicionando-se em décimo lugar entre as *causa mortis* mais frequentes. Além do óbito, acidentes podem desencadear traumas, os quais, geralmente, são devidos à alta energia de impacto. (Moraes, F.B., 2009). Não somente os acidentes, mas os esportes, hábitos posturais e o simples fato do ser humano envelhecer, tornaram necessária a pesquisa científica acerca de materiais que pudessem ser utilizados na medicina; os biomateriais. Estima-se que a indústria dos biomateriais fature, anualmente, cerca de US\$ 28 bilhões, sendo que esse valor cresce em média 15% ao ano. Estima-se também que em 2014 esse mercado irá faturar aproximadamente US\$ 58,1 bilhões ao ano. Grande parte desse valor se deve à utilização de biomateriais em próteses e implantes ortopédicos (cerca de 1,5 milhões de próteses utilizadas anualmente ao redor do mundo), representando um faturamento de aproximadamente US\$ 10 bilhões (Holzapfel, B.M., 2012).

Um biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que possam ser usadas por qualquer período de tempo substituindo quaisquer tecidos, órgãos ou ossos (Von Recum, A.F., 1995). Os biomateriais têm por função, além das delimitadas pela sua definição, melhorar a qualidade de vida das pessoas. Apesar da definição relativamente recente, os biomateriais possuem historicamente aplicações conhecidas. Romanos, chineses e astecas utilizaram o ouro na dentística a mais de 2000 anos (Ratner *et al.*, 2004). Biomateriais podem ser aplicados de várias formas, onde inclui-se a substituição de articulações e membros, artérias artificiais, lentes de contato, implantes dentários, implantes para quadril e outros.

Nos anos 80 e início dos anos 90, pouco se sabia a respeito das respostas biológicas aos biomateriais, entretanto, sabia-se da possibilidade de utilização

de materiais inertes ou quase inertes (Platina, por exemplo). Os biomateriais inertes apresentam nenhuma ou quase nenhuma interação com os tecidos que o envolvem, assim, evitando processos alérgicos e a necessidade iminente de cirurgias de revisão (Holzapfel, B.M., 2012). A partir de meados dos anos 90, os biomateriais bioativos atingiram aplicação clínica, em sua maioria as ligas de Titânio e cerâmicas. Posteriormente, implantes que possuíam revestimentos superficiais, ou até mesmo estruturas inteiras, tridimensionalmente porosas mostraram-se efetivos para que o tecido pudesse crescer e fixar-se de forma efetiva ao mesmo (Holzapfel, B.M., 2012). Visto que a bioatividade dos biomateriais dá-se na interface implante-tecido, percebe-se que os tratamentos superficiais dos implantes são de essencial importância para propiciar e melhorar o processo de osseointegração. Aparentemente, a interação osso-implante é dependente de três propriedades essencialmente superficiais e que se inter-relacionam: composição química, energia de superfície e rugosidade (Liu, X., 2004).

## **1.2. Biomateriais metálicos**

Dentre os implantes ortopédicos, os materiais biocompatíveis metálicos possuem vasta aplicabilidade e confiabilidade. Estima-se que, dentre as 3,6 milhões de cirurgias ortopédicas que ocorrem anualmente nos Estados Unidos, em 40% das cirurgias mais frequentes os materiais metálicos são utilizados. Além das cirurgias ortopédicas, outros tipos de cirurgias podem exigir materiais metálicos, por exemplo, a dentística, craniofacial, cardiovascular, entre outros (Ratner, 2004). Os biomateriais metálicos possuem restrições quanto à natureza química. As ligas utilizadas devem ser resistentes à corrosão e não devem liberar íons (níquel, cromo e cobalto, por exemplo), a fim de evitar respostas alérgicas ou até mesmo carcinogênicas (McGregor, D.B., 2000).

Apesar de apresentarem propriedades mecânicas adequadas para a aplicação como biomateriais, limite de escoamento e resistência à fadiga, por exemplo, os metais apresentam módulo de elasticidade consideravelmente maior que o osso humano. O maior módulo de elasticidade dos metais, inevitavelmente, irá induzir o fenômeno conhecido como “*stress shielding*” (Bobyn, J.D., 1992). A consequência principal do “*stress shielding*” é a patologia conhecida como osteopenia, que consiste na diminuição da densidade mineral

dos ossos, principalmente de cálcio e fósforo (Boby, 1992). O módulo de elasticidade dos materiais pode ser definido como a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação percebida na região de deformação elástica em um diagrama tensão-deformação (Callister, W.D.J., 2007).

A Tabela 1 mostra alguns metais e seus módulos elásticos característicos, além da referência ao osso humano.

Tabela 1: Módulo de elasticidade de alguns metais biocompatíveis em comparação ao osso humano

<b>Material</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>
Osso humano	~30
Aço inoxidável 316L	193
Ligas Co-Cr	210
Ti e suas ligas	110
Tântalo puro	186

Embora o Titânio possua um módulo de elasticidade, em média, 5 a 6 vezes maior que o osso humano, o Titânio comercialmente puro e suas ligas são considerados um dos melhores biomateriais para aplicações ortopédicas, pois possui alta resistência mecânica e uma distribuição de carga ao tecido ósseo circundante melhorada se comparada aos outros metais (He, G., 2006).

Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, ligas a base de cobalto e ligas a base de Titânio são os mais utilizados comercialmente. Ainda, o Titânio comercialmente puro, ligas com efeito de memória de forma, metais puros ou ligas a base de Zircônio, Tântalo, Nióbio e outros metais também são utilizados (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003).

### **1.2.1. Titânio e suas ligas**

Dentre os biomateriais metálicos, o Titânio pode ser destacado por sua excelente biocompatibilidade. O Titânio apresenta resistência à corrosão adequada para aplicação como implantes, a qual deriva do filme estável e

aderente de óxidos de Titânio ( $\text{TiO}_2$ , preferencialmente) que se formam na superfície das peças e conseguem se reconstruir com extrema rapidez se danificados em meio corpóreo. Além da melhor resistência a corrosão, o módulo de elasticidade do Titânio e suas ligas (~110 GPa) é menor, se comparado com os aços inoxidáveis e ligas Co-Cr (Tabela 1). Tais propriedades motivaram o desenvolvimento, em termos metalúrgicos, de ligas que apresentassem melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão para a aplicação como materiais biocompatíveis. Pode-se citar o Titânio comercialmente puro (o qual é dividido em 4 graus pela ASTM) e a liga Ti-6Al-4V como as mais importantes composições químicas de ligas de Titânio para aplicação biomédica. A densidade das ligas de Titânio é, em média, de  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , portanto, menos densa que as ligas Co-Cr e 316L e mais adequada para a aplicação como biomaterial, visto que tal valor é mais próximo da densidade dos ossos humanos, que é de aproximadamente  $1,9 \text{ g/cm}^3$  para os ossos compactos (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003; Cameron, J. R., 1999).

O Titânio e suas ligas podem assumir estruturas  $\alpha$  (hexagonal compacta),  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) ou estruturas polifásicas ( $\alpha$ - $\beta$ ). Normalmente, a transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  ocorre na temperatura de  $882^\circ\text{C}$ , entretanto, essa temperatura pode ser modificada com a adição de elementos de liga, sendo possível estabilizar a fase  $\beta$  em temperatura ambiente. O Titânio comercialmente puro (cp) possui essencialmente uma estrutura  $\alpha$ , com relativa ductilidade e baixa resistência mecânica. É especialmente utilizado onde alta resistência à corrosão é exigida, entretanto, sem a necessidade de resistência mecânica elevada. Como supracitado, o Titânio comercialmente puro classifica-se em 4 graus segundo a ASTM, sendo o grau 1 o mais puro e o grau 4 o menos puro. O grau de pureza é modificado, essencialmente, pela presença de átomos de Oxigênio e Ferro em posições intersticiais da rede cristalina, afetando diretamente a resistência à corrosão da peça. A liga Ti-6Al-4V, diferentemente do Titânio comercialmente puro, possui microestrutura do tipo  $\alpha$ + $\beta$ , visto que o Alumínio atua como estabilizante da fase  $\alpha$  e o Vanádio como estabilizante da fase  $\beta$ . Embora seja menos resistente a corrosão do que o Titânio cp, a liga Ti-6Al-4V possui resistência mecânica (especialmente à fadiga) superior (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003; ASM – American Society for

### 1.3. O Tântalo e suas ligas

Dentre os elementos químicos da tabela periódica, o Tântalo possui alto ponto de fusão (2996°C), sendo excedido apenas pelo tungstênio e pelo Rhênio (3410°C e 3180°C, respectivamente). Em temperatura ambiente, o Tântalo encontra-se cristalizado em estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (Figura 1), com um parâmetro de rede  $a$  de 3,3 Å a 20 °C (Callister, W. D. J., 2007).

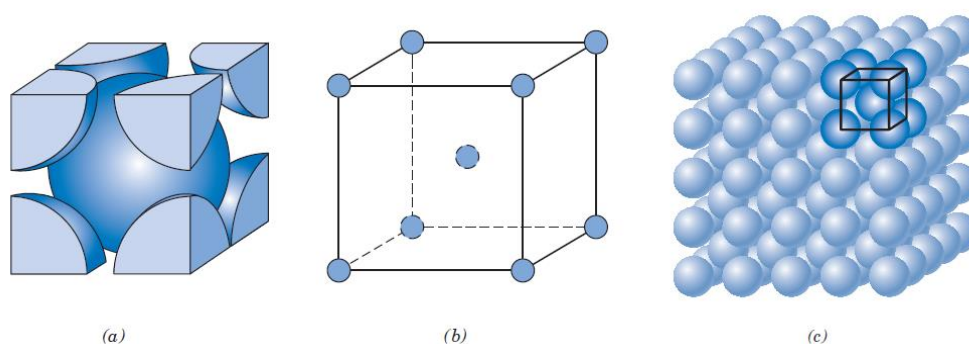


Figura 1: Representação esquemática do sistema cristalino cúbico de corpo centrado, em (a) tem-se a representação de esferas rígidas, em (b) tem-se a representação com esferas reduzidas e em (c) tem-se a representação de um agregado de átomos na estrutura CCC (Callister, W. D. J., 2007).

Não apenas pelo seu alto ponto de fusão, mas pela boa manutenção de suas propriedades e pouco amolecimento com o aumento da temperatura, o Tântalo é considerado um metal refratário. Por essa natureza, o Tântalo pode ser utilizado como elemento de aquecimento (como os filamentos de lâmpadas), escudos de calor ou fornos à vácuo. Apesar das notáveis características refratárias, suas principais aplicações envolvem a indústria aeroespacial, nuclear, como elemento de liga para superligas, implantes que envolvam contato com fluidos corpóreos e principalmente na produção de capacitores eletrolíticos (ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2, ASM – American Society for Metals Speciality Handbook: Heat Resistant Materials). A Tabela 2, a seguir,

mostra algumas propriedades relevantes do Tântalo e do Titânio para comparação.

Tabela 2: Algumas propriedades relevantes do Tântalo e do Titânio (ASM – American Society for Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials. v. 2)

	<b>Tântalo</b>	<b>Titânio</b>
<b>Massa Atômica</b>	180,948 uma	47,9 uma
<b>Densidade (à 20°C)</b>	16,6 g/cm <sup>3</sup>	4,507 g/cm <sup>3</sup>
<b>Temperatura de fusão</b>	2996 °C	1668 °C
<b>Módulo de elasticidade (à 20°C)</b>	186 GPa	110 GPa

Na Tabela 2 é possível observar que o Tântalo possui módulo de elasticidade cerca de 70% maior do que o Titânio e densidade quase 4 vezes maior, contudo, sua utilização não é restrita, afinal, biomateriais comerciais como a liga 316L possuem módulo de elasticidade semelhante e densidades também elevadas, além de uma resistência mecânica superior, se considerarmos que a estrutura HC do Titânio não possui elevada tenacidade, visto que os sistemas de deslizamento dessa estrutura cristalina são em menor número do que nas estruturas CCC e CFC. Em termos de resistência à corrosão, o Tântalo é resistente à uma grande quantidade de ácidos, grande parte das soluções salinas a base d'água, compostos orgânicos e várias combinações desses reagentes. O Tântalo pode ser atacado com a utilização de ácido fluorídrico, ácido sulfúrico fumegante e bases fortes. Ainda, sais que sofrem hidrólise para formar ácido fluorídrico ou bases fortes podem vir a ser corrosivos ao Tântalo. A resistência à corrosão deste metal é comparável à resistência dos vidros, por sua inércia química, contudo, o Tântalo pode suportar temperaturas mais altas e oferece as vantagens intrínsecas dos metais (tenacidade, ductilidade, fabricabilidade, condutividade térmica elevada, entre outros). As propriedades de resistência à corrosão do Tântalo podem ser justificadas pela formação de um resistente e impermeável filme de óxido na superfície do metal quando exposto as condições atmosféricas normais, assim como ocorre para o Titânio, porém, a passividade do Tântalo é consideravelmente superior. Preferencialmente, por ser mais estável, o óxido formado é o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Revestimentos de Tântalo podem ser feitos sobre outros metais, assim, evitando o alto custo de uma estrutura composta inteiramente por Tântalo. (ASM – American Society for Metals Speciality Handbook: Heat Resistant Materials, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2).

Muitas vezes, a limitação para que o Tântalo seja utilizado envolve o seu alto custo. Enquanto o Titânio grau 2 pode custar entre 90 e 160 dólares o quilo e a liga Ti-6Al-4V entre 66 e 154 dólares o quilo, o Tântalo puro pode custar entre 400 e 420 dólares (Callister, W.D.J., 2007). O alto custo pode ser justificável pela sua pequena abundância, em sua forma pura. Dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) indicam uma abundância estimada em apenas 1,7 ppm (0,000017%) na crosta terrestre. A importância estratégica do Tântalo é um fator que deve ser considerado, visto que a utilização do Tântalo como metal base para materiais perfuradores de blindagem é uma nova e importante aplicação militar do Tântalo e suas ligas. Embora o custo inicial seja alto, muitas vezes a durabilidade deste metal resulta em uma diminuição no custo da vida total do material, ou seja, o Tântalo é um metal apropriado para aplicações de longo prazo, por exemplo, como biomaterial. (ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2, ASM – American Society for Metals Speciality Handbook: Heat Resistant Materials).

De forma análoga ao Titânio, o Tântalo também apresenta boas propriedades de resistência à corrosão pela formação de uma camada fina, aderente e passivadora de óxidos, entretanto, o Titânio é pouco resistente ao ataque por ácidos com poder redutor (Craig B. D., 1995). Ligas Ti-Ta são, portanto, extremamente promissoras a fim da obtenção de materiais com menor densidade, menor custo, e resistência à corrosão superior ao Titânio isoladamente (Trillo E.A., 2001). Trillo mostrou também que as ligas Ti-Ta (Ti-40Ta e Ti-50Ta) possuem resistência a corrosão superior a Ti-6Al-4V e apresentam resistência mecânica superior após serem submetidas à tratamentos térmicos, sendo que a liga Ti-50Ta apresenta uma tensão de limite de escoamento quase 50% maior do que a liga Ti-6Al-4V comercial.

A Figura 2 ilustra o diagrama de fases para a liga Ti-Ta.

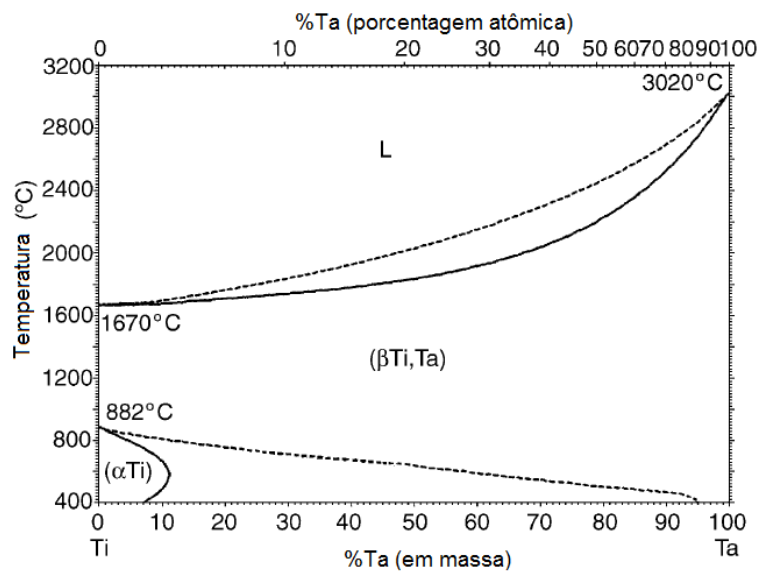


Figura 2: Diagrama de fases para a liga Ti-Ta (ASM – American Society for Metals Handbook. Alloy Phase Diagrams. v.3. 1990)

O diagrama evidencia a diferença considerável entre pontos de fusão do Titânio e Tântalo. Na preparação de ligas Ti-Ta por fusão é esperado que haja segregação intensa de Ti, visto que o intervalo de solidificação é de aproximadamente 1350 °C. A estrutura dendrítica obtida após resfriamento lento é pouco homogênea em termos de composição química, afinal, a primeira composição a solidificar-se é rica em Ta, ao passo que, a última composição é rica em Ti. (Morita A., 2000).

Em 2004, Zhou e colaboradores estudaram o efeito do teor de Tântalo nas propriedades mecânicas e na microestrutura de ligas Ti-Ta para aplicações biomédicas (Zhou, Y.L., 2004). O pesquisador produziu amostras com teores de Tântalo variando entre 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% em massa. Para a análise microestrutural, Zhou realizou uma preparação metalográfica padrão (lixamento, polimento e ataque químico) com posterior análise em microscópio óptico. Para teores de Tântalo de 10 e 20%, foi possível observar a formação de fases  $\alpha'$  de morfologia lamelar (fase hexagonal, oriunda de transformação martensítica). Para teores de Tântalo entre 30 e 50%, observou-se a formação de fases  $\alpha''$  de morfologia acicular (fase ortorrômbica, oriunda de transformação martensítica). Em teores de 60%, a microestrutura obtida foi bifásica, tendo as fases  $\beta$  e  $\alpha''$

presentes, sendo que suas morfologias eram equiaxiais e aciculares, respectivamente (a fase  $\beta$  possui estrutura cúbica de corpo centrado). Para teores de Tântalo superiores a 60%, a microestrutura da liga apresentava apenas fase  $\beta$ . Durante a análise das propriedades mecânicas das ligas Ti-Ta, Zhou privilegiou o estudo da variação do módulo de elasticidade em função da adição de Tântalo nas ligas e concluiu que a adição de Tântalo até teores de 30% provoca uma redução quase linear do módulo de elasticidade e atinge, em 30%, um valor mínimo de 69 GPa. A adição de Tântalo em teores superiores à 30% ocasiona um aumento do módulo de elasticidade, contudo, após 50% esse valor decresce novamente até encontrar outro valor de mínimo em 70% de Tântalo (67 GPa). Para 80%, o módulo de elasticidade apresenta um aumento considerável. Como o módulo de elasticidade não é dependente de morfologia de fases ou tamanho de grão, Zhou conclui que a diferença entre módulos elásticos é motivada pela estrutura cristalina obtida e, conseqüentemente, à distância interatômica dos elementos nessas ligas.

Mareci e colaboradores, em 2009, realizaram um estudo para avaliar a resistência à corrosão de ligas Ti-Ta para aplicação odontológica. Uma das justificativas para a utilização dessas ligas é a susceptibilidade da corrosão do Titânio e suas ligas em NaF e outros compostos fluoretados que são comumente utilizados em produtos de higiene bucal, além do próprio ácido láctico produzido por bactérias na cavidade bucal (Mareci, D., 2009). Os autores estudaram a resistência à corrosão de ligas com 30, 40, 50 e 60% em massa de Tântalo em diferentes meios de saliva artificial com NaF e ácido láctico. Como forma de comparação, os mesmos testes foram realizados para a liga Ti-6Al-7Nb comumente utilizada em implantes odontológicos. Para todas as ligas estudadas, foi possível observar o comportamento de passivação conferido pela camada de óxido sobre o implante em meio de saliva artificial, contudo, em meio mais agressivo onde ácido láctico e NaF foram adicionados à saliva artificial, a resistência à corrosão de todas as ligas apresentou um decréscimo, entretanto, o maior decréscimo foi visto na liga Ti-6Al-7Nb. Mareci e colaboradores concluíram que para os teores de Tântalo estudados a resistência à corrosão das ligas Ti-Ta é superior a da liga Ti-6Al-7Nb e pode ser atribuída à formação

do óxido  $Ta_2O_5$  na superfície do implante, mais estável que o óxido  $TiO_2$  em tais meios, mesmo nas ligas de menor teor de Tântalo.

Por fim, compreende-se que a adição de Tântalo ao Titânio possui a finalidade de aumentar a resistência mecânica por solução sólida, embora haja uma diminuição do módulo de elasticidade, e aumentar a resistência à corrosão, principalmente em meios redutores, visto que o óxido de Tântalo possui maior estabilidade que o óxido de Titânio.

Esta pesquisa tem como objetivo geral o estudo da influência de diferentes eletrólitos ácidos e métodos de obtenção na estabilidade eletroquímica e propriedades mecânicas do óxido de Tântalo, este obtido através de oxidação anódica visando aplicações biomédicas.

## Capítulo 2 – Revisão de literatura

### 2.1. Aplicações do Tântalo como biomaterial metálico

As excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão apresentadas pelo Tântalo, motivaram a sua utilização como material biocompatível. O Tântalo, em forma metálica, é relativamente inerte *in vivo*. A ASTM afirma que: “o Tântalo puro é um material de satisfatória resposta biológica na aplicação de implantes em longo prazo” (ASTM - F 560-92). Analogamente ao Titânio, o Tântalo apresenta um óxido barreira (isolante elétrico) em sua superfície, o qual não desnatura proteínas pela passagem de corrente elétrica e, conseqüentemente, ajuda a promover a osseointegração. Isso não é observado, por exemplo, em ligas Co-Cr, as quais formam um óxido com maior condutividade elétrica (Tiimmler *et al.*, 1986). Desde os anos 40, o Tântalo vem sendo utilizado na medicina seja na forma de cliques, ou na reparação de defeitos cranianos. Atualmente, o Tântalo vem sendo utilizado em “*stents*”, reparação de fraturas, dentística, reparação de nervos, suturas, cirurgias ortopédicas, entre outros (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003).

Em 1994, Black publicou um “*review*” sobre as respostas biológicas ao Tântalo. Em uma extensiva busca na literatura, Black argumenta que não existem dados toxicológicos a respeito do Tântalo, ou seja, nenhuma resposta imunológica adversa foi reportada. Ainda, nenhum dado a respeito de carcinogênese foi apresentado.

Ainda antes do estudo de Black, em 1990, Johansson e colaboradores realizaram um estudo comparativo entre o Tântalo, o Titânio cp e o Nióbio *in vivo*. Os 3 metais foram depositados via *sputtering* em um implante polimérico de policarbonato e inseridos em tíbias de coelhos. Os resultados obtidos, após 3 meses de implantação, mostram que o Tântalo e o Titânio cp pouco se diferenciam quando em contato com o osso. Além disso, e os métodos de avaliação utilizados (microscopia eletrônica e óptica) não foram suficientes para evidenciar qualquer diferença de biocompatibilidade. Diferentemente dos outros metais, o Nióbio apresentou maiores respostas inflamatórias ao redor do implante pela tentativa das células em fagocitar fragmentos do metal que

eventualmente se desprenderam do substrato polimérico. A distinta região de células inflamatórias mostrou que o Nióbio é menos tolerado quando implantado em ossos do que os outros metais testados. Desta forma, percebe-se que o Tântalo metálico é um material de notável biocompatibilidade, associada a uma resistência à corrosão superior a do Titânio.

Além do Tântalo metálico, um biomaterial poroso a base de Tântalo, foi desenvolvido e atualmente já é empregado em cirurgias ortopédicas como revestimento superficial de substratos metálicos (Zimmer, Trabecular Metal Technology, Inc., Parsippany, NJ). O Tântalo poroso consiste em uma estrutura celular aberta com repetidos dodecaedros e muito semelhante aos ossos esponjosos. A fabricação desses componentes é normalmente feita a partir da pirólise de polímeros termofixos para a obtenção de um “esqueleto” de carbono vítreo, o qual se torna um substrato para a deposição química do Tântalo. Pelo seu processo de fabricação é possível obter várias formas geométricas para implantes ortopédicos (Cohen, R., 2002). Como citado no Tópico 1.1, além de outros fatores, a topografia da superfície dos materiais é de essencial importância para que a osseointegração ocorra de forma eficiente e o tecido vivo recém-formado esteja de fato “ancorado” ao implante. A proliferação e penetração de células ósseas a um substrato em sua topologia e porosidades é conhecido como crescimento “*ingrowth*”.

Recentemente, em 2013, Hanzlik e Day realizaram análises em implantes de Tântalo poroso recuperados após cirurgias de revisão de implantes, a fim de avaliar o crescimento “*ingrowth*” nesse substrato e sua inerente porosidade. A avaliação de Hanzlik e Day possuía três parâmetros: fração volumétrica de osso, extensão do crescimento “*ingrowth*” e profundidade máxima de crescimento. Os autores afirmam que seu trabalho é o primeiro na literatura a analisar tais parâmetros, por isso, tiveram grande dificuldade em definir padrões de medida, mas foi possível avaliar a razão da cirurgia de revisão, sendo que as situações onde o implante despreendeu-se do osso representavam cerca de 20% do total de implantes estudados (40 implantes), o que foi considerado pouco, afinal, em implantes convencionais afirmou-se que o desprendimento é mais comum.

A Tabela 3 mostra algumas propriedades para o Tântalo poroso comparadas ao Tântalo não poroso:

Tabela 3: Comparação entre propriedades mecânicas do Tântalo poroso e Tântalo puro.

<b>Propriedade</b>	<b>Tântalo poroso (75-85%)</b>	<b>Tântalo puro</b>
Módulo de elasticidade (GPa)	2,5 - 3,9	~185
Limite de resistência à tração (MPa)	50 - 110	207 - 517
Limite de escoamento (MPa)	35 - 51	138 - 345

Ao comparar-se a Tabela 1 (Tópico 1.2) e a Tabela 3 percebe-se que o módulo de elasticidade do Tântalo poroso é inferior ao do osso humano, dessa forma, pode-se evitar o “*stress shielding*”. A utilização de um material com módulo de elasticidade inferior implica em uma maior deformação para uma mesma tensão, assim, limitando a aplicação deste material a situações onde há menor exigência mecânica, por exemplo, revestimentos superficiais.

Além de ser um bom substrato para a osseointegração, ou seja, adesão, crescimento e diferenciação dos osteoblastos (D. M. Findlay *et al.*, 2004), estudos de Leng e colaboradores (2006) mostraram que o Tântalo apresenta excepcional biocompatibilidade em contato com fluidos corpóreos. Testes foram realizados a fim de avaliar a adesão de células endoteliais em diferentes substratos. Comparado ao aço 316L e ao Titânio grau 2, o Tântalo apresentou uma maior quantidade de células aderidas por unidade de área, portanto, mostrando-se mais biocompatível para o contato com o sangue do que os outros materiais testados (Leng, Y. X., 2006).

Bioatividade, por definição, é a capacidade de um material formar novos tecidos sobre a sua superfície, acelerando a adesão, proliferação e a diferenciação de células sobre os implantes, estabelecendo uma interface capaz de suportar cargas funcionais (Ducheyne, 1992). A hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) é conhecidamente um material bioativo, sua composição

química e estrutural semelhante à parte inorgânica dos ossos humanos permite seu uso na área médica, principalmente como recobrimento para implantes ortopédicos, onde a superfície necessita de bioatividade para haja osseointegração (Vercik, L.C., 2003). Embora eficiente na osseointegração, a hidroxiapatita por si só não é suficientemente resistente mecanicamente para ser empregada isoladamente, ou seja, sua aplicação é limitada a revestimentos superficiais (Marques, 2007).

Para avaliar a bioatividade de materiais, testes *in vitro* devem ser realizados. A avaliação da bioatividade é feita a partir da simulação de processos biológicos, assim, é possível estimar uma resposta biológica do tecido hospedeiro ao implante testado. Uma das formas mais comuns de se avaliar a bioatividade de testes biomiméticos em solução que simula fluidos corpóreos, como por exemplo, o SBF ("*simulated body fluid*"), desenvolvido por Kokubo e colaboradores em 2006, que simula o plasma sanguíneo.

Estudos *in vitro* com Tântalo, por Miyazaki e colaboradores, indicaram bioatividade em SBF após tratamento superficial com NaOH (solução aquosa 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, durante 24 horas à 60 °C) e posterior tratamento térmico (300 °C por uma hora) em peças de Tântalo. A amostra tratada mostrou-se mais bioativa que uma amostra de Tântalo não tratada, a qual foi utilizada como método de comparação. Para as amostras tratadas, em 3 dias de imersão em SBF, foi possível observar a nucleação de hidroxiapatita, que apresentaram crescimento com o passar do tempo. Em quatro semanas, foi possível perceber um recobrimento total da superfície da peça, enquanto a superfície não tratada apenas apresentou a nucleação. Os resultados obtidos nesse trabalho foram atribuídos à funcionalização da superfície de Tântalo com grupos Ta-OH, os quais se combinam facilmente com íons Ca<sup>2+</sup> e íons fosfato para facilitar a nucleação da hidroxiapatita.

Aubry e colaboradores, em 2008, estudaram a bioatividade do óxido de Tântalo ligado quimicamente a diferentes grupos funcionais (vinílicos, carboxílicos, hidroxilas e fosfatos) em testes de imersão em SBF. Embora tenha sido possível a nucleação de hidroxiapatita em todas as superfícies estudadas, foi possível perceber uma melhora significativa no tempo de nucleação e



crescimento nas superfícies onde fosfatos e grupos carboxílicos estavam presentes. Os resultados de Aubry realçam a maior afinidade química destes compostos com a hidroxiapatita e, portanto, indicam que a presença desses sítios torna a nucleação de hidroxiapatita uma reação termodinamicamente favorável.

Já Ruckh, no ano de 2009, estudou nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como substrato para osseointegração. Osteoblastos humanos foram utilizados nessa pesquisa e as análises feitas basearam-se em análises visuais da superfície das amostras e pela medição da deposição de compostos de fosfatos e cálcio ao longo do tempo. Ruckh e colaboradores compararam nanotubos de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao simples óxido compacto. Em todos os casos, ou seja, nas análises visuais e nas análises de deposição de compostos minerais semelhantes à hidroxiapatita, a estrutura de nanotubos mostrou-se mais bioativa do que o óxido compacto. Ruckh sugere que testes *in vivo* devam ser realizados para comprovar a capacidade de osseointegração do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoestruturado, visto os bons resultados obtidos *in vitro*.

## **2.2. Tratamentos superficiais**

Alguns tratamentos superficiais em biomateriais tem por objetivo o desenvolvimento de superfícies bioativas, contudo, sem que outras propriedades do material sejam comprometidas, por exemplo, propriedades mecânicas e resistência à corrosão (Ratner, 2004). Uma forma de melhorar a interação entre implante e tecido vivo, consiste no desenvolvimento de uma superfície mais susceptível à osseointegração (Levine, B.R., 2006). Existem vários métodos para modificar um material superficialmente, como modificações mecânicas, físicas, químicas ou eletroquímicas. Dentre os métodos citados, seguindo o escopo deste trabalho, a anodização será melhor explorada.

### **2.2.1. Métodos eletroquímicos**

No contexto dos biomateriais, o método eletroquímico de anodização consiste na obtenção de uma superfície rica em óxidos bioativos, e que aumenta

substancialmente a resistência à corrosão de implantes pela formação de camadas passivas de óxidos (Chiang, C., 2009). A anodização é um processo eletrolítico, que após a aplicação de um potencial, ou corrente, obtém-se uma camada de óxido que pode ter sua espessura e morfologia controladas de acordo com os parâmetros de processo. Estes parâmetros são o potencial aplicado, tempo de reação, densidade de corrente, temperatura e outros. O processo de anodização, como método de produção de óxidos, é importante pela facilidade com que se podem relacionar os parâmetros de processo com a morfologia final do filme, assim, é possível obter óxidos especialmente idealizados para diferentes aplicações (Schmuki, P., 2011).

Em um trabalho apresentado no ano de 2006, Bauer e colaboradores estudaram as diferentes morfologias que podiam ser obtidas para o  $\text{TiO}_2$  sobre Titânio (99,6% puro) em eletrólito ( $1 \text{ mol/L}^{-1}$ )  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / (0,3% wt.) HF e em potenciais de anodização variando de 1 a 25 V. Estruturas nanoporosas com diâmetro de poro variando entre 15 e 120 nm e espessura entre 20 nm e  $1 \mu\text{m}$  foram obtidas. Bauer concluiu que há uma relação direta e quase linear entre o potencial aplicado e o diâmetro e espessura das nanoestruturas obtidas nesse eletrólito.

Durante a anodização, pode-se controlar o processo em três formas distintas: o controle potencioestático, potenciodinâmico e galvanostático. O controle potencioestático consiste na fixação de um potencial, ao passo que no controle galvanostático, o parâmetro mantido constante é a densidade de corrente elétrica. O método potenciodinâmico consiste na varredura de potenciais na região de reação anódica, onde uma velocidade de varredura e potenciais inicial e final são definidos ( $E_i$  e  $E_f$ , respectivamente).

Nas reações de anodização, de acordo com o eletrólito escolhido, potencial aplicado e outros parâmetros que influenciam no ataque da superfície do eletrodo de trabalho (por exemplo, a temperatura), essencialmente, três situações distintas podem ser observadas (Schmuki, P., 2011):

- 1) O metal é dissolvido e os íons  $\text{M}^+$  são solvatados no eletrólito;

2) Os íons  $M^+$  oriundos do metal reagem com  $O^{2-}$  (proveniente do  $H_2O$  presente no eletrólito) e formam uma camada de óxido compacto e insolúvel no eletrólito;

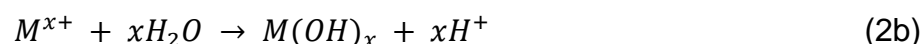
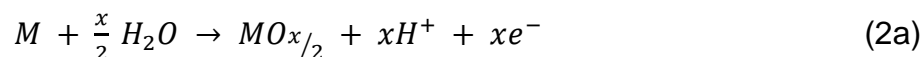
3) Sob condições específicas, reações de obtenção de óxido e dissolução coexistem, levando à formação de um óxido poroso.

## 2.3. Óxidos compactos e nanoestruturados

### 2.3.1. Obtenção de óxidos compactos

Para os óxidos compactos, os íons  $M^+$  oriundos do metal reagem com  $O^{2-}$  (proveniente do  $H_2O$  presente no eletrólito) e formam uma camada de óxido compacto e insolúvel no eletrólito (Schmuki, P., 2011).

As reações químicas que ocorrem no anodo podem ser descritas por:



Após iniciada a reação de formação do óxido, seu crescimento é determinado pela mobilidade dos íons, sendo o campo elétrico a sua força motriz, e suas taxas de migração pelo óxido. Há uma espessura limite até a qual o campo elétrico atua como força motriz para a migração das espécies iônicas. Com o aumento da espessura do óxido, é possível perceber uma queda exponencial na corrente anódica com o tempo, até que o efeito do campo pode ser desprezado. A espessura limite do óxido depende especialmente do potencial aplicado. Comumente, o óxido formado na interface óxido-eletrólito é menos denso que o óxido formado na interface metal-óxido. Isso é justificável pela presença de oxihidróxidos na superfície do óxido (Schmuki, P., 2011).

O mecanismo de formação de óxidos em metais válvula (Ti, Ta, W, Nb, Al, Zr, Hf) em método potenciodinâmico segue o Modelo de Alto Campo (HFM –

*High Field Model*). Com o efeito de um campo elétrico ( $\varepsilon$ ) da ordem de  $10^6 \sim 10^7$  V/cm, a densidade de corrente é expressa pela equação:

$$j = A \cdot \exp(B\varepsilon) \quad (1)$$

Sendo:

$$\varepsilon = \frac{V}{L} \quad (2)$$

Onde:

$j$  = densidade de corrente

$\varepsilon$  = campo elétrico

$V$  = potencial aplicado

$L$  = espessura do filme de óxido

$A$  e  $B$  = constantes dependentes do material e da temperatura

Em método potenciodinâmico, percebe-se que a partir de um pico anódico (um pico de corrente anódica) há uma região onde a corrente pouco varia com o aumento do potencial, o que evidencia a formação superficial de um óxido protetor e de espessura constante para um dado potencial. Para o Titânio cp e para a liga Ti-6Al-4V, a taxa de anodização é de cerca de 2,5 nm/V, portanto, indicando que a espessura final do filme de óxido tem uma relação linear com o potencial aplicado (Marino, C.E.B., 2001). Visto a semelhança química entre o Titânio, Tântalo e outros metais válvula, admite-se que tais metais possuam comportamento semelhante e, assim, por meio deste modelo crescimento, pode-se estimar a espessura de óxidos anódicos obtidos sobre estes metais.

Yang e colaboradores, em 2012, realizaram um trabalho a fim de avaliar tensões internas associadas à formação e cristalização de óxidos anódicos compactos de Tântalo por influência de um campo elétrico. Para a obtenção do óxido compacto por anodização foi utilizado um eletrólito composto por água / etilenoglicol em potenciais de 50 e 85 V com um máximo de corrente definido

em 0,3 mA, a fim de se obter camadas de óxido de 100 e 160 nm, respectivamente. Yang, através de um método óptico de medição de tensão pôde comprovar a formação do filme de óxido e uma tensão compressiva superficial associada a tal. O autor conclui que a densidade de corrente tem influência na tensão compressiva desenvolvida nas superfícies, a qual é maior para maiores correntes.

### **2.3.2. Obtenção de óxidos nanoestruturados**

Para que a formação de óxidos nanoestruturados seja possível, é preciso que, simultaneamente, reações de formação e dissolução desta camada passiva ocorram, assim, a formação destas películas nanoporosas é privilegiada. Para que esse óxido, além de poroso, seja realmente nanoestruturado, o controle da composição do eletrólito é de essencial importância. Já em 1979, Kelly estudou a influência de fluoretos na passivação do Titânio e concluiu que para concentrações baixas de fluoretos ( $10^{-2}$  mol/L<sup>-1</sup> de NaF) em soluções ácidas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, e HNO<sub>3</sub> era possível obter camadas de óxido poroso. Entretanto, Kelly não analisou a superfície de óxido via microscopia eletrônica com grandes aumentos, a fim de observar a provável morfologia nanoestruturada obtida em seu experimento. Em 1999, Zwilling e colaboradores reportaram pela primeira vez a obtenção de óxidos anódicos nanoestruturados sobre Titânio, onde camadas organizadas de nanotubos foram obtidas. A conclusão obtida por Zwilling e colaboradores foi que a adição de pequenas quantidades de fluoretos era a razão principal para a formação dessas nanoestruturas.

Concentrações ideais de fluoretos devem estar presentes para que se obtenham óxidos nanoestruturados. Concentrações muito baixas de fluoretos ( $\leq$  0,05% em massa) no eletrólito tendem a não apresentar efeito aparente e a formação de um óxido compacto é o resultado mais provável. Concentrações muito altas (acima de 1% em massa) tendem a ser agressivas e, portanto, os íons F<sup>-</sup> são consumidos imediatamente para formação do composto [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> e não há formação aparente de óxido. Quando a concentração de fluoretos é ideal (0,3 – 0,5% em massa), as reações de formação de óxido e solvatação dos íons metálicos (em compostos solúveis no eletrólito) coexistem, sendo possível

observar a formação de um óxido poroso e/ou na forma de nanotubos auto-organizados (Schmuki, P., 2011).

A estrutura de nanotubos atua de forma excepcional na osseointegração. Estudos de Oh, em 2006, indicam que a estrutura de nanotubos auto-organizados em Titânio pode motivar uma melhora de até 400% na adesão celular ao implante.

Tsuchiya e colaboradores, também em 2006, fizeram um estudo comparativo entre a estrutura de nanotubos de óxido de Titânio e óxidos compactos na nucleação e no crescimento da hidroxiapatita em SBF. Os autores concluíram que a nanoestrutura obtida melhora substancialmente a formação de hidroxiapatita, visto que em 14 dias a superfície de óxido compacto não apresentava sinais de nucleação de hidroxiapatita, ao passo que a nanoestrutura possuía uma camada espessa e uniforme de hidroxiapatita. Além da morfologia nanoestruturada dos nanotubos, a espessura da camada e a cristalinidade dos óxidos mostraram possuir papel importante no aumento da bioatividade desse substrato. Camadas mais espessas e cristalinas de nanotubos apresentaram maior bioatividade.

Na Figura 3 é possível observar uma representação da reação de ataque à superfície do Titânio que ocasionará a formação das nanoestruturas tubulares. Percebe-se que as reações de oxidação e ataque pelos íons  $F^-$  para formação do composto  $[TiF_6]^{2-}$  acontecem simultaneamente, assim, é possível o entendimento das curvas apresentadas na Figura 4.

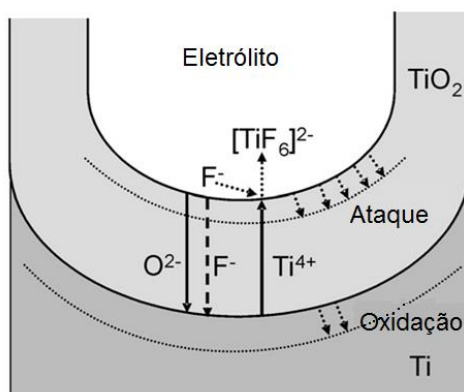


Figura 3: Representação esquemática do crescimento dos nanotubos de óxido de Ti. (Minagar, S., 2012).

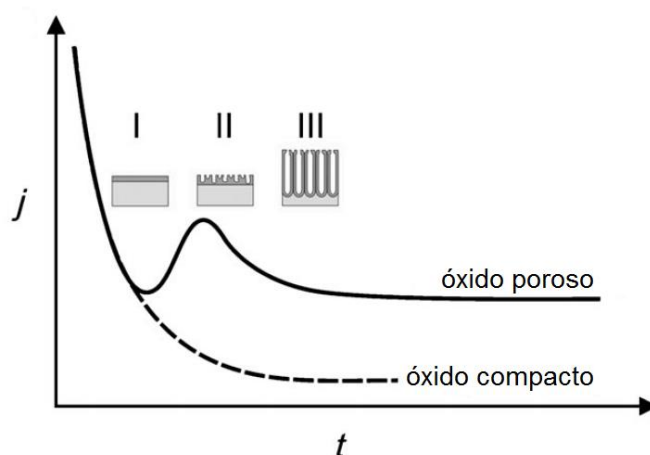
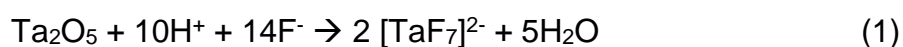


Figura 4: Representação das curvas cronamperométricas obtidas para as anodizações onde se obtêm óxidos porosos e óxidos compactos (Schmuki, P., 2011).

As curvas “corrente-tempo” (cronamperométricas) que podem ser obtidas para monitorar o processo de anodização são específicas a esse processo e orientam a avaliação do resultado do experimento. Pode-se perceber o decaimento exponencial na corrente com o passar do tempo quando há a formação dos óxidos compactos. Isso se deve, exclusivamente, ao crescimento do filme de óxido em espessura até um determinado limite, visto o caráter isolante elétrico do óxido e o menor coeficiente de difusão dos átomos no estado sólido. Para o caso dos óxidos porosos, a curva possui comportamento semelhante em seu estágio inicial, entretanto, um sensível aumento na corrente é percebido quando, pelo ataque químico dos íons  $F^-$  ao óxido pré formado, nanoporosidades são formadas e penetram no óxido. Logo, a corrente apresenta um decaimento até atingir um patamar quando uma estrutura regular de nanoporosidades ou nanotubos é formada (Schmuki, P., 2011).

De forma análoga à formação dos compostos  $[TiF_6]^{2-}$  em substratos de Titânio, compostos  $[TaF_7]^{2-}$  são formados quando a formação dos óxidos nanoestruturados ocorre em Tântalo. A formação do composto  $[TaF_7]^{2-}$  ocorre pela reação:



Os mecanismos de formação e crescimento dos nanotubos de  $Ta_2O_5$  serão estudados nessa pesquisa, visto que os mecanismos são bem descritos

para o  $\text{TiO}_2$  e podem ser correlacionados, pois ambos os metais são quimicamente semelhantes.

#### 2.4. Óxidos anódicos sob Tântalo e suas ligas

O Tântalo, como já citado no Tópico 2.1., é um material relativamente inerte *in vivo*. Além disso, o óxido de Tântalo formado em sua superfície mostra-se altamente estável em uma grande faixa de pH e potenciais. Termodinamicamente, o óxido mais comum e provável de ser formado pelo Tântalo é o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A Figura 5 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

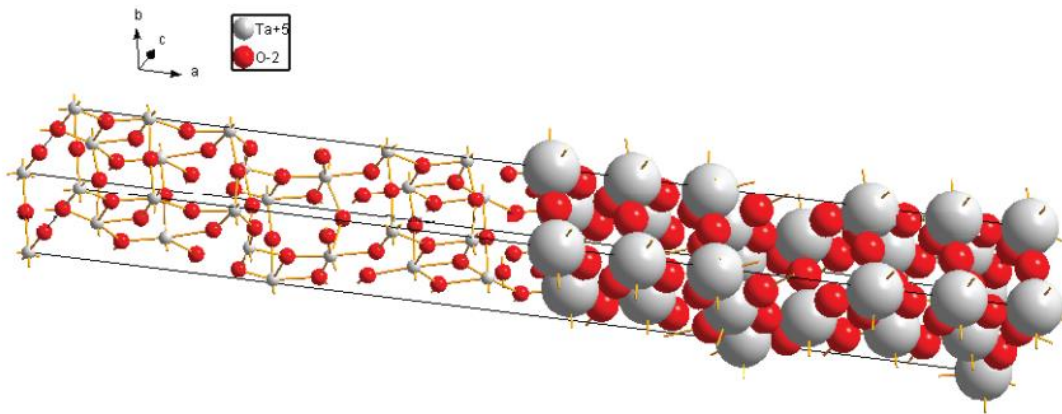


Figura 5: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . (Sawada, H., 1996)

Como percebe-se pela Figura 5, o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  cristaliza-se no sistema ortorrômbico. Os parâmetros de rede para a célula unitária do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  são:  $a=40,293$ ,  $b=3,888$ , e  $c=6,198 \text{ \AA}$

O potencial termodinâmico de formação dos óxidos de Tântalo é mostrado a partir de um diagrama de Ellingham (Figura 6).



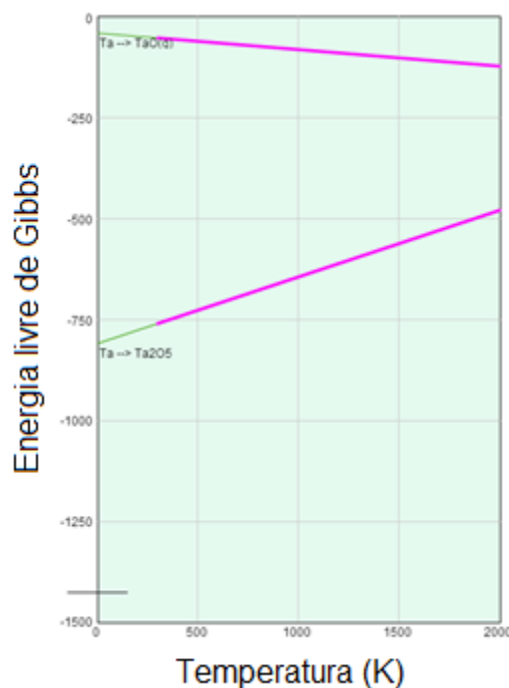


Figura 6: Diagrama de Ellingham para os óxidos de Tântalo, evidenciando a maior estabilidade do óxido Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em comparação ao óxido TaO (Universidade de Cambridge).

O diagrama de Ellingham é, essencialmente, um diagrama que relaciona a variação da energia livre de um composto óxido, sulfeto ou cloreto em função da variação da temperatura. Na Figura 6, o óxido de estequiometria Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode ser considerado como o mais estável ( $\Delta G < 0$ ) em toda a faixa de temperatura considerada no gráfico.

Analogamente aos diagramas de equilíbrio para composição e temperatura, os diagramas de Pourbaix nos oferecem a estabilidade termodinâmica de compostos e espécies iônicas em uma faixa de pH e potenciais. Em síntese, os diagramas de Pourbaix podem ser utilizados para prever comportamentos de corrosão, imunidade, dissolução ativa e passividade de um metal com relação ao pH e potenciais. O diagrama de Pourbaix para o Tântalo, Figura 7, mostra as regiões de potencial e pH onde o óxido de Tântalo mantém-se termodinamicamente estável.

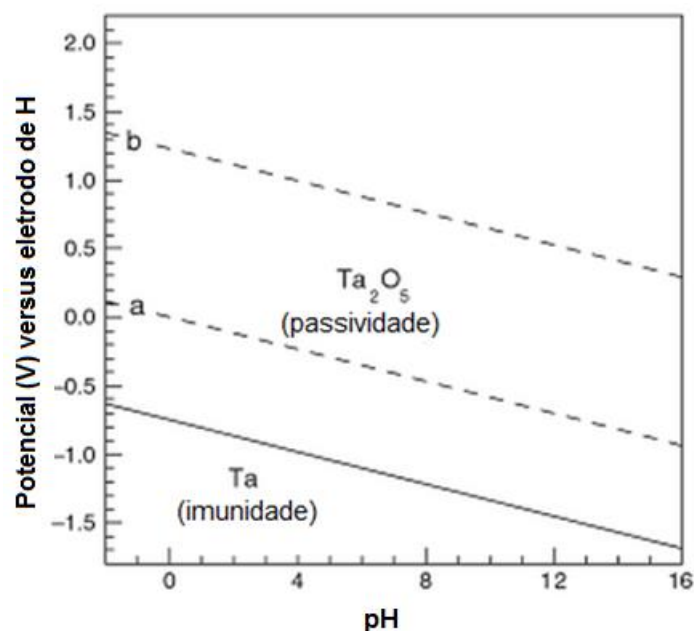
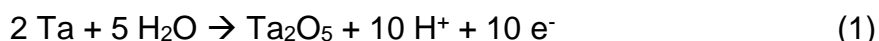


Figura 7: Diagrama de Pourbaix para o Tântalo em meio aquoso (Pourbaix, 1963).

As linhas tracejadas (a) e (b) delimitam a estabilidade termodinâmica da água, ao passo que as linhas cheias delimitam a estabilidade dos compostos de Tântalo. Analisando o diagrama acima, é possível comprovar que o óxido  $Ta_2O_5$  é a espécie mais estável em uma grande faixa de pH e potencial.

#### 2.4.1. Métodos e mecanismos de obtenção de óxidos de Tântalo

O mecanismo de obtenção de óxidos compactos de Tântalo é conhecido e análogo ao mecanismo de obtenção de óxidos de Titânio. Isso se deve ao fato de ambos os metais pertencerem a uma classe de metais conhecida como “metais válvula” (Ti, Ta, W, Nb, Al, Zr, Hf) os quais possuem a característica comum de formar espontaneamente uma camada passiva de óxidos de difícil redução em água ou condições atmosféricas comuns. A reação química para obtenção do óxido pode ser descrita como:



Como citado no Tópico 2.3.1., o mecanismo de crescimento destas películas de óxido obedece ao Modelo de Alto Campo.

Em 1965, Randall e colaboradores estudaram a obtenção de óxidos anódicos de Tântalo em eletrólitos ácidos. Os ácidos sulfúrico e fosfórico, em várias concentrações, foram utilizados como eletrólito para a anodização. O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção do óxido de Tântalo e investigar a influência do eletrólito na composição química dos óxidos obtidos. Os pesquisadores perceberam que há a incorporação de espécies do eletrólito ao óxido durante a anodização, sendo a massa incorporada função da concentração do eletrólito utilizado. O mecanismo de incorporação, até então, dava-se através de um mecanismo não muito bem compreendido. Comparou-se a massa incorporada de fósforo e enxofre ao  $Ta_2O_5$  quando a anodização deu-se em ácidos sulfúrico e fosfórico em baixas concentrações. A fim de obter as massas incorporadas de enxofre e fósforo, Randall obteve óxidos anódicos galvanostáticos em ambos os ácidos em diferentes temperaturas e comparou a capacitância dos filmes com a capacitância do  $Ta_2O_5$  puro (Randall, J.J., 1965)

A Figura 8 apresenta um dos resultados obtidos pelos pesquisadores. Com o estudo de Randall, pode-se perceber que a incorporação de fósforo é consideravelmente maior, visto que as escalas de incorporação nos diferentes eletrólitos são diferentes e a concentração dos ácidos é também diferente.

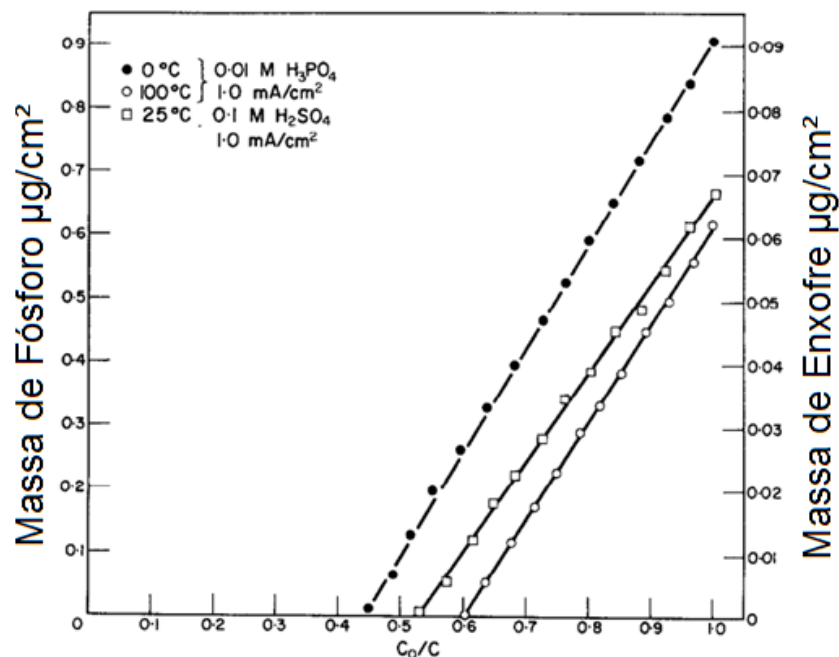


Figura 8: Capacitância recíproca em função da incorporação de espécies do eletrólito ao óxido de Tântalo (Adaptado de Randall, J.J., 1965).

Neste mesmo trabalho, Randall dissolveu as películas anódicas em HF e percebeu que o efeito de incorporação das espécies do eletrólito dava-se apenas na região mais externa do óxido, o que levou o pesquisador a crer que o óxido é formado por duas camadas distintas; uma interna e uma externa. A camada interna, compacta, sendo composta de  $Ta_2O_5$  em sua forma estequiométrica e a camada mais externa, menos compacta, sendo composta por  $Ta_2O_5$  e espécies incorporadas do eletrólito. Os óxidos obtidos anodicamente que apresentam estas duas camadas distintas são chamados de óxidos bicamada.

Em 1969, Amsel e colaboradores estudaram a influência do eletrólito na composição química de filmes anódicos em Tântalo. A primeira constatação deste trabalho é que quanto maior for a concentração do ácido utilizado, maior será a incorporação de espécies ao óxido. Ainda neste trabalho, Amsel percebeu que a dissolução de filmes era maior tanto quanto maior fosse a incorporação de espécies do eletrólito ao filme. Amsel afirma que inhomogeneidade química do óxido, resulta em uma maior reatividade química do mesmo e, portanto, reflete-se em uma maior taxa de dissolução (Amsel, G., 1969)

Mais recentemente, Lu e colaboradores (Lu, Q., 2002) também estudaram a incorporação de fósforo ao óxido e perceberam que com o aumento da temperatura de anodização, é possível diminuir a massa de fósforo incorporada ao óxido, assim como uma menor densidade de corrente. Isso se deve ao fato de que menores campos elétricos promovem menores forças motrizes para os ânions oriundos do ácido fosfórico, os quais são por natureza menos móveis por tratarem-se de ânions poliatômicos.

Um mecanismo de incorporação de espécies do eletrólito aos óxidos obtidos anodicamente sobre o Tântalo foi proposto por Sloppy e colaboradores em 2013 (Sloppy, J.D., 2013), sendo possível compreender a formação dos óxidos bicamada. Os pesquisadores estudaram a fundo a obtenção de óxidos anódicos sobre Tântalo em ácido fosfórico. Os pesquisadores propuseram um modelo onde, o crescimento do óxido dá-se por etapas distintas, onde há o crescimento do óxido na interface metal-óxido e na interface óxido-solução. Assim, a camada mais interna do óxido (composta apenas por  $Ta_2O_5$ ) dá-se pela criação de lacunas de oxigênio na interface metal-óxido e a camada mais externa

(aquela que incorpora espécies do eletrólito), forma-se pela produção de intersticiais de Tântalo, os quais migram pelo óxido e hidrolisam-se na interface óxido-solução para formar compostos.

Estudos de Wang e colaboradores, em 2012, mostraram que eletrólitos a base de HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e água deionizada foram adequados para a obtenção de óxidos nanoestruturados em Tântalo. Para amostras anodizadas em 15 V, por 90 segundos a temperatura ambiente, obteve-se nanotubos de diâmetro médio de 20 nm e espessura de 920 nm. No mesmo estudo, Wang e colaboradores constataram que a estrutura de nanotubos é susceptível a maior adsorção de proteínas, a qual pode ser associada à hidrofiliabilidade do tratamento superficial e é de essencial importância para a bioatividade do implante (Wang, N., 2102).

Em um eletrólito semelhante (HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Tsuchiya e colaboradores, em 2009, obtiveram com sucesso uma estrutura de nanotubos para ligas Titânio-Tântalo em várias composições químicas (13, 25, 50 e 80% em massa de Tântalo). O potencial utilizado foi de 20 V, este sendo mantido por cerca de 3 horas. Os resultados obtidos indicaram que a estabilidade dos óxidos formados varia de forma considerável de acordo com a modificação na composição química da liga. Composições mais ricas (especialmente 80%) em Tântalo produziram óxidos mais protetores, mostrando densidades de corrente inferiores para um mesmo potencial ao longo do tempo. Composições com menor teor de Tântalo (principalmente 13%) favoreceram a formação de óxidos principalmente de Titânio, menos protetores e mais susceptíveis a dissolução. Outra conclusão obtida a partir desse estudo foi a dependência da composição química e homogeneidade microestrutural na formação dos nanotubos. Diferentemente de outros estudos com eletrodos de metais puros, foi possível observar uma distribuição bimodal de diâmetro médio de nanotubos, sendo estes diretamente dependentes da composição química dos óxidos formados e sua cinética de crescimento.

Wei, Macak e Schmuki, em 2008 propuseram a anodização de Tântalo em um eletrólito composto de glicerol e NH<sub>4</sub>F, onde o objetivo principal do estudo era obter camadas de óxido mais espessas, visto que em eletrólitos ácidos a espessura máxima obtida foi de cerca de 1 µm. Para concentrações de 0,2 mol/L<sup>-</sup>

<sup>1</sup> de  $\text{NH}_4\text{F}$ , sob potencial de 20 V durante 3 horas, obteve-se a espessura ótima de 16  $\mu\text{m}$  de óxido. Esse estudo, além do seu escopo, mostrou a influência do teor de  $\text{H}_2\text{O}$  presente no eletrólito na densidade de corrente durante a anodização. Teores de água, ainda que muito baixos (1 mL em 250 mL de eletrólito) tendem a conferir um caráter passivador ao eletrólito, diminuindo a densidade de corrente do processo e, portanto, limitando o crescimento da camada de óxido.

Além da obtenção dos nanotubos, é essencial que caracterize-se a estabilidade dessas nanoestruturas em meio fisiológico, afinal, deseja-se que esses óxidos mantenham-se estáveis ao longo do tempo em um implante. Para avaliar a estabilidade dos óxidos obtidos através de técnicas eletroquímicas, a varredura de potenciais e a medida do potencial de circuito aberto são os métodos mais utilizados.

Em 2003, Souza e Robin caracterizaram ligas Ti-Ta (20, 40, 60, 80% em massa de Ta) e Titânio e Tântalo isoladamente, por medidas de potencial de circuito aberto em meio corrosivo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  80%). Souza e Robin monitoraram o experimento por 3 horas e observaram que o Titânio isoladamente e a liga Ti-20Ta apresentam potenciais de circuito aberto mais negativos com o passar do tempo, podendo ser um indicativo da dissolução da camada de óxido superficial e, portanto, formação de uma superfície ativa. O tempo necessário para que o potencial diminua é maior na liga Ti-20Ta, mostrando que o óxido formado possui menor taxa de dissolução que o óxido formado no Titânio isoladamente. Para a liga Ti-40Ta, o comportamento observado é o de passividade em estágios iniciais, entretanto, com o passar do tempo, observa-se um comportamento ativo, semelhante à liga Ti-20Ta. Para teores de Tântalo superiores a 40% em massa nas ligas Ti-Ta e para o Tântalo puro, o potencial de circuito aberto mantém-se em valores nobres, indicando a não dissolução do óxido e manutenção da passivação conferida pelo mesmo ao longo de tempo. Com os dados obtidos, Souza e Robin puderam concluir que a resistência à corrosão das ligas é aumentada com a adição de Tântalo e que tal aumento é devido à maior estabilidade dos óxidos formados.

Em um estudo muito semelhante, também de Souza e Robin, os autores investigaram a resistência à corrosão do Titânio, Tântalo e das ligas Ti-Ta (20 e 40% em massa de Tântalo) em  $H_2SO_4$  de diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80%) e em diferentes temperaturas (25, 50 e 75 °C) por meio de medidas de potencial de circuito aberto. Foi observado que em temperaturas mais baixas, a tendência à corrosão e perda da característica protetora do óxido é menor se comparada a altas temperaturas. De forma semelhante, baixas concentrações de  $H_2SO_4$  conferiram menor poder corrosivo, ao passo que altas concentrações tendem a dissolver mais facilmente as camadas de óxido do Titânio puro e ligas com menor percentual de Tântalo. Os autores concluíram, novamente, que a adição de Tântalo tem papel fundamental no aumento do caráter protetor do óxido formado na superfície das ligas Ti-Ta.

## Capítulo 3 – Objetivos

### 3.1. Objetivos gerais

Esta pesquisa tem como objetivo geral o estudo da influência de diferentes eletrólitos ácidos e métodos de obtenção na estabilidade eletroquímica e propriedades mecânicas do óxido de Tântalo, este obtido através de oxidação anódica visando aplicações biomédicas.

### 3.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, pretende-se com essa pesquisa:

- Obter óxidos compactos e nanoestruturados sobre Tântalo a fim de comprovar a possibilidade de sua obtenção nas condições propostas (eletrólito, potencial, método e tempo);

- Analisar a influência dos diferentes eletrólitos ácidos nas propriedades dos óxidos anódicos obtidos sobre Tântalo;

- Avaliar a influência da metodologia eletroquímica na estabilidade eletroquímica dos óxidos de Tântalo obtidos;

- Caracterizar o material via microscopia, a fim de relacionar os parâmetros do processo de anodização com a morfologia dos óxidos;

- Avaliar a estabilidade das películas anódicas em solução de sangue artificial em longo prazo, com a intenção de comprovar a possibilidade de utilização desses materiais em meio corpóreo;

- Identificar os óxidos obtidos para comprovar a formação de óxidos de Tântalo na estequiometria  $Ta_2O_5$ ;

- Identificar e caracterizar a estrutura dos óxidos formados em diferentes eletrólitos ácidos quanto a sua estrutura amorfa ou cristalina por meio de espectroscopia Raman;

- Caracterizar as amostras mecanicamente quanto à sua resistência ao arrancamento e módulo de elasticidade, assim, avaliando eventuais



modificações mecânicas associadas ao eletrólito e método de obtenção do óxido superficial no metal base.

## **Capítulo 4 – Materiais e métodos**

O material base de toda a pesquisa é o Tântalo em sua forma metálica, adquirido do fabricante Sigma-Aldrich na forma de folha com 1 mm de espessura. Seu grau de pureza é de 99,9+%.

Todas as amostras sujeitas aos processos eletroquímicos, como a anodização e voltametria cíclica, foram lixadas até lixa de granulometria 600  $\mu\text{m}$  com a intenção de obter superfícies com rugosidade semelhante e, assim, torná-las comparativas. Além do lixamento, realizou-se limpeza com ultrassom em três diferentes meios líquidos; acetona, álcool isopropílico e água destilada, nesta sequência, por 15 minutos cada, a fim de retirar qualquer resquício de impurezas na superfície do metal base.

### **4.1. Caracterização do metal base**

A caracterização do material foi feita através de dois métodos; sendo que por meio da metalografia foi possível caracterizar o material microestruturalmente, e pela voltametria cíclica, a caracterização do comportamento eletroquímico.

Para a metalografia utilizou-se uma preparação metalográfica padrão, com:

- lixamento: lixas 220, 320, 400, 600 e 1200;
- polimento: suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1 e 0,3  $\mu\text{m}$ ;
- ataque químico: 20 ml HF + 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  por 2 minutos;

As imagens foram obtidas através de um microscópio confocal FV10i do fabricante Olympus com luz laser ultravioleta.

Com a utilização do potenciostato microquímica MQPG-01, obteve-se o perfil voltamétrico para o Tântalo, em triplicata, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho (Tântalo), contra eletrodo (Platina) e eletrodo de referência (calomelano saturado). O eletrólito utilizado foi

o PBS (*phosphate buffer solution*), uma solução de concentração salina semelhante ao corpo humano ( $\text{NaCl}$   $8.0 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{KCl}$   $0.2 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$   $1.15 \text{ g.L}^{-1}$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0.2 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \sim 7$ ) e a velocidade de varredura empregada foi de  $50 \text{ mV/s}$ , sendo esta determinada por ser comumente utilizada no estudo de metais válvula.

#### 4.2. Obtenção dos óxidos compactos

Para a obtenção potencioestática dos óxidos compactos utilizou-se uma célula eletroquímica de dois eletrodos, onde um *o-ring* delimitava a área na qual o eletrodo de trabalho estava em contato com o eletrólito ( $0,28 \text{ cm}^2$ ). Utilizou-se um contra eletrodo inerte de Platina e um pino metálico de CuZn para promover o contato elétrico entre o eletrodo de trabalho e os condutores conectados à fonte de tensão. A fonte de tensão utilizada para a obtenção dos óxidos em método potencioestático a  $20 \text{ V}$  ( $1 \text{ h}$ ) foi a fonte da marca Minipa, modelo MPL – 1305M. Optou-se pelo tempo de uma hora para que o processo de oxidação atingisse o equilíbrio e a espessura máxima do filme de óxido de Tântalo para o potencial de  $20 \text{ V}$ . Já a obtenção dos óxidos pelo método potencioestático e pelo método potenciodinâmico até  $5 \text{ V}$  foi feita no potencioestato Microquímica MQPG-01. Não se utilizou um eletrodo de referência nos sistemas de anodização (potencioestática) desta pesquisa por acreditar-se que a variação de potencial na superfície do eletrodo de trabalho é desprezível se comparada ao potencial aplicado. A Figura 9 exhibe a célula eletroquímica e a fonte de tensão utilizada. A Figura 10, por sua vez, exhibe o potencioestato Microquímica MQPG-01 e o computador com o qual está interfaceado.

Os óxidos foram obtidos com as seguintes condições:

- Método potencioestático ( $20 \text{ V}$ ) por uma hora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ambos na concentração de  $1 \text{ mol. L}^{-1}$ ;
- Método potencioestático ( $5 \text{ V}$ ) por uma hora em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ambos na concentração de  $1 \text{ mol. L}^{-1}$ ;
- Método potenciodinâmico, sendo  $E_i$  (potencial inicial) de  $-1 \text{ V}$  e  $E_f$  (potencial final) de  $5 \text{ V}$ . A velocidade de varredura empregada foi de  $50 \text{ mV/s}$ ,

comum para metais do tipo válvula. Os eletrólitos utilizados foram  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ambos na concentração de  $1 \text{ mol. L}^{-1}$ ;

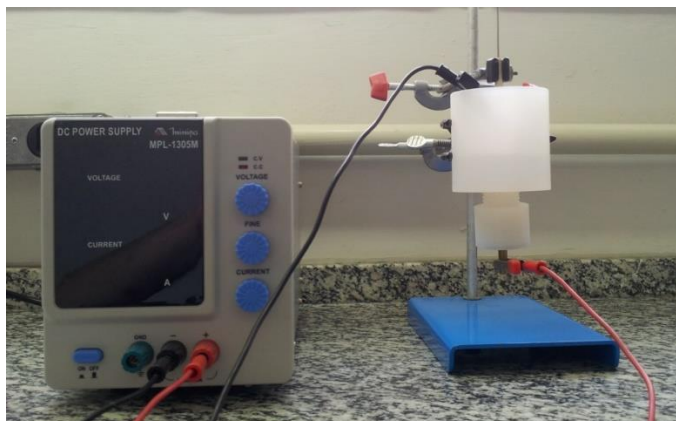


Figura 9: Sistema eletroquímico utilizado na obtenção de óxidos anódicos potenciostáticos de Tântalo.



Figura 10: Potenciostato microquímica MQPG-01 e o computador com o qual está interfaceado.

Com a intenção de apresentar os perfis cronoamperométricos para a obtenção de óxidos pelo método potenciostático, um multímetro da marca Minipa, modelo ET-2652, foi utilizado e os dados foram coletados a cada 10 segundos. As curvas de obtenção para o método potenciodinâmico foram obtidas pelo próprio software do potenciostato utilizado.

#### **4.2.1. Ensaio de estabilidade eletroquímica dos óxidos compactos – Potencial de circuito aberto**

Após a obtenção dos óxidos compactos, o ensaio de potencial de circuito aberto foi realizado. O potencial de circuito aberto foi medido contra um eletrodo de referência de calomelano saturado logo após o processo de oxidação e após a imersão das amostras em sangue artificial por 15, 30 e 60 dias mantidas a uma temperatura aproximada de 36,5 °C. A imersão em sangue artificial representou o estudo da dissolução espontânea da camada de óxido em um meio corrosivo (de composição química NaCl 6,8 g L<sup>-1</sup>, KCl 0,4 g L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O 0,2 g L<sup>-1</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,026 g L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,126 g L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub> 0,1 g L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 2,2 g L<sup>-1</sup> – ASTM F 2129 - 2008). O tempo de ensaio foi de 1,5 hora para os óxidos obtidos a 20 V e de 2 horas para os outros óxidos para a estabilização total do potencial de equilíbrio. As leituras dos potenciais de circuito aberto foram feitas em solução de PBS. Todas as condições experimentais foram realizadas em triplicata.

#### **4.2.2. Ensaios para a avaliação das propriedades mecânicas: riscamento e nanoindentação**

Para avaliar as propriedades mecânicas dos filmes de óxido compacto obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h), realizaram-se testes de indentação instrumentada no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos da UFPR. O equipamento utilizado foi o Nano Indenter XP, do fabricante MTS Instruments. Duas propriedades mecânicas dos óxidos foram determinadas: o módulo de elasticidade e a adesividade ao substrato, sendo a última testada através de um ensaio de riscamento. Pela sua menor espessura de filme de óxido de Tântalo, as amostras obtidas até 5 V não foram testadas.

Diferentemente das outras análises desta pesquisa, os óxidos testados pelas técnicas descritas neste tópico foram obtidos sobre um substrato previamente polido, visto que a rugosidade superficial de uma superfície apenas lixada poderia influenciar nas medidas realizadas pelo indentador. Para o polimento, uma preparação padrão foi feita por lixamento com lixas 280, 600,

800 e 1500 e posterior polimento com suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de partículas de 1 e  $0,3 \mu\text{m}$ .

Para a indentação instrumentada utilizou-se um indentador Berkovich (identificado na Figura 11), sendo possível analisar o substrato polido de Tântalo e os óxidos obtidos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Uma matriz de 25 indentações foi realizada, com carga máxima de carregamento de 1 gf, em 8 carregamentos. Através do método de Oliver e Pharr (Oliver; Pharr, 2004), base para o desenvolvimento da norma ISO – 14577 (*Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and material parameters*) (CEN, 2002), foi possível calcular o módulo de elasticidade das películas de óxido.

O ensaio de riscamento foi realizado com três diferentes cargas máximas; 10, 30 e 50 mN com 3 riscos em cada carga e mais uma vez, utilizou-se o indentador Berkovich. Todos os riscos foram feitos em rampa e com  $600 \mu\text{m}$  de comprimento, sendo a velocidade de deslocamento ( $10 \mu\text{m/s}$ ) do indentador constante em relação à superfície. Os perfis de penetração da ponta foram monitorados antes, durante e após o riscamento da superfície.

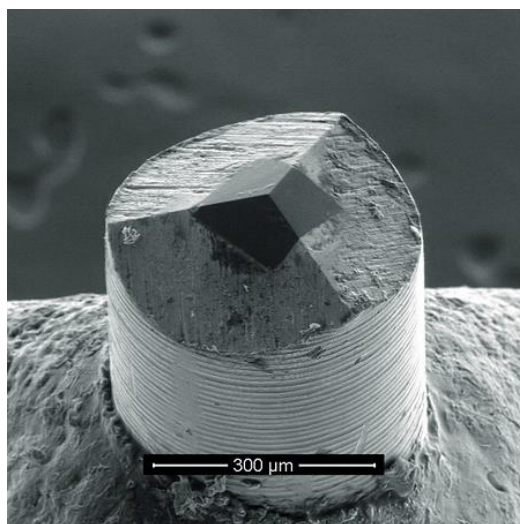


Figura 11: Exemplo de um indentador Berkovich visto por microscopia eletrônica de varredura. (Universidade de Nebraska)

#### 4.3. Obtenção de óxidos nanoestruturados

A fim de obter óxidos nanoestruturados, a descrição na literatura, já citada anteriormente, sugere a adição controlada de espécies que podem

fornecer íons  $F^-$ , assim, optou-se pela manutenção da concentração do ácido base do eletrólito ( $H_2SO_4$ ) para manter-se o referencial comparativo entre os óxidos e variar-se a concentração de íons  $F^-$  com a adição de HF (ácido fluorídrico) e  $NH_4F$  (fluoreto de amônio). Os compostos variam entre si pela maior facilidade de dissociação destes em meio aquoso, sendo que o sal apresenta um maior grau de dissociação e é comumente utilizado na obtenção de nanotubos em materiais do tipo  $\alpha+\beta$  (a liga  $Ti6Al4V$ , por exemplo).

Os eletrólitos utilizados para a obtenção dos óxidos nanoestruturados foram:  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) + 0,17 (0,3 wt%) ou  $1,15 \text{ mol. L}^{-1}$  (2 wt%) de HF e  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ mol. L}^{-1}$ ) + 0,14 (0,5 wt%) ou 0,35 (1,2 wt%) ou  $0,7 \text{ mol. L}^{-1}$  (2,45 wt%) de  $NH_4F$ . O método de obtenção foi o potenciostático, e o tempo de polarização foi de 1 hora. Utilizou-se um contra eletrodo inerte de Platina. A concentração dos íons  $F^-$  foi escolhida com base na literatura, entretanto, desejou-se manter em  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  concentração do ácido base do eletrólito.

#### **4.4. Caracterização morfológica (MEV) e de composição química (XPS)**

A caracterização morfológica das superfícies dos materiais estudados nesta pesquisa foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. Os testes de riscamento necessitam de análise por imagem, pois sua interpretação é facilitada por este método.

Para a caracterização da composição química dos materiais estudados nesta pesquisa, a técnica de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) foi utilizada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces do Departamento de Física da UFPR, no equipamento ESCA3000 (VG Microtech), em pressão de  $3 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$ . A radiação utilizada foi  $Al K\alpha$ , energia de banda de 50 eV para o espectro completo e 20 eV para os espectros específicos, os ensaios foram realizados nos óxidos obtidos potenciostaticamente a 20 V em ambos os eletrólitos. Tomou-se como base o fotoelétron C1s como energia de ligação padrão de 284,5 eV. Para avaliar os espectros obtidos, utilizou-se da base de dados disponível na internet, no site do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2014).

#### 4.5. Espectroscopia Raman – Caracterização estrutural

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste na análise do espalhamento de luz pela matéria. A luz, tratando-se de uma onda eletromagnética, ao atingir uma superfície tem uma fração refletida e uma fração transmitida para o interior do material. Desta parcela de luz que é transmitida através da superfície, uma parte dela é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. Uma pequena parcela desta luz retransmitida apresenta uma frequência diferente da luz incidente, e o processo que rege este fenômeno tem o nome de espalhamento Raman (ASM – American Society for Metals Handbook. Materials characterization. V. 10. 1992)

Coletando-se os dados de radiação espalhada, pode-se obter informações dos modos de oscilação de um meio, os quais dependem das interações entre os átomos constituintes do meio em questão. De um ponto de vista científico, a espectroscopia Raman pode ser utilizada, portanto, para o estudo de alterações composicionais e estruturais que tenham influência na organização atômica de um material (ASM – American Society for Metals Handbook. Materials characterization. V. 10. 1992)

Nesta pesquisa utilizou-se a espectroscopia Raman para a identificação da estrutura amorfa ou cristalina dos óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Comumente, este tipo de análise é realizada por meio de Difração de Raios-X, contudo, por tratar-se de um filme óxido de baixíssima espessura (algumas dezenas de nanômetros), a espectroscopia Raman foi identificada como uma técnica de análise rápida e simplificada para o material desta pesquisa.

Duas amostras foram testadas: óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cada amostra foi analisada em 5 diferentes pontos. O feixe de luz incidente utilizado foi um laser, não polarizado, de Argônio com comprimento de onda de 532 nm e potência de 20 mW. O intervalo de deslocamento Raman analisado foi de 49 a  $1549 \text{ cm}^{-1}$ , em abertura de 50  $\mu\text{m}$ , com um tempo de coleta de 30 segundos, sendo que 3 medidas foram realizadas para a obtenção de uma média.



## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização do metal base: Tântalo

Com o objetivo de caracterizar o material base desta pesquisa, ensaios de caracterização microestrutural e eletroquímica foram realizados. Para a caracterização microestrutural, a técnica de metalografia foi realizada a fim de identificar as fases presentes e sua distribuição ao longo do material.

#### 5.1.1. Caracterização microestrutural: metalografia

A metalografia é a técnica utilizada para a determinação da microestrutura de metais e suas ligas, assim como o estudo da relação entre sua composição química, propriedades físicas e mecânicas.

A Figura 12 mostra o aspecto visual do material após o embutimento, lixamento e polimento.



Figura 12: Amostras de Tântalo após embutimento, lixamento e polimento.

Após o polimento, o material não apresentou riscos visíveis a olho nu e deu-se prosseguimento com um ataque químico. A função do ataque químico é revelar a microestrutura dos materiais através de corrosão localizada em áreas de maior energia, como por exemplo, os contornos de grão. Na Figura 13 está mostrada uma micrografia obtida em microscópio óptico confocal do metal base, Tântalo puro.

A partir da Figura 13, podemos supor que o Tântalo utilizado foi sujeito a um processo de deformação plástica direcional, como a laminação ou processo

semelhante para ser distribuído pelo fornecedor na forma de chapas finas. A morfologia alongada dos grãos indica que o material sofreu deformação plástica no sentido do alongamento, o que tornaria esse material anisotrópico em propriedades mecânicas. Embora os grãos apresentem diferentes colorações, o material ensaiado é monofásico, visto a sua pureza. A razão para as diferentes colorações observadas nessa imagem refere-se às diferentes orientações cristalográficas dos grãos e a maior ou menor susceptibilidade à corrosão dos planos que formam a superfície do material.



Figura 13: Micrografia do Tântalo. A barra de escala tem dimensão de 120  $\mu\text{m}$ .

Os grãos da amostra de Tântalo são considerados grandes, da ordem de mais de 120  $\mu\text{m}$  em sua maior dimensão. Uma microestrutura desta magnitude é sujeita em menor grau ao fenômeno da corrosão intergranular, pois a densidade de contornos de grão é menor, reduzindo-se a energia livre associada à essas regiões. Por tratar-se de um metal puro, a tendência de corrosão intergranular é ainda menor, já que uma das forças motrizes para que esse tipo de corrosão ocorra é o potencial de corrosão que se desenvolve por diferenças na composição, ao longo de uma pequena zona adjacente aos contornos de grão.

### 5.1.2. Caracterização eletroquímica - Voltametria cíclica

O ensaio de voltametria cíclica permite que o comportamento eletroquímico do material de estudo seja compreendido. Através desta técnica é possível obter informações qualitativas de processos termodinâmicos e cinéticos de reações de oxidação e redução.

Por este ensaio eletroquímico, obteve-se o perfil voltamétrico apresentado na Figura 14:

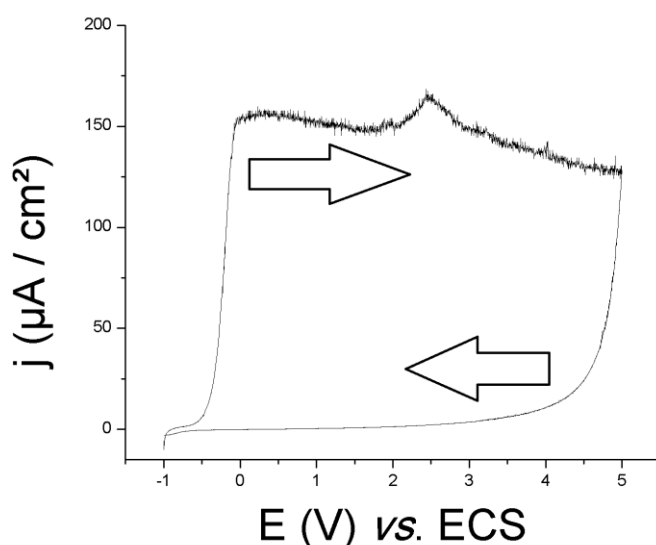


Figura 14: Perfil voltamétrico para o Tântalo numa faixa de potencial de -1 V a 5 V, em PBS com velocidade de varredura de 50 mV/s. O potencial é dado vs. um eletrodo de calomelano saturado (ECS).

O voltamograma foi obtido em potenciais entre -1 e 5 V (vs. ECS) em solução de PBS (pH ~ 6,9) e velocidade de varredura de 50 mV/s. O intervalo de potenciais escolhido compreende a reação eletroquímica relevante para esta pesquisa, sendo esta a formação de um óxido anódico e a passivação do eletrodo de trabalho de Tântalo.

Este perfil voltamétrico apresenta um comportamento característico dos metais do tipo válvula, onde há uma rápida inversão da corrente catódica para anódica quando inicia-se a varredura no sentido de potenciais anódicos. Há, em aproximadamente - 0,05 V, a formação de um pico de corrente anódica. Nesta região do voltamograma, há a formação do óxido:  $Ta_2O_5$ . Percebe-se que há uma

leve queda na corrente anódica com o aumento do potencial, o que pode indicar o caráter protetor do óxido formado. Entre o pico anódico até  $E_f$  (5 V) o Tântalo está passivado, apresentando um nível de corrente da ordem de  $\mu\text{A}$ . A ocorrência de um pico em aproximadamente 2,5 V pode ser devido à formação de óxidos de Tântalo secundários, a transformação de fase de algum óxido obtido anteriormente, ou ainda devido a diferente cinética de crescimento do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em diferentes grãos do metal base (Marino, C. E. B., 2001). Com a inversão da varredura de potenciais para o sentido catódico, a corrente diminui de forma abrupta, tendendo rapidamente a valores próximos de zero e à manutenção de uma corrente constante. Nesta varredura no sentido catódico, não há picos referentes à reação de redução do óxido de Tântalo, mais uma vez, sendo esse comportamento característico aos metais válvula (Kelly, 1982).

## **5.2. Obtenção de óxidos compactos em meios contendo íons sulfato e fosfato**

A presença de uma película de óxido em metais válvula como o Titânio e o Tântalo, pode aumentar significativamente a bioatividade destes materiais, bem como a resistência à corrosão em meio corpóreo (Miyazaki, T., 2002; Zhou, Y.L., 2005). Uma boa resposta bioativa e resistência à corrosão são propriedades essenciais para que implantes ortopédicos possam ser utilizados em longo prazo (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003). Desta forma, buscou-se obter a película de óxido por meio do processo de oxidação anódica potencioestática.

Pelo processo de anodização em eletrólitos ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), foi possível obter películas de óxidos compactos de Tântalo sobre a superfície do substrato metálico de Tântalo. Na Figura 15, em (a) e em (b) têm-se imagens das amostras dos óxidos de Tântalo obtidos potencioestaticamente a 5 V (1 h) e 20 V (1 h), respectivamente, em ácido sulfúrico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cabe ressaltar que as amostras obtidas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) apresentaram a mesma coloração

A diferente coloração adquirida pelas amostras de óxido de Tântalo em (a) e (b) da Figura 15 pode ser associada a um fenômeno físico conhecido como Interferência da luz. O óxido de Tântalo é transparente, entretanto, possui um

índice de refração diferente do ar, por isso, o feixe refratado sofre um deslocamento angular em relação ao feixe incidente. Fenômenos de interferência construtiva e destrutiva podem acontecer em diferentes proporções e, conseqüentemente, variar a cor observada para o óxido de Tântalo de diferentes espessuras (Panjan, M., 2014).

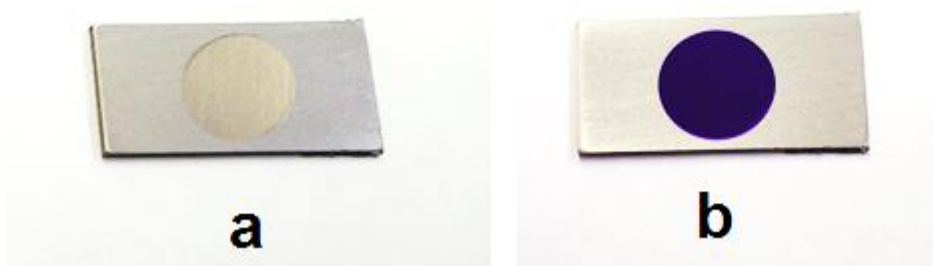


Figura 15: Óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 5 (a) e 20 V (b) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), durante 1 h.

Na imagem da Figura 16 apresenta-se uma amostra de Tântalo recoberto com óxido de Tântalo obtido potenciodinamicamente até 5 V em ácido sulfúrico, entretanto, a coloração do óxido obtido em ácido fosfórico foi exatamente a mesma.

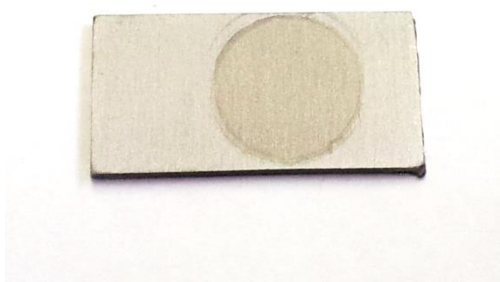


Figura 16: Óxido de Tântalo obtido potenciodinamicamente com  $E_i = -1 \text{ V}$  e  $E_f = 5 \text{ V}$  ( $50 \text{ mV/s}$ ) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Se comparadas as imagens apresentadas nas Figuras 15 e na Figura 16 (a), é possível observar que a coloração obtida pelos óxidos é muito semelhante. Como ambas as amostras foram anodizadas em potenciais até 5 V, é possível supor que a coloração adquirida pelo óxido de Tântalo seja função da espessura

da camada, visto que possivelmente os dois óxidos possuem a mesma espessura. Por meio deste raciocínio, pode-se interpretar que coloração mais escura observada na amostra da Figura 15 (b) possivelmente está associada à maior espessura do óxido crescido a 20 V.

Durante o processo de obtenção potenciostática das películas anódicas, acompanhou-se a densidade de corrente em função do tempo e então, perfis cronoamperométricos foram registrados. Os perfis cronoamperométricos para as condições potenciostáticas a 5 V e 20 V em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) são apresentados a seguir nas Figuras 17 e 18, respectivamente. Os primeiros segundos de anodização, associados ao carregamento da dupla camada elétrica e a nucleação do óxido de Tântalo, são apresentados reduzidos, juntos aos perfis completos.

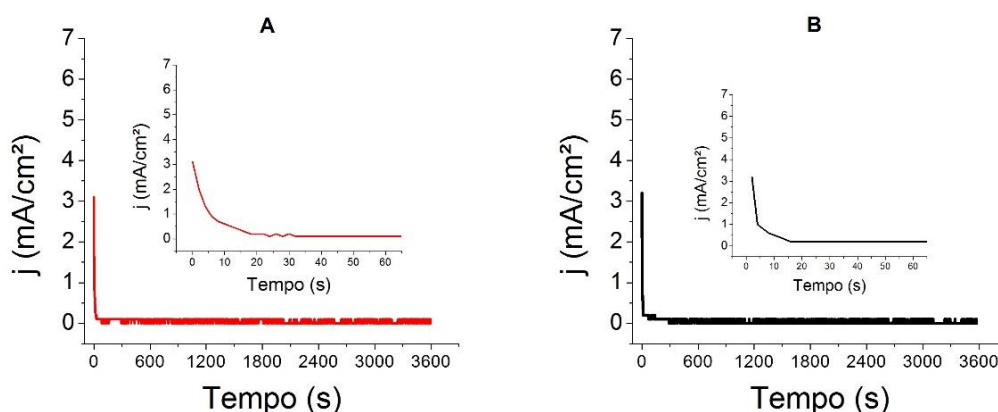


Figura 17: Perfis cronoamperométricos de obtenção de óxido compacto de Tântalo via método potenciostático a 5 V (1 h) em ácido fosfórico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em (a) e em ácido sulfúrico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em (b).

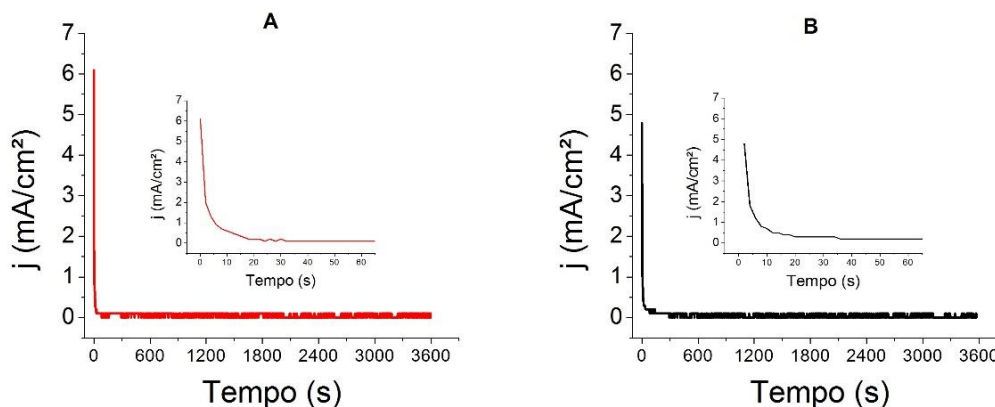


Figura 18: Perfis cronoamperométricos de obtenção de óxido compacto de Tântalo via método potenciostático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em (a) e em ácido sulfúrico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em (b)

Na obtenção de óxidos compactos de Tântalo via método potenciostático, os perfis cronoamperométricos apresentaram, em todos os casos, o comportamento característico dos metais válvula, onde nos primeiros instantes do processo há um máximo de densidade de corrente associado à rápida formação de um óxido de caráter protetor. Pelo próprio caráter protetor do óxido de Tântalo e pela natureza eletroquímica do processo, esse aumento da resistência à passagem de corrente reflete-se em uma queda abrupta da densidade de corrente. Em curto tempo, um patamar de densidade corrente, da ordem de mA, ou até mesmo  $\mu\text{A}$  é atingido e mantido constante até o final do processo de anodização. Ao longo deste patamar, reações de oxidação e redução continuam a ocorrer, entretanto, com cinética mais lenta, afinal, a migração dos ânions e cátions é necessária para que ocorra o espessamento da película de óxido. Nenhum processo paralelo ao de anodização potenciostática foi observado, visto a ausência de picos nestes perfis cronoamperométricos.

Como os perfis cronoamperométricos das Figuras 17 e 18 apresentam grande similaridade é possível que, em ambos os eletrólitos, a cinética de formação do óxido de Tântalo potenciostático seja principalmente influenciada pelo método e pelo potencial de anodização e não pela cinética química similar em meios contendo íons  $(\text{PO}_4)^{3-}$  e  $(\text{SO}_4)^{2-}$ .

No caso da obtenção dos óxidos de Tântalo, pelo método potenciodinâmico, o comportamento anódico também mostrou-se semelhante em ambos os meios ácidos, onde há um pico anódico associado à formação de óxido (Figuras 19 e 20). Pelo método potenciodinâmico, a velocidade de varredura empregada permite um melhor controle dos parâmetros eletroquímicos (Young, L., 1971). Na Figura 19 está apresentado um perfil voltamétrico para a obtenção de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pelo método potenciodinâmico em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e na Figura 20, a mesma obtenção é apresentada, contudo, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Nos perfis potenciodinâmicos, um pico de corrente anódica pode ser observado com o aumento do potencial. No pico de densidade de corrente anódica, há a oxidação do Tântalo e formação do óxido de Tântalo por meio da

migração dos íons de Tântalo e Oxigênio. Mesmo com o aumento do potencial, há uma queda na densidade de corrente anódica, indicando que o óxido de Tântalo formado tem caráter resistivo e, portanto, dificulta a passagem da corrente elétrica. Após a queda, a densidade de corrente permanece em um patamar relativamente constante com o aumento do potencial. Nesta condição, o metal já encontra-se no estado passivo e há o espessamento da camada de óxido já obtida. O espessamento do filme anódico obedece ao Modelo de Alto Campo, citado na seção 2.3.1.

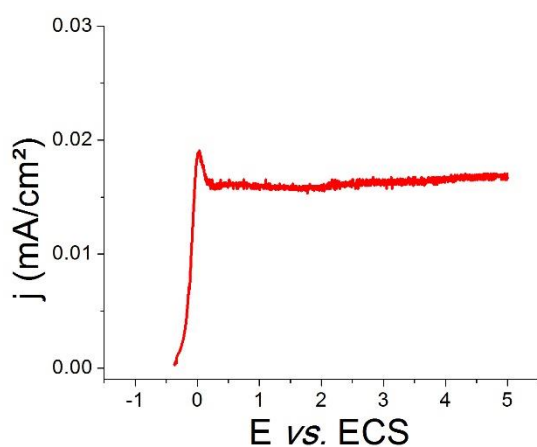


Figura 19: Varredura linear de potenciais de -1 V a 5 V em ácido fosfórico na concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup> e numa velocidade de varredura de 50 mV/s.

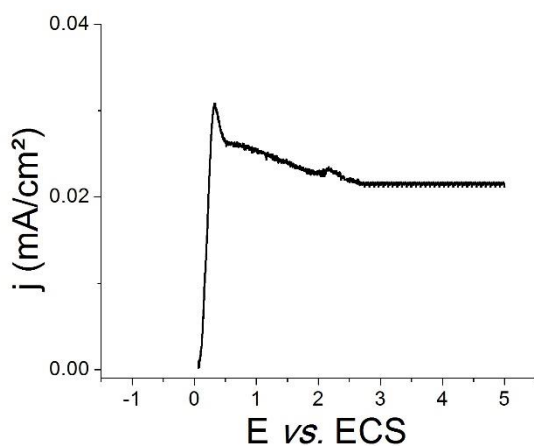


Figura 20: Varredura linear de potenciais de -1 V a 5 V em ácido sulfúrico na concentração de 1 mol.L<sup>-1</sup> e numa velocidade de varredura de 50 mV/s.



Comparando os perfis cronoamperométricos (Figuras 17 e 18) e potenciodinâmicos (Figuras 19 e 20), percebe-se uma diferença de até duas ordens de grandeza na densidade de corrente destes processos. O método potencioestático apresenta logo nos primeiros instantes de anodização um máximo de densidade de corrente da ordem de dezenas de mA, e a densidade de corrente de estabilização da ordem de centésimos de mA. Já no método potenciodinâmico, o pico anódico e a densidade de corrente de estabilização possuem a mesma ordem de grandeza, indicando um transporte de cargas relativamente uniforme durante o processo. Esses resultados reforçam a compreensão de que a cinética do processo de anodização potenciodinâmica é uniforme ao longo do tempo, ao passo que a anodização potencioestática tem uma grande variação de cinética química logo nos primeiros segundos de ensaio, o que pode resultar em uma película de óxido mais heterogênea e/ou porosa (Young, L., 1971). O pico de densidade de corrente para o óxido de Tântalo obtido em ácido fosfórico apresenta-se deslocado no sentido de menores valores de potencial, muito possivelmente pelo seu maior grau de ionização em meio aquoso, permitindo uma maior disponibilidade de íons  $H^+$  e  $O^{2-}$  para o processo de oxidação.

### **5.3. Caracterização morfológica, de elementos e de composição química: MEV / EDS / XPS**

Embora os perfis cronoamperométricos e potenciodinâmicos indiquem a formação de um óxido anódico sobre o Tântalo, estes não revelam nenhuma informação sobre a morfologia da película do óxido de Tântalo. Assim, para caracterizar esta morfologia, realizaram-se análises por Microscopia Eletrônica de Varredura, e para caracterizar a presença de elementos químicos, as técnicas de EDS e XPS.

#### **5.3.1. Caracterização morfológica: MEV**

A Figura 21 apresenta as imagens obtidas para os óxidos de Tântalo potencioestáticos a 5 V por 1 h em ambos os eletrólitos ácidos e os óxidos potenciodinâmicos até 5 V também em ambos os eletrólitos ácidos, a fim de se

analisar a morfologia dos óxidos em relação ao método eletroquímico de obtenção. A Figura 22 apresenta os óxidos de Tântalo mais espessos obtidos potenciostaticamente a 20 V por uma hora em ambos os eletrólitos ácidos.

A partir das Figuras 21, pôde-se supor que os diferentes ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$  e  $(\text{PO}_4)^{3-}$  contidos nos eletrólitos ácidos, assim como o potencial aplicado, não possuem influência na morfologia do óxido de Tântalo obtido por anodização, seja potencioestática ou potenciodinâmica. Os óxidos de Tântalo apresentados na Figura 21 têm morfologia não definida, e o seu crescimento acompanha os sulcos da lixa de forma homogênea e uniforme.

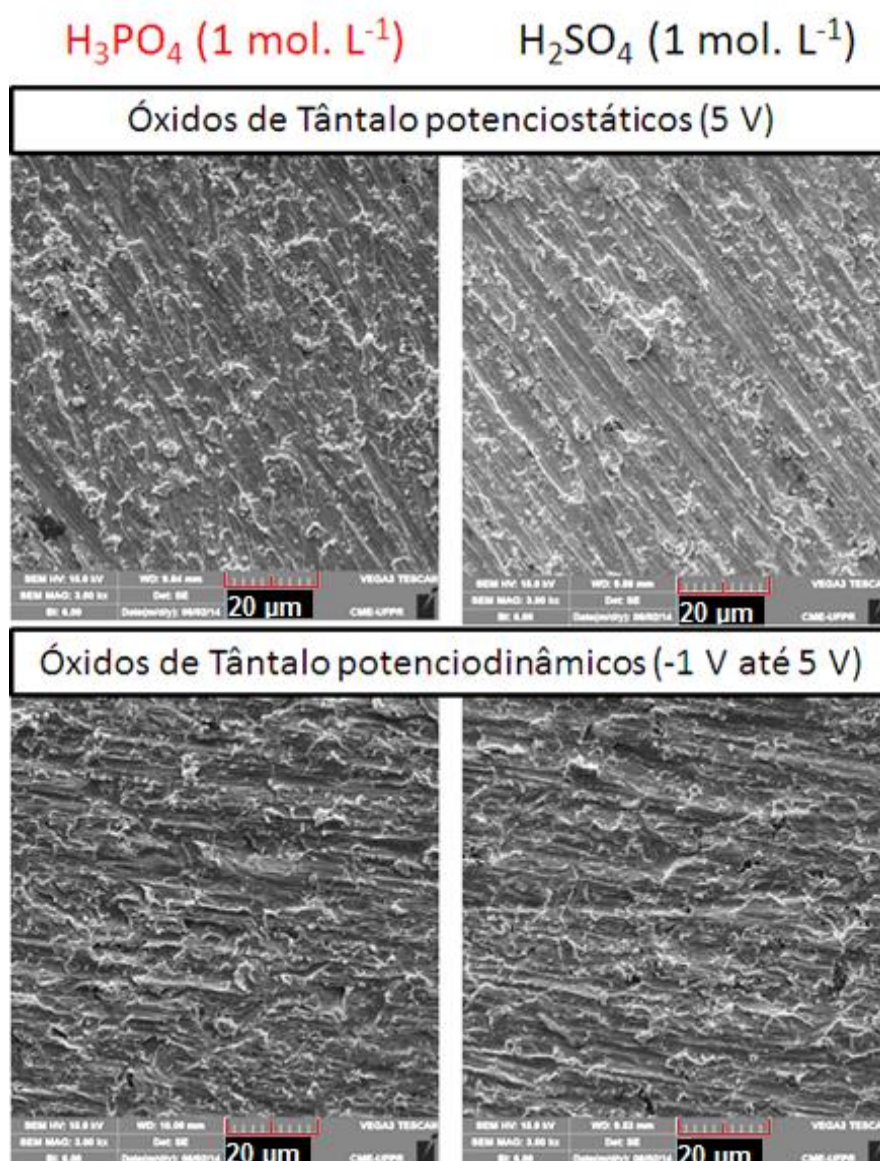


Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos anódicos de Tântalo obtidos potenciostaticamente e potenciodinamicamente em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) em potenciais até 5 V. Todas as micrografias foram obtidas com aumento de 3000x e barra de escala com 20 μm.

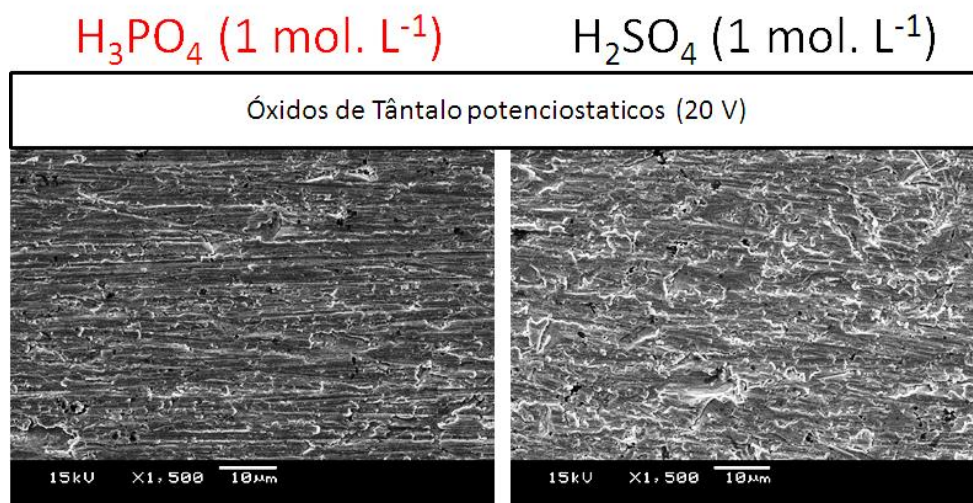


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos anódicos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V por uma hora em  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) Ambas as micrografias foram obtidas com aumento de 1500x.

Com o auxílio de uma microsonda de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura utilizado nesta caracterização, realizou-se um teste semi-quantitativo a fim de se analisar os elementos presentes na superfície do Tântalo, antes e após o processo de anodização nos eletrólitos ácidos. Os resultados estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Percentual atômico superficial para o metal base e óxidos potenciostáticos a 20 V (1 h) obtidos em ácido sulfúrico e em ácido fosfórico.

	% Ta	% O
Tântalo lixado	57	43
Ta / Óxido ( $H_2SO_4$ )	37	63
Ta / Óxido ( $H_3PO_4$ )	40	60

Tratando-se de uma análise semi-quantitativa, a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) fornece apenas um resultado estimado da relação entre os elementos químicos e não a relação exata entre os mesmos em um composto. O resultado indica que um óxido formou-se, contudo, esta limitação da técnica de EDS não permite a afirmação da estequiometria do óxido. O

Tântalo apenas lixado apresentou uma porcentagem atômica de 43% de Oxigênio em sua superfície, possivelmente devido à camada de óxido espontânea característica dos metais válvula. As películas de óxido de Tântalo obtidas em ambos os eletrólitos ácidos apresentaram um maior teor de oxigênio no ensaio de EDS. Este aumento pode ser associado ao espessamento do óxido crescido em 20 V (1h) comparado ao óxido natural.

Através do ensaio de EDS, não foi possível identificar uma diferença significativa entre os elementos presentes nas superfícies das amostras oxidadas nos dois diferentes eletrólitos ácidos. O teor de Tântalo e de Oxigênio nos óxidos crescidos em ambas as soluções manteve-se próximo, indicando que, possivelmente, a composição química das superfícies seja semelhante.

Nenhum outro elemento químico foi detectado por esta análise, podendo indicar que, se há outros elementos químicos superficiais, estes estão presentes em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento, ou seja, em quantidades atômicas abaixo de 1% (ASM – American Society for Metals Handbook. Materials characterization. V. 10. 1992).

### **5.3.3 Análise de composição química – XPS**

A fim de determinar a composição química do óxido formado em ambos os eletrólitos, utilizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

#### **5.3.3.1 Óxidos obtidos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Nas Figuras 23 e 24 estão apresentados os espectros de XPS específicos das regiões de energia de ligação (eV) para o Tântalo e Oxigênio, respectivamente. A intensidade do pico que representa as espécies químicas presentes na superfície é expressa em unidade arbitrária.

O espectro da região de Ta 4f referente à película de óxido de Tântalo obtida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é apresentado na Figura 23. O duplete na região de aproximadamente 26 eV refere-se ao Ta 4f<sub>7/2</sub>, podendo indicar a presença de

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Nefedov, V.I., 1982). Outros picos associados à outras estequiometrias de óxido de Tântalo podem estar sobrepostos aos picos do dubleto do espectro da Figura 23. Entretanto, o único óxido de Tântalo termodinamicamente estável nas presentes condições é o pentóxido de Tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e, assim, possivelmente represente a grande totalidade da amostra.

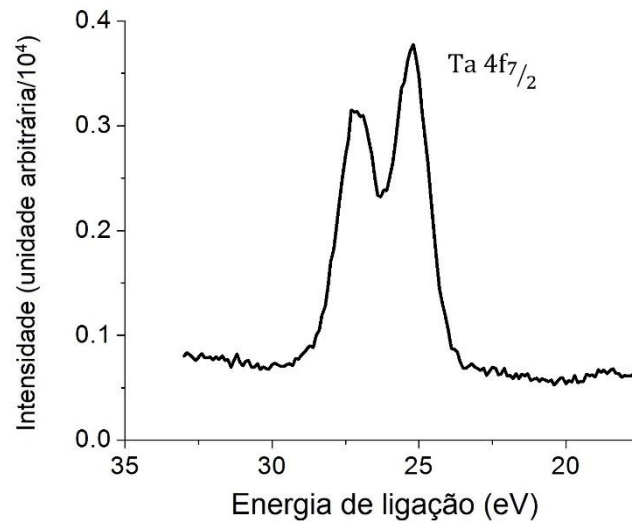


Figura 23: Espectro de XPS para o Tântalo na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

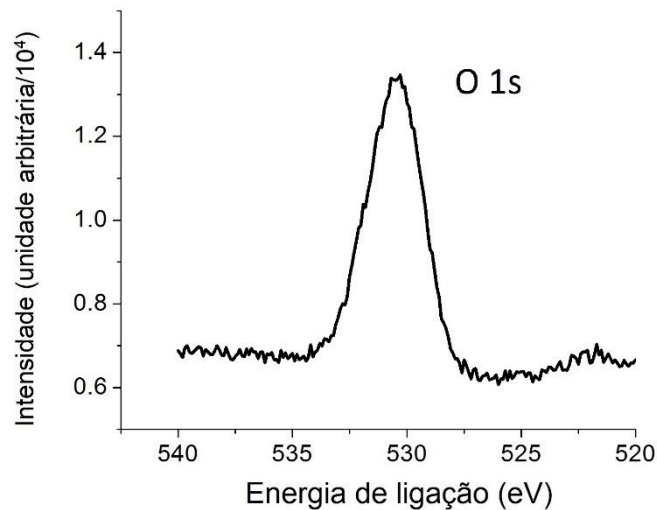


Figura 24: Espectro de XPS para o Oxigênio na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Já no espectro de XPS da região de O 1s (Figura 24) foi detectado um singlete com energia de ligação em aproximadamente 530 eV. Este pico pode referir-se ao Oxigênio ligado ao Tântalo na forma estequiométrica Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ho, S.F., 1987).

### 5.3.3.2 Óxidos obtidos em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Os espectros de XPS específicos das regiões de energia de ligação (eV) para o Tântalo e Oxigênio, respectivamente, estão apresentados nas Figuras 25 e 26. A intensidade do pico que representa as espécies químicas presentes na superfície é expressa em uma unidade arbitrária.

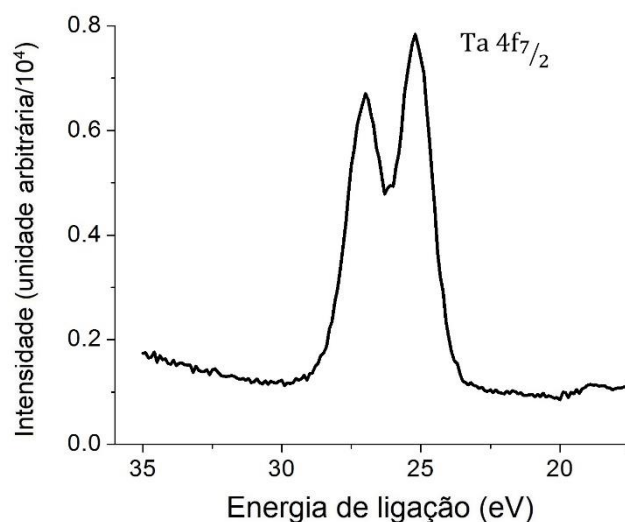


Figura 25: Espectro de XPS para o Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Na Figura 25, pode-se observar o espectro da região de Ta 4f referente à película de óxido de Tântalo obtido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O dubleto na região de aproximadamente 26 eV refere-se ao Ta 4f<sub>7/2</sub>, podendo indicar a presença de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sarma, D.D., 1979). Analogamente aos espectros apresentados para o óxido obtido em ácido sulfúrico, a deconvolução do pico poderia apresentar contribuições de intensidade associadas à óxidos secundários de Tântalo, contudo, mais uma vez, essas espécies não são termodinamicamente estáveis e, se presentes, estariam em quantidade atômica mínima.

O singlete presente em aproximadamente 530 eV no espectro da Figura 26 representa o Oxigênio na forma O1s, ligado à Tântalo, na estequiometria Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ho, S.F., 1987).

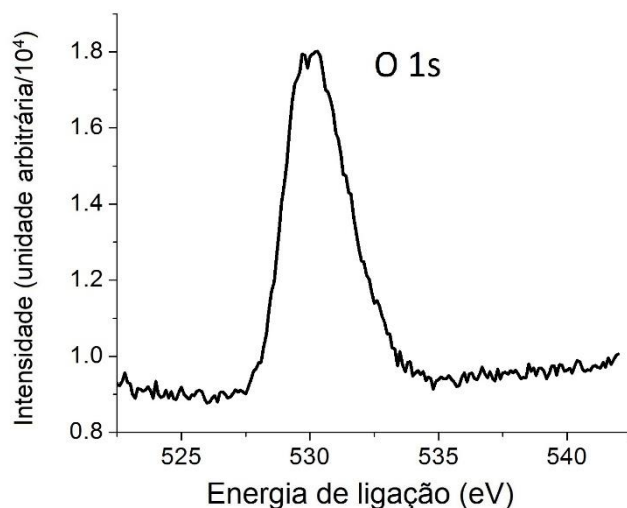


Figura 26: Espectro de XPS para o Oxigênio na amostra de Tântalo recoberto com óxido potenciostático 20 V (1 h) obtido em meio de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

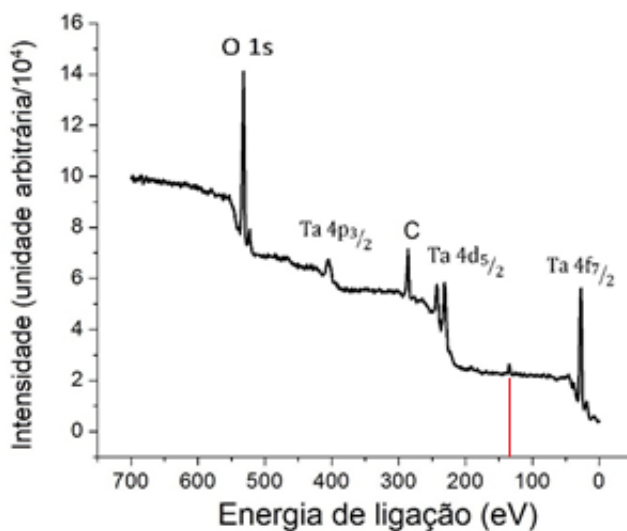


Figura 27: Espectro completo de XPS para a amostra de Ta/Óxido de Tântalo obtido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pelo método potenciostático 20 V (1 h).

Como descrito anteriormente, na seção 2.4.1., é possível que ânions poliatômicos oriundos do eletrólito sejam incorporados aos óxidos de Tântalo obtidos por anodização, especialmente os íons (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> (Randall, J.J., 1965). O



espectro completo de XPS para este óxido foi analisado em busca de picos que pudessem indicar a incorporação destes ânions e, conseqüentemente, a formação de óxidos mistos. O espectro completo de XPS para o óxido de Tântalo obtido em  $H_3PO_4$  é apresentado na Figura 27. Nesta Figura, é possível identificar um pico de baixa intensidade em aproximadamente 133 eV. Este pico foi ampliado e é apresentado na Figura 38.

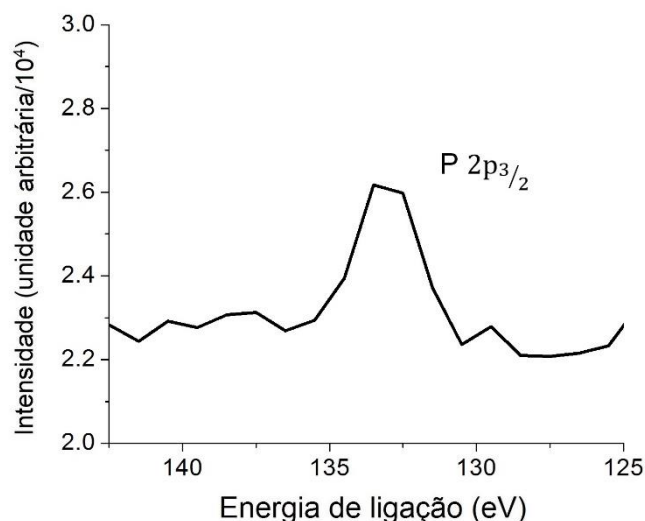


Figura 28: Espectro de XPS para o Fósforo na amostra de Tântalo recoberto com óxido potencioestático 20 V (1 h) obtido em meio de  $H_3PO_4$ .

Pesquisadores, entre eles Franke e Marino (Franke, R., 1991; Marino, C.E.B., 2004), associaram em suas pesquisas este mesmo pico à presença de Fósforo em compostos. Franke, identificou este pico como o Fósforo ligado ao oxigênio na estequiometria de  $P_4O_{10}$ . Já Marino, afirma que este pico esteja associado aos fosfatos possivelmente incorporados ao óxido anódico de Titânio obtido em solução tampão de Fosfatos. A presença do singleto nesta energia de ligação específica (135 eV) e os dados correlatos da literatura indicam que, possivelmente, durante a anodização potencioestática a 20 V (1 h) do Tântalo em  $H_3PO_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pode-se ter promovido a incorporação de Fosfatos ao óxido, permitindo a formação de óxidos mistos de Tântalo e Fósforo. A baixa intensidade do pico concorda com os dados apresentados por Randall, em 1965, que indica que a massa incorporada de Fosfatos é baixa, se comparada a massa total do óxido formado no processo de anodização (Randall, J.J., 1965). O pico



apresentado por Marino também possui baixa intensidade, corroborando com os dados desta pesquisa (Marino, C.E.B., 2004).

Em síntese, a obtenção óxido de Tântalo do por meio de anodização potencioestática e potenciodinâmica em ácido sulfúrico e ácido fosfórico diluídos é possível e reproduzível. A composição química do óxido formado é  $Ta_2O_5$ , contudo, é possível que fosfatos oriundos do eletrólito tenham sido incorporados ao óxido de Tântalo obtido em ácido fosfórico, formando-se óxidos mistos de Tântalo e Fósforo nesta condição experimental.

#### 5.4. Espectroscopia Raman - Estudo da estrutura cristalina dos óxidos anódicos de Tântalo

Por meio da espectroscopia Raman foi possível obter os espectros apresentados na Figura 29 para o  $Ta_2O_5$  obtido em ácido sulfúrico e ácido fosfórico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pelo método potencioestático 20 V (1 h).

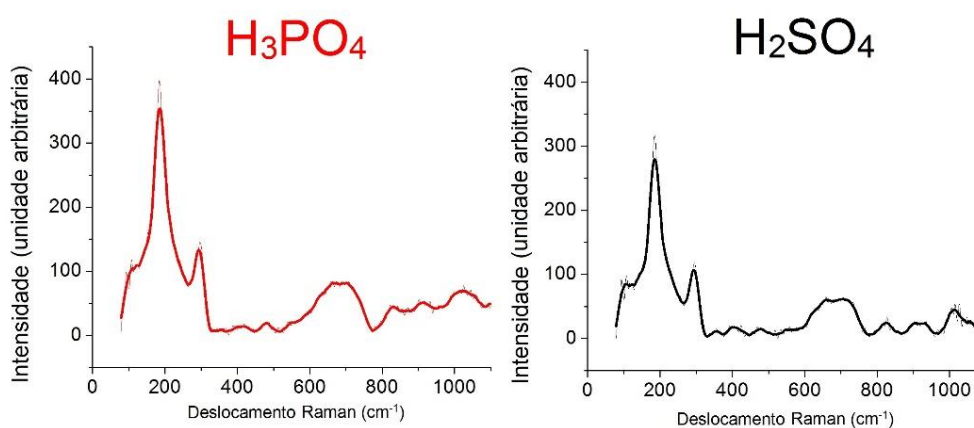


Figura 29: Espectros de deslocamento Raman por intensidade para as amostras de  $Ta_2O_5$  obtidas em  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pelo método potencioestático 20 V (1 h).

Em uma primeira análise, a comparação entre os dois espectros permite que se observe uma semelhança entre ambos. Pode-se dividir os espectros obtidos em 3 regiões distintas. É possível observar um pico de maior intensidade em um deslocamento Raman de aproximadamente  $185 \text{ cm}^{-1}$ , seguido de um pico de menor intensidade em aproximadamente  $295 \text{ cm}^{-1}$ . Uma terceira região, na

forma de banda, pode ser observada entre valores de aproximadamente 600 e 780  $\text{cm}^{-1}$ .

Joseph, Bourson e Fontana, em 2011, com o uso da espectroscopia Raman estudou a cristalização do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  por meio de tratamentos térmicos (Joseph, C., 2011). A Figura 30 apresenta os espectros obtidos pelo pesquisador para a amostra amorfa, após recozimentos em diferentes temperaturas e para uma amostra cristalina de referência. As amostras do pesquisador foram obtidas por meio de *sputtering* sobre um substrato de sílica e possuíam cerca de 2  $\mu\text{m}$  de espessura, portanto, podendo-se desconsiderar a influência deste substrato nas medidas.

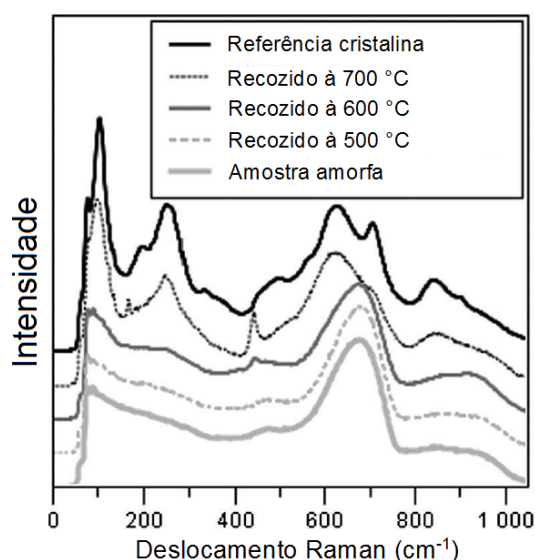


Figura 30: Espectro Raman obtido por Joseph (Joseph, C., 2011) para diferentes amostras de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . (adaptado de Joseph, C., 2011).

Os pesquisadores, após analisarem os espectros obtidos, concluíram que tratamentos térmicos em maiores temperaturas tendem a facilitar a cristalização do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Essa afirmação foi possível, segundo o pesquisador, pela comparação entre os espectros da amostra cristalina de referência e do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  após o tratamento térmico. Os espectros dos materiais tratados termicamente em maiores temperaturas assemelham-se em maior grau ao espectro do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  cristalino de referência. O espectro da amostra amorfa dos pesquisadores não apresenta picos bem definidos, onde apenas bandas largas podem ser

observadas. A referência cristalina, por sua vez, apresenta picos bem definidos, principalmente em deslocamentos Raman de aproximadamente 100 e 275  $\text{cm}^{-1}$ . Além destes picos, uma banda mais larga, aproximadamente entre 550 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser observada.

Em uma segunda análise, comparando-se os espectros de deslocamento Raman obtidos nesta pesquisa com os espectros obtidos por Joseph, pode-se observar que, possivelmente, os óxidos anódicos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1  $\text{mol.L}^{-1}$ ) apresentam um elevado grau de cristalinidade. Este comportamento foi descrito na literatura por Vermilyea, em 1955 (Vermilyea, D.A., 1955). O pesquisador afirma que o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  pode ser cristalizado de duas formas: pela elevação da temperatura até aproximadamente 800 °C, ou por meio da aplicação constante de um campo elétrico em temperaturas entre 0 e 100 °C. Por meio da anodização, o processo de nucleação e crescimento da fase cristalina ocorre a partir de pontos na interface entre óxido e metal, onde cristais alongados crescem radialmente em relação aos pontos de nucleação. Após os primeiros minutos de anodização, é possível que o filme de óxido já tenha atingido a sua espessura máxima, prevista pelo Modelo de Alto Campo, contudo, manteve-se a aplicação do potencial de 20 V por 1 h. A diferença de potencial aplicada ao sistema cria um campo elétrico que atua como força motriz para a migração dos átomos de Tântalo e Oxigênio do óxido. Após a obtenção da espessura limite de óxido, possivelmente há a migração dos átomos para a formação de uma fase cristalina, de menor energia livre e, portanto, de maior estabilidade termodinâmica.

Os picos dos espectros de deslocamento Raman desta pesquisa e do trabalho de Joseph podem ser associados a diferentes modos de vibração dentro da estrutura do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Joseph, no mesmo trabalho de 2012, associou os picos do espectro a diferentes modos de vibração de fônons da rede cristalina do óxido. A Tabela 5 apresenta as diferentes regiões do espectro, em termos de deslocamento Raman, e a respectiva associação destas regiões.

Tabela 5: Regiões do espectro de Deslocamento Raman e seus respectivos modos de vibração associados fônons da rede cristalina. (adaptado de Joseph, C., 2011).

Região do espectro	Modo de vibração	Ligação química
< 150 cm <sup>-1</sup>	Externa	Difusão atômica
150-400 cm <sup>-1</sup>	Deformação	O-2Ta e O-3Ta
400-800 cm <sup>-1</sup>	Alongamento	Oxigênio triplamente coordenado (O-3Ta)
800-1000 cm <sup>-1</sup>	Alongamento	Oxigênio duplamente coordenado (O-2Ta)

Em síntese, por meio de espectroscopia Raman foi possível obter espectros de deslocamento Raman dos óxidos de Tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidos por anodização eletroquímica potenciostática a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). Com a análise dos espectros observou-se que, possivelmente, os óxidos obtidos possuem alto grau de cristalinidade. É possível que a manutenção do campo elétrico do processo de anodização por tempos longos induza a cristalização do óxido de Tântalo. O campo elétrico pode induzir a migração atômica para o estabelecimento de uma estrutura de menor energia livre e maior estabilidade, ou seja, uma estrutura cristalina.

### 5.5. Estabilidade termodinâmica dos óxidos – Potencial de circuito aberto

O desenvolvimento de novos biomateriais tem como objetivo principal os materiais que possam ser utilizados em longo prazo, evitando cirurgias reparadoras. O ambiente corpóreo é corrosivo, portanto, é essencial que os implantes utilizados possuam resistência à corrosão; somente assim permitindo sua utilização em longo prazo. A obtenção de óxidos superficiais sobre metais válvula como o Tântalo tem como uma das principais finalidades, que a resistência à corrosão deste metal seja aumentada, contudo, deve-se considerar o meio em que este material é empregado. É essencial que estes óxidos de Tântalo sejam estáveis em meio de fluidos corpóreos.

Por meio das medidas de potencial de circuito aberto (ECA) estudou-se a estabilidade termodinâmica das películas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidas. Para facilitar a

interpretação dos resultados, dividiu-se este tópico nos seguintes subtópicos: a estabilidade dos óxidos em função do eletrólito utilizado na anodização, a estabilidade dos óxidos em função do método utilizado na anodização, a estabilidade dos óxidos em função do potencial aplicado em método potencioestático e, por fim, a estabilidade dos óxidos anódicos em meio agressivo de sangue artificial.

A avaliação do potencial de circuito aberto é possível devido a uma distribuição heterogênea de cargas em uma interface entre um metal e um eletrólito (Cardoso, S.P., 2005). Essa distribuição resulta em uma diferença de potencial, sendo este o potencial de circuito aberto. Além de processos de transferência de carga, podem-se estudar fenômenos de superfície, como dissolução de películas, adsorção de moléculas e outros (Souza, A.R., 2005). Através de medidas de potencial de circuito aberto pôde-se estimar, comparativamente, o comportamento de resistência à corrosão dos óxidos anódicos de Tântalo em ensaios não acelerados.

#### 5.4.1. Estabilidade em função do eletrólito utilizado na anodização: $H_2SO_4$ e $H_3PO_4$ (1 mol.L<sup>-1</sup>)

Na Tabela 6 estão apresentados os dados de ECA para o sistema eletroquímico de Tântalo recoberto com filme anódico potencioestático de  $Ta_2O_5$  a 20 V (1 h) nos dois diferentes eletrólitos ácidos.

Tabela 6: ECA vs. ECS para o  $Ta_2O_5$  potencioestaticamente a 20 V por 1 hora em ambos os eletrólitos ácidos.

	Tântalo lixado	Óxido obtido potencioestaticamente a 20 V em $H_2SO_4$	Óxido obtido potencioestaticamente a 20 V em $H_3PO_4$
ECA (mV) vs. ECS	-660	-5,42	-17,3

Com a análise da Tabela 6, é possível verificar que a anodização potencioestática a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos desloca o potencial de circuito aberto para valores menos negativos, quando comparados ao

material apenas lixado. A estabilização em potenciais menos negativos (mais nobres) sugere a maior estabilidade termodinâmica destas superfícies, resultando em uma melhor resistência à dissolução/corrosão deste material quando uma película de  $Ta_2O_5$  é formada por anodização nos parâmetros escolhidos.

A anodização potencioestática, nos diferentes eletrólitos ácidos, resulta em um potencial de estabilização menos negativo do que o Tântalo apenas lixado, porém, há uma diferença neste potencial de estabilização quando comparados os óxidos entre si. O  $Ta_2O_5$  obtido potencioestaticamente na presença de íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) apresenta potencial de estabilização de -5,42 mV, ao passo que o óxido obtido em meio de íons ( $PO_4^{3-}$ ) apresenta potencial de estabilização de -17,3 mV. Esta diferença pode indicar que o óxido obtido em ácido fosfórico seja menos estável termodinamicamente, portanto, mais susceptível à dissolução/corrosão do que o óxido obtido em ácido sulfúrico.

Vários fatores podem influenciar o potencial de circuito aberto termodinâmico, como a possível incorporação de fosfatos advindos do eletrólito. Esta incorporação de espécies do eletrólito aos óxidos anódicos pode promover a formação de óxidos mistos, de composição química variável ao longo de sua espessura e, ainda, a formação de um óxido menos compacto na interface entre óxido e eletrólito. O menor potencial de estabilização observado nesta pesquisa torna possível a hipótese de haver a incorporação de íons fosfatos ao óxido anódico de Tântalo obtido em  $H_3PO_4$ . Resultado este que corrobora com as pesquisas descritas por Randall (1965) e Amsel (1969), em condições de anodização galvanostática.

A hipótese de que há a incorporação de íons fosfato ao óxido de Tântalo torna-se mais fundamentada quando comparamos os dados de ECA, desta pesquisa, com os resultados apresentados por Amsel em seu trabalho de 1969. A incorporação de espécies do eletrólito pode ser interpretada como a inserção de defeitos à estrutura de um óxido anódico. Pontualmente, as incorporações são consideradas defeitos, visto que produzem inomogeneidades químicas localizadas. Assim, podendo tornar localmente o óxido mais reativo quimicamente. A primeira consequência desta maior reatividade química do

óxido é uma maior taxa de dissolução. Normalmente, se o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> possui maior quantidade de espécies incorporadas, maior poderá ser sua reatividade química e, portanto, seu potencial de estabilização termodinâmica poderá ser mais negativo (Amsel, G., 1969). Este comportamento foi observado nos experimentos de ECA, indicando que o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido por anodização potencioestática a 20 V (1 h) em meio ácido contendo íons fosfato é menos estável que o óxido de Tântalo obtido em meio ácido contendo íons sulfato. A incorporação de fosfatos e a consequente formação de um óxido misto e mais reativo quimicamente apresenta-se, provavelmente, como a principal causa para esta menor estabilidade termodinâmica.

Os elementos de transição, como o Tântalo e o Titânio, exibem uma forte tendência a formar complexos (compostos de coordenação) com outros átomos ou moléculas capazes de doar pares de elétrons (bases de Lewis), sendo estes compostos chamados de ligantes. (Lee, J.D., 1999). Os ânions (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> e (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> são exemplos de ligantes, sendo que estes compostos apresentam 2 e 3 sítios, respectivamente, de possível doação de pares de elétrons. Possivelmente, o maior número de sítios reativos dos ânions (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, além da maior polaridade da molécula, o tornam um ligante mais ativo quimicamente e, por isso, pode haver a maior incorporação destes ânions ao óxido de Tântalo durante a anodização em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). Os ânions Sulfato possuem dois sítios capazes de doar pares de elétrons em pontos opostos da molécula, diminuindo sua polaridade. Os Sulfatos também apresentam duas ligações duplas que, possivelmente, podem causar impedimentos estéricos à formação de complexos e, conseqüentemente, a incorporação de (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> ao óxido de Tântalo crescido em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). Randall, em seu trabalho de 1965, observou que a incorporação de Sulfatos é, de fato, inferior à de Fosfatos em óxidos de Tântalo crescidos em eletrólitos ácidos diluídos (Randall, J.J., 1965).

Por ser um processo de troca de cargas, o ECA pode também ser influenciado pela área superficial do material estudado. Possivelmente o óxido de Tântalo obtido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> possui uma estrutura bicamada, assim como os óxidos de Titânio (Cyzdik, E.K., 2006), onde a camada mais externa é menos compacta do que a camada interna (Sloppy, J.D., 2013). A possível formação de um óxido poroso de Tântalo pode colaborar para que a área reativa entre óxido

e eletrólito seja maior e, portanto, maior a diferença de potencial medido entre eletrólito e eletrodo de trabalho (Sloppy, J.D., 2013).

#### 5.4.2. Estabilidade em função do método de anodização: potencioestático e potenciodinâmico

O ECA para os óxidos obtidos potencioestaticamente a 5 V (1 h) e potenciodinamicamente com  $E_i = -1$  V e  $E_f = 5$  V (50 mV/s) estão apresentados na Tabela 7.

Os dados apresentados na Tabela 7 podem indicar que, se compararmos os métodos de obtenção, o método potenciodinâmico apresenta ECA menos negativos (mais nobres) do que os óxidos de Tântalo obtidos pelo método potencioestático e em ambos os eletrólitos ácidos. Esses dados podem indicar ainda que o óxido de Tântalo obtido potenciodinamicamente é menos susceptível à dissolução / corrosão do que o óxido obtido potencioestaticamente.

Tabela 7: ECA vs. ECS para os óxidos obtidos potencioestaticamente a 5 V (1 h) e potenciodinamicamente com  $E_i = -1$  V e  $E_f = 5$  V (50 mV/s) em  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>).

Eletrólito	ECA vs. ECS	
	Óxido obtido potencioestaticamente a 5 V	Óxido obtido potenciodinamicamente até 5 V
$H_2SO_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> )	-42,3 mV	-22,8 mV
$H_3PO_4$ (1 mol.L <sup>-1</sup> )	-67,2 mV	-38,4 mV

Como apresentado na seção 2.2.3., os métodos de obtenção diferem quanto ao controle dos parâmetros eletroquímicos, mais especificamente na cinética de formação e crescimento da nova fase. No método potencioestático, aplica-se um potencial e este se mantém constante pelo tempo pré-definido, enquanto que no método potenciodinâmico, há uma varredura linear de potenciais com uma velocidade pré-definida, geralmente da ordem de mV/s. O estabelecimento de uma nova condição de equilíbrio termodinâmico leva à migração de espécies químicas e a consequente formação de uma nova fase: o



óxido de Tântalo. Com base nas duas condições eletroquímicas, uma anodização potencioestática e outra potenciodinâmica, o método potencioestático estabelece prontamente um novo equilíbrio termodinâmico, e este é mantido durante todo o processo de anodização. Desta forma, a cinética química de formação da nova fase possivelmente não se mantém uniforme ao longo do tempo. No método potenciodinâmico, por sua vez, há a variação do equilíbrio termodinâmico do sistema eletroquímico de uma forma mais lenta e controlada. A varredura de potenciais controla a velocidade com que o equilíbrio termodinâmico é alterado, assim, a cinética de formação da nova fase pode ser mantida relativamente constante ao longo do tempo (Young, L., 1971). A cinética química controlada pode também permitir a formação de óxidos mais compactos e livres de defeitos ao longo de toda a espessura do filme. Quanto mais lenta for essa cinética de reações químicas e de estabilização, a tendência é que sejam formados óxidos mais ordenados e, conseqüentemente, mais estáveis (Blackwood, D.J., 2002).

O resultado obtido nesta pesquisa corrobora com o conceito proposto por Blackwood em 2002, visto que o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> potenciodinâmico apresentou-se menos susceptível à dissolução do que este mesmo óxido obtido em condições potencioestáticas. Ainda que o pesquisador tenha comparado diferentes velocidades de varredura em método potenciodinâmico para a anodização do Titânio, a comparação entre os estudos é possível devido à natureza química dos metais válvula, onde a formação dos óxidos dá-se de forma muito semelhante (Blackwood, D.J., 2002).

Embora haja a polarização por longos períodos de tempo em condições potencioestáticas, aparentemente este fator não exerce influência no resultado final do ECA de estabilização termodinâmica medido. Este comportamento é consequência do Modelo de Alto Campo proposto para a formação de óxidos anódicos sobre metais do tipo válvula. Apenas o potencial aplicado (E), a espessura do filme de óxido (L), o material e a temperatura possuem influência no processo de formação do óxido anódico. O tempo não é um parâmetro considerado neste modelo de crescimento, o que sugere que a equação representa o sistema em equilíbrio termodinâmico, contudo, o equilíbrio não é atingido instantaneamente. O estabelecimento do equilíbrio termodinâmico

depende da migração e formação da nova fase pelos cátions metálicos e ânions do eletrólito. Velocidades de varredura mais lentas durante a anodização potenciodinâmica permitem que os íons de Tântalo e Oxigênio migrem e atinjam uma organização estrutural e a espessura máxima no potencial final de anodização.

Por fim, a análise dos potenciais em condições de espontaneidade química pode indicar que independentemente do eletrólito ácido utilizado, o método de obtenção possui influência direta na estabilidade do óxido de Tântalo obtido por anodização eletroquímica. Em ambos os eletrólitos ácidos, ou seja, contendo íons fosfato ou sulfato, a cinética química controlada do processo de formação do óxido de Tântalo em condição potenciodinâmica tende a produzir óxidos mais estáveis.

Mais uma vez, assim como descrito no tópico 5.4.1., foi possível supor que a possível incorporação de fosfatos ao óxido de Tântalo obtido em meio de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), resulta em um ECA menos nobre, indicando que estes óxidos podem ser mais susceptíveis à dissolução/corrosão. Pelo método potencioestático, o óxido obtido em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) apresentou um ECA de -67,2 mV, que é mais negativo do que o 42,3 mV apresentado pelo óxido obtido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A mesma tendência manteve-se para os óxidos obtidos pelo método potenciodinâmico.

Em síntese, o método potenciodinâmico mostrou que através do melhor controle da cinética química do processo, pode formar óxidos de Tântalo mais estáveis termodinamicamente do que sob condições potencioestáticas. Mais uma vez foi possível supor que independentemente do método de anodização empregado, os óxidos de Tântalo obtidos em ácido fosfórico apresentam menor estabilidade termodinâmica, possivelmente associada à sua maior porosidade e reatividade química superficial, com a incorporação de fosfatos advindos do eletrólito.

### 5.4.3. Estabilidade em função do potencial de anodização aplicado em método potencioestático

Na Tabela 8 estão apresentados os dados de ECA de estabilização termodinâmica para os óxidos de Tântalo obtidos potencioestaticamente a 5 e 20 V (1 h), em ambos os eletrólitos ácidos.

Tabela 8: ECA de estabilização termodinâmica para os óxidos obtidos potencioestaticamente a 5 e 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos.

Eletrólito	ECA vs. ECS	
	Óxido obtido potencioestaticamente a 5 V (1 h)	Óxido obtido potencioestaticamente a 20 V (1 h)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> )	-42,3 mV	-5,42 mV
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1 mol.L <sup>-1</sup> )	-67,2 mV	-17,3 mV

Como descrito na literatura científica, a taxa de crescimento para o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando anodizado em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,7 mol.L<sup>-1</sup>) é de 3,87 nm.V<sup>-1</sup> (Shreir's Corrosion, 2009), então, é possível supor que a taxa de crescimento dos óxidos anódicos obtidos potencioestaticamente nos eletrólitos ácidos aqui propostos seja semelhante. Estima-se, portanto, que a espessura dos óxidos obtidos a 5 V seja em torno de 19 nm e que dos óxidos obtidos a 20 V seja em torno 77 nm. A princípio, é esperado que um óxido mais espesso apresente um comportamento mais resistivo, dificultando o transporte de cargas durante o teste de imersão, e diminuindo assim, o potencial de estabilização em circuito aberto (Souza, A.R., 2005).

Quando a taxa de anodização do Tântalo é comparada com a do metal válvula mais utilizado para fins biomédicos, o Titânio, encontram-se diferentes magnitudes. Marino, em 2001, encontrou valores da ordem de 2,5 nm.V<sup>-1</sup> para a taxa de anodização do titânio. Este valor é menor do que o apresentado para o óxido de Tântalo (3,87 nm.V<sup>-1</sup>) (Shreir's Corrosion, 2009), visto que foi obtido em eletrólitos ácidos diluídos. Comparativamente, observa-se que um óxido de Tântalo obtido anodicamente é aproximadamente 1,5 vezes mais espesso do que um óxido anódico de Titânio, obtido nas mesmas condições experimentais. Se óxidos mais espessos podem ser mais resistentes à corrosão, é possível que

o Tântalo anodizado seja menos susceptível à processos de dissolução do que o Titânio anodizado nas mesmas condições, tanto pela maior espessura do óxido quanto pela maior resistência à ataque químico ao  $Ta_2O_5$ .

Novamente, quando empregado um eletrólito ácido rico em íons fosfato, o potencial de circuito aberto apresentou-se mais negativo (menos nobre), em torno de -67,2 mV (5 V) e de -17,3 mV (20 V), do que este mesmo óxido obtido em um eletrólito ácido rico em íons sulfato, com valores em torno de -42,3 mV (5 V) e -5,42 mV (20 V). Este resultado pode indicar que, independentemente do potencial aplicado, a migração de ânions poliatômicos do eletrólito (fosfatos, nesse caso) para o óxido possivelmente ocorra e que um óxido misto de Tântalo e Fósforo possa ser formado (Randall, J.J., 1965). Além disso, na película de  $Ta_2O_5$  obtida potenciostaticamente a 20 V (1 h) pode haver um maior teor de incorporação de íons fosfato. Isso se deve ao fato de que a aplicação de um potencial maior está diretamente ligada a uma densidade de corrente maior no processo de anodização, como pode ser visto nos perfis cronoamperométricos das Figuras 20 e 21. Amsel, em 1969, mostrou através de seus estudos que maiores densidades de corrente representam uma maior migração de espécies do eletrólito para o óxido anódico, portanto, estando de acordo com os resultados aqui obtidos.

Em síntese, a obtenção de óxidos anódicos de Tântalo pelo método potencioestático em eletrólitos ácidos diluídos permite que se obtenha uma superfície de maior estabilidade termodinâmica. A estabilidade da superfície é proporcional à espessura do óxido obtido, onde óxidos crescidos em potenciais mais altos, ou seja, óxidos mais espessos são mais estáveis. O caráter resistivo e de difícil ataque químico do óxido de Tântalo torna estas superfícies mais estáveis, entretanto, a possível incorporação de Fosfatos ao óxido pode torná-los menos estáveis, independentemente do potencial aplicado.

#### 5.4.4. Estabilidade dos óxidos anódicos de Tântalo em solução de sangue artificial

Os dados de ECA para os óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos em função do tempo de imersão em sangue artificial a 37 °C são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: ECA vs. ECS para os óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos em função do tempo de imersão em sangue artificial a 37 °C.

Tempo de imersão em sangue artificial a 37 °C	ECA vs. ECS	
	Óxido obtido potenciostaticamente a 20 V em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Óxido obtido potenciostaticamente a 20 V em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
0 dias	-5,42 mV	-17,3 mV
15 dias	-34,7 mV	-65,4 mV
30 dias	-52,8 mV	-96,5 mV
60 dias	-73,2 mV	-109 mV

Os dados de ECA da Tabela 9 indicam que os óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h), em ambos os eletrólitos ácidos, apresentam um potencial de estabilização termodinâmica mais negativo (menos nobre), após a imersão em sangue artificial a 37 °C. Ressaltando que em maiores tempos de imersão, o ECA das películas de óxido de Tântalo tendem a valores de estabilização termodinâmica ainda menores. O sangue artificial é um meio bastante corrosivo, rico em cloretos, e assim, é possível que haja uma maior susceptibilidade ao processo de dissolução espontânea do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o tempo de imersão neste meio agressivo. O potencial de circuito aberto foi igual a -5,42 mV para o sistema Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>) logo após a obtenção do óxido. Após 60 dias, o potencial estabilizou-se em -73,2 mV, indicando a possível dissolução da camada de óxido (Uzumaki, E.T., 2006). Já o sistema Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>) apresentou o mesmo comportamento, contudo, seus valores de estabilização termodinâmica foram ainda menores desde os instantes iniciais. Além de apresentar menores valores de ECA desde os instantes iniciais, os dados permitem supor que o óxido de Tântalo obtido em ácido fosfórico possua

uma maior taxa de dissolução, principalmente nos primeiros 30 dias de imersão em sangue artificial a aproximadamente 37 °C, onde seu ECA tornou-se 79,2 mV mais negativo, enquanto que o ECA do óxido de Tântalo obtido em ácido sulfúrico tornou-se aproximadamente 47,4 mV mais negativo. Ambos os óxidos de Tântalo possuem moléculas de H<sub>2</sub>O de solvatação adsorvidas à sua estrutura, contudo, o óxido obtido em meio de Sulfatos possivelmente possui mais moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas. Por não apresentarem alta afinidade química com o substrato, estas moléculas de água podem ser desorvidas do óxido pela imersão em sangue artificial e, assim, observa-se o maior decréscimo, proporcionalmente, das medidas de potencial de circuito aberto para este óxido.

O eletrólito ácido utilizado para a obtenção do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem influência na dissolução das películas de óxido. A análise dos valores de ECA indicou que o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido em um eletrólito ácido rico em fosfatos é possivelmente mais susceptível à dissolução/corrosão. A dissolução espontânea do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido em ácido fosfórico em sangue artificial na temperatura de aproximadamente 37 °C pode ser maior, assim como a reatividade química do óxido formado neste eletrólito, visto a maior incorporação de ânions poliatômicos, neste caso o (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, à película de óxido (Amsel, G., 1969).

Além da incorporação de íons (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> ao óxido, um meio de anodização rico em fosfatos privilegia a formação de um filme anódico de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> constituído de duas camadas distintas: uma mais interna e mais compacta, composta apenas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e uma camada mais externa e menos compacta, composta de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e fosfatos incorporados. Pelo fato desta camada externa do filme anódico de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ser mais porosa, é possível que o aumento da área reativa torne este óxido misto de Tântalo e Fósforo mais susceptível à dissolução/corrosão (Sloppy, J.D., 2013).

## **5.5. Propriedades mecânicas dos óxidos compactos**

Com o intuito de estimar a resistência ao arrancamento (adesividade) e o módulo de elasticidade dos filmes de óxido de Tântalo obtidos em ambos os eletrólitos ácidos, utilizou-se a técnica de identificação instrumentada. Ensaios foram realizados e os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

### 5.5.1. Ensaio de riscamento

Os ensaios de riscamento foram realizados e imagens foram feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a análise dos resultados. Foram realizados ensaios de riscamento com cargas finais de 10, 30 e 50 mN, entretanto, observou-se apenas os riscos com carga maior 50 mN (Figura 33). Embora os riscos realizados a 50 mN fossem perceptíveis, não houve o arrancamento do óxido superficial, podendo indicar que os óxidos anódicos obtidos nas condições eletroquímicas empregadas são fortemente aderentes ao substrato metálico de Tântalo. A micrografia do risco efetuado sobre a película anódica de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida potenciostaticamente (20 V/1 h) em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) é apresentada na Figura 31. Apenas os últimos μm do risco são apresentados, contudo, o risco completo é apresentado no Apêndice.

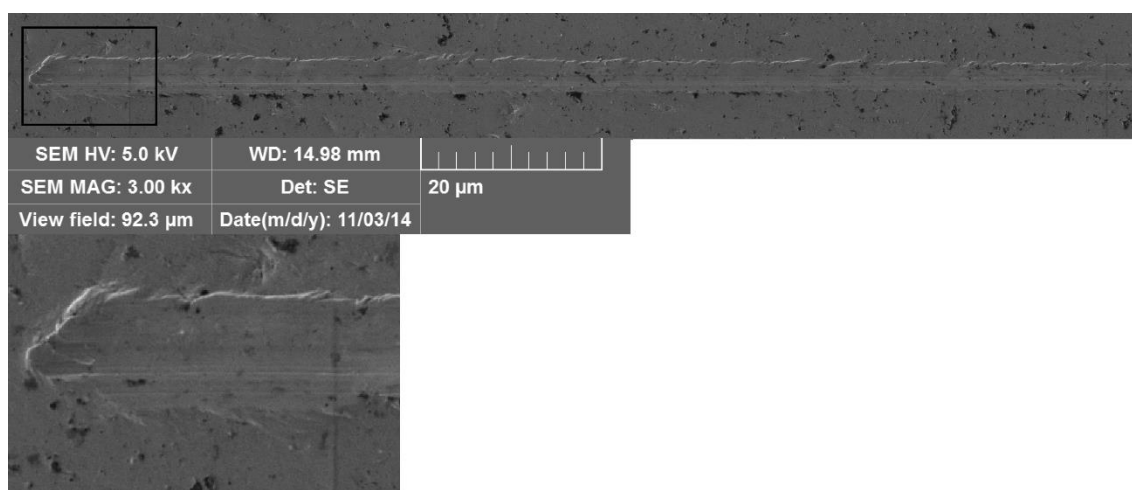


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L<sup>-1</sup>). O aumento da micrografia é de 3000x. Abaixo da escala, uma ampliação da região demarcada.

Os perfis topográficos original, de risco e residual (após o riscamento) da amostra Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 V/1 h - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>) (Figura 31) são apresentados na Figura 32. Estes perfis foram obtidos com a utilização de um perfilômetro do próprio equipamento utilizado para o riscamento.

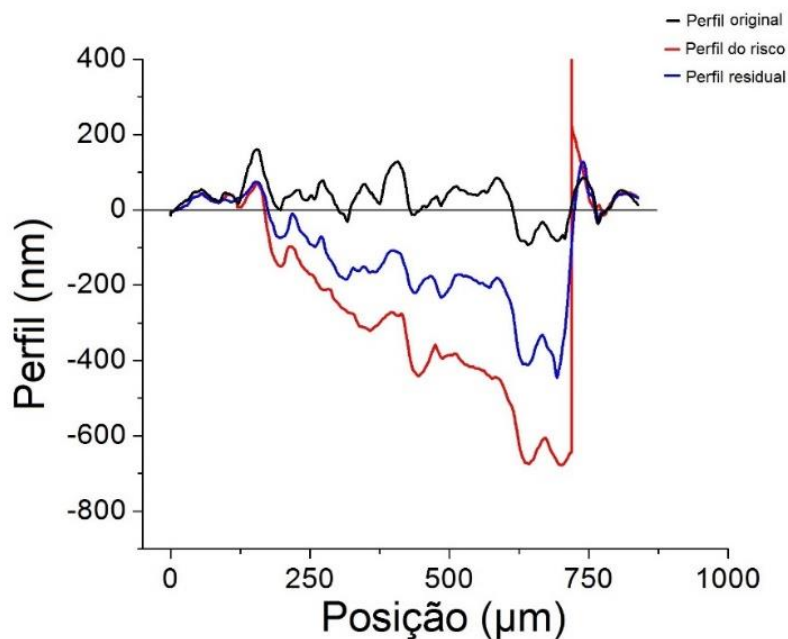


Figura 32: Perfil original, de risco e residual para óxido de Tântalo obtido potenciostaticamente a 20 V (1 h) em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Pelos perfis topográficos (Figura 32) e pela análise do perfil após o risco (perfil residual), pode-se observar que o material Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui uma grande capacidade de deformação sem fratura, ou seja, o material é deformado, apresenta deformação plástica residual, e retorna elasticamente a um estado de menor deformação.

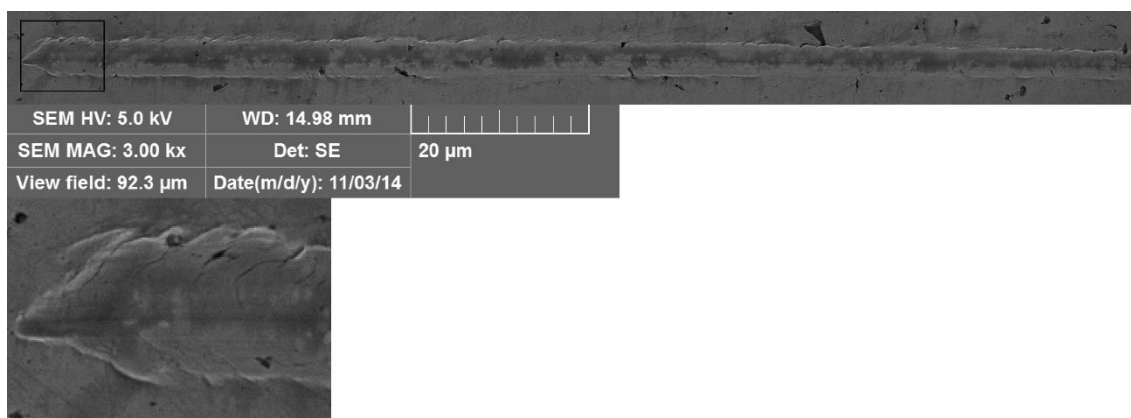


Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V por uma hora em ácido sulfúrico. Abaixo da escala, uma ampliação da região demarcada.



O risco realizado no óxido de Tântalo obtido em  $H_2SO_4$  (Figura 33), de forma semelhante ao risco obtido no óxido de Tântalo obtido em  $H_3PO_4$ , não indica o arrancamento do filme até a carga máxima de 50 mN. Mais uma vez, o óxido mostrou-se altamente aderente ao substrato, com capacidade de deformação sem fratura.

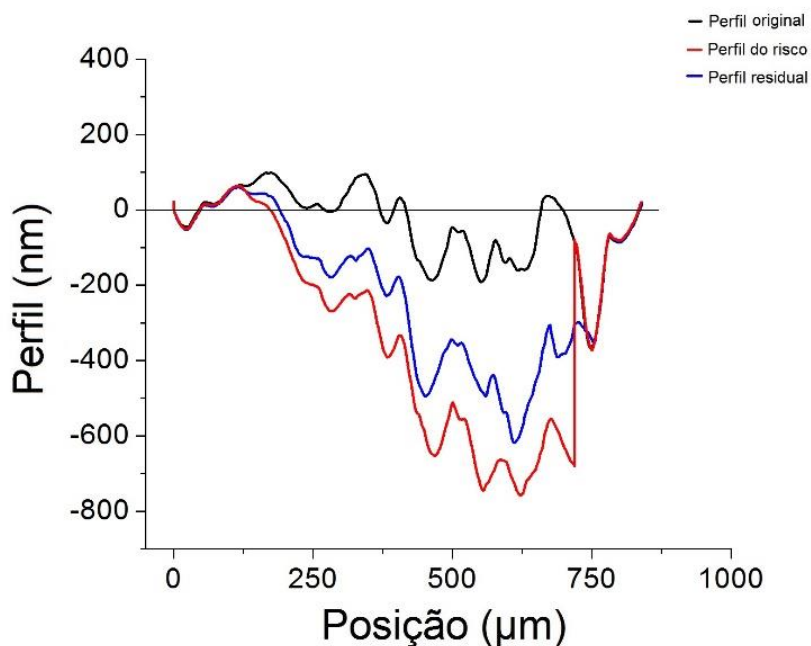


Figura 34: Perfil original, de risco e residual para óxido de Tântalo obtido potenciostaticamente a 20 V (1 h) em  $H_2SO_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>).

Em ambos os casos (Figuras 32 e 34), o perfil residual é um perfil intermediário entre o perfil original e o perfil do risco, mais uma vez indicando que o óxido de Tântalo na forma de filme fino (~77 nm) apresenta alta capacidade de deformação sem que haja fratura, ou seja, o material apresenta deformação plástica residual, mas retorna elasticamente a uma forma mais próxima à inicial. Além disso, pelos perfis é possível observar que a carga utilizada foi suficientemente grande para que o substrato também fosse deformado.

A análise das microscopias, juntamente com os perfis topográficos, permite comparar estes resultados com pesquisas já descritas pela literatura. Eliezer (1972) *apud* Bubar (1966) observaram deformações plásticas em torno de 50% para filmes anódicos galvanostáticos de  $Ta_2O_5$  obtidos em eletrólitos

ácidos, o que indica uma característica altamente aderente para este óxido nas dimensões propostas (filmes finos). Em outro estudo, Dunn observou através da laminação que amostras de Tântalo com filmes de  $Ta_2O_5$  crescidos galvanostaticamente em eletrólitos ácidos apresentavam alta capacidade de deformação. O pesquisador também observou também que a espessura do óxido de Tântalo decresce uniformemente ao longo do corpo de prova, sem que haja a fratura e o descolamento da película, indicando que este material suporta deformações plásticas (Young (1971) *apud* Dunn (1968)).

Analisando novamente as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentadas nas Figuras 31 e 33, observa-se que os riscos realizados nas amostras de óxido de Tântalo obtido em ambos os eletrólitos ácidos são muito semelhantes. É possível que o maior teor de porosidades na camada externa de um óxido de Tântalo bicamada, obtido em meio de Fosfatos, torne a deformação da película menos uniforme e mais sujeita à fraturas (Sloppy, J.D., 2013), contudo, este comportamento não pôde ser observado pelas imagens de MEV. É possível que a pequena espessura da camada de óxido (~77 nm) tenha impossibilitado essa análise.

### 5.5.2. Ensaio de nanoindentação

Através deste ensaio, obteve-se o módulo de elasticidade dos diferentes óxidos obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos. Na Figura 35 está apresentado o gráfico de módulo de elasticidade em função da profundidade de contato do indentador para ambas as amostras. Vale lembrar que o módulo de elasticidade do Tântalo metálico é de aproximadamente 186 GPa.

O gráfico de módulo de elasticidade ( $E$ , em GPa) em função da profundidade de contato (nm) do indentador Berkovich apresenta comportamentos semelhantes para os óxidos obtidos nos diferentes eletrólitos ácidos. Medidas também foram realizadas apenas no substrato metálico de ambas as amostras, onde foi possível observar que independentemente da amostra ensaiada, os valores de módulo de elasticidade variaram entre  $170 \pm 20$  e  $200 \pm 20$  GPa nas menores e maiores penetrações, respectivamente.

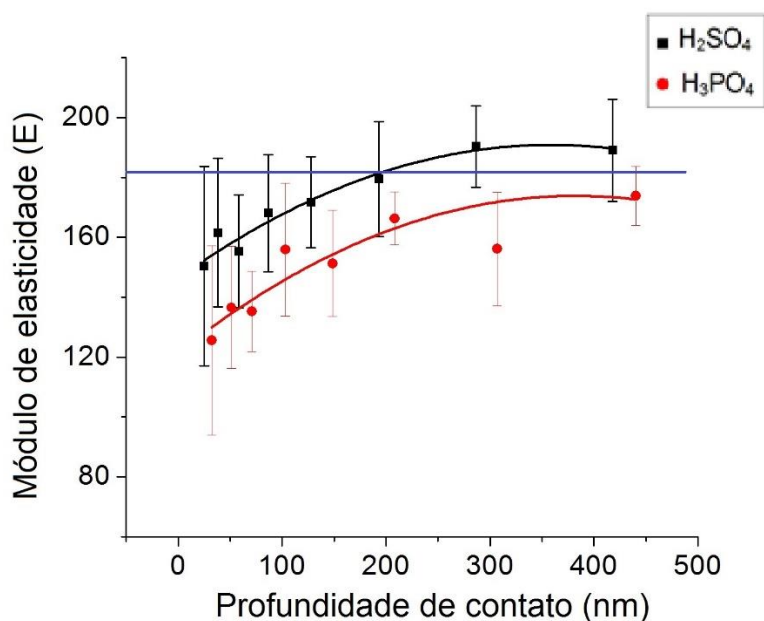


Figura 35: Gráfico de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração de um indentador Berkovich com carga máxima de 1 gf nos óxidos obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>). A linha em azul representa o módulo de elasticidade do substrato metálico de Tântalo.

Primeiramente, analisar-se-á a película de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida em meio contendo íons Sulfato. A análise da Figura 35 permite supor que há uma relação entre a profundidade de contato e o módulo de elasticidade, indicando que o óxido obtido deve ser homogêneo e a cada carregamento, tem-se uma penetração maior e, por consequência, uma maior influência do substrato na medida. Como há uma influência considerável do substrato até mesmo na primeira medida, em aproximadamente 30 nm, não pode-se afirmar que o módulo de elasticidade da película seja igual ao da primeira indentação, contudo, pode-se afirmar que certamente o módulo de elasticidade é menor do que os 186 GPa do substrato e também menor do que os 150 GPa medidos na primeira indentação. Com o aumento da carga e maiores penetrações, o módulo de elasticidade medido aumenta devido a maior contribuição do substrato na medida, aproximando-se de forma assintótica a valores próximos ao substrato.

O óxido de Tântalo obtido em meio de Fosfatos comporta-se de forma semelhante, onde as primeiras indentações apresentam módulo de elasticidade

reduzido, da ordem de 125 GPa, indicando que este material possui menor módulo de elasticidade se comparado ao substrato. Mais uma vez, a tendência de aumento do módulo de elasticidade com a aplicação de maiores cargas pode ser observada. Diferentemente do óxido obtido em meio de Sulfatos, o óxido obtido em meio de Fosfatos apresenta uma tendência de menor módulo de elasticidade em todas as indentações. A incorporação de espécies do eletrólito à camada mais externa deste óxido promove a formação de um óxido misto de Tântalo e Fósforo, do tipo bi-camada, que aparentemente possui um módulo de elasticidade inferior, possivelmente por ser menos compacto.

Em síntese, o eletrólito ácido utilizado para a anodização potencioestática do Tântalo influencia as propriedades mecânicas do  $Ta_2O_5$  obtido anodicamente. A formação de um óxido de Tântalo bicamada (em  $H_3PO_4$  -  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), que pode apresentar variações na composição química e densificação ao longo de sua espessura, pode promover um menor módulo de elasticidade superficial. Um óxido de composição química uniforme e denso ao longo de toda a sua espessura, como no caso de óxido obtido em  $H_2SO_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , tende a possuir um maior módulo de elasticidade, mesmo em pequenas penetrações. Não pode-se afirmar com exatidão qual o módulo de elasticidade do óxido, visto a contribuição do substrato nas medidas, contudo, é possível afirmar que os óxidos de Tântalo obtidos em ambos os eletrólitos ácidos possuem um módulo de elasticidade inferior ao do substrato e, por isso, a anodização pode ser considerada um bom tratamento superficial para a aposição óssea.

## **5.6. Obtenção de óxidos nanoestruturados**

Os óxidos com nanoestruturas auto-organizadas podem conferir uma melhor interação química com fluidos corpóreos devido a maior área superficial e melhor controle da geometria destas nanoestruturas, como por exemplo a sua espessura e diâmetro de poro. Com a finalidade de obter óxidos nanoestruturados utilizou-se a anodização potencioestática a 20 V (1 h) em eletrólito ácido de  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com a adição de HF e  $NH_4F$  em diferentes concentrações. A finalidade da presença dos íons  $F^-$  é para que haja o ataque ao óxido de Tântalo.

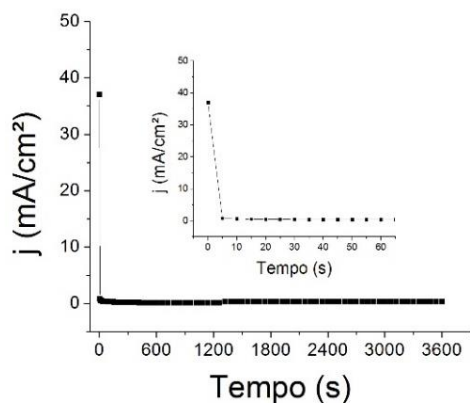
Os perfis cronoamperométricos apresentados nas Figuras 36 e 37 representam o processo de obtenção das películas de óxido de Tântalo em várias concentrações de íon  $F^-$  em soluções de  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) +  $NH_4F$  e  $H_2SO_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) +  $HF$ , respectivamente.

Opostamente às pesquisas descritas na literatura, não foi detectado nos perfis cronoamperométricos um aumento de densidade de corrente nos primeiros minutos (até 10 minutos) resultando num pico anódico que indicaria a formação de um óxido nanoestruturado (El-Sayed, H.A., 2010). A formação do pico de densidade de corrente indicaria o ataque dos íons  $F^-$  presentes no eletrólito ao óxido de Tântalo, formando complexos do tipo  $[TaF_7]^{2-}$ . Estes complexos são solúveis no eletrólito e, por isso, o ataque dos íons  $F^-$  resultaria em nanoporosidades na superfície do óxido de Tântalo, aumentando sua área superficial e, conseqüentemente, a densidade de corrente no processo de anodização.

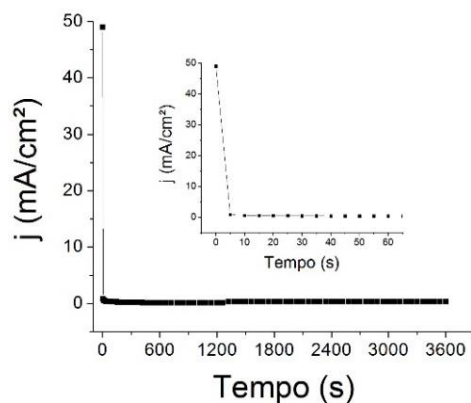
Mesmo com a variação da concentração de íons  $F^-$  advindos do sal  $NH_4F$  (Macak, J.M., 2005) (Figura 36) ou do ácido  $HF$  (Sieber, I., 2005) (Figura 37), o óxido de Tântalo se manteve estável e compacto na superfície do Tântalo, indicando que não houve o ataque dos íons  $F^-$  ao óxido, que formariam as nanoestruturas. Assim, os perfis cronoamperométricos obtidos em meio de íons  $F^-$  são similares aos perfis obtidos para a formação de óxidos compactos, já apresentados no tópico 2.3.2. Os primeiros segundos de anodização são apresentados reduzidos, juntos aos perfis completos.

A seguir, foi realizada a análise morfológica das películas anódicas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Nas Figuras 38 e 39 estão apresentadas as micrografias obtidas, onde as imagens confirmam a ausência de nanotubos e de outras nanoestruturas no óxido de Tântalo superficial obtido potenciostaticamente.

**0,14 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**



**0,35 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**



**0,70 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**

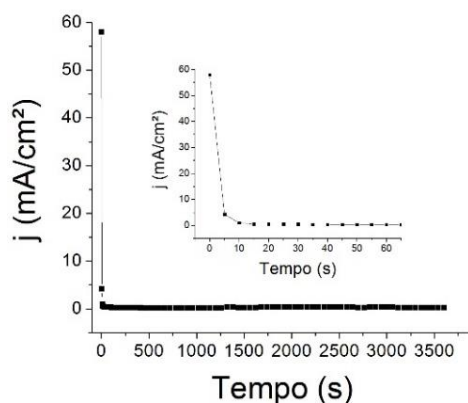
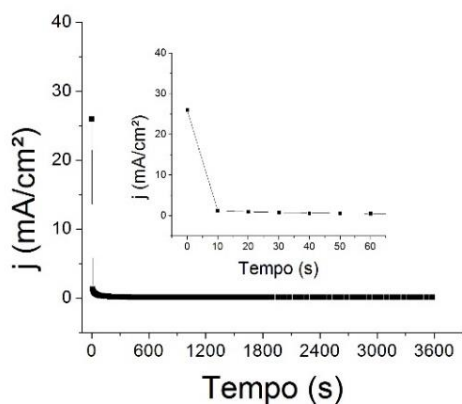


Figura 36: Perfis cronoamperométricos para anodizações potenciostáticas a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) com diferentes adições de NH<sub>4</sub>F.

**0,17 mol.L<sup>-1</sup> HF**



**1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF**

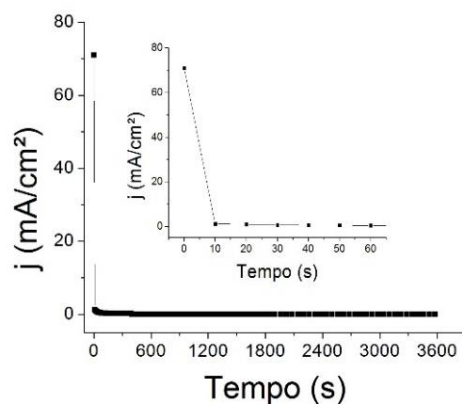
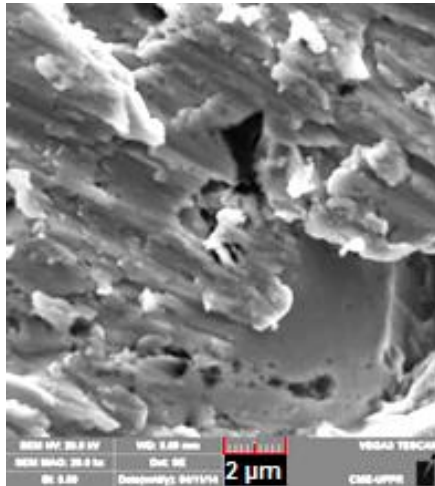


Figura 37: Perfis cronoamperométricos para anodizações potenciostáticas a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) com diferentes adições de HF.

**0,17 mol.L<sup>-1</sup> HF**



**1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF**

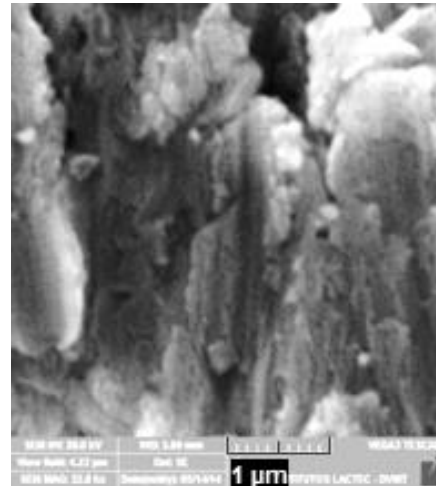
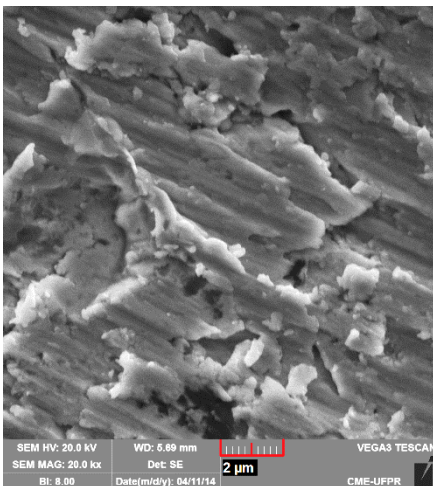
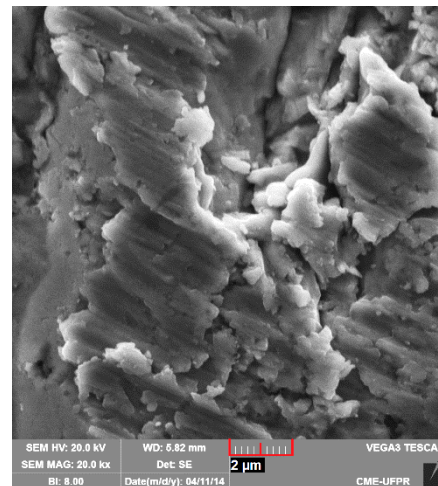


Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos de Tântalo crescidos pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) com diferentes adições de HF. Aumentos de 20.000x (0,17 mol.L<sup>-1</sup> HF) e 32.000x (1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF).

**0,14 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**



**0,35 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**



**0,7 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F**

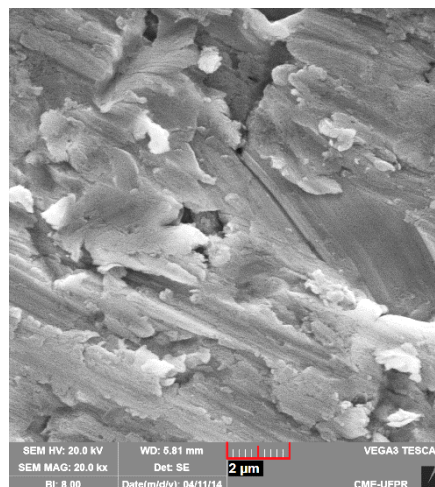


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura dos óxidos de Tântalo crescidos pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) com diferentes adições de NH<sub>4</sub>F. Todas as micrografias possuem aumento de 20.000x.

Analisando as Figuras 38 e 39, novamente pode-se observar a presença de um óxido superficial sem morfologia definida e uniformemente distribuído por toda a superfície. Algumas películas de óxido de Tântalo apresentaram diferentes colorações, como pode ser observado, por exemplos da Figura 40.

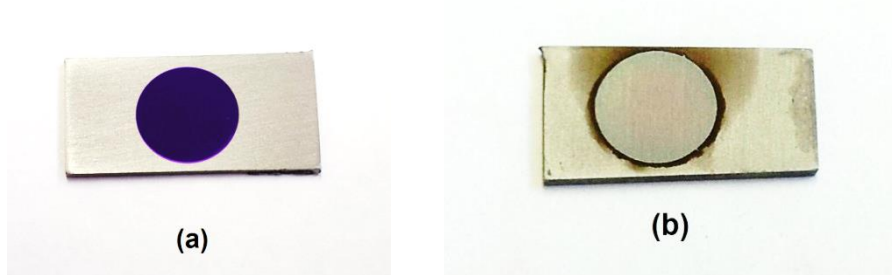


Figura 40: (a) película anódica potenciostática a 20 V (1 h) de  $Ta_2O_5$  obtida em  $H_2SO_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) + 0,17 mol.L<sup>-1</sup> HF. Em (b) película anódica potenciostática a 20 V (1 h) de  $Ta_2O_5$  obtida em  $H_2SO_4$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) + 1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF.

A análise morfológica de todas as amostras de óxido de Tântalo obtido em eletrólitos contendo íons  $F^-$  apresentou resultados muito semelhantes, contudo, há a variação de coloração das superfícies, do roxo ao cinza, a qual pode ser atribuída às diferentes espessuras das camadas de  $Ta_2O_5$  (Panjan, M., 2014). Possivelmente, a diferença de coloração entre essas amostras está associada à concentração de íons  $F^-$  no eletrólito. A coloração roxa apresentada assemelha-se muito a coloração obtida para os óxidos compactos obtidos anteriormente no tópico 5.2., podendo indicar que não há influência dos íons  $F^-$ , em menores concentrações, na espessura do óxido de Tântalo obtido potenciostaticamente. Por outro lado, a coloração cinza dos óxidos de Tântalo obtidos em maiores concentrações de íons  $F^-$  assemelha-se à coloração do substrato metálico. A maior concentração de íons  $F^-$  possivelmente promoveu um ataque químico generalizado ao óxido de Tântalo, provocando a dissolução da película de forma uniforme ao longo de toda a superfície exposta ao eletrólito (Sieber, I., 2005; El-Sayed, H.A., 2010).

Para o estudo da estabilidade termodinâmica destes óxidos de Tântalo obtidos em meio contendo maior concentração de íons  $F^-$ , foram realizados ensaios de ECA. Os dados de potencial de circuito aberto foram comparados



aos obtidos para óxidos de Tântalo obtidos sem a presença de íons  $F^-$  (já discutidos no tópico 5.4.3).

Os resultados apresentados na Tabela 10 permitem observar que o óxido de Tântalo formado no eletrólito contendo íons  $F^-$  possui um potencial de estabilização termodinâmica consideravelmente menos nobre (~99%) do que o óxido de Tântalo obtido apenas no meio ácido base: ácido sulfúrico. Este valor é apenas |30| mV menos negativo do que o potencial de estabilização termodinâmica para uma superfície de Tântalo apenas lixado (ECA -660 mV). Isso pode indicar que os óxidos de Tântalo formados em eletrólitos com concentração de íons  $F^-$  acima de  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  possuem espessura de apenas poucos nanômetros superior ao óxido formado naturalmente (~2,5 nm) sobre o Tântalo .

A concentração elevada de íons  $F^-$  possivelmente estimulou um processo de dissolução/corrosão generalizada, ou seja, ao longo de toda a superfície exposta do eletrodo de trabalho de Tântalo puro. Em síntese, a disponibilidade de Fluoretos no eletrólito, aliado ao potencial aplicado e ao tempo de polarização, possibilitaram a ocorrência de um processo de dissolução do  $Ta_2O_5$ .

Tabela 10: ECA de estabilização termodinâmica para os sistemas: Tântalo lixado, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 V/1 h – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>) e Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 V/1 h – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> + 1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF).

	Tântalo lixado	Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 V/1 h) (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> )	Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (20 V/1 h) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup> + 1,15 mol.L <sup>-1</sup> HF
ECA vs. ECS	-660 mV	-5,42 mV	- 630 mV

A obtenção de nanoestruturas sobre Tântalo puro por meio da oxidação anódica já foi relatada na literatura científica, entretanto na maioria dos casos, o eletrólito proposto contém altas concentrações, tanto do ácido base quanto do ácido de ataque, como por exemplo a proporção 9:1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) e HF (48%) (El-Sayed, H., 2006). Outros pesquisadores utilizaram este eletrólito e também

obtiveram sucesso na obtenção de nanotubos em condições potenciostáticas (Allam, N.K., 2008; El-Sayed, H., 2009; Ruckh, T., 2009).

Como citado no tópico 2.4.1., a taxa de dissolução de películas anódicas em HF é superior quando a concentração do eletrólito base é alta, por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Mais uma vez, essa maior taxa de dissolução deve-se à incorporação de ânions do eletrólito ao óxido (Amsel, G., 1969). Assim, entende-se que um óxido com altos níveis de incorporações de ânions do eletrólito seja mais facilmente atacado por íons F<sup>-</sup>, em decorrência dos defeitos introduzidos ao material. Além disso, estes defeitos podem formar sítios preferenciais para o ataque químico pelos íons F<sup>-</sup> e, assim, formar nanoporosidades ao invés de um ataque uniforme em toda a superfície.

Os resultados obtidos por esta pesquisa, assim como os estudos já descritos na literatura, sugerem que a utilização de um eletrólito ácido base de alta concentração, de aproximadamente 16 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seja necessária para que as nanoestruturas auto-organizadas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sejam formadas em tempos curtos, cerca de 120 segundos, de anodização. O ácido base altamente concentrado possivelmente torna o óxido de Tântalo mais susceptível à dissolução pelos íons F<sup>-</sup> através da adição de defeitos à estrutura com a incorporação de espécies (El-Sayed, H.A., 2009). A incorporação destes ânions ao óxido em um eletrólito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>), como nesta pesquisa, é muito baixa. Neste caso, o óxido formado é muito semelhante quimicamente ao Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estequiométrico, portanto, menos susceptível ao ataque e dissolução (Randall, J.J., 1965).

A obtenção de nanoestruturas em eletrólitos de baixa concentração do ácido base já foi descrita na literatura, contudo, o método potenciodinâmico é utilizado e é seguido de um longo tempo (de uma a quatro horas) de envelhecimento em condições potenciostáticas. Embora a obtenção seja possível, este óxido nanoestruturado é constituído apenas por porosidades de diâmetros máximos de 35 nm interligados entre si, apresentando um alto grau de desordem e espessura de apenas poucas dezenas de nanômetros (Sieber, I., 2005).

Os resultados aqui apresentados mostram que a obtenção de nanoestruturas de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por meio de anodização potencioestática a 20 V (1 h) em eletrólitos base de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol.L<sup>-1</sup>) com adições de 0,14; 0,35; e 0,7 mol.L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F, e 0,17; 1,15 mol.L<sup>-1</sup> HF não foi possível devido aos limites de concentração do ácido base e dos íons fluoreto empregados nesta pesquisa. O ácido base (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em sua forma diluída (1 mol.L<sup>-1</sup>) forma óxidos de Tântalo livres de poros e extremamente estáveis e resistentes à dissolução/corrosão. Desta forma, estes óxidos resistentes dificultam o ataque químico dos íons F<sup>-</sup> a sítios preferenciais ao longo da superfície e, portanto, impedem a formação de nanoestruturas.

Por fim, constatou-se a importância da concentração do ácido base que pode formar um óxido de Ta menos estável e mais susceptível ao ataque destes íons F<sup>-</sup>. Possivelmente, os óxidos obtidos em íons fosfato (e Fluoreto) poderiam resultar em nanoestruturas, em decorrência de sua menor estabilidade, como observado e discutido nesta pesquisa. Cabe ressaltar que a literatura científica relata apenas o ácido sulfúrico como o melhor ácido base para a obtenção de nanotubos (Sieber, I., 2005; El-Sayed, H., 2006; Allam, N.K., 2008; El-Sayed, H., 2009; Ruckh, T., 2009; El-Sayed, H., 2010; Wang, N., 2012).

Em síntese, o sistema Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta-se como uma opção de alta estabilidade química, com baixa taxa de dissolução/corrosão mesmo em meios altamente corrosivos. Por este motivo, sua perspectiva de aplicação como biomaterial que não demanda, ou retarda, cirurgias reparadoras é evidente. A utilização do Tântalo como elemento de liga também pode proporcionar uma maior resistência à corrosão ao implante, assim como uma diminuição do módulo de elasticidade em alguns casos, sem perdas em bioatividade e sem um aumento expressivo da densidade.

## Capítulo 6 – Conclusão

O Tântalo é um material metálico que pode ser aplicado como biomaterial, pois é biocompatível, atóxico, resistente à corrosão e o óxido formado naturalmente em sua superfície apresenta resposta bioativa. A obtenção de óxidos anódicos compactos de Tântalo pelo processo de oxidação anódica, em eletrólitos ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) é possível e reproduzível, seja pelo método potencioestático ou potenciodinâmico. O óxido obtido possui morfologia não definida e composição química do pentóxido de Tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) com possíveis incorporações de ânions poliatômicos advindos do eletrólito, quando trata-se dos íons fosfato ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup>. Os eletrólitos ácidos utilizados no processo de anodização tem influência direta na composição química da película de óxido formada sobre o Tântalo. Essa influência dá-se pela incorporação de ânions poliatômicos, onde os fosfatos apresentam maiores níveis de incorporação. A incorporação de ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> ao óxido de Tântalo favorece a formação de um óxido com estrutura do tipo bicamada, onde há uma camada de óxido mais interna, compacta e de composição química próxima a estequiométrica de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e uma camada mais externa, menos compacta, mais reativa quimicamente, sendo composta por um óxido misto de Tântalo e Fósforo. Em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído, os óxidos de Tântalo são compactos e praticamente livres de incorporação de espécies advindas deste eletrólito ácido. A superfície do Tântalo recoberta com filme anódico compacto de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  é mais estável termodinamicamente em meio de fluidos corpóreos do que apenas o Tântalo puro. O óxido formado possui caráter resistivo, do tipo barreira e altamente resistente à dissolução/corrosão. Películas de óxidos obtidas em potenciais finais mais altos (20 V) tendem a ser mais protetores, possivelmente por sua maior espessura. Mas, o método potenciodinâmico, por promover um melhor controle da cinética química do processo de anodização, pode produzir óxidos mais estáveis do que aqueles obtidos pelo método potencioestático. A formação de óxidos bicamada influencia negativamente a estabilidade termodinâmica dos óxidos anódicos de Tântalo, pois pode tornar a camada externa mais porosa e mais reativa quimicamente. Em solução de sangue artificial houve a dissolução/corrosão mais efetiva no sistema Ta/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (20 V/1 h -  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A obtenção de nanoestruturas pelo método potencioestático 20 V/1 h em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com diferentes adições de íons Fluoreto não foi possível,

provavelmente pela limitação das concentrações do ácido base e dos íons Fluoreto em solução. Os óxidos obtidos em ácido sulfúrico diluído são muito estáveis e resistentes à corrosão localizada por íons Fluoreto. Com relação às propriedades mecânicas, os óxidos de Tântalo obtidos potenciostaticamente a 20 V (1 h) em ambos os eletrólitos ácidos apresentaram módulo de elasticidade inferior ao do Tântalo puro (186 GPa), mostrando que o óxido de Tântalo pode ser um substrato mais adequado do que o Tântalo puro para que haja o contato entre osso e implante. Além disso, óxidos obtidos em meio de ânions  $(\text{PO}_4)^{3-}$  possuem menor módulo de elasticidade, confirmando a possibilidade da formação de um óxido mais poroso. Óxidos bicamada influenciam as propriedades mecânicas das películas anódicas de Tântalo. O ensaio de riscamento mostrou que os óxidos anódicos de Tântalo estão fortemente aderidos ao substrato, não sendo arrancados mesmo em cargas de 50 mN. O sistema Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido por meio do processo de anodização em meio ácido diluído possui alta resistência à corrosão, um óxido altamente aderente ao substrato metálico e módulo de elasticidade menor do que o do substrato metálico de Tântalo. Por apresentar propriedades específicas para ser aplicado como biomaterial, este metal e seu óxido possuem grandes perspectivas de aplicação como substrato e como revestimento superficial para melhorar a interação osso – implante.

## Capítulo 7: Sugestões para trabalhos futuros

1. O estudo da resistência à corrosão de películas anódicas de Tântalo em ensaios acelerados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Esta técnica permite o estudo da estabilidade eletroquímica através de parâmetros elétricos como a resistência e capacitância. Estes parâmetros são específicos de cada óxido formado e de suas heterogeneidades durante um processo corrosivo.

2. Avaliação da resposta bioativa do pentóxido de Tântalo compacto obtido pelos métodos potencioestático e potenciodinâmico em testes *in vitro*;

3. Obtenção de nanoestruturas a partir da utilização de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como ácido base do eletrólito, visto que são formados óxidos porosos e menos resistentes à corrosão e mecanicamente;

4. Empregar concentrações acima de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  do ácido base de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com adições de íons  $\text{F}^-$  para obtenção de óxidos nanotubulares;

5. Obtenção e estudos de ligas de TiTa quanto à resistência à corrosão, propriedades mecânicas e de bioatividade.

## Capítulo 8: Referências Bibliográficas

Allam, N.K., Feng, X.J., Grimes, C.A., Self assembled fabrication of vertically oriented TaO nanotube arrays, and membranes thereof, by one-step anodization. *Chemistry of materials*. 20. 2008.6477 – 6481.

Amsel, G., Cherki, C., Feuillade, G., Nadai, J.P., The influence of the electrolyte on the composition of anodic oxide films on tantalum. *J. Phys. Chem. Solids*. 30. 1969. 2117 – 2134.

ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys*. v. 1, 1990.

ASM – American Society for Metals Handbook. *Alloy Phase Diagrams*. v.3. 1990

ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2.

ASM – American Society for Metals Handbook. *Materials characterization*. V. 10. 1992

ASM – American Society for Metals Speciality Handbook: *Heat Resistant Materials*

ASTM, F 560-92: Standard specification for unalloyed tantalum for surgical implant applications. In *1993 Annual Book of Standards*, Vol. 13.01. Amer. Soc. For Testing and Materials, Philadelphia, 1993.

Attaia Y.A, Fuerstenau D.W. The equilibrium composition of hydroxiapatite and fluorapatite-water Interfaces. *Colloids and Surfaces*. 34. 1988. 271-285.

Aubry, D., Volcke, C., Arnould, Ch., Humber, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., Mekhalif, Z., Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth. *Applied Surface Science*. 255. 2009. 4796 – 4772.

Black, J., *Biological Performance of Tantalum*. *Clinical Materials*. 16. 1994. 167 – 173.

Blackwood, D.J., Chooi, S.K.M., *Stability of protective oxide films formed on a porous titanium*. *Corrosion Science*. 44. 2002. 395-405.

Bobyn, J.D., Mortimer, E.S., Glassman, A.H., Engh, C.A., Miller, J.E., Brooks, C.E., *Producing and avoiding stress shielding. Laboratory and clinical observations of noncemented total hip arthroplasty*, *Clin. Orthop. Relat. Res*. 1992. 79-96.

Boretos, J.W., Eden, M. *Contemporary Biomaterials, Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects*. 1984. 232–233.

Brundle, C. R. XPS: X-ray photoelectron spectroscopy. In: Brundle C. R., Evans, Jr, C. A. E., Wilson, S. (Ed.) Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. 1992. 120-134.

Bubar S.F., Vermilyea D.A., Deformation of anodic oxide films. J. Electrochem. Soc. 113. 1966. 892-895.

Callister, W. D. J. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC. 2007.

Cameron, John R.; James G. Skofronick & Roderick M. Grant. Physics of the Body. Second Edition. Madison, WI: Medical Physics Publishing, 1999: 96.

Cardoso, S.P., *et al.* Avaliação do uso de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. Química nova. 28 (5), 2005. 756-760.

CEN – European Committee for Standardization. ISO 14577-1: 2002. Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. Bruxelas, 2002. 28 p.

Chiang, C, Chiou S, Yang W, Hsu M, Yung M, Tsai M., Chen I. , Huang H. Formation of TiO<sub>2</sub> Nano-network on Titanium Surface Increases the Human Cell growth. Dental Materials. 25. 1966. 1022–1029.

Cho, S.A. & Park, K.T. “The removal torque of titanium screw inserted in rabbit tibia treated by dual acid etching”. Biomaterials 24. 2003. 3611–3617.

Chowdari, B.V.R, Tan, K.L., Chia W.T., Gopalakrishnan, R., X-ray photoelectron spectroscopic studies of molybdenum phosphate glassy system, Journal of Non-Crystalline Solids. 119. 1990. 95–102.

Cohen R. A porous tantalum trabecular metal: Basic science. Am J Orthop. 31. 2002. 216–270.

Costa, A.C.F.M, Lima, M.G., Lima, L.H.M.A, Cordeiro, V.V., Viana, K.M.S, Souza, C.V., Lira, H.L., Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. 4. 2009. 29-38

Craig B.D., Anderson D.S., (Eds.), Handbook of Corrosion Data, ASM, Metals Park, 1995.

Cyzdyk, E.K., Kowalski, K., Glazowska, I., Electrochemical formation of bioactive surface layer on titanium. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. 18. 2006. 147-150.

DNPM

[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3998](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3998) (Acessado em 27/04/2013)

Ducheyne, P., Kohn, D.H., Materials for bone and joint Replacement, Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment. 14. 1992. 29-109.

Dunn, C.G., Information on anodic oxide on valve metals: oxide growth at constant rate of voltage increase. J. Electrochem. Soc. 115. 1968. 219-226



- El-Sayed, H.A., Singh, S., Greiner, M.T., Kruse, P., Formation of highly ordered arrays of dimples on tantalum at the nanoscale. *Nano Letters*. 6. 2006. 2995-2999.
- El-Sayed, H.A., Birss, V.I., Controlled interconversion of nanoarray of Ta dimples and high aspect ratio Ta oxide nanotubes. *Nano Letters*. 9. 2009. 1350-1355.
- El-Sayed, H.A., Birss, V.I., Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures. *Nanoscale*. 2. 2010. 793-798.
- Eliezer, D., Brandon, D.G., The mechanical properties of anodic tantalum oxide films. *Thin solid films*. 12. 1972. 319-263
- Findlay, D.M., Welldon, K., Atkins, G.J., Howie, D.W., Zannettino, A.C.W., Bobyn, D., The proliferation and phenotypic expression of human osteoblasts on tantalum metal. *Biomaterials*. 25. 2004. 2215-2227.
- Franke, R., Chásse, Th., Streubel, P., Meisel, A., Auger parameters and relaxation energies of phosphorus in solid compounds. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*. 56. 1991. 381-388.
- Hacking SA, Bobyn JD, Toh K, Tanzer M, Krygier JJ. Fibrous tissue ingrowth and attachment to porous tantalum. *J Biomed Mater Res*. 52. 2000. 631–638.
- He G. & Hagiwara M. Ti Alloy Design Strategy for Biomaterial Applications. *Materials Science and Engineering*. 26. 2006. 14 – 19.
- Ho S.F., Contarini S., Rabalais J.W., Metallization channels in ion-induced decomposition of molybdates and niobates, *Chemical Physics Letters*. 13. 1987. 171–175
- Holzapfel, B. M, Johannes C. R., Jan-Thorsten S., Uwe G., Lars R., How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view, *Adv. Drug Deliv. Rev*. 2012.
- Johansson, C.B., Hansson, H.A., Albrektsson, T., Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium. *Biomaterials*. 11. 1990. 277-280.
- Joseph, C., Bourson, P., Fontana, M.D., Amorphous to crystalline transformation in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> studied by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 43. 2012. 1146-1150.
- Kelly, J.J., The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium. *Electrochimica Acta*. 24. 1979. 1273 – 1282.
- Kelly, E. J., Electrochemical behaviour of titanium – in Bockris, J.O.M, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, 14, cap 5, 1982.
- Kissinger, P.T., Heineman, W.R., Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ*. 60, 1983.
- Kokubo T, Miyaji F., Kim H. M. Spontaneous Formation of Bonelike Apatite Layer on Chemically Treated Titanium Metals. *J Am Ceram Soc*. 79. 1996. 1127-1129.

- Kokubo, T., Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environments, *Acta Mater.* 46. 1998. 2519-2527.
- Kokubo, T., Takadama, H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials.* 27. 2006. 2907-2915.
- Lanchetta, P., J. Guezennec, *Colloids Surfaces, B. Biointerfaces.* 2001. 301 – 307.
- Lausmaa, J., in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.), *Titanium in Medicine*, Springer. 2001. 231–266.
- Lee, J.D., *Química inorgânica: não tão concisa*. Edgard Blucher. Tradução da quinta edição inglesa. 1999.
- Lee, K., Schmuki, P., Highly ordered nanoporous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formed by anodization of Ta at high temperatures in a glycerol/phosphate electrolyte. *Electrochemistry Communications.* 13. 2011, 542-545.
- Leng, Y.X., Chen, J.Y., Yang, P., Sun, H., Wang, J., Hang, N., The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition, *NIMB.,B.* 242, 2006, 30-32
- Levine BR, Sporer S, Poggio RA, Della Valle CJ, Jacobs JJ. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. *Biomaterials.* 27. 2006. 4671-4681.
- Le Guehennec, L., Soueidan, A., Layrolle, P., Amouriq, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials.* 23. 2007. 844–854.
- Liu, X.; Chu, P. K.; Ding, C. Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering.* R47. 2004. 49-121.
- Luthen, F., et al.. “The influence of surface roughness of titanium on  $\beta$ 1- and  $\beta$ 3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells”. *Biomaterials* 26. 2005. 2423–2440.
- Macak, J.M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Ghicov, A., Schmuki, P., Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions. *Wiley Periodicals*, 2005.
- Mareci, D., Chelariu, R., Gordin, D., Ungureanu, G., Gloriant, T., Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. *Acta Biomaterialia* 5. 2009. 3625 – 3639.
- Marino C. E. B., “Estudo eletroquímico sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V”. Tese de doutorado, UFSCar - São Carlos – SP, 2001.
- Marino, C.E.B., On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. *Corrosion Science.* 43. 2001. 1465-1476.

Marino C. E. B., Nascente P. A. P., Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., "XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solution"., *Thin Solid Films*, 468, 109-112 , 2004.

Marques, C., Tratamento de superfícies de implantes de Titânio - Dissertação de Mestrado - IME - Rio de Janeiro - RJ, 2007.

McGregor D. B., R.A. Baan, C. Partensky, J.M. Rice, J.D. Wilbourn, Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies—a report of an IARC Monographs Programme Meeting. International Agency for Research on Cancer, *Eur. J. Cancer*. 36. 2000. 307–313.

Minagar, S., Berndt, C. C., Wang, J., Ivanova, E., Wen, C., A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. *Acta Biomaterialia*, Australia, 2012

Miyazaki, T., Kim, H., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, J., Nakamura, Takashi.; Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid, *Biomaterials*. 23. 2002. 827-832.

Moraes F.B, Silva L.L.S, Ferreira F.V, Ferro A.M, Rocha V.L, Teixeira K.S. Avaliação Epidemiológica e Radiológica das Fraturas Diafisárias do Fêmur: Estudo De 200 Casos. *Rev Bras Ortop*. 44. 2009. 199-203.

Morita, A., Fukui, H. Tadano, S. Hayashi, J. Hasegawa, M. Niinomi, Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace, *Materials Science and Engineering A A280*. 2000. 208– 213.

Nefedov, V.I., Firsov, M.N., Shaplygin, I.S., Electronic structures of  $\text{MRhO}_2$ ,  $\text{MRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{RhMO}_4$  and  $\text{Rh}_2\text{MO}_6$  on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 26. 1982. 65–78

Nishiguchi, S., Nakamura, T., Kobayashi, M., Kim, H.M., Miyaji, F., Kokubo, T. "The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium". *Biomaterials*. 20. 1999. 491.

NIST - <http://srdata.nist.gov/xps/> (Acessado em 03/2014)

Oh, S., Daraio, C., Chen, L.H., Pisanic, T.R., Fiñones, R.R., Jin, S., Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned  $\text{TiO}_2$  nanotubes. *J Biomed Mater Res A*. 78A. 2006. 97–103.

Oliver, W. C.; Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res*. 19. 2004. 3–20.

OMS - [www.who.int/mediacentre/factsheets/fs310/en/index.html](http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs310/en/index.html) (acessado em 27/05/2013)

Panjan, M., Gunde, M.K., Panjan, P., Cekada, M., Designing the color of AlTiN hard coating through interference effect. *Surface & Coatings technology*. 254. 2014. 65-72.

Park, J., Bauer, S., von der Mark, K., Schmuki, P., Nanosize and vitality: TiO<sub>2</sub> Nanotubes Diameter Directs Cell Fate. *Nano Letters*. 7. 2007. 1686 – 1691.

Pourbaix, M., Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars Paris, 1963.

Randall, J.J., Bernard, W.J., Wilkinson, R.R., A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on Tantalum and Niobium, *Electrochimica Acta*. 10. 1965. 183-201.

Rasmusson, L., et. al. "A 10-year follow-up study of titanium dioxide-blasted implants". *Clin Implant Dent Relat Res*. 7. 2005. 36–42.

Ratner B. D, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *An Introduction to Materials in Medicine*. 2.ed. Elsevier Academic Press, London, 2004.

Ruckh, T., Porter, J.P., Allam, N.K., Feng, X., Grimes, C.A., Popat, K.C., Nanostructured tantalum as a template for enhanced osseointegration. *Nanotechnology*. 20. 2009.

Santos, L.S., Obtenção e caracterização morfológica, estrutural mecânica e de molhabilidade de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, para aplicação em biomateriais. Dissertação de mestrado, PIPE – UFPR, 2014.

Sarma, D.D., Rao, C.N.R., XPS studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 20. 1980. 25–45

Sawada, H., Kawakami, K., Electronic structure of oxygen vacancy in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Applied Physics*. 86. 1999. 956-959.

Schmuki, P., Roy, P., Berger, S, TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and applications *Nanoscience Review*, 2011.

Shreir's Corrosion, Volume 3, Elsevier Science, 2009, 2141-2142

Sieber, I., Kannan, B., Schmuki, P., Self-Assembled porous tantalum oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / HF electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*, 8, 2005.

Sloppy, J.D., Lu, Z., Dickey, E.C., Macdonald, D.D., Growth mechanism of anodic tantalum oxide in phosphoric acid, *Electrochimica Acta*. 87. 2013. 82-91.

Souza, K.A., Robin, A., Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media. *Materials Letters*. 57. 2003, 3010-3016.

Souza, K.A., Robin, A., Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions. *Materials Chemistry and Physics*. 103. 2007. 351-360.

Trillo, E.A., Ortiz, C., Dickerson, P., Villa, R., Stafford, S.W., Murr, L.E., Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys, *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*. 12. 2001. 283–292.

Tiimmier, H. P. & Thull, R., Model of the metal/tissue connection of implants made of titanium and tantalum. In *Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials*, eds P. Christel, A. Meunier & A J. C. Lee Elsevier, Amsterdam, 1986. 403-408.

Tsuchiya, H., Akaki, T., Nakata, J., Terada, D., Tsuji, N., Koizumi, Y., Minamino, Y., Schmuki, P., Fujimoto S., Anodic oxide nanotube layers on Ti-Ta alloys: Substrate composition microstructure and self-organization o two-size scales, *Corrosion Science*. 51. 2009. 1528-1533.

Tsuchiya, H., Macak, J.M., Muller, J., Kunze, J., Muller, F., Greil, F., Virtanen, S., Schmuki, P., *Hydroxyapatite growth on anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes*, Wiley InterScience, 2006.

Universidade de Cambridge - [www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ ellingham\\_diagrams/interactive.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php) (acessado em 04/06/2013)

Universidade de Nebraska – Hysitron Nanoindenter. BM<sup>3</sup> Facility. 2014. Disponível em: <<http://bm3.unl.edu/hysitron-nanoindenter#details>>. Acesso em 28 jul. 2014

Uzumaki, E.T., Lambert, C.S., Belangero, W.D., Freire, C.M.A., Zavaglia, C.A.C., Evaluation of diamond-like carbon coating produced by plasma immersion for orthopaedic applications. *Diamod & related materials*. 15. 2006. 982-988.

Vercik, L. C. de O.Assis, C. M. de, FookLia, M. V., Santos, M. L. dos, Guastaldi, A. C.. Recobrimento de apatitas "in vitro" sobre Titânio: influência do tratamento térmico. *Eclética Química*, 2003, 25-31.

Vermilyea, D.A., The formation of anodic oxide on tantalum in non-aqueous solutions. *Acta Metallurgica*. 2. 1954.

Vermilyea, D.A., The crystallization of anodic tantalum oxide films in the presence of a strong electric field. *Journal of electrochemical society*. 102 (5) 1955. 207-214.

Von Recum, A.F., Laberge, M., “Educational Goals for Biomaterials Science and Engineering: Perspective View”, *Journal of Applied Biomaterials*. 6. 1995. 137-144.

Wang, N., Li, H., Wang, J., Chen, S., Ma, Y., Zhang, Z., Study of the anticorrosion , biocompatibility, and osteoinductivity of tantalum decorated with tantalum oxide nanotube array films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012.

Wei, W., Macak, J.M., Schmuki, P., High aspect ratio ordered nanoporous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by anodization of Ta, *Eletrochemistry Communications*. 10. 2008. 428-432.

Wong, M., “Effect of surface topology on the osseointegration of implant materials in trabecular bone”. *J Biomed Mater Res*. 29. 1995. 1567–1575.

Yang, L., Viste, M., Hossick-Schott, J., Sheldon, B.W., Internal stress evolution during field-induced crystallization of anodic tantalum oxide. *Electrochimica Acta*. 81. 2012. 90-97.

Yokoyama, K., et al.. "Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implants". *Biomaterials*. 23. 2002. 2459–2465.

Young, L., *Physics of thin films, Volume 6 – Anodic Oxide Films*, 1971. Academic Press, New York and London.

Zhou, Y.L, Niinomi, M., Akahori, T., Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering. A* 371. 2004. 283-290.

Zhou, Y.L, Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H., Toda, H., Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering. A* 398. 2005. 28-36.

Zimmer - [www.zimmer.com/en-US/hcp/hip/product/tm-modular-acetabular-system.jsp](http://www.zimmer.com/en-US/hcp/hip/product/tm-modular-acetabular-system.jsp) (acessado em 04/07/2013)

Zwilling, V., Aucouturier, M., Darque-Ceretti, E., Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach., *Electrochimica Acta*. 45. 1999. 921 -929.

# Apêndice

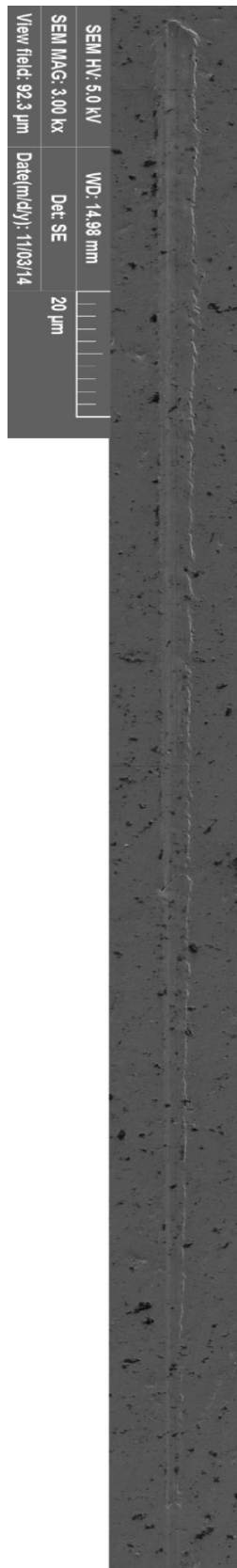


Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido fosfórico (1 mol.L<sup>-1</sup>). O aumento da micrografia é de 3000x.



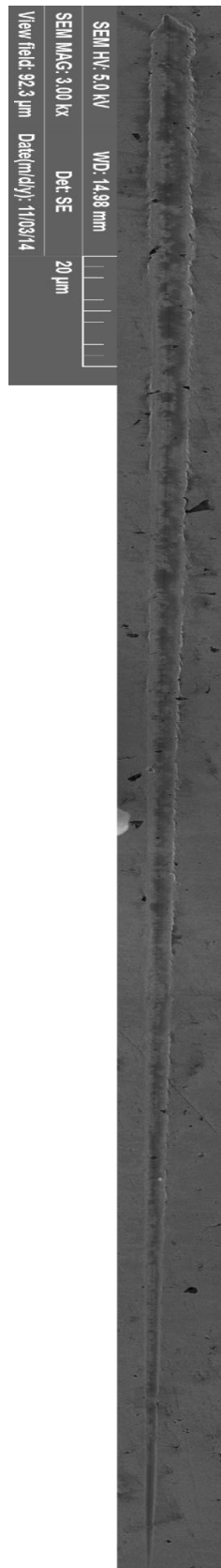


Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura do risco realizado com carga máxima de 50 mN no óxido obtido pelo método potencioestático a 20 V (1 h) em ácido sulfúrico (1 mol.L<sup>-1</sup>). O aumento da micrografia é de 3000x.