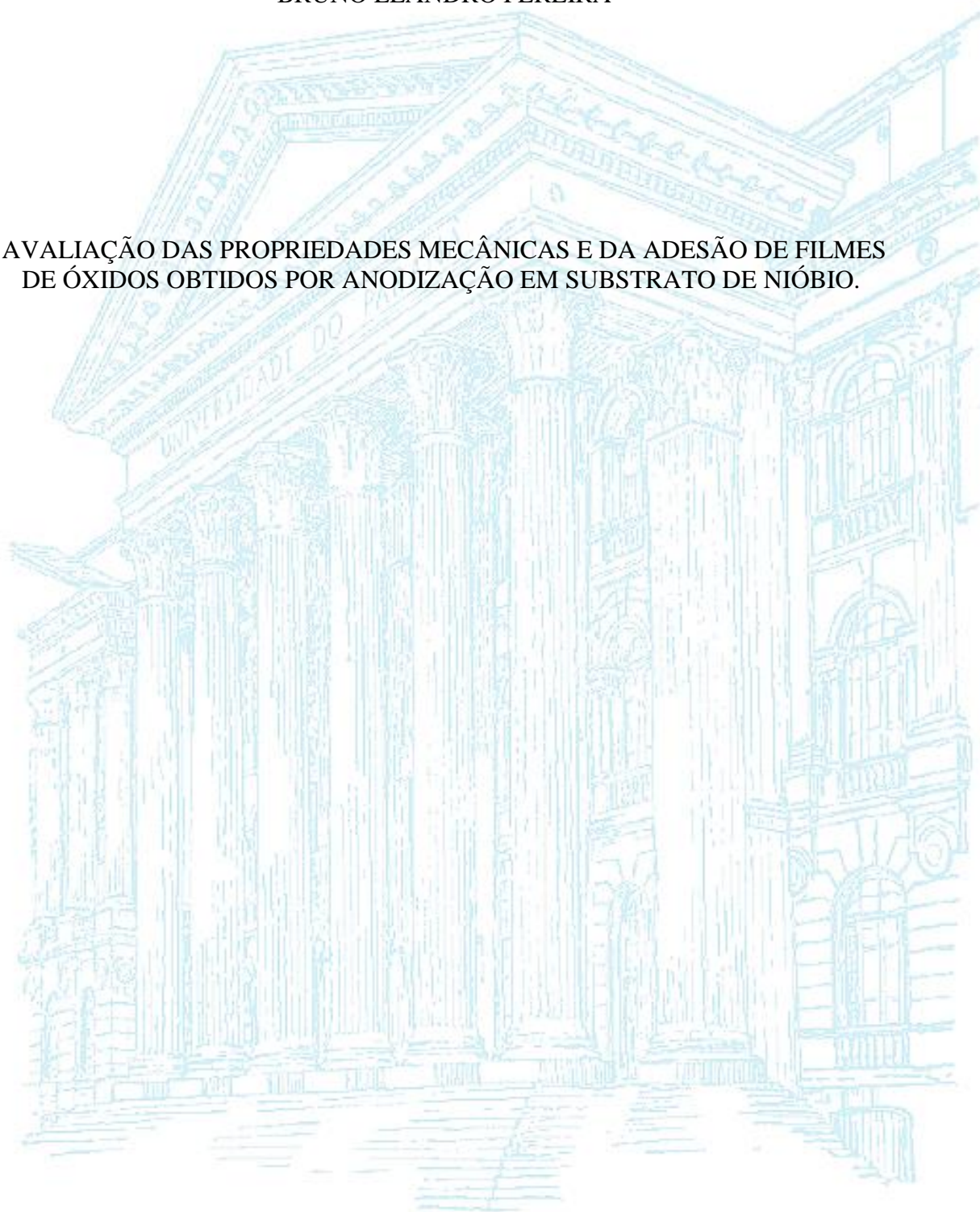


BRUNO LEANDRO PEREIRA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADESÃO DE FILMES  
DE ÓXIDOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE NIÓBIO.



CURITIBA

2015

BRUNO LEANDRO PEREIRA

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADESÃO DE FILMES  
DE ÓXIDOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE NIÓBIO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Neide Kazue Kuromoto

Co-orientador: Carlos Maurício  
Lepienski

Curitiba

2015

---

P436a

Pereira, Bruno Leandro

Avaliação das propriedades mecânicas e da adesão de filmes de óxidos obtidos por anodização em substrato de nióbio/ Bruno Leandro Pereira. – Curitiba, 2015.

130 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais -PIPE, 2015.

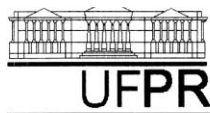
Orientador: Neide Kazue Kuromoto – Co-orientador: Carlos Maurício Lepiensi.

Bibliografia: p. 119-130.

1. Nióbio. 2. Oxidação. 3. Adesão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kuromoto, Neide Kazue. III. Lepiensi, Carlos Maurício. IV. Título.

CDD: 546.524

---



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 dois dias do mês de março de 2015, Auditório do CEHPAR - 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 nonagésima 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> Neide Kazue Kuromoto (UFPR), Irineu Mazarro (UFPR), Gelson Biscaia de Souza (UFSM). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **BRUNO LEANDRO PEREIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADESÃO DE FILMES DE ÓXIDOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE NÍOBIO**”. O referido trabalho teve a co-orientação da Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi. 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, 02 de março de 2015.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto  
Orientador

Prof. Dr. Irineu Mazarro  
Examinador

Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza  
Examinador

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

## Agradecimentos

Agradeço ao Senhor por me conduzir por este caminho, por Sua luz e força nos momentos precisos.

À Profª Drª. Neide Kazue Kuromoto a quem tenho profundo respeito e admiração, pela amizade, por me acolher como aluno desde o período de iniciação científica e pela dedicação como orientadora para a construção deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi, pela amizade, pela dedicação na condição de co-orientador e pelas sugestões criativas e inteligentes que deram grande enriquecimento a esse estudo.

À minha mãe Sayuri, meu irmão Leandro Keiji, meu pai Dirceu e Juliana pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro, pela utilização do difratômetro de raio X, por compor minha banca e pelos apontamentos que auxiliaram no aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ney Mattoso e ao Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner, pela participação na banca de pré-defesa e pelas valiosas dicas a respeito deste estudo.

Ao Prof. Dr. Gelson B. de Souza, por participar da correção e avaliação deste trabalho.

À Drª Cláudia Mônica Ritossa, pessoa iluminada que sempre nos auxilia no PIPE.

À Sara Blunk, pelo grande auxílio nas medidas com o nanoindentador.

Ao Prof. Dr. Paulo Soares Jr e ao Prof. Dr. Carlos Laurindo, por disponibilizarem a utilização do goniômetro.

À Profª Drª Cláudia E. B. Marino pela participação na banca e pela correção do texto.

À Rosângela Borges Freitas, ao Deonir Agustini e ao Luís Gustavo de Matos dos Santos, pelas medidas e imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFPR.

À Natasha Yamamoto e ao Lucas do DINE pelo auxílio nas medidas de rugosidade.

Aos amigos de laboratório Gabriel Goetten de Lima, Eduardo Mioduski Szesz, Paola Tümmmler, Hebert Sato, Gelson B. de Souza, Vinicius da Costa Nascimento (que Deus o tenha), Sara Blunk e Aline Rossetto da Luz, que de alguma forma contribuíram para meu aprendizado.

Ao PIPE

À CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Os materiais desenvolvidos para serem utilizados em implantes ósseos devem apresentar comportamento mecânico adequado, baixo módulo de elasticidade e possuir ótima resistência à corrosão. O nióbio (Nb) possui módulo de elasticidade mais próximo ao do tecido ósseo comparado a outros metais comumente utilizados em implantes. Seu óxido,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , é um dos materiais preferidos para recobrimentos de biomateriais devido à alta resistência à corrosão, estabilidade termodinâmica e biocompatibilidade. O objetivo deste trabalho foi obter filmes anódicos enriquecidos com Ca, P ou ambos em substrato de Nb utilizando a técnica de oxidação por plasma eletrolítico. As oxidações ocorreram sob modo potencioestático, com os seguintes eletrólitos: eletrólito P ( $1\text{mol.l}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4 + 20\%(\text{vol.})\text{H}_2\text{O}_2$ ); eletrólito Ca ( $0,5\text{mol.l}^{-1}\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) e eletrólito Ca+P. Um conjunto de amostras foi oxidado em uma única etapa e outro conjunto, em duas etapas. Nos eletrólitos P e P+Ca utilizou-se uma tensão de 350V/60s e no eletrólito Ca, 170V/60s para a oxidação em uma etapa. Para a oxidação em duas etapas utilizou-se P/250V/60s seguido de Ca/270V/60s; Ca/150V/60s seguido de P/350V/60s; P/250V/60s seguido de P50%+Ca50%/350V/60s e P/250V/60s seguido de Ca75%+P25%/350V/60s. Foi observado por microscopia eletrônica de varredura que todas as amostras apresentaram diferentes morfologias, com poros interconectados e geometrias diferentes. A rugosidade  $R_a$  de todas as amostras permaneceu na faixa de ordem sub-micrométrica ( $100\text{nm} \leq R_a < 1\mu\text{m}$ ). Pela análise de EDS verificou-se em função do eletrólito e do número de etapas da anodização, a formação de filmes contendo fósforo e/ou cálcio. A técnica de difração de raios X possibilitou a identificação de hidroxiapatita e de pentóxido de nióbio cristalino e amorfo. A formação da hidroxiapatita foi observada em amostras oxidadas em duas etapas, enriquecidas inicialmente com P e depois reoxidadas com Ca ou com a mistura dos eletrólitos. Nos testes de molhabilidade em água, filmes anódicos com pré-camada oxidada no eletrólito P e reoxidada com as misturas dos eletrólitos (P+Ca) mostraram-se bastante hidrofílicos. Todos os filmes apresentaram boa adesão ao substrato. As características superficiais obtidas neste trabalho demonstraram que o processo de oxidação em duas etapas em nióbio é simples, viável e pode ser aplicado na área de implantes osseointegráveis.

**Palavras-chave:** Nióbio, Oxidação em Duas Etapas, Oxidação por Plasma Eletrolítico, Adesão.

## ABSTRACT

The materials developed for load-bearing implants must be mechanically suitable, low elastic modulus, mechanical strength and must be high resistance to corrosion. The Nb has a lower elastic modulus comparing with the other metals usually commercially and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a preferred coating material due to high corrosion resistance, thermodynamically stable and biocompatible. In this study, niobium plates were modified by anodization process. The anodization was performed using two electrolytes: P electrolyte = phosphoric acid 1 mol.L<sup>-1</sup> + 20 % (volume) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ca electrolyte = 0.5 mol.L<sup>-1</sup> Ca (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, mixes P 50 % (volume) + Ca 50% (volume) and P 25 % (volume) + Ca 75% (volume). The anodic films were obtained under potentiostatic mode with applied potentials in one step (P/350 V/60s; Ca/170 V/60s e P50%+Ca50%/350V/60s) and in two steps (P/250V/60s and after Ca/270V/60s; Ca/150V/60s then P/350V/60s; P/250V/60s then P50%+Ca50%/350V/60s; P/250V/60s then Ca75%+P25%/350V/60s). It was observed by scanning electron microscopy (SEM) that all anodized surfaces presented different morphologies, formation pores and pores uniformly distributed over the surface. The R<sub>a</sub> roughness of all samples remained in the submicron range (100nm ≤ R<sub>a</sub> < 1µm). X-rays diffraction results showed the presence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in all anodic films conditions, except for 350 V using P solution. Hydroxyapatite was found over the two surface anodized in two steps (first in P/250V/60s and after in Ca/270V/60s and other in Ca75%+P25%/350V/60s). The EDS analyses showed the phosphorus incorporation in anodic film anodized in P electrolyte, calcium incorporation in anodic film anodized in Ca electrolyte and calcium and phosphorus in anodic film using the Ca and P electrolyte mixtures. The wettability test showed high hydrophilicity for the films anodized in two steps (first in P/250V/60s and after in Ca50%+P50%/350V/60s and other in Ca75%+P25%/350V/60s). Analysis using scratch test showed that all the anodic films obtained in different conditions were well adhered on the Nb substrate. The surface characteristics obtained in this study showed that the Two-step Oxidation process in niobium can be a great option for use in osseointegrable implants.

**Keywords** *Niobium, Two-step Oxidation, Plasma Electrolytic Oxidation, Adhesion.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Módulo de elasticidade de metais e ligas metálicas utilizados como biomateriais (93–96).....	31
Figura 3. 2: Gráfico da produção de nióbio mundial nos anos de 2010, 2011 e 2012 (102). .....	32
Figura 3. 3: Esquema da formação de óxidos no nióbio. Adaptado de Grundner & Halbritter (32).....	39
Figura 3. 4: Esquema da célula eletrolítica. Os sinais de + e – referem-se à carga do íons presentes na solução. ....	43
Figura 3. 5: Ilustração do fenômeno de adsorção de um eletrodo positivamente carregado. O equivalente da interface eletrodo/solução é o capacitor (131).....	45
Figura 3. 6: Diagrama do fenômeno da oxidação por plasma eletrolítico: descarga elétrica próxima ao eletrodo. Imagem adaptada de Yerokhin et.al., 1999 (134). ....	47
Figura 4. 1: Detalhes dos aparatos utilizados no experimento de anodização. 1 = contra-eletrodo de nióbio; 2 = fonte de tensão; 3 = computador; 4 = O-ring; 5 = amostra de nióbio; 6 = parafuso; 7 = polo positivo; 8 = conjunto de agitação magnética; 9 = célula eletrolítica; 10 = polo negativo.....	53
Figura 4. 2: Condições testadas para obtenção de filmes aderidos e com morfologias porosas na anodização em etapa única. ....	56
Figura 4. 3 : Exemplo de um gráfico do perfil de penetração em função do comprimento do risco. ....	61
Figura 5. 1: Amostras de nióbio oxidada com $1 \text{ mol.l}^{-1}$ de ácido fosfórico, sob modo potencioestático, com a aplicação de uma tensão de 300 V durante 60 s. ....	62
Figura 5. 2: Gráfico da corrente em função do tempo registrado durante o processo de anodização do nióbio na solução P ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ de $\text{H}_3\text{PO}_4$ ( 80%) + $\text{H}_2\text{O}_2$ (20%) , em volume)	

simultaneamente registrada por imagens do ânodo (amostra) em 6 tempos no decorrer do processo (A, B, C, D, E e F).....	64
Figura 5. 3: Amostras de nióbio oxidada com a mistura de ácido fosfórico na concentração de 1 mol.l <sup>-1</sup> (80% vol.) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20% vol.), solução P, sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 250 V, (b) 300 V, (c) 350 V e (d) 400 V.....	66
Figura 5. 4: Amostras de nióbio oxidadas em acetato de cálcio monohidratado usando a concentração de 0,5 mol.l <sup>-1</sup> (solução Ca), sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 130 V, (b) 150 V, (c) 170 V e (d) 190 V.....	68
Figura 5. 5: Amostras de nióbio oxidadas na mistura de eletrólitos 50 %Ca + 50 %P, sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 250 V, (b) 300 V, (c) 350 V .....	69
Figura 5. 6: Amostra de nióbio oxidada na solução P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s: (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.....	71
Figura 5. 7: Amostra de nióbio oxidada na solução Ca com a aplicação de uma tensão de 170 V/60 s: (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.....	72
Figura 5. 8: Amostra de nióbio oxidada na solução Ca + P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico. ....	74
Figura 5. 9: Morfologia e espectro de EDS das superfícies escolhidas como pré-camadas para a anodizações em duas etapas. (a) pré-camada anodizada na solução P com tensão de 250 V; (b) espectro de EDS da pré-camada P/250 V; (c) pré-camada anodizada na solução Ca com tensão de 150 V; (d) espectro de EDS da pré-camada Ca/150 V. ....	76
Figura 5. 10: Amostra de nióbio oxidada em duas etapas: etapa1=> oxidada na solução P com a tensão de 250 V/60 s. etapa 2=> oxidada no eletrólito Ca com a aplicação de uma tensão de 270 V/60 s. (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico. ....	77

Figura 5. 11: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de Ca com tensão de 150 V/60 s. etapa 2=> reoxidada na solução P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS.....	79
Figura 5. 12: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de P com tensão de 250 V/60 s. etapa 2=> reoxidada na solução 50%Ca + 50%P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS. ....	81
Figura 5. 13: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de P com tensão de 250 V/60 s. etapa 2 => reoxidada na solução 75%Ca + 25%P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS. ....	82
Figura 5. 14: Perfis das amostras oxidadas obtidos pelo perfilômetro. Nb ref = nióbio polido, sem tratamento eletroquímico. ....	87
Figura 5. 15: Molhabilidade das amostras de Nb através da medida do ângulo de contato da gota de água destilada com as superfícies oxidadas. Ca+P, P, Ca se referem ao eletrólito utilizado na oxidação uma etapa e na segunda fase da oxidação em duas etapas. Nb Ref. = Amostra de nióbio polida e sem tratamento eletroquímico. ....	89
Figura 5. 16: Difratoograma de raios X das amostras oxidadas em uma etapa. A = Nb, cúbico; B = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ortorrômbico; Ref. = substrato de Nb; Am1= amostra 1 (solução P, 350 V); Am2 = amostra 2 (solução Ca, 170 V); Am3= amostra 3 (solução P50%+Ca50%, 350 V).....	92
Figura 5. 17: Difratoograma de raios X das amostras oxidadas em duas etapas. A = Nb, cúbico; B = Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ortorrômbico e C = Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (hidroxiapatita), hexagonal; Am4 = amostra 4; Am5 = amostra 5); Am6 = amostra 6; Am7 = amostra 7.....	93
Figura 5. 18: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito P/350 V com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 1. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. ....	96
Figura 5. 19: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito Ca/170 V com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400	

mN na amostra 2. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco.  
..... 98

Figura 5. 20: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito Ca+P/350 V com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 3. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco.  
..... 100

Figura 5. 21: Risco com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 4 a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca/270 V (2ª etapa). ..... 102

Figura 5. 22: Risco com 600 µm de comprimento produzido pela ponta de nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 5. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: Ca/150 V (1ª etapa) seguido de P/350 V (2ª etapa). ..... 104

Figura 5. 23: Risco com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 6. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca (50%) +P (50%)/350 V (2ª etapa). ..... 106

Figura 5. 24: Risco com 600 µm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 7. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca (75%) +P (25%)/350 V (2ª etapa). ..... 108

Figura 7. 1: Representação esquemática do ângulo de contato ( $\theta$ ) em diferentes intensidades de molhabilidade (165). ..... 115

Figura 7. 2: Interferência construtiva de feixes em planos atômicos (170). ..... 120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Propriedades físicas e químicas do nióbio (96).....	33
Tabela 3. 2: Propriedades mecânicas do nióbio (22,96,103).....	34
Tabela 3. 3: Comparação qualitativa de resistência à corrosão do titânio, zircônio, nióbio e tântalo em meios corrosivos (105).....	36
Tabela 3. 4: Ponto de fusão e densidade dos óxidos mais comuns do nióbio (111). ....	38
Tabela 4. 1: Condições adotadas para a realização da oxidação em uma única etapa ...	58
Tabela 4. 2: Condições adotadas para a realização da oxidação em duas etapas. ....	58
Tabela 5. 1: Percentual de elementos presentes no filme anódico produzido no eletrólito P identificados pela técnica de EDS. ....	71
Tabela 5. 2: Percentual de elementos presentes no filme anódico produzido no eletrólito Ca identificados pela técnica de EDS.....	73
Tabela 5. 3: Percentual de elementos presentes no filme produzido no eletrólito Ca + P obtidos pela técnica de EDS .....	75
Tabela 5. 4: Percentual de elementos presentes no filme produzido em amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P na tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução Ca sob tensão de 270 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS. ....	78
Tabela 5. 5: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução Ca com tensão de 150 V/60 s e depois reoxidada na solução P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS .....	80
Tabela 5. 6: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P com tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução 50%Ca + 50%P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS. ....	81

Tabela 5. 7: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P com tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução 75%Ca + 25%P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS. ....	83
Tabela 5. 8: Valores da rugosidade de todas as amostras obtidos por perfilometria.....	86

## LISTA DE SÍMBOLOS, ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

Al – Alumínio

C - Carbono

Ca – Cálcio

Co – Cobalto

Cr – Cromo

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

H – Dureza

Hap – Hidroxiapatita

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

N – Nitrogênio

Nb – Nióbio

NbO – Monóxido de nióbio

NbO<sub>2</sub> – Dióxido de nióbio

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Pentóxido de nióbio

Ni - Níquel

O – Oxigênio

OH – Hidroxila

OPE – Oxidação por Plasma Eletrolítico

P – Fósforo

S – Enxofre

SBF – *Simulated Body Fluid*

SFC – Simulador de Fluido Corpóreo

Si – Silício

SiC – Carbetto de Silício

Ti – Titânio

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

V – Vanádio



## Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS.....	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 BIOMATERIAIS.....	25
3.2 NIÓBIO.....	31
3.3 REAÇÃO DO NIÓBIO COM GASES.....	34
3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO NIÓBIO.....	35
3.5 ÓXIDOS DE NIÓBIO.....	37
3.6 BIOCMPIBILIDADE E BIOATIVIDADE EM NIÓBIO.....	40
3.7 ANODIZAÇÃO.....	41
3.8 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO.....	45
3.9 ANODIZAÇÃO EM NIÓBIO.....	49
4 METODOLOGIA.....	52
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	52
4.2 CONDIÇÕES DE ANODIZAÇÃO.....	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
4.3.1: MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FILMES ANÓDICOS..	59
4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	59
4.3.3 AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE.....	59
4.3.4 AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE.....	60
4.3.5 TESTES DE RESISTÊNCIA AO RISCO.....	60

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	62
5.1 OXIDAÇÃO EM UMA ÚNICA ETAPA .....	63
5.1.1 CURVA DE CORRENTE:.....	63
5.1.2 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS OXIDADAS POR PLASMA ELETROLÍTICO EM UMA ÚNICA ETAPA .....	65
5.1.3 ESPECTRO DE EDS DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM UMA ETAPA ....	70
5.2 OXIDAÇÃO EM DUAS ETAPAS .....	75
5.2.1 MORFOLOGIA E ESPECTRO DE EDS DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM DUAS ETAPAS.....	76
5.3 RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS OXIDADAS.....	84
5.4 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE EM ÁGUA .....	87
5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS FILMES .....	90
5.6 TESTES DE NANORISCO .....	94
6 CONCLUSÃO.....	113
7 ANEXO .....	115
7.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	115
7.1.1 MOLHABILIDADE.....	115
7.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	116
7.1.3 TESTE DE NANORISCO.....	117
7.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	118
8 REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	121

## 1 INTRODUÇÃO

A Sociedade Americana de Câncer (American Cancer Society) estima que 41.380 novos casos de câncer de orofaringe foram diagnosticados nos EUA em 2013 (1). Dentre os 6,4 milhões de neoplasias malignas diagnosticadas em 2007 no mundo, 10% ocorreram na região bucal, sendo esse o 6º tipo de câncer mais incidente.

A nível nacional, em 2010, o Brasil registrou cerca de 10.330 novos casos de câncer com localização primária na cavidade bucal, em levantamentos feitos pelo Instituto Nacional de Câncer (INCA) (2). Sabe-se que o câncer gengivo-bucal tem envolvimento mandibular precoce, tendo como procedimento padrão a ressecção. Em muitos casos, as ressecções levam à defeitos segmentares (isto é, um intervalo entre duas partes osteotomizadas) e a necessidade do uso diversificado de biomateriais nessas reparações (1). Da mesma forma, biomateriais podem atuar na reparação de fraturas mandibulares envolvendo defeitos segmentares causados por traumas. Estas são as fraturas faciais mais comuns, que compõem cerca de 10% dos traumatismos tratados em sala de emergência (1).

Outra demanda considerável para os biomateriais provém em função do aumento da expectativa de vida, que significa que um número crescente de pacientes é submetido a cirurgias de osteossíntese, substituição da articulação e reparo de fraturas devido à perda da qualidade tecidual óssea. Doenças sistêmicas, terapias farmacológicas e problemas relacionados ao período pós-menopausa também podem ocasionar naturalmente osteoporose e ter conseqüentemente desenvolvimento de fraturas patológicas em vários ossos, o que pode vir a exigir o emprego de biomateriais (3).

O uso de implantes também se faz necessário em casos de acidentes graves, onde as vítimas podem ter perdas ósseas significativas, fraturas, detrimento de dentição e falência de órgãos. As próteses tem o objetivo de devolver, da melhor maneira possível, as funções que doenças, acidentes ou mesmo a debilidade pelo avanço da idade podem ocasionar. É de extrema relevância que os materiais empregados se adequem ao organismo da melhor maneira possível reduzindo o tempo de recuperação, fazendo com que o paciente restabeleça suas funções, em parte ou em todo, sem tanto sofrimento físico.

Dentre os biomateriais, os metais representam a maior parcela quando utilizados em tecido ósseo. Historicamente, os metais iniciaram sua trajetória na medicina como implantes no século XIX, junto com a revolução industrial (4). O desenvolvimento de implantes metálicos foi impulsionado principalmente pela demanda de procedimentos para a reparação óssea (normalmente para a fixação interna de fratura em ossos longos). No entanto, quase nenhuma tentativa de implantação de dispositivos metálicos, tais como pinos feitos de ferro, ouro ou prata, foram bem sucedidas nessa época (4). Para atingir a finalidade de reparar ou substituir tecido ósseo, servindo de forma segura por um longo período sem rejeição, o material deveria possuir algumas propriedades altamente relevantes, hoje conhecidas, tais como:

- Biocompatibilidade (não-toxicidade) (5–7);
- Excelente resistência à corrosão (8–13);
- Propriedades mecânicas adequadas (12–19);
- Alta resistência ao desgaste (20–22).

O metal implantado no corpo humano deverá ser biocompatível, ou seja, ter uma resposta positiva do organismo mecanicamente, quimicamente e biologicamente, de forma a não provocar reações adversas no tecido implantado. Partindo do princípio de que nenhum material é completamente inerte em organismo vivo (23), a biocompatibilidade é alcançada em materiais metálicos que apresentam baixa ou nenhuma toxicidade.

O ambiente no interior do corpo humano é fisicamente e quimicamente diferente das condições exteriores. Por conseguinte, um metal que tem um bom desempenho (inerte ou passivo) no ar, pode sofrer uma severa corrosão no corpo, ou um implante que em determinada região do corpo possua resistência à corrosão, em outra região que tenha outro pH, pode apresentar um comportamento diferenciado (24). As consequências da corrosão metálica, como por exemplo, a do aço inox, são tipicamente causar alergias e reações tóxicas crônicas no hospedeiro, sendo diagnosticados somente depois de um período suficientemente longo após a implantação. (24–26). Idealmente, a escolha do metal a ser implantado no corpo humano deve possuir resistência à corrosão tal que a liberação de íons metálicos seja mínima nas condições mais adversas do corpo e mantida

em um nível suficientemente baixo durante um longo período de utilização (mais de 30 anos) sob condições fisiológicas normais.

As propriedades mecânicas do metal utilizado como biomaterial devem ser adequadas às cargas a que estará submetido ao desempenhar sua função em determinada região do tecido ósseo. Boas propriedades mecânicas promovem uma melhor distribuição das cargas, evitando ou mesmo retardando reações adversas como a reabsorção óssea que provoca a perda da estabilidade mecânica do implante no decorrer dos anos. As propriedades mecânicas de interesse geral para o desenvolvimento de biomateriais incluem o módulo de elasticidade, a resistência à tração final e a tenacidade (23). O titânio (Ti) e suas ligas, ligas a base de cobalto e o aço inox são muito utilizados como biomateriais metálicos, devido à sua capacidade de suportar cargas significativas e sofrer deformação plástica antes da falha, tal como indicado pelas suas respectivas resistência à tração final e tenacidade à fratura. Em relação ao módulo de elasticidade, a liga Ti6Al4V, a liga de cobalto e o aço inox possuem valores altos (maiores que 100 GPa), comparados com o do tecido ósseo, que varia entre 10 e 40 GPa. É desejável dispor de um implante com valor do módulo de elasticidade mais próximo ao do tecido ósseo (23).

O nióbio (Nb) é um metal de grande importância técnico-científica e apresenta uma variedade de aplicações. É um insumo essencial na indústria aeroespacial, automotiva, petroquímica, naval e de supercondutores. Sua utilização também é viável na área de biomateriais uma vez que é atóxico, biocompatível, possui módulo de elasticidade mais baixos que os demais metais utilizados na fabricação de implantes e ótima resistência à corrosão em muitos meios corrosivos (15,18,27,28). O Nb é amplamente utilizado para melhorar as propriedades mecânicas de metais no desenvolvimento de ligas (23) e estudos relativamente recentes tem demonstrado o potencial do nióbio como material em implantes (29–31). O nióbio, assim como o titânio, possui uma camada protetora de óxido superficial. Esse óxido é o pentóxido de nióbio, que se forma de maneira rápida e espontânea quando o metal é exposto em meios contendo oxigênio (32). É considerado estável e o responsável pela biocompatibilidade (18,33), sendo muito utilizado em revestimentos antialérgicos de endopróteses (34). No entanto, da mesma forma como o Ti que não é tratado superficialmente, sua bioatividade é baixa.

A superfície desempenha papel fundamental nas respostas dos implantes aos tecidos biológicos e muitas vezes, devido a tratamentos superficiais adequados, exibem características diferenciadas em relação ao substrato original. Os tratamentos superficiais são realizados para obter uma superfície que estimule a interação com o tecido ósseo, de modo que a osseointegração entre o implante e o tecido seja melhorada, trazendo como consequência uma redução no tempo de recuperação do paciente. Algumas características superficiais que melhoram a interação com o meio biológico e promovem uma melhor osseointegração são: topografia, rugosidade, porosidade, hidrofiliabilidade, cristalinidade do óxido e composição química superficial (14,35–41).

Uma técnica de modificação superficial bastante utilizada em metais como o titânio e suas ligas é a anodização ou oxidação anódica. Dentro do processo de anodização existe uma ramificação denominada oxidação por plasma eletrolítico (OPE), que se distingue dos processos convencionais por produzir luminescências no ânodo denominadas de micro-arcos. Esse tratamento se baseia na combinação dos efeitos da eletrólise convencional com plasmas gerados em torno da amostra imersa em um determinado eletrólito sob uma tensão elétrica (42). Esse processo eletroquímico é rápido, simples, de baixo custo e tem sido muito utilizado para alcançar a bioatividade em Ti e suas ligas, de modo a: melhorar a interação com tecido sanguíneo (hidrofiliabilidade); produzir superfícies porosas e rugosas que auxiliam na adesão celular; melhorar acoplamento mecânico entre o implante e o tecido ósseo e pode também incorporar íons presentes no eletrólito (14,36,43–55). Idealmente, eletrólitos contendo elementos não tóxicos devem ser selecionados para a realização de tratamentos superficiais. Os elementos cálcio (Ca) e fósforo (P) são abundantes no corpo humano, sendo encontrados em grande percentual nos ossos e dentes (23). Desta forma, o uso de eletrólitos contendo íons desses elementos tem sido utilizado por vários pesquisadores. Trabalhos realizados com soluções contendo íons de Ca e P em oxidações por plasma eletrolítico mostraram que os filmes formados levaram a uma melhor osteocondução de tecidos ósseos novos (50), mostraram-se bioativos em solução simuladora de fluido corpóreo (56), apresentaram cristalinidade (36) e/ similaridade com a parte inorgânica do tecido ósseo devido a formação de hidroxiapatita durante o processo de anodização a partir do ajuste das proporções das concentrações e tensão (57).

É citado que “ainda pouco se sabe sobre o papel biológico do nióbio” (23). E o Nb é descrito como um metal difícil de ser processado para aplicações em biomateriais (58). O nióbio como biomaterial apresenta excelentes propriedades, no entanto seu estudo para essa aplicação, em número, é bem inferior ao Ti e suas ligas. A anodização (OPE) em eletrólitos contendo íons de Ca e P é uma técnica de sucesso para beneficiar o processo de osseointegração, porém pouco explorada em substrato de nióbio. As condições utilizadas para o Ti não podem ser simplesmente extrapoladas para o Nb, pois ambos apresentam comportamentos eletroquímicos diferenciados.

Desta forma o objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de anodização (OPE) em uma e em duas etapas (oxidação realizada sobre uma superfície previamente oxidada) para obter filmes anódicos bem aderidos no substrato de nióbio e que possuam na sua composição os elementos Ca e/ou P, além das características superficiais consideradas favoráveis para aplicação na área de biomateriais (porosidade, cristalinidade e hidrofiliabilidade).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- O objetivo geral do trabalho foi modificar a superfície do nióbio utilizando a técnica de oxidação por plasma eletrolítico, em uma e duas etapas (oxidação realizada sobre uma superfície previamente oxidada), de forma que o filme formado esteja enriquecido com Ca e P, apresente boa porosidade e molhabilidade e esteja bem aderido ao substrato, para aplicação como biomaterial.

### 2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

- Verificar o efeito da composição química dos filmes anódicos obtidos na oxidação realizada em uma única etapa na morfologia, molhabilidade e cristalinidade da superfície modificada;
- Verificar a possibilidade de realizar a anodização em duas etapas usando eletrólitos diferentes para cada etapa;
- Verificar a influência das condições utilizadas na oxidação em duas etapas na morfologia, composição química, fases cristalinas e na adesão dos filmes anódicos formados.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 BIOMATERIAIS

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982, como: “qualquer substância (excluindo-se drogas) ou uma combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (59). Os biomateriais não podem produzir respostas adversas em meio biológico. Obrigatoriamente não podem ser tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e antigênicos. Quando há aplicação envolvendo fluxo sanguíneo, o biomaterial não pode ser trombogênico (23). Sua utilização e pesquisa estão submetidas à critérios de seleção (físicos, químicos, mecânicos e biológicos), tendo seu estudo um caráter multidisciplinar.

Uma característica importante dos biomateriais é a qualidade de ser biocompatível. A biocompatibilidade foi definida em 1992, por Williams como: "a habilidade de um material atuar como uma resposta apropriada no local implantado"(6). Mais tarde Korkusuz em 2004, a definiu como: “a aceitação de um implante artificial pelos tecidos circundantes e pelo corpo como um inteiro”; e mais recentemente redefinida por Williams em 2008, como: “a capacidade de um biomaterial para executar a função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis no destinatário ou beneficiário, mas gerando uma resposta benéfica celular ou tecidual mais adequada em uma situação específica, otimizando clinicamente a performance dessa terapia”(20).

O corpo humano é um ambiente agressivo para qualquer implante devido a alguns fatores que contribuem para a aceleração da corrosão, tais como: presença de 0,9% de solução salina dotadas de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ; variações no pH, que se estabelecem, por exemplo, na faixa de 3-4 em locais onde há secreções de células inflamatórias causadas por cirurgias ou lesões (24); flutuações na concentração iônica devido à pressão arterial elevada ou relacionadas a depósitos de íons; pressão parcial de oxigênio interno, que é de cerca de um quarto da pressão do oxigênio atmosférico, diminuindo a capacidade de recuperação da camada passivante em biomateriais metálicos dependente de oxigênio

(24), como por exemplo o nióbio. Por esse motivo os biomateriais também devem possuir boa resistência a corrosão. A baixa tendência à corrosão é necessária para que não ocorra a liberação de íons em meio biológico e que seja garantida a estabilidade do implante (9). Existem quatro tipos de corrosão observada em implantes ortopédicos: (i) corrosão galvânica que ocorre devido a diferenças de potencial entre dois diferentes metais, ou e regiões do mesmo metal quando imerso em fluido corpóreo; (ii) corrosão por pite causada por perdas localizadas da camada passivante na superfície; (iii) corrosão em frestas, que são similares à corrosão por pite, porém ocorrem em espaços confinados; (iv) corrosão por atrito (tribo-corrosão), onde a passivação do material é comprometida devido a micro movimentos entre as partes do implante (60). Sabe-se que a corrosão eletroquímica de implantes metálicos que contém V, Cr, Co, Ni e Al em suas ligas têm demonstrado efeitos nocivos à saúde. Estudos tem relacionado a neurotoxicidade, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade a esses metais (61) e tem demonstrado que V pode provocar anemia, afetar a fertilidade e o desenvolvimento embrionário (62). Em teste realizados por cultura de células em ligas de Ti6Al4V, foi demonstrado que a corrosão da liga com a consequente liberação de íons de vanádio afetam negativamente a adesão celular de fibroblastos (63).

Quanto à natureza do material, os biomateriais podem ser de origem metálica, polimérica, cerâmica e macromoléculas naturais que são processados para utilização na medicina e ortodontia (64). Os biomateriais metálicos mais utilizados para a confecção de implantes dentários e próteses ortopédicas são o titânio e suas ligas devido a sua alta biocompatibilidade, alta resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas. Dentre os materiais metálicos mais utilizados, o Ti está entre os metais que possuem o módulo de elasticidade mais baixo.

Em relação aos implantes ortopédicos e ortodônticos, em algumas situações a superfície do material biocompatível deve ser bioinerte, como por exemplo, os parafusos de fixação, onde após cumprir a função de união de tecidos ósseos fraturados irá ser removido. Nesse caso há formação de um tecido fibroso que isola o material do meio biológico. Em outros casos a superfície deve ser bioativa, isto é, deve induzir o crescimento ósseo e se conectar com os tecidos vivos através de ligações químicas e/ou biológicas (65), isto é, favorecer a osseointegração entre o implante e o tecido vivo.

O termo osseointegração foi primeiramente utilizado por Brånemark na década de 50, que observou a integração de um implante de Ti e o tecido ósseo, constatando a formação de uma interface óssea direta entre o implante e o tecido ósseo (66). A osseointegração foi definida como “um processo pelo qual, clinicamente, a fixação rígida assintomática de materiais aloplásticos é alcançada e mantida no osso durante o carregamento funcional”(13). É esperado que essa interface seja livre de processos inflamatórios e de formação de tecidos fibrosos encapsuladores (67). Eventualmente se a osseointegração do implante for interrompida, resultará na perda da estabilidade primária do material, ocasionando o afrouxamento do mesmo (68).

O sucesso do processo de osseointegração entre o implante e o tecido ósseo depende da composição química superficial, da porosidade, topografia da superfície, da energia de superfície, da molhabilidade e da compatibilidade mecânica. Essas características, consideradas essenciais para que a osseointegração ocorra, podem ser otimizadas através dos tratamentos superficiais.

1. Composição química superficial: é determinante para a bioatividade. Em superfícies de titânio e nióbio tratadas superficialmente, observou-se que a presença de grupos funcionais Nb-OH e Ti-OH estão diretamente relacionados com a formação de apatita (69,70). Esses grupos possuem caráter anfótero, ou seja, sua superfície apresenta-se carregada positiva ou negativamente, dependendo do pH do meio ao qual é inserido, demonstrando neutralidade elétrica para Ti-OH no pH (5-6) (27). Quando imerso em SBF (pH = 7), a superfície apresenta-se carregada negativamente, induzindo a formação da apatita (27,70).
2. Energia de superfície e molhabilidade: a energia de superfície pode ser mensurada a partir do ângulo de contato dessa superfície com uma gota de água (71), sendo dependente da composição química e geometria superficial (72). Em observações histológicas foi demonstrado que implantes com alta energia de superfície tem a capacidade de formar camadas de proteínas com maiores espessuras quando comparados aos que possuem baixa energia de superfície. Isso deixou claro para os pesquisadores que a atividade celular sofre variação com a energia livre superficial da amostra (72). A medida do grau de molhabilidade é um dos parâmetros de avaliação da biocompatibilidade de um material e esta medida é expressa pelo ângulo

de contato que um líquido forma sobre a superfície do material. Com relação às medidas de ângulo de contato, é importante salientar que o ângulo de contato é controlado pela composição química e geometria da superfície (73). Para implantes onde se deseja ter osseointegração, superfícies hidrofílicas (baixo ângulo de contato) apresentam melhores respostas do meio biológico (72). A hidrofiliabilidade superficial: aumenta a molhabilidade dessa superfície pelo sangue, a disseminação e a ligação das proteínas de fibrina e da matriz; induz uma maior diferenciação de osteoblastos (74); melhora a aposição óssea inicial e o contato osso/implante (75); auxilia na adsorção de proteínas como a fibronectina e o colágeno (11,74); favorece a fixação das células e acelera a cicatrização de tecidos especialmente logo após a colocação cirúrgica do implante (76).

3. Porosidade: influencia, *in vivo*, na formação vascular, na proliferação de células mesenquimais e no processo de osteogênese (77). Os primeiros trabalhos com cerâmica bioinerte demonstraram que poros com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro favoreceram o crescimento interno de tecido mineralizado (78). Poros no intervalo de 40 a 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro induziram o crescimento de osteóides. Poros na faixa de 5 a 15  $\mu\text{m}$  apresentaram formação de tecido fibroso (79) e em poros com 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro, pertencentes a superfície de um implante removido, continham tecido ósseo em regiões internas (80). Além do tamanho de poro, a interconexão destes se faz necessária para a circulação do sangue e para a troca de líquidos extracelulares (81). Interconexões de 20  $\mu\text{m}$  apresentaram crescimento celular e formação de tecido condroide intra-poro, porém o crescimento ósseo nos interconectores somente foi observado em interconexões maiores que 50  $\mu\text{m}$ . Apesar dos estudos aparentemente serem discrepantes quanto ao tamanho de poro mais adequado, não o são. Essas variações de respostas se devem às múltiplas interações entre o implante e os tecidos biológicos (79).
4. Topografia da superfície: influência significativamente na orientação celular, adesão, proliferação e diferenciação de osteoblastos (82). A topografia é definida pela orientação superficial e pela rugosidade, sendo caracterizada pelos sucessivos picos e vales. Não há evidências até hoje que a orientação superficial influencie na osseointegração (83). Em contrapartida a rugosidade apresenta papel crucial na

bioengenharia (84). O parâmetro mais comumente utilizado para avaliação de superfícies de implantes é o  $R_a$  (rugosidade aritmética ou média) (85). A rugosidade de superfícies pode ser dividida em categorias de acordo com a magnitude em: macrorugosidade (rugosidade  $> 100 \mu\text{m}$ ); microrugosidade ( $1 \mu\text{m} \leq R_a \leq 100 \mu\text{m}$ ); sub-microrugosidade ( $100 \text{ nm} \leq R_a < 1 \mu\text{m}$ ) e nanorugosidade ( $R_a < 100 \text{ nm}$ ) (71). Estudos *in vivo* e *in vitro* apontam que:

- 4.1. Macrorugosidades: mostram-se favoráveis por possuírem irregularidades relativamente amplas que aumentam mecanicamente a ancoragem do implante em torno do tecido ósseo. Ao mesmo tempo, rugosidades dessa magnitude são demasiadamente altas para interagir com células. As células podem crescer e proliferar por entre essas irregularidades (71).
- 4.2. Microrugosidade: apresentam fatores controversos quando observado o comportamento celular sobre superfícies de materiais artificiais que apresentam rugosidades com essa magnitude. As células tipicamente estudadas sobre esses materiais, como por exemplo, as células de tecidos e órgãos de mamíferos (tecido vascular e ósseo) possuem diâmetro na faixa de  $10\text{-}50 \mu\text{m}$  quando em suspensão onde detêm forma arredondada. Quando as células aderem e se disseminam sobre a superfície do material com microrugosidade, sua área de disseminação pode variar de centenas à milhares de  $\mu\text{m}^2$ . Dessa forma o crescimento e a proliferação celular são inerentemente sensíveis à microtopografia superficial (86). Alguns estudos têm relatado uma influência positiva da microrugosidade na adesão celular, crescimento e maturação, no entanto outros estudos tem observado uma influência negativa (71).
- 4.3. Sub-microrugosidade: promove o crescimento, adesão celular e viabiliza a maturação. Estudos realizados em discos de titânio com rugosidades sub-micrométricas (de  $700 \text{ nm}$  e  $400 \text{ nm}$ ) também apresentaram fatores que influenciam a atividade osteoblástica, osteocalcinação e diferenciação celular (87). Esta faixa de rugosidade  $R_a$  é comumente encontrada em superfícies de titânio submetidas à oxidações por plasma eletrolítico (14,36,40,50,88), é encontrada também em algumas superfícies que passaram pelo processo de

jateamento (89) e ataque ácido (90,91), inclusive em alguns implantes comercialmente utilizados (85,90).

4.4. Nanorugosidade: apresentam respostas positivas em nível celular quando avaliadas as características de adesão, maturação e crescimento celular (71).

A exemplo do tamanho de poro não há uma faixa de rugosidade ideal devido as diversas interações com diferentes células e tecidos biológicos, no entanto determinadas faixas de rugosidade favorecem o crescimento celular específicos sendo prejudiciais a outros. No caso de implantes osseointegráveis a rugosidade deve ser controlada, pois as células necessitam de pontos de ancoragem, na superfície dos implantes, para iniciar a proliferação e constituir a biofixação dos implantes. Se as rugosidades forem muito menores que o tamanho das células, não existirão sítios de biofixação adequados. Em contrapartida, se a superfície apresentar grandes picos ou vales, e estes possuírem superfícies lisas, as células poderão também não encontrar sítios de biofixação propícios (92).

5. Compatibilidade mecânica: influencia a recuperação de um osso danificado pela tensão a que ele está submetido. A ausência de tensões mecânicas causa atrofia e reabsorção óssea. No contato com a prótese artificial, mesmo se a região implantada estiver em condições normais de uso pelo paciente, esses efeitos danosos podem ocorrer. Consequentemente existe uma redução localizada nas tensões mecânicas ao redor do implante, ocasionando reabsorção e atrofia óssea (15). O nióbio, assim como o titânio, possui módulo de elasticidade baixo em relação a outros metais (figura 1), sendo considerada uma vantagem biomecânica para a prevenção da reabsorção óssea, visto que o tecido ósseo possui o módulo de elasticidade em uma faixa de 10 a 40 GPa (93). Em suma, o módulo de elasticidade de um implante deve ser próximo do valor do osso quando o implante é submetido a solicitações mecânicas, para que sua vida útil seja aumentada. Os valores dos módulos de elasticidade dos biomateriais metálicos mais utilizados e do osso cortical estão apresentados na figura 3.1.

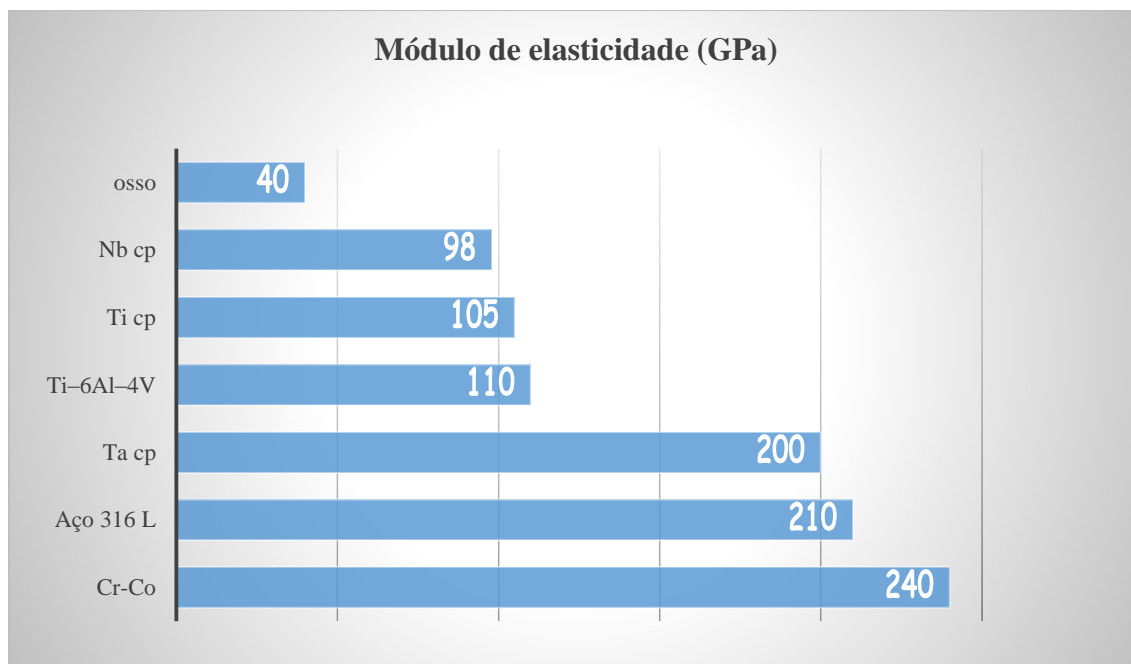


Figura 3. 1: Módulo de elasticidade de metais e ligas metálicas utilizados como biomateriais (93–96).

### 3.2 NIÓBIO

O nome do elemento nióbio (Nb) advêm da mitologia grega. A rainha de Tebas, Níobe, filha de Dione e Tântalo, foi a matrona mitológica conhecida por seu orgulho e presunção (97). O histórico do uso do Nióbio (Nb) tem seu início em 1801 na Inglaterra, quando Charles Hatchet, a partir do minério pertencente ao Museu Britânico, encontrou o Nb juntamente com Fe. O primeiro nome dado ao Nb foi o de Colúmbio, em referência ao local de origem, a América.

Em 1844 Heinrich Rose isolou o elemento de uma amostra de tântalo. Como o rei Tântalo é pai de Níobe na mitologia grega, nomeou-se o elemento de nióbio. (98,99).

Em 1948, a União Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC), referendou que o novo elemento, de número atômico 41, se chamasse de nióbio (Nb), porém em alguns países ainda persiste o nome de colúmbio (Cb).

Por haver afinidade geoquímica entre o tântalo e o nióbio, com frequência esses metais são encontrados juntos em pegmatitos, sob a forma de columbita-tantalita. Quando a predominância é de Nb tem-se a columbita, quando é o tântalo o elemento prevalecente

tem-se a tantalita, porém não há um limiar definido para essas denominações. Outra forma de se obter o Nb é encontrá-lo associado a carbonatos de maciços alcalinos denominados de pirocloro, menos frequente, porém mais abundante na natureza (98,100).

Segundo o Departamento Mundial de Produção Mineral, o Brasil é maior detentor de reservas de nióbio, seguido por Canadá (províncias de Quebec e Ontário), Austrália (província da Austrália Ocidental), Egito, República Democrática do Congo, Groenlândia (território pertencente à Dinamarca), Rússia (Sibéria), Finlândia entre outros (figura 3.2). É também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 95 % do total mundial. (101).

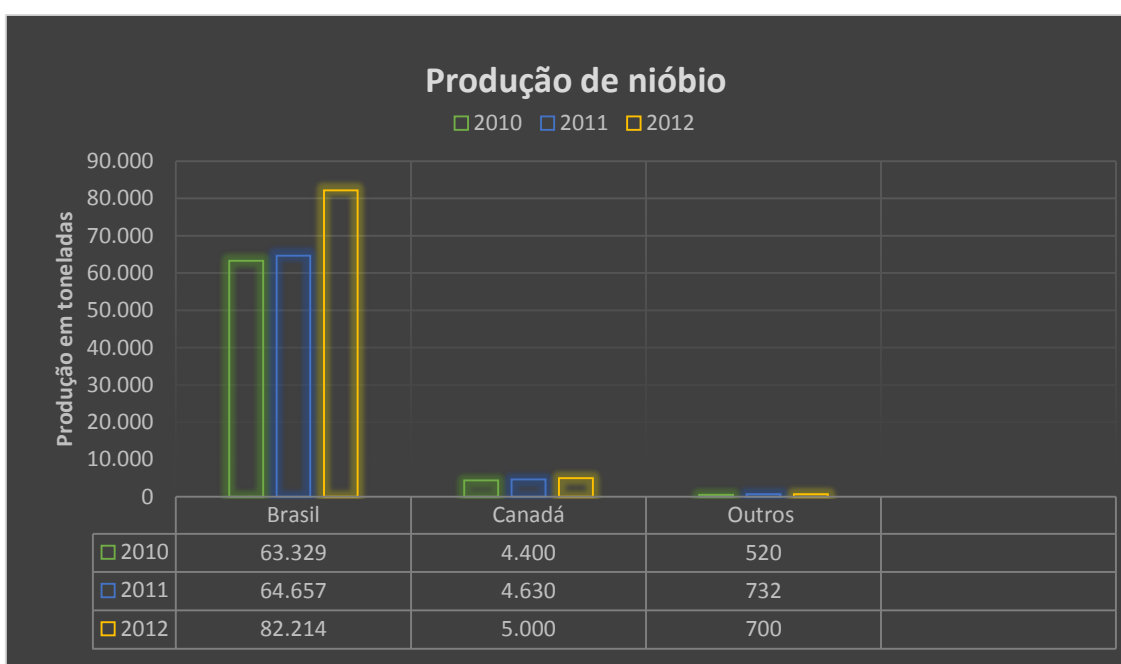


Figura 3. 2: Gráfico da produção de nióbio mundial nos anos de 2010, 2011 e 2012 (102).

O Brasil não importa o minério. O país é autossuficiente na produção do nióbio (102). Exportou aproximadamente 70.948 toneladas de liga Fe-Nb, com 46.826 toneladas de nióbio contido, aproximadamente 92,6% de sua produção, além de 1.576 toneladas de óxido de nióbio de alta pureza e 319 toneladas de óxido de nióbio de grau ótico. A receita gerada pelas exportações da liga Fe-Nb foi de aproximadamente US\$ 1,81 bilhão e pela venda de óxido de nióbio US\$ 52,41 milhões (101).



O elemento nióbio (Nb), possui número atômico 41, massa atômica 92,90638 u, é o segundo elemento do grupo VB da tabela periódica, sendo o vanádio (V) e o tântalo (Ta) também pertencentes ao mesmo grupo. O nióbio possui a menor massa específica ( $8,570 \text{ g.cm}^{-3}$ ) entre os metais refratários (ponto de fusão =  $2468^\circ\text{C}$ ) sendo seu ponto de ebulição menor somente a seis elementos: C, W, Re, Ta, Os e Mo. Sua coloração é esbranquiçada, porém quando polido apresenta aspecto cinza-prateado. Quando puro é macio, maleável, dúctil devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Algumas das propriedades físicas e químicas do Nb podem ser observadas na tabela 3.1. Quando exposto a longos períodos de tempo em condições ambientais, o nióbio adquire tom azulado (100). Este metal é envolvido por uma fina camada de óxido que se forma espontaneamente à partir da exposição ao oxigênio. Essa camada confere proteção contra a corrosão em muitos meios ácidos e básicos, porém essa barreira de óxido é ineficaz em altas temperaturas em atmosferas contendo alguns elementos como o oxigênio (acima de  $230^\circ\text{C}$  o nióbio sofre oxidação com o ar) (96).

Tabela 3. 1: Propriedades físicas e químicas do nióbio (96).

Número atômico	41
Massa atômica	92,90638 u
Ponto de fusão	$2468^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$5127^\circ\text{C}$
Massa específica	$8,570 \text{ g.cm}^{-3}$
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado

O nióbio apresenta um comportamento químico complexo: o elemento possui características tipicamente metálicas, porém o pentóxido apresenta características ácidas, e seus compostos de baixa valência apresentam características básicas (96).

As propriedades mecânicas do nióbio dependem de diversas variáveis como tratamentos termoquímicos e elementos presentes em espaços intersticiais. Uma vez que a pureza do Nb dependa da forma na qual é preparado, as propriedades do metal puro ou mesmo de uma eventual liga, dependem do método de produção, particularmente da etapa

de consolidação final. Algumas de suas propriedades mecânicas do nióbio podem ser observadas na tabela 3.2.

Tabela 3. 2: Propriedades mecânicas do nióbio (22,96,103).

Temperatura da medida	25°C
Módulo de elasticidade	98,6 GPa
Máxima resistência a tração	172,0 MPa
Limite de escoamento	103,0 MPa
Alongamento em 5 cm	25%
Coeficiente de Poisson	0,38
Dureza (nanoindentação)	2,5 GPa
Temperatura de transição dúctil frágil	<147 °K

O limite de escoamento do nióbio aumenta com o aumento do teor de nitrogênio e oxigênio. A dureza se intensifica com o aumento de impurezas intersticiais de oxigênio, carbono e quantidade de trabalho a frio. Seu módulo de elasticidade em temperatura ambiente é de aproximadamente de 98,6 GPa (96) e dureza obtida por nanoindentação é de 2,5 GPa (22).

### 3.3 REAÇÃO DO NIÓBIO COM GASES

O nióbio é estável em temperatura ambiente, não sendo atacado pela maioria dos gases, como por exemplo os gases oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e etc. até a temperatura de 100°C. A maior “fraqueza” desse metal é que essa propriedade de estabilidade não se mantém em altas temperaturas. Sua oxidação inicia-se com o ar em torno de 200°C. Em 350°C há um aumento considerável na espessura do óxido, as cores do óxido vão passando de branco para amarelo até chegar a 400°C. Nesse ponto existe alta oxidação do nióbio e início da contaminação por difusão de oxigênio fragilizando o metal. Em 980°C a taxa de corrosão é de 0,05 mm/ano (96).

Exposto ao hidrogênio a reação tem início em 250 °C. Inicialmente o hidrogênio penetra nos espaços intersticiais como soluto resultando em perda de ductilidade. Por fim, quando excede o limite de solubilidade, forma hidretos duros e quebradiços.

A inércia de reação com o nitrogênio termina com a temperatura de 350 °C. Em temperaturas acima desse limite inicia-se a formação de compostos nitrogenados.

Uma característica importante do nióbio é que o metal pode dissolver uma grande quantidade de elementos intersticialmente, sendo que o aumento da solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, após a solubilização e incorporação de elementos intersticiais, se houver um resfriamento lento existirá a formação de compostos precipitados. Sob alta temperatura e baixa pressão os compostos contendo hidrogênio e nitrogênio se tornam instáveis. Em contrapartida compostos oxigenados são estáveis. Usando essa propriedade, e tendo o monóxido de nióbio alta pressão de vapor, pode-se utilizá-lo para uma possível remoção de elementos intersticiais como o oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

### 3.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO NIÓBIO

De um modo geral, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (104). A resistência a corrosão é requisito importante para os biomateriais.

O nióbio apresenta resistência a corrosão em vários meios ácidos e básicos. Resiste a muitos ácidos minerais e orgânicos a todas as concentrações abaixo de 100°C, exceto fluorídrico. Apresenta boa resistência em condições oxidantes, é completamente resistente ao ácido nítrico a 70% em 250°C e mostra também bom desempenho em meios de ácido fosfórico (105). Em soluções de ácido sulfúrico o material demonstra boa resistência à corrosão, porém observa-se uma relação direta de aumento da taxa de corrosão com o aumento da temperatura e da concentração do ácido (106). Em temperaturas elevadas, com concentração acima de 40% de ácido sulfúrico, o Nb é corroído rapidamente. O nióbio e o tântalo têm melhor resistência à corrosão em meios ácidos redutores, em comparação ao titânio, possuindo o Nb um comportamento corrosivo similar ao zircônio, porém apresentando menor resistência a meios alcalinos

fortes, sendo menos resistente que o tântalo na maioria dos meios (exceto em meios com complexos de flúor). Devido a melhor relação custo/resistência à corrosão, o Nb tem substituído o Ta quando possível. Nb, Ta e Ti podem absorver hidrogênio em temperaturas relativamente baixas. Em soluções alcalinas pouco concentradas, em temperatura ambiente, o nióbio apresenta uma boa resistência, mas em altas temperaturas o material é atacado. Soluções alcalinas concentradas provocam fragilização, mesmo em temperaturas ambientes no nióbio (105,107). A tabela 3.3 apresenta um comparativo qualitativo referente a resistência à corrosão do Nb em relação à outros metais em diferentes meios.

Tabela 3. 3: Comparação qualitativa de resistência à corrosão do titânio, zircônio, nióbio e tântalo em meios corrosivos (105).

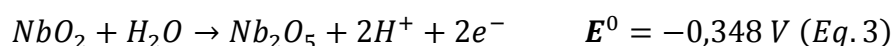
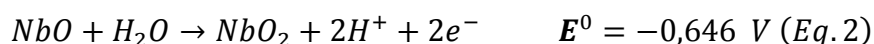
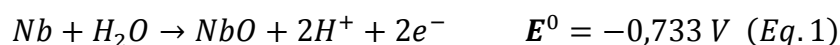
Meio	Titânio	Zircônio	Nióbio	Tântalo
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ruim	Bom	Regular	Excelente
Oxidante sem Cl-	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Oxidante com Cl-	Excelente	Ruim	Excelente	Excelente
HNO <sub>3</sub>	Bom	Excelente	Excelente	Excelente
Ácido com F <sup>-</sup>	Ruim	Ruim	Bom	Ruim
NaOH	Fragilização	Bom	Fragilização	Fragilização

Existe uma relação entre íons incorporados por filmes anódicos e resistência a corrosão. Em testes de corrosão, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, na faixa de frequência entre  $10^4 - 10^{-2}$  Hz em simulador de fluido corpóreo (SFC), com potencial externo aplicado de 500 mV, verificou-se a resistência à corrosão em superfícies de amostras de Ti-6Al-4V anodizadas em diferentes tempos, com eletrólitos contendo íons de cálcio e fósforo. Os filmes formados possuíam espessura de mais de 200 nm e incorporaram diferentes quantidades dos íons de Ca e P dependendo do tempo em que foram oxidados. Com o aumento de cálcio presente no filme anódico, verificou-se que houve um aumento da taxa de corrosão do filme (108). Em outro estudo semelhante, verificou-se que incorporação dos íons de fósforo aumentou a resistência à corrosão em solução SFC (109).

Na medicina e na odontologia, uma gama de materiais metálicos e não metálicos são usados em instrumentos cirúrgicos, restaurações e implantes. Na odontologia uma das condições fundamentais é que resistam à ação corrosiva da saliva de alimentos que podem apresentar pH ácido ou básico (104) e no uso como implante, a resistência a corrosão é um dos fatores primordiais para o aceite biológico, que no Nb, Ti, Ta e Zr se deve ao comportamento dos óxidos que envolvem os metais citados, isolando-os do meio ao qual estão inseridos.

### 3.5 ÓXIDOS DE NIÓBIO

A grande capacidade de resistência à corrosão do nióbio se deve a formação espontânea de óxidos estáveis em nióbio metálico em meios contendo oxigênio. Suas ligações mais comuns com o oxigênio são NbO, NbO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com destaque para o pentóxido de nióbio que exibe excelente resistência à corrosão em meios ácidos e básicos. A espessura do óxido é de ordem nanométrica podendo, a formação do óxido, ser representada pelas seguintes equações em contato com a água (110):



O nióbio reage rapidamente com a água, seu óxido é fino e compacto. Os óxidos NbO e o NbO<sub>2</sub> não se comportam de maneira estável em água e em soluções aquosas, já o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta estabilidade termodinâmica em presença de água, ácidos não complexantes, soluções neutras e alcalinas, podendo ser atacado por ácido fluorídrico concentrado formando complexos fluorados ou oxifluorados (110). A tabela 3.4 exibe a densidade e ponto de fusão dos óxidos de nióbio.

Tabela 3. 4: Ponto de fusão e densidade dos óxidos mais comuns do nióbio (111).

Óxido	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
NbO	1935	7,26
NbO <sub>2</sub>	1915	5,98
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1580	4,95

O monóxido de nióbio, NbO, na forma de pó apresenta coloração marrom escuro ou preto e o dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>), apresenta coloração preta. Outras fases de óxidos são encontradas na faixa de temperatura entre 1000 e 1100°C não estequiométricas formadas com composições intermediárias entre o dióxido e pentóxido de nióbio (111).

O pentóxido de nióbio é o óxido mais estável, é sólido, insolúvel, inodoro, insípido de cor branca que mantém a coloração ao ser aquecido em altas temperaturas, sendo estável ao ar até 1750 °C. Muitas vezes é descrito como anfótero<sup>1</sup>; no entanto, é também referido como inerte. Sua estrutura cristalina é complexa e apresenta um amplo polimorfismo (112). Possui alta resistência de polarização, que confere característica de resistente a corrosão (30).

Pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) combinada com a técnica de Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) verificou-se que o crescimento de óxido de nióbio, quando em contato com ar, se faz em camadas. A camada mais interna de NbO<sub>x</sub>, com  $x \approx 1$ , e espessura aproximada de 0,6 nm, é independente do processo de preparação. O filme formado por óxidos corresponde a duas monocamadas independentes. A camada mais externa, tipicamente de pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tem a espessura dependente do tempo quando se utiliza algum método para induzir seu crescimento, e essa dependência varia com a natureza do processo aplicado, como é demonstrado pelo esquema apresentado na figura 3.3 (32).

---

<sup>1</sup> Anfótero ou anfotérico, é a substância que se pode comportar como um ácido ou como uma base dependendo do outro reagente presente. Se estiver na presença de ácido, comportar-se-á como uma base; se estiver na presença de uma base, comportar-se-á como um ácido.(171)

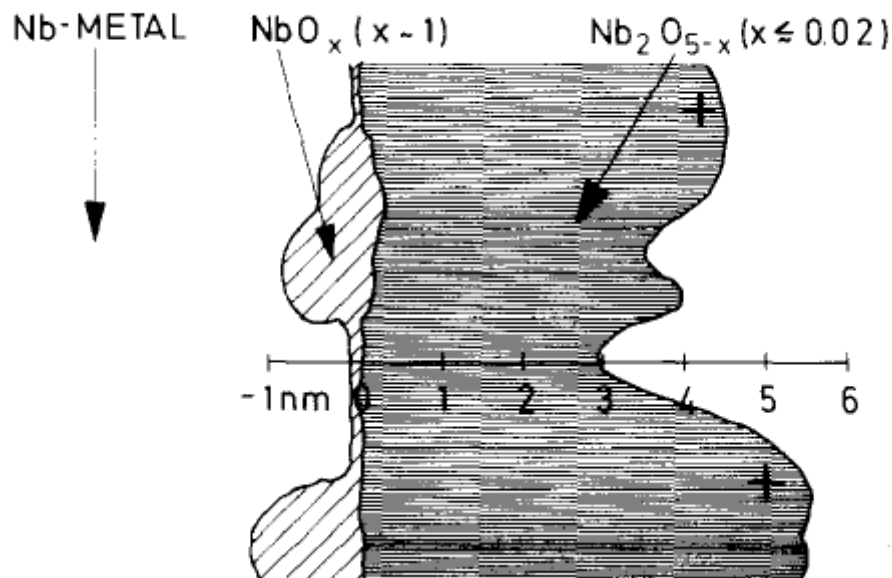


Figura 3. 3: Esquema da formação de óxidos no nióbio. Adaptado de Grundner & Halbritter (32).

As propriedades mecânicas dos filmes de óxido de nióbio dependem do tipo de processo de deposição e os seus parâmetros. Através de medidas de nanoindentação alguns pesquisadores determinaram os valores de dureza para os recobrimentos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : Em filmes depositados por *Reactive Magnetron Sputtering* foram obtidos um óxidos com dureza na faixa entre  $3,9 \pm 0,1$  a  $5,3 \pm 0,7$  GPa (113); em outro trabalho foi medido para o pentóxido valores de dureza próximos de 6 GPa (114); valores entre 5,5 e 6,5 GPa foram mensurados para o pentóxido de nióbio amorfo obtido pela técnica de *Dual Ion Beam Sputtering Deposition* (115) e valores maiores para a dureza do pentóxido foram encontrados em superfícies que foram submetidas a técnica de *Reactive Magnetron Sputtering* (em torno 7 GPa) (116). Ou seja, os óxidos apresentam valores maiores de dureza quando comparado com o substrato de nióbio, que possui valor próximo de 2,5 GPa (22). No ponto de vista do desgaste é importante que a superfície do implante não seja frágil e possua dureza elevada para evitar que resíduos de abrasão gerados durante os carregamentos funcionais sejam liberados no organismo (55).

A importância de compreender o comportamento do óxido de Nb se dá pelo fato, de ser o óxido, e não o metal, que fará o real contato com os tecidos biológicos adjacentes. Portanto a biocompatibilidade do nióbio, se deve a barreira de óxido protetora (31).

### 3.6 BIOCAMPIBILIDADE E BIOATIVIDADE EM NIÓBIO

O nióbio, como já descrito, é um metal hipoalérgico, extremamente resistente à corrosão, termodinamicamente estável e biocompatível, sendo um dos metais favoritos para recobrimentos (117,118). Estudos realizados sobre superfícies de aço 316 L recobertas com nióbio pela técnica de *magnetron sputtering*, apresentam ótima biocompatibilidade em testes *in vitro*. Avaliando-se o proliferação e adesão de osteoblastos humanos, as superfícies recobertas apresentaram bioatividade, melhor adesão e alta taxa de proliferação celular em 5 dias, em comparação à superfícies de aço 316 L não recobertas (31). Recobrimentos sol-gel de pentóxido de nióbio sobre o titânio comercialmente puro de grau 2, testados *in vitro* por cultura celular de osteoblastos obtiveram boa compatibilidade biológica (119,120). Estudos com fios de Nb implantados em ratos demonstraram biocompatibilidade e osteogênese. Esses implantes foram avaliados após 4 semanas implantados em tecidos subcutâneo e ósseo. Foi observado um encapsulamento por tecido fibroso na região subcutânea sem resposta inflamatória, não foram detectadas dissolução do metal em tecidos moles e duros e pelo tecido duro houve crescimento ósseo em torno do implante (18).

O pré-requisito essencial para um material artificial ter uma boa integração óssea, como já mencionado, é a bioatividade (121). A bioatividade pode ser avaliada em solução simuladora de fluido corpóreo (SFC), pela formação ou não, de uma camada de hidroxiapatita. O SFC é uma solução que mimetiza o plasma sanguíneo humano, possuindo concentrações dos íons inorgânicos muito semelhantes. Sabe-se que alguns grupos funcionais de superfície são eficazes para induzir a nucleação de apatita em SFC (27,121).

A hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp) que se forma em solução SFC é uma biocerâmica de fosfato de cálcio com grande semelhança química, física e estrutural à encontrada no tecido ósseo, apresentando principalmente biocompatibilidade, osteocondutibilidade (habilidade de promover a formação de cartilagem e em seguida a



ossificação), osteoindutibilidade (habilidade de estimular a atividade osteoblástica do tecido ósseo adjacente) (122) e quando utilizada em implantes promove uma cicatrização mais rápida (123).

A bioatividade realizada em solução simuladora de fluido corpóreo foi alcançada quando amostras de nióbio passaram por algum tratamento superficial, que induziu a formação de grupos funcionais (Nb-OH). Superfícies bioativas em nióbio foram obtidas através de tratamento alcalino, onde o metal foi imerso em NaOH com concentrações de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  durante 24h em temperaturas constantes de 60 e 80°C, seguidas de tratamento térmico em 600°C/h em atmosfera controlada (27). Em um tratamento alcalino semelhante, diferindo somente na temperatura (25°C) e concentração da solução alcalina utilizada, formou-se um filme com nano-poros de hidrogel de niobato de sódio que apresentou bioatividade em solução simuladora de fluido corpóreo (SFC) (29). Foi observado por outros pesquisadores que o nióbio processado pela técnica sol-gel, servindo como recobrimento de aço 316 L, depositado pela técnica de *spin coating* e tratada termicamente, apresentou boa aderência e bioatividade quando imersa em SFC (124). Outros estudos em superfícies de nióbio com tratamento sol-gel, tratadas termicamente em 600, 800 °C e não tratadas termicamente também apresentaram bioatividade após uma semana de imersão em simulador de fluido corpóreo (125).

Um tratamento utilizado com sucesso para produzir recobrimento em titânio e suas ligas, com características como biocompatibilidade e bioatividade é a anodização em condições de oxidação por plasma eletrolítico (11,43,46,51). Porém essa técnica não tem sido muito aplicada em substratos de nióbio.

### 3.7 ANODIZAÇÃO

Existem muitas técnicas utilizadas para se obter biocompatibilidade e bioatividade em metais como o Ti (126). Entre essas técnicas, a anodização chama a atenção porque além de poder produzir uma grande variedade de morfologias, possibilita também incorporar íons contidos no eletrólito, sendo uma técnica de fácil utilização em processos industriais (127–129).

Através da anodização a superfície metálica reage com o meio produzindo uma camada de óxido, ocasionado pela passagem de corrente elétrica. Essa superfície de óxido tem característica protetoras.

A célula eletroquímica é um dispositivo no qual se desenvolvem as reações de oxirredução permitindo a interconversão de energia elétrica em energia química. As células eletroquímicas podem ser divididas em células galvânicas e eletrolíticas. As células galvânicas tem seu processo espontâneo, resultando a reação química em trabalho elétrico. Na célula eletrolítica o processo não é espontâneo, onde a corrente elétrica de uma fonte externa provoca a eletrólise (130).

Alguns modos de se realizar a eletrólise podem ser adotados, como por exemplo:

- Potenciostático: onde é mantida a tensão elétrica constante durante a oxidação.
- Galvanostático: onde a densidade de corrente elétrica é constante durante a oxidação.

O fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletrolítica provoca um desequilíbrio no sistema representado pelas seguintes etapas:

1. Ocorre um par de reações nos eletrodos (transferência de carga).
2. Verifica-se a movimentação de íons no interior da solução eletrolítica em decorrência da diferença de potencial elétrico entre os eletrodos.
3. Surge a polarização eletródica (deslocamento dos potenciais dos eletrodos), que é consequência dos outros dois anteriores (131).

O potencial de uma célula eletroquímica  $\Delta\varepsilon^0$  pode ser obtido através dos potenciais da semi-células. Quando o potencial da célula é negativo ( $\Delta\varepsilon^0 < 0$ ) a reação de oxirredução não é espontânea e ocorrerá somente com a aplicação de energia elétrica, caracterizando uma célula eletrolítica (130).

O conceito de espontaneidade também está ligado à variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica. Uma vez que, tanto a variação de energia livre quanto a variação de potencial da célula estão ligadas à espontaneidade de uma reação de oxirredução, estas duas grandezas estão relacionadas.

Na reação de anodização  $\Delta\varepsilon^0 < 0$  e  $\Delta G^0 > 0$ .

A configuração mínima de uma célula eletrolítica é composta por dois eletrodos (inertes ou não), solução eletrolítica e gerador como mostra a figura 3.4. O ânodo é o eletrodo onde ocorre a oxidação (objeto de estudo), polo positivo, ou seja atrai os ânions da solução. Já o cátodo é o eletrodo onde ocorre a redução para onde os cátions da solução são atraídos (130).

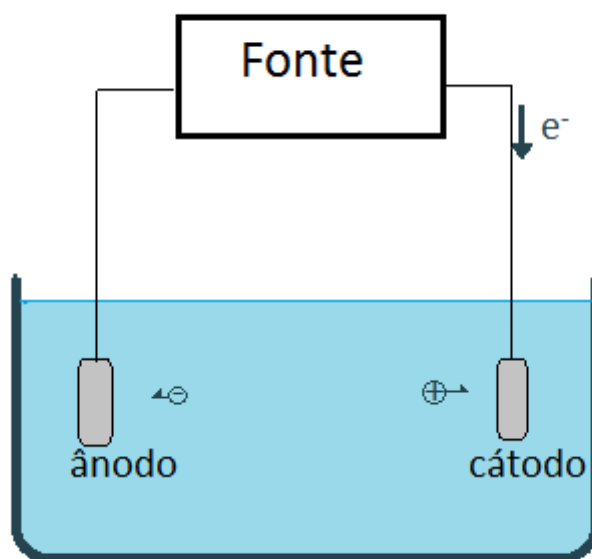


Figura 3. 4: Esquema da célula eletrolítica. Os sinais de + e – referem-se à carga do íons presentes na solução.

Alguns parâmetros da configuração da célula eletrolítica estão relacionados a movimento de íons ou de moléculas neutras em uma solução. Estes são:

1. Difusão: é o movimento de íons devido a existência de gradientes de concentração ou gradientes de potenciais. Esse fenômeno ocorre na interface eletrodo / solução consumindo reagente nessa região e está

relacionado a intensidade da corrente. Quanto maior a corrente, maior o consumo de reagente.

2. Convecção é o movimento de espécies neutras ou íons devido à agitação da solução como por exemplo, a agitação é realizada por um sistema mecânico-magnético.
3. Migração: é o movimento de espécies iônicas devido a campos elétricos ou gradientes de potencial elétrico. Basicamente é o fenômeno responsável pela condução de eletricidade nos eletrólitos.

Um parâmetro também importante é a distância entre os dois eletrodos. Pois o fenômeno de resistência elétrica em condutores metálicos também se aplica a resistência em eletrólito de acordo com a relação:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde R é a resistência,  $\rho$  é a resistividade, l e A são comprimento e a área, respectivamente, de uma porção do eletrólito.

Em uma região de fronteira eletrodo/solução eletrolítica a queda de potencial pode ser regulada pela presença de um circuito elétrico externo. A região fronteira é denominada dupla camada elétrica que pode ser representada por um capacitor de placas paralelas como mostra a figura 3.5. Na ausência de fatores externos, a anisotropia de forças, incluindo as forças eletrostáticas presentes nessa interface, resulta em acúmulo ou carência de determinadas espécies em relação ao meio da solução (adsorção). A adsorção de espécies na interface eletrodo/ solução envolve tanto íons quanto dipolos (131).

Os processos que ocorrem no eletrodo na anodização com tensões relativamente baixas, são comumente comparados a um modelo simplificado de pares (eletrodo-eletrólito ou óxido-eletrólito), no entanto, quando o sistema eletrolítico está sob uma tensão que produza faíscas no ânodo, os resultados são fortemente influenciados por quatro pontos críticos (metal dos eletrodos, eletrólito, formação gasosa e o revestimento dielétrico que cresce sobre a amostra) sendo melhor avaliado sob o ponto de vista da oxidação por plasma eletrolítico (42).

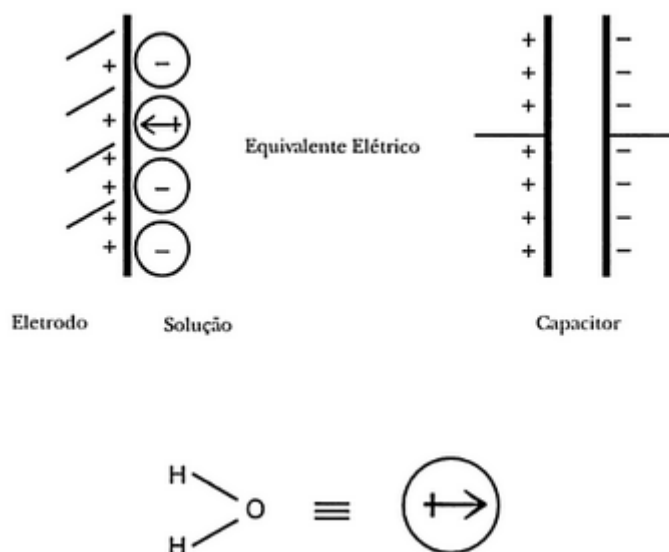


Figura 3. 5: Ilustração do fenômeno de adsorção de um eletrodo positivamente carregado. O equivalente da interface eletrodo/solução é o capacitor (131).

### 3.8 OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

A anodização basicamente pode ser conduzida de duas maneiras distintas. A primeira, trata-se da anodização convencional, onde uma barreira de óxido compacto é criada. A segunda maneira se diferencia pelo aumento da tensão que excede o limiar do potencial de ruptura dielétrica da barreira de óxido (132). A oxidação por plasma eletrolítico (OPE) consiste de um processo de eletrólise, similar a anodização convencional, acompanhado da formação de faíscas ou descargas elétricas (133). Sob tensões relativamente baixas, o fenômeno de anodização pode ser equacionado pela lei de Faraday tendo a relação tensão/corrente seguindo a Lei de Ohm. A partir de uma certa magnitude de tensão, quando atinge um valor crítico, a eletrólise não segue esses parâmetros equacionais, tendo seu sistema características do processo de oxidação por plasma eletrolítico (134).

A natureza do eletrólito, assim como na anodização em baixas tensões, também tem grande influência no processo de formação ou dissolução do óxido anódico (134). Os gases e o óxido dielétrico são os principais responsáveis pela resistência à passagem de corrente elétrica e tornam complexa a definição das ocorrências dos efeitos no processo.

As rupturas dielétricas durante a formação do filme anódico produzem altas temperaturas e pressões nos canais de descargas elétricas sobre o ânodo, resultando em termólise do eletrólito e incorporação de íons presentes na solução durante a formação das estruturas do filme (133). Uma das características principais é a formação de gases luminescentes, que são atribuídas à vaporização do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo (nesse caso do ânodo) devido ao efeito Joule, combinado com a tensão elétrica a que está submetido a célula eletrolítica. As micro descargas elétricas (132) e a evacuação de bolhas de gases encapsuladas no interior do óxido parcialmente derretido (135) tem sido descritas como causadoras da formação de estruturas porosas.

Com aumento da tensão em conjunto com a corrente elétrica (aumento da potência elétrica) é possível observar três estágios característicos do processo oxidativo (figura 3.6). No primeiro estágio, na tensão  $U_1$  há formação gasosa e em seguida o aparecimento de luminescências; com um aumento da tensão, em  $U_2$ , em conjunto com as luminescências há o início da formação dos micro arcos; com o aumento da tensão, em  $U_3$ , chega-se ao terceiro estágio, que pela alta potência dissipada, causam a destruição do filme formado no segundo estágio. Por essa razão a tensão e a corrente são reguladas para que o filme formado tenha as características superficiais encontradas no segundo estágio da oxidação (42).

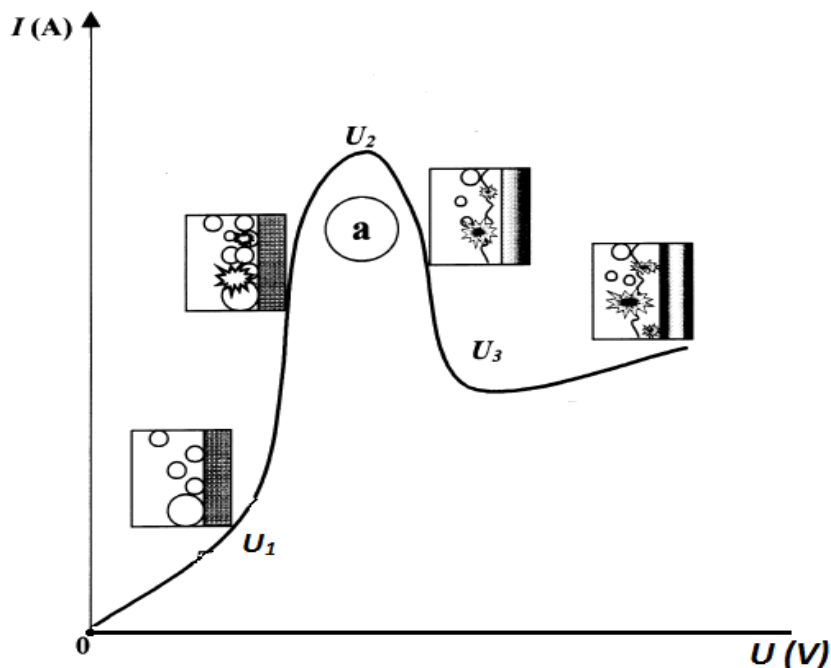


Figura 3. 6: Diagrama do fenômeno da oxidação por plasma eletrolítico: descarga elétrica próxima ao eletrodo. Imagem adaptada de Yerokhin et.al., 1999 (134).

Regulando-se os condições experimentais da oxidação por plasma eletrolítico é possível se obter filmes porosos, cristalinos, com boa adesão ao substrato, alta dureza e com espessuras de até 100  $\mu\text{m}$  (136). A técnica de oxidação por plasma eletrolítico, com os parâmetros devidamente ajustados, vem sendo utilizada com sucesso para a modificação da superfície do Ti para aplicações em biomateriais.

Um estudo comparativo entre implantes dentários comerciais de titânio submetido à diferentes tratamentos superficiais (anodização (PEO), ataque ácido e jateamento), avaliou a rugosidade, molhabilidade (água, solução salina e sangue humano) e o torque de remoção desses implantes após 12 semanas implantados em tíbias de coelhos. Os implantes comerciais anodizados apresentam rugosidades  $R_a$  de  $0,87 \pm 0,14 \mu\text{m}$ , menores ângulos de contato com todas as soluções (água =  $47,50^\circ \pm 2,94^\circ$ , solução salina =  $25,3^\circ \pm 1,3^\circ$  e sangue humano =  $55,5^\circ \pm 0,3^\circ$ ) e maiores torques de remoção  $83,15 \pm 12,7 \text{ N.cm}$  em relação aos implantes comerciais jateados e atacados quimicamente (85).

Em anodizações em Ti realizadas com a mistura dos eletrólitos glicerofosfato de cálcio na concentração de  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$  com  $0,15 \text{ mol.l}^{-1}$  de acetato de cálcio, com tensão

final 348 V e densidade de corrente  $70 \text{ A.m}^{-2}$ , foram obtidos filmes oxidados enriquecidos com cálcio e fósforo, porosos, cristalinos, sem apresentar micro trincas, com rugosidade  $R_a$  de  $0,98 \mu\text{m}$  e poros interconectados com diâmetros menores que  $3 \mu\text{m}$  (50). Oxidações utilizando as soluções de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{ mols.l}^{-1}$   $\text{N}_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{ mols.l}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $2 \text{ mols.l}^{-1}$  de ácido acético em substrato de titânio e variando a tensão, observou-se que as superfícies que apresentaram bioatividade em solução SFC foram somente as obtidas de oxidações realizadas em eletrólitos contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{N}_2\text{SO}_4$ . Esses filmes formados possuíam óxido de titânio cristalino, diferentemente das amostras oxidadas no ácidos fosfórico e acético (51). Em outras anodizações realizadas somente em ácido sulfúrico, também constatou-se uma relação entre a bioatividade e a cristalinidade do dióxido de titânio, verificando que anodizações sem a produção de micro-arcos não produzem óxidos cristalinos e consequentemente bioativos. Foi observado que essa capacidade de induzir o crescimento de apatita se deve a presença do óxido cristalino com fase rutilo (137).

Realizando misturas de eletrólitos ácidos com peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  para utilização em anodizações (OPE) no substrato de Ti observou-se:

1. Que na concentrações de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  +  $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em tensões na faixa de 90-175 V, observou-se uma melhor adesão celular e o crescimento de tecido hipodérmico e conectivo sobre a superfície oxidada, em comparação ao Ti não tratado (47).
2. Comparando soluções eletrolíticas sem peróxido de hidrogênio ( $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4/0,3 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e com peróxido de hidrogênio ( $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4/0,3 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4/0,3 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4/0,3 \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em oxidações por plasma eletrolítico sob a mesma tensão, observou-se que os filmes formados com  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado aos ácidos formou filmes mais espessos em aproximadamente em 12%, com pequenas mudanças nas morfologias. A adição de peróxido resultou em mudança nas fases cristalinas. Superfícies oxidadas na mistura dos ácidos fosfórico e sulfúrico contendo o peróxido (127), apresentaram as fases anatase e rutilo .
3. Em ambas anodizações contendo a mistura do ácido fosfórico, sulfúrico e o peróxido, houve formação de estruturas porosas, enriquecidas com S e



P, com características morfológicas de superfícies anodizadas (OPE) em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (47,127).

Em geral, durante a anodização, a oxidação de metais válvula acontece na interface metal / óxido resultando em aumento da espessura, por outro lado a interface óxido / eletrólito é dissolvida no ácido resultando na diminuição da espessura. No entanto, quando há adição de peróxido de hidrogênio, a camada de óxido pode “crescer” mais sem mudança substancial na morfologia, devido à maior quantidade e conseqüente migração de íons de  $\text{O}^{2-}$ , provenientes do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no eletrólito durante a anodização (127).

Em oxidações realizadas em duas etapas, foi possível produzir uma pré-camada anodizada em  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  de ácido oxálico em 200 V formando um óxido não poroso compacto. Em seguida a pré-camada foi reoxidada em uma mistura de  $0,02 \text{ mol}$   $\beta$ -glicerofosfato dissódico penta-hidratado com  $0,2 \text{ mol}$  de acetato de cálcio diluídos em 1L de água destilada. A pré-oxidação (1ª etapa) com óxido não poroso formou uma barreira adicional, servindo como um reforço contra à corrosão. A camada porosa (2ª etapa) contendo os íons de cálcio e fósforo incorporados foi benéfica para o crescimento celular e indução da formação da apatita (138). Em oxidações em duas etapas realizadas em substrato de alumínio, foram formados primeiramente uma pré-camada anodizando amostras em  $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , em 25 V, durante 3,5 horas. Em seguida para diminuir a espessura do filme anódico e conseqüentemente diminuir a resistência elétrica, a superfície foi submetida a um ataque ácido em  $0,6 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ , durante 3,5 horas provocando a dissolução parcial do óxido. Logo após o ataque ácido foi realizado uma segunda anodização em  $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  em 25 V durante 7 horas. Comparando as superfícies anodizadas em etapa única ( $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  em 25 V durante 7 horas) com as superfícies anodizadas em duas etapas, verificou-se que com a presença da pré-camada houve mudanças morfológicas e um aumento significativo na resistência à corrosão (139).

### 3.9 ANODIZAÇÃO EM NIÓBIO

Os filmes produzidos por anodização em nióbio possuem alta constante dielétrica e também alta tensão de ruptura dielétrica. Essas estruturas de óxido formadas em baixas tensões possuem baixa cristalinidade (140). Em anodizações convencionais (tensões

abaixo da ruptura dielétrica da barreira de óxido) produzidas em Nb, com ácido fosfórico como eletrólito pode-se observar:

1. Usando diferentes tensões elétricas e concentrações do eletrólito, verificou-se que a taxa de crescimento do óxido aumenta com o aumento da concentração do ácido e diminui com aumento da temperatura (140).
2. Em relação ao processo de dissolução do óxido, há uma aceleração quando concentração e a temperatura aumentam (140).
3. Usando densidades de corrente constante, pode-se observar que com o aumento na concentração do ácido houve também um aumento da derivada do potencial elétrico em relação ao tempo ( $\partial V/\partial t$ ), que indica uma maior taxa do aumento da resistividade devido à incorporação maior de íons presentes nas soluções mais concentradas e/ou a uma maior taxa de crescimento do filme anódico (140).
4. Usando um eletrólito de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com concentração de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  mantendo a tensão constante em 20, 60, 100, 120 e 140 V, pode-se observar uma relação direta entre espessura do filme anódico e tensão aplicada (141).
5. Oxidações nas tensões de 20, 60, 100, 120 e 140 V, em ácido fosfórico, produziram superfícies com ângulos de contato com gota de água ultrapura (0,2  $\mu\text{L}$ ) maiores que  $70^\circ$  (pouco hidrofílicas) (141).
6. Oxidações usando eletrólito contendo o íon  $\text{PO}_4^{3-}$  em diversas faixas de tensões e concentrações, produziram filmes com fósforo como elemento constituinte (141,142).

A formação de uma dupla camada sobre o substrato de nióbio foi observada em anodizações utilizando densidades de corrente  $J > 0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ , com a mistura dos eletrólitos  $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$  com 1 % (peso) de HF por 1 h em temperatura ambiente. A dupla camada consistiu de uma base formada por óxido compacto do tipo barreira e uma superfície porosa de óxido, bem delimitadas. A formação da dupla camada foi possível devido aos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  incorporados pelo filme anódico, que atuaram protegendo o material contra a corrosão pela ação dos íons  $\text{F}^-$ , gerando uma base não porosa. Para  $J < 0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$  não houve mobilidade dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , somente os íons  $\text{F}^-$  atuaram na dissolução do óxido formando poros, não manifestando o fenômeno da dupla camada (143). Essa dissolução, combinada com a formação do pentóxido de nióbio, com a mesma mistura de ácidos fosfórico e fluorídrico, produziu filmes contendo nanotubos de até 120

nanômetros de espessura em anodizações realizadas com a tensão de 2,5 V constante durante 1 hora (144).

Anodizações em nióbio nas condições de oxidação por plasma eletrolítico são bastante escassas devido à complicações na reprodução das condições já referenciadas para o Ti e ligas. Luz (2013) obteve filmes em placas de nióbio utilizando três eletrólitos distintos: mistura de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$  1% sob 250 V, durante 120 s; NaOH sob tensões de 65 V /30 s e 60 V /120 s;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sob tensão de 100 V/60s. Esses filmes produzidos sob as condições OPE não apresentaram características para utilização em biomateriais devido à fragilidades mecânicas (145). Resende relatou o Nb como um metal difícil de ser processado para aplicações em biomateriais (58).

Filmes com características para aplicação em biomateriais (porosos, rugosos, hidrofílicos, contendo silício, resistentes à corrosão) foram obtidos em anodizações OPE realizadas com eletrólito de  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  na concentração de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  sob a tensão de 400 V. Esses filmes apresentaram diâmetro de poro em torno de  $1 \mu\text{m}$ , rugosidade de  $0,82 \mu\text{m}$  e pentóxido de nióbio cristalino (132).

Apesar do nióbio apresentar as características necessárias para seu uso como biomaterial, seu estudo para essa aplicação, em número, é bem inferior ao Ti e suas ligas. A anodização (OPE) é uma técnica de fácil execução, de baixo custo e utilizada com sucesso como tratamento superficial do Ti e suas ligas para favorecer o processo de osseointegração. No entanto, as condições utilizadas para Ti não podem ser simplesmente extrapoladas para o Nb, pois ambos apresentam comportamentos eletroquímicos diferenciados.

Desta forma, com o intuito de contribuir para o melhor entendimento do processo de oxidação por plasma eletrolítico nas superfícies de nióbio, amostras de nióbio serão modificadas, usando a técnica de anodização em uma e duas etapas, para análise da composição química, porosidade, rugosidade, molhabilidade e propriedades mecânicas (adesão) do filme anódico.

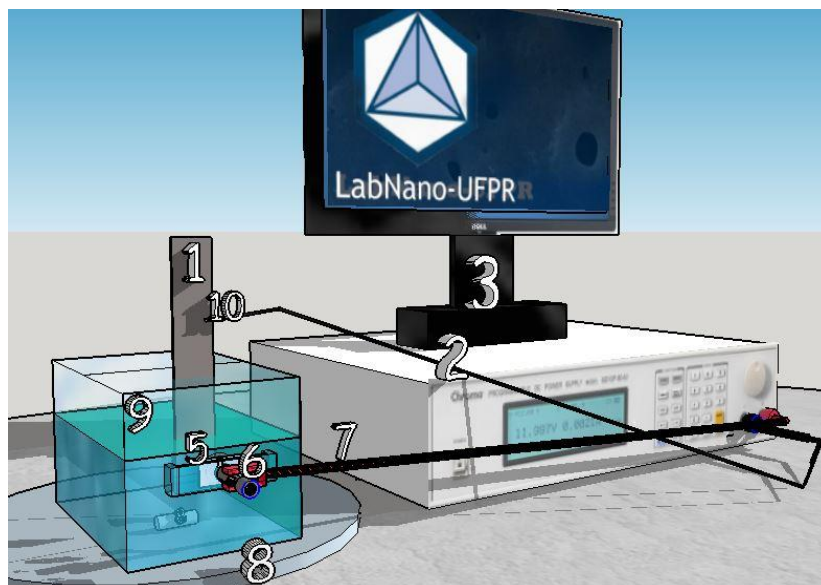
## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

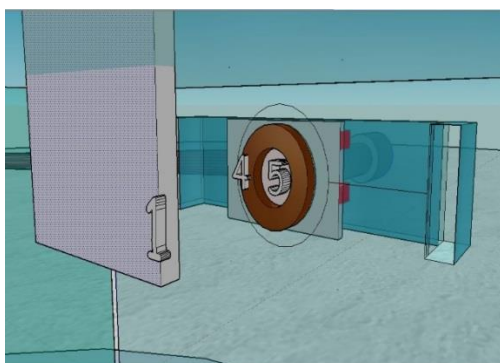
As amostras foram obtidas do corte de uma chapa de nióbio de 2 mm de espessura, fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (C B M M) com grau de pureza de 98,8%, temperatura de fusão 2600 °C e massa específica de 8,5 g/cm<sup>3</sup>. As dimensões das amostras foram de (15x10) mm<sup>2</sup> por 2 mm de espessura. Todas as amostras passaram por um processo de uniformização da superfície que consistiu no lixamento de toda a área das amostras, com lixas 300, 400 e por fim 600 (unidades de granulometria). Em seguida realizou-se a limpeza das amostras, que consistiu em mergulhá-las em propanona, etanol e água destilada, durante 15 minutos em cada solução, em banho de ultrassom. Depois essas amostras foram colocadas em uma estufa, onde permaneceram em temperatura constante de 40 °C por 24 h para secagem.

### 4.2 CONDIÇÕES DE ANODIZAÇÃO

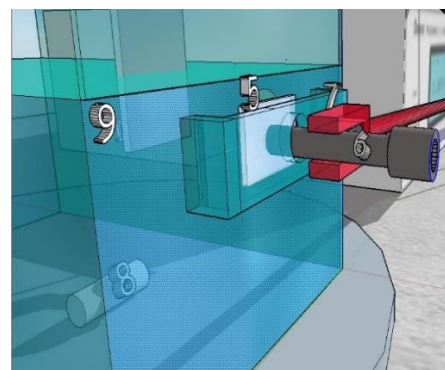
Para a anodização das amostras, em modo potenciostático, utilizou-se uma célula eletrolítica para a contenção do eletrólito, agitador magnético para realização da agitação do eletrólito, fonte de tensão Chroma 6000 ligada a um computador com o software Chroma 62000P Soft Panel para aquisição da corrente em função do tempo durante o processo experimental. A figura 4.1 mostra detalhadamente o arranjo experimental utilizado. Uma placa de nióbio foi utilizada como contra-eletrodo (cátodo) distante em 2 cm da amostra. As amostras foram presas na parede externa da célula eletrolítica (figura 4.1), com o auxílio de um parafuso. Nesta parede foi feito um orifício que expõe a superfície da amostra ao eletrólito (fig. 4.1b). Neste orifício coloca-se um anel de vedação “O-ring” de Viton (polímero que suporta condições agressivas de pH e de temperatura), para evitar que a solução (eletrólito) escorra por frestas. Assim, uma mesma área é exposta ao processo de oxidação, independentemente do tamanho da amostra. O filme é formado somente na região exposta à solução.



(a) Conjunto de aparatos utilizados na anodização



(b) Detalhe da amostra e anel de Viton dentro da célula eletrolítica.



(c) Detalhe do contato elétrico com a amostra.

Figura 4. 1: Detalhes dos aparatos utilizados no experimento de anodização. 1 = contra-eletródo de nióbio; 2 = fonte de tensão; 3 = computador; 4 = O-ring; 5 = amostra de nióbio; 6 = parafuso; 7 = polo positivo; 8 = conjunto de agitação magnética; 9 = célula eletrolítica; 10 = polo negativo.

Com o objetivo de obter filmes de óxido enriquecidos com Ca, P e Ca + P utilizaram-se os seguintes eletrólitos: acetato de cálcio monohidratado 99% PA, ácido fosfórico 85% PA e uma mistura dos dois eletrólitos, respectivamente. Como há poucas referências bibliográficas sobre anodização na condição de oxidação por plasma eletrolítico (OPE) em nióbio, tomou-se como referência os trabalhos sobre Ti submetidos

a anodização por micro-arcos. Devido ao diferente comportamento eletroquímico entre os dois metais, ajustes experimentais das variáveis tensão e concentração do eletrólito foram realizados no processo de OPE no nióbio.

A metodologia experimental está dividida em duas partes, lembrado que o objetivo foi obter camadas com boa adesão ao substrato, enriquecidas com os elementos Ca e P do eletrólito utilizado na OPE. As condições utilizadas na anodização (tensão, natureza e concentração dos eletrólitos) foram obtidas dentre vários testes previamente realizados sobre a superfície do nióbio. Todas as oxidações foram realizadas em modo potencioestático durante o tempo de 60 segundos.

Na primeira parte foram realizadas as oxidações em etapa única, usando os eletrólitos acima citados, visando sempre a obtenção de um filme poroso, rugoso e bem aderido à superfície. Foram realizados testes preliminares, variando a aplicação da tensão para os diferentes eletrólitos, para estabelecer, através da análise da morfologia, as condições para a oxidação em uma etapa.

Na segunda parte foram realizadas oxidações em duas etapas também visando obter filmes bem aderidos ao substrato contendo os elementos Ca, P ou ambos. As condições experimentais da pré-camada foram estabelecidas com base nos experimentos realizados na primeira parte.

#### *4.2.a. Oxidação por plasma eletrolítico em uma etapa.*

- A. Para a obtenção de filmes anódicos enriquecidos com cálcio utilizou-se a solução de acetato de cálcio monohidratado  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na concentração de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ . Essa solução será referenciada a partir de agora como **eletrólito Ca**.
- B. Para a obtenção de filmes anódicos enriquecidos com fósforo utilizou-se ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) na concentração de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  com a adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  35%/130 vol. PA) na proporção de 80% e 20%, em volume, respectivamente. Foi necessária a adição do peróxido de hidrogênio no eletrólito, pois a anodização só com o ácido fosfórico nas condições que procederam bons resultados para o titânio não se aplicaram para o nióbio. Os

filmes anódicos obtidos se desmancharam com o passar dos dias e, em alguns casos, soltaram-se completamente do substrato. Essa solução será referenciada a partir de agora como **eletrólito P**.

C. Para a obtenção de filmes anódicos enriquecidos com cálcio e fósforo utilizou-se a mistura dos eletrólitos acetato de cálcio monohidratado (item A) mais ácido fosfórico (item B) na proporção de 50%Ca + 50%P (em volume). Essa solução será referenciada a partir de agora como **eletrólito 50%Ca+50%P**.

As anodizações foram realizadas durante o tempo de 60 segundos.

Para uma melhor visualização deste procedimento experimental a figura 4.2 mostra o esquema dos experimentos realizados.

Após a realização de vários testes (figura 4.2), com a aplicação de várias tensões, durante 60s, para cada eletrólito, a saber, eletrólito Ca (130 V, 150 V, 170 V e 190 V), eletrólitos P (250 V, 300 V, 350 V e 400 V) e 50%Ca + 50%P (250 V, 300 V e 350 V). As condições escolhidas com base na morfologia e adesão dos filmes foram:

- Anodização com eletrólito Ca na tensão de 170 V
- Anodização com eletrólito P na tensão de 350 V.
- Anodização com o eletrólito 50%Ca + 50%P na tensão de 350 V.

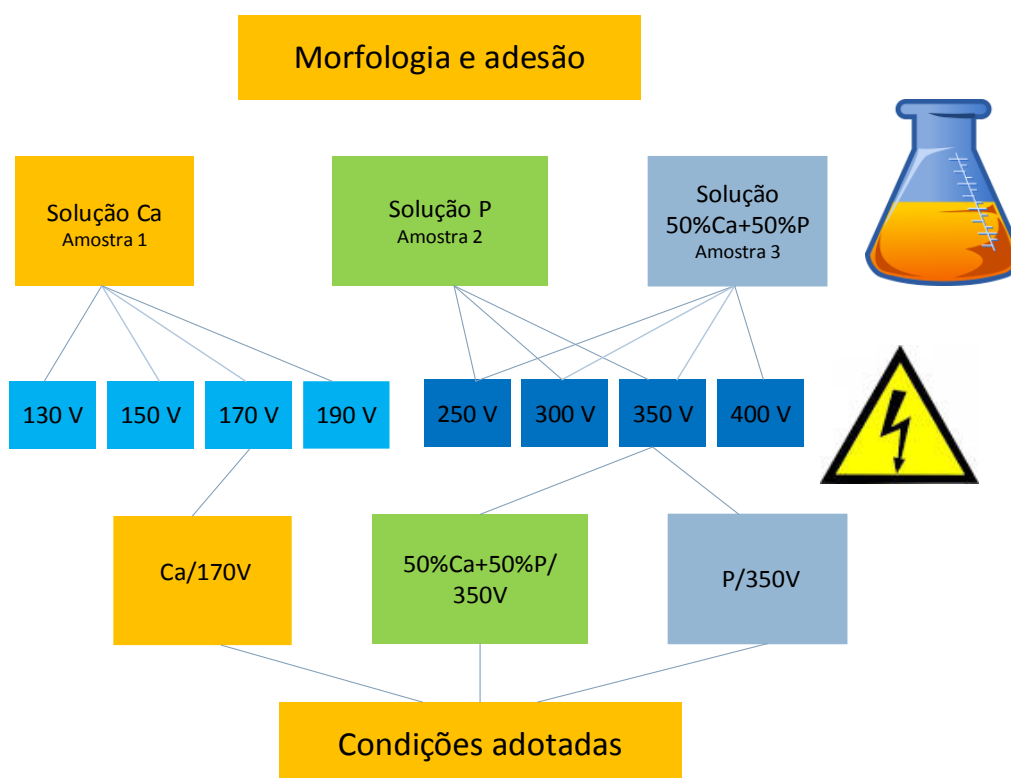


Figura 4. 2: Condições testadas para obtenção de filmes aderidos e com morfologias porosas na anodização em etapa única.

#### 4.2.b. Oxidação por plasma eletrolítico em duas etapas

Ao se verificar que os filmes ficaram bem aderidos ao substrato e que as camadas anódicas continham Ca, P e Ca+P, em função dos eletrólitos utilizados, partiu-se para a segunda fase do trabalho. Nesta etapa o objetivo foi verificar se a adição de uma pré-camada provocaria modificações das características superficiais das amostras quando reoxidada novamente, em comparação com a oxidação em uma única etapa.

Essa fase, então, consistiu na obtenção de filmes anódicos enriquecidos com P e Ca através da oxidação realizada em **duas etapas** utilizando os eletrólitos já utilizados na



primeira fase. Devido ao caráter resistivo da pré-camada, para a segunda fase novos ajustes foram realizados em relação a tensão aplicada para possibilitar a oxidação em duas etapas.

A condição de oxidação da pré-camada (primeira etapa) foi escolhida de modo que essa superfície oxidada permitisse novamente a passagem de corrente elétrica sem a necessidade de aplicação de uma tensão muito alta (que viesse a fragilizar o filme anódico) na segunda etapa da oxidação.

Os eletrólitos utilizados para a formação duas camadas foram o de Ca e o de P e as condições escolhidas foram:

- A. Obtenção na 1<sup>a</sup> etapa do filme enriquecido com Ca com a oxidação na solução Ca com a aplicação de uma tensão de 150 V e na 2<sup>a</sup> etapa, utilização do eletrólito P com a aplicação de uma tensão de 350 V.
- B. Obtenção na 1<sup>a</sup> etapa do filme enriquecido com P com a oxidação anódica na solução P com a aplicação da tensão de 250 V e na 2<sup>a</sup> etapa, utilização do eletrólito Ca com a aplicação de uma tensão de 270 V.

Para a obtenção de uma camada enriquecida com Ca+P na superfície do substrato fez-se uso da mistura dos eletrólitos Ca+P na segunda etapa de oxidação. Esse eletrólito foi utilizado apenas na pré-camada já enriquecida com o fósforo variando a concentração da mistura dos eletrólitos Ca+P e mantendo fixos os demais parâmetros de oxidação.

A pré-camada contendo fósforo foi obtida com a oxidação na solução P com a aplicação de uma tensão de 250 V e a 2<sup>a</sup> etapa foi realizada:

- C. utilizando a mistura dos eletrólitos 50%Ca + 50%P (ambas em volume) com tensão de 350 V.
- D. utilizando a mistura dos eletrólitos 75%Ca + 25%P (ambas em volume) com tensão de 350 V.

As anodizações realizadas na segunda etapa e as anodizações para a formação da pré-camada (primeira etapa) tiveram duração de 60 segundos para cada procedimento.

Para uma melhor compreensão das condições utilizadas para a anodização das amostras na primeira e segunda fase, estas estão apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.2

Tabela 4. 1: Condições adotadas para a realização da oxidação em uma única etapa

<b>Amostras</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Tensão (V)</b>
Amostra 1	P	350
Amostra 2	Ca	170
Amostra 3	Ca (50%)+ P (50%)	350

Tabela 4. 2: Condições adotadas para a realização da oxidação em duas etapas.

<b>Amostras</b>	<b>1ª etapa</b>		<b>2ª etapa</b>	
	<b>Eletrólito</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Tensão (V)</b>
Amostra 4	P	250	Ca	270
Amostra 5	Ca	150	P	350
Amostra 6	P	250	Ca (50%)+ P (50%)	350
Amostra 7	P	250	Ca (75%) + P (25%)	350

Após a oxidação todas as amostras foram lavadas cuidadosamente para retirar os resíduos dos eletrólitos e foram secas em estufa durante 24 horas.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.3.1: MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FILMES ANÓDICOS

A morfologia da superfície obtida após as modificações superficiais foi analisada usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) das marcas Jeol (JSM-6360LV), TESCAN VEGA3 LMU e FEI Quanta 450 FEG. Os elementos presentes nos filmes formados foram identificados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando o acessório acoplado ao MEV TESCAN, com diferença de potencial elétrico aplicado de 15 kV e magnificação de 1000 x. Essas análises foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

#### 4.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases cristalinas dos filmes foram identificadas pela técnica difração de raios X utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-7000. As medidas foram feitas utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  monocromática com potencial de 40 kV e 20 mA na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , usando a faixa de medida de ângulo de  $20^\circ$ - $80^\circ$  e velocidade de varredura de  $0,8^\circ/\text{min}$ . O difratômetro possuía um monocromador de cobre acoplado. As análises foram feitas no Laboratório de Ótica de Raios X do Departamento de Física da UFPR.

#### 4.3.3 AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE

A medida de molhabilidade das amostras foi realizada usando um goniômetro *Krüess Easy Drop*, pelo método da gota séssil, utilizando  $1\mu\text{L}$  de água destilada. Foram realizadas medições do ângulo de contato da gota com a superfície de contato em 4 regiões distintas das superfícies oxidadas. O tempo de medição em cada região foi ajustado para 60 segundos, sendo a velocidade de medida igual a uma medição por segundo. O valor do ângulo de contato foi calculado como a média dos ângulos de contato de ambos os lados da gota. As medidas foram realizadas no Laboratório de Ensaio Não Destrutivos-PUCPR.

#### 4.3.4 AVALIAÇÃO DA RUGOSIDADE

A avaliação da rugosidade foi realizada com o auxílio de um perfilômetro Veeco Dektak 150 disponibilizado pelo laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE – UFPR). Foram realizadas 8 medidas próximas a região central das amostras com duração de 30 segundos para cada medição. A ponta do perfilômetro foi submetida a uma força constante de 7 mgf.

#### 4.3.5 TESTES DE RESISTÊNCIA AO RISCO

Os testes de resistência ao risco foram realizados usando o nanoindentador XP (MTS Instruments), com a aplicação de carga crescente de 0 a 400 mN, percorrendo um comprimento de 600  $\mu\text{m}$ . Para cada amostra foram realizados 3 riscos. O indentador utilizado foi a ponta de diamante tipo Berkovich, a qual consiste numa pirâmide de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de  $63,5^\circ$  com a normal a base. Os perfis de penetração da ponta foram monitorados antes, durante e após a realização do teste. Um exemplo do perfil de penetração em função do comprimento do risco é mostrado na figura 4.4. Com essas curvas pode-se avaliar qual a profundidade atingida durante a aplicação da carga e também qual foi a recuperação elástica do material após a aplicação da carga.

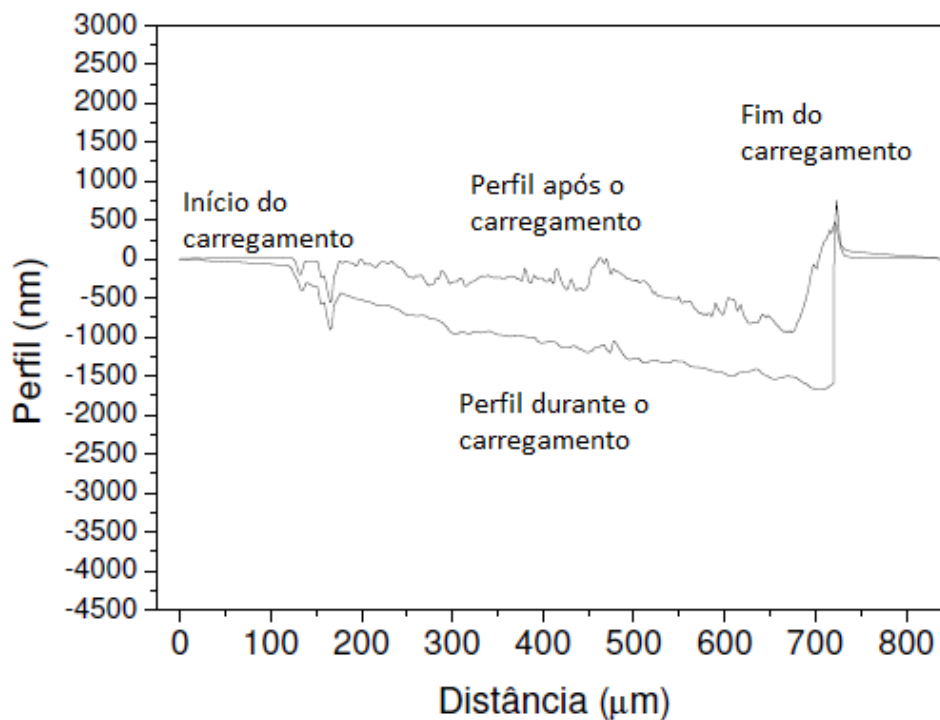


Figura 4. 3 : Exemplo de um gráfico do perfil de penetração em função do comprimento do risco.

Para observação da adesão dos filmes anódicos no substrato, esses foram analisados usando o MEV (TESCAN) e EDS (TESCAN). Com o MEV analisou-se a morfologia das trilhas produzidas pelos testes de risco nos filmes. Para verificar se houve alteração na composição química ao longo das trilhas, foram realizadas análises de EDS em linha, utilizando comprimentos aproximadamente de 600 μm ao longo das trilhas, com espessura de linha de 160 nm, magnificação de 400 x e tensão de 8 kV (menor que a tensão utilizada na análise de EDS geral, para que a os espectros gerados alcançassem menores profundidades na amostra).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes eletrólitos com o objetivo de obter filmes anódicos enriquecidos com cálcio (acetato de cálcio monohidratado), com fósforo (ácido fosfórico) e cálcio e fósforo (mistura dos dois). As amostras de Nb foram anodizadas usando estes eletrólitos devido à variedade de artigos relacionados ao titânio e a experiência deste grupo de pesquisa. Porém os filmes formados no substrato de Nb apresentaram diferenças quanto aos obtidos em substrato de Ti e a adesão sobre o substrato foi muito fraca. A figura 5.1 mostra a superfície de uma amostra de Nb anodizada com a tensão de 300 V. Pode-se observar que o filme anódico é rugoso e poroso, mas apresenta grande fragilidade.

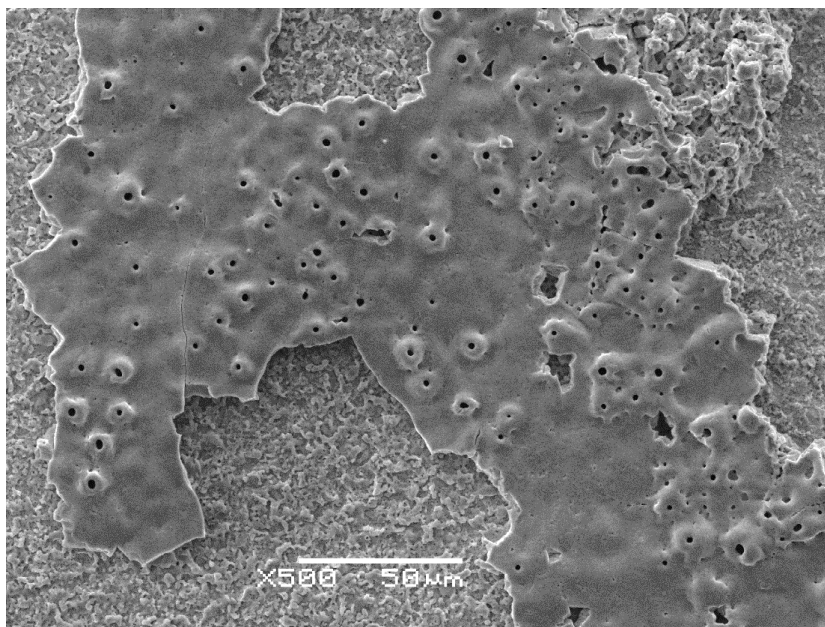


Figura 5. 1: Amostras de nióbio oxidada com  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de ácido fosfórico, sob modo potencioestático, com a aplicação de uma tensão de 300 V durante 60 s.

Observa-se na figura 5.1 que o filme se tornou quebradiço e se soltou da superfície. De forma similar, as outras amostras testadas também mostraram baixa aderência ao substrato. Assim, ainda com o objetivo de obter filmes anódicos enriquecidos com fósforo, foram realizados novos testes com o mesmo eletrólito, mas adicionando peróxido de hidrogênio. Na anodização do Ti o acréscimo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em eletrólitos ácidos provoca mudanças na característica do óxido formado, como o aumento da espessura do filme anódico (127). Essas mudanças se devem à maior quantidade e consequente migração de íons de  $\text{O}^{2-}$ , provenientes do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no eletrólito durante a

anodização (127). Com o uso dessa mistura de reagentes, após a anodização do Nb, com a aplicação de diferentes potenciais, observou-se que os filmes anódicos obtidos não apresentaram deslocamentos como os mostrados na figura 5.1. Desta forma esse eletrólito foi escolhido para a obtenção de uma superfície contendo fósforo, porosa, rugosa e com boa adesão. A partir da produção de filmes sem deslocamentos em eletrólito contendo íons de P, os testes preliminares avançaram para a escolha de tensões que formassem filmes com poros interconectados.

Resultados relatados para titânio anodizado revelam que há uma melhora da osseointegração se a superfície apresentar algumas características como: porosidade (14,45), presença dos elementos como Ca e P no filme anódico (146) e hidrofiliabilidade (46). Porém, os filmes formados no substrato de Nb apresentaram diferenças em relação aos obtidos em Ti, sendo a principal, a aderência sobre o substrato que apresentou-se muito fraca. Dessa forma, lembrando que as características citadas favorecem a adesão celular, melhorando a osseointegração (138), procurou-se fazer uso de um tratamento superficial para produzir filmes anódicos com características similares as obtidas em substrato de Ti, usando diferentes eletrólitos com diferentes concentrações e diferentes tensões. Assim, decidiu-se realizar a oxidação de duas maneiras. Uma delas consistiu em realizar a oxidação por plasma eletrolítico em uma única etapa. A outra maneira foi tentar obter os filmes anódicos pelo método da anodização em duas etapas, usando diferentes eletrólitos em cada fase do processo.

## 5.1 OXIDAÇÃO EM UMA ÚNICA ETAPA

### 5.1.1 CURVA DE CORRENTE:

A figura 5.2 mostra a curva de corrente em função do tempo de anodização para o filme anódico obtido em etapa única, no eletrólito P, com a aplicação de uma tensão de 350 V durante 60 s, com registro de imagens do ânodo simultâneo ao processo de anodização. Foram registrados seis imagens durante o processo oxidativo nomeados de A B C D E e F.

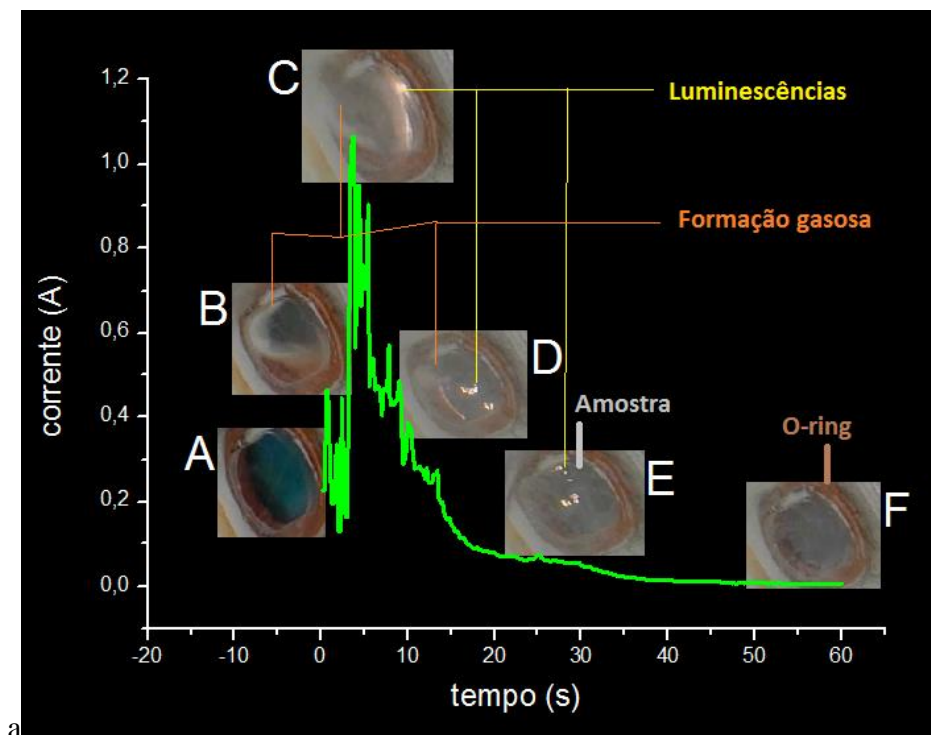


Figura 5. 2: Gráfico da corrente em função do tempo registrado durante o processo de anodização do nióbio na solução P (1 mol.l<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( 80%) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20%) , em volume) simultaneamente registrada por imagens do ânodo (amostra) em 6 tempos no decorrer do processo (A, B, C, D, E e F).

Analisando a figura 5.2 em A: a tensão é zero e conseqüentemente a corrente também. Nesse ponto a imagem registra o instante antes do início do processo de anodização. Em B: é possível observar uma formação gasosa intensa no ânodo, diminuindo a área de contato com eletrólito, dificultando a passagem de corrente no início do processo de anodização. Em C, há um aumento acentuado da corrente elétrica em conjunto com uma menor formação gasosa. É a região de maior potência elétrica dissipada, com a maior formação de luminescências (“sparks”) na anodização. Em D: as curvas a partir de um ponto de máximo caem em função do tempo, nesse instante a formação gasosa também diminui e ainda há produção de luminescência no ânodo. Essa diminuição da passagem de corrente se deve ao aumento da resistência elétrica (R) ocasionada pelo aumento da espessura do filme anódico seguindo a relação:

$$R \propto D \quad (\text{Eq. 5})$$



Em E: há pouca formação gasosa, há formação de luminescências, há uma maior espessura de filme e uma conseqüente menor passagem de corrente elétrica em relação a região D. Em F: a magnitude da resistência no final do processo oxidativo praticamente não permite a passagem de corrente nesse estágio cessando o processo de anodização. A formação de gases e a espessura do óxido dielétrico são os principais responsáveis pela resistência à passagem de corrente (134). A presença de micro descargas foram descritas como essenciais na formação de estruturas porosas (147), no entanto, alguns pesquisadores propõe que a formação dos poros também está relacionada com a evacuação de bolhas de gases encapsuladas no interior do óxido parcialmente derretido (135). As rupturas dielétricas (luminosidades observadas em C, D e E) produzem altas temperaturas e pressões nos canais de descargas elétricas sobre o ânodo, resultando em termólise do eletrólito com maior incorporação de íons presentes na solução durante a formação das estruturas do filme (133). Pelas características da curva associada às imagens durante o processo pode-se afirmar que ocorreu o processo de anodização por plasma eletrolítico e que houve a formação de estruturas porosas no filme formado.

### 5.1.2 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS OXIDADAS POR PLASMA ELETROLÍTICO EM UMA ÚNICA ETAPA

a) Eletrólito P:  $1\text{ mol.l}^{-1}$  de ácido fosfórico (80%) + peróxido de hidrogênio (20%), em volume.

A figura 5.3 mostra as morfologias dos filmes anódicos obtidas nas diferentes tensões aplicadas para o eletrólito P. Essas imagens de MEV mostraram a mudança de morfologia em função da tensão nas amostras oxidadas no eletrólito P. Na amostra oxidada em 250 V ainda não há poros, há formação de um filme compacto em conjunto com a nucleação de ilhas aproximadamente esféricas, como mostra a figura 5.3 (a). Com o aumento da tensão para 300 V há um crescimento e conseqüente junção das ilhas e a formação de poros de maneira pouco uniforme sobre a superfície (figura 5.3 (b)). Em 350 V, a morfologia se mostra mais uniforme, com poros arredondados e interconectados como mostra a figura 5.3 (c). A amostra oxidada em 400 V apresentou a maior densidade de poros com tamanhos variados e interconectados (figura 5.3(d)). Entretanto, observa-

se que se trata de uma superfície fragilizada, com trincas devido à alta tensão aplicada. As mudanças morfológicas seguem uma ordem hierárquica no processo de anodização com respeito aos parâmetros experimentais adotados, sequencialmente dispostos dessa maneira: densidade de corrente (nesse caso tensão) > concentração do eletrólito > temperatura do eletrólito > agitação do eletrólito (153).

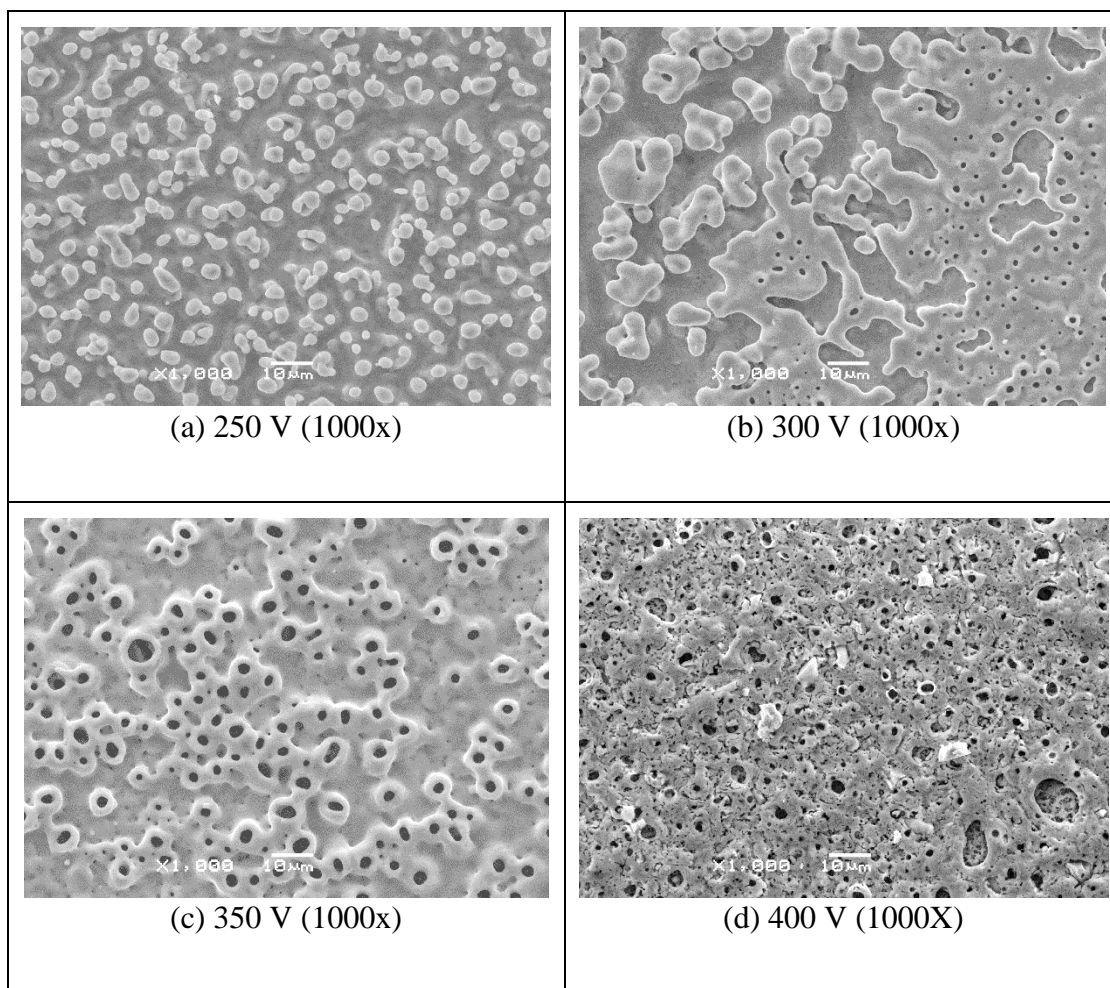


Figura 5. 3: Amostras de nióbio oxidada com a mistura de ácido fosfórico na concentração de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  (80% vol.) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20% vol.), solução P, sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 250 V, (b) 300 V, (c) 350 V e (d) 400 V.

É possível observar que na anodização em 300 V (figura 5.3(b)) a formação dos poros ocorre em regiões com relevo mais acentuado. Os esferoides (ilhas esféricas) produzidos em potencial de 250 V, podem ser tomados como uma etapa morfológica

passada pelos filmes em anodizações com tensões superiores. Um dos requisitos para formação dos poros em anodizações por oxidação por plasma eletrolítico é a formação das micro descargas elétricas sobre o filme formado (154,155). Pelo efeito de poder das pontas, a probabilidade de formação das micro descargas acontecer é maior nos esferoides, por estes apresentarem maiores densidades de cargas e maior campo elétrico (156), produzindo preferencialmente os poros sobre essas estruturas.

b) Eletrólito Ca:  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  de acetato de cálcio monohidratado.

A figura 5.4 mostra as morfologias dos filmes anódicos obtidos nas diferentes tensões aplicadas durante a oxidação com eletrólito Ca. É possível observar a evolução do tamanho dos poros com o aumento da tensão. Em 130 V, figura 5.4 (a), nota-se as marcas de lixa e a formação de poros nanométricos por sobre as marcas, sendo essa uma evidência de que o filme anódico tem pouca espessura. Em 150 V, figura 5.4 (b), a densidade de poros aumenta, com poros também nanométricos, e o filme aumenta de espessura, sendo as marcas de lixa menos perceptíveis. Em 170 V, figura 5.4 (c), os poros aumentam de tamanho e são interconectados. Em 190 V, figura 5.4 (d), a superfície começa a fragilizar devido a magnitude da tensão aplicada.

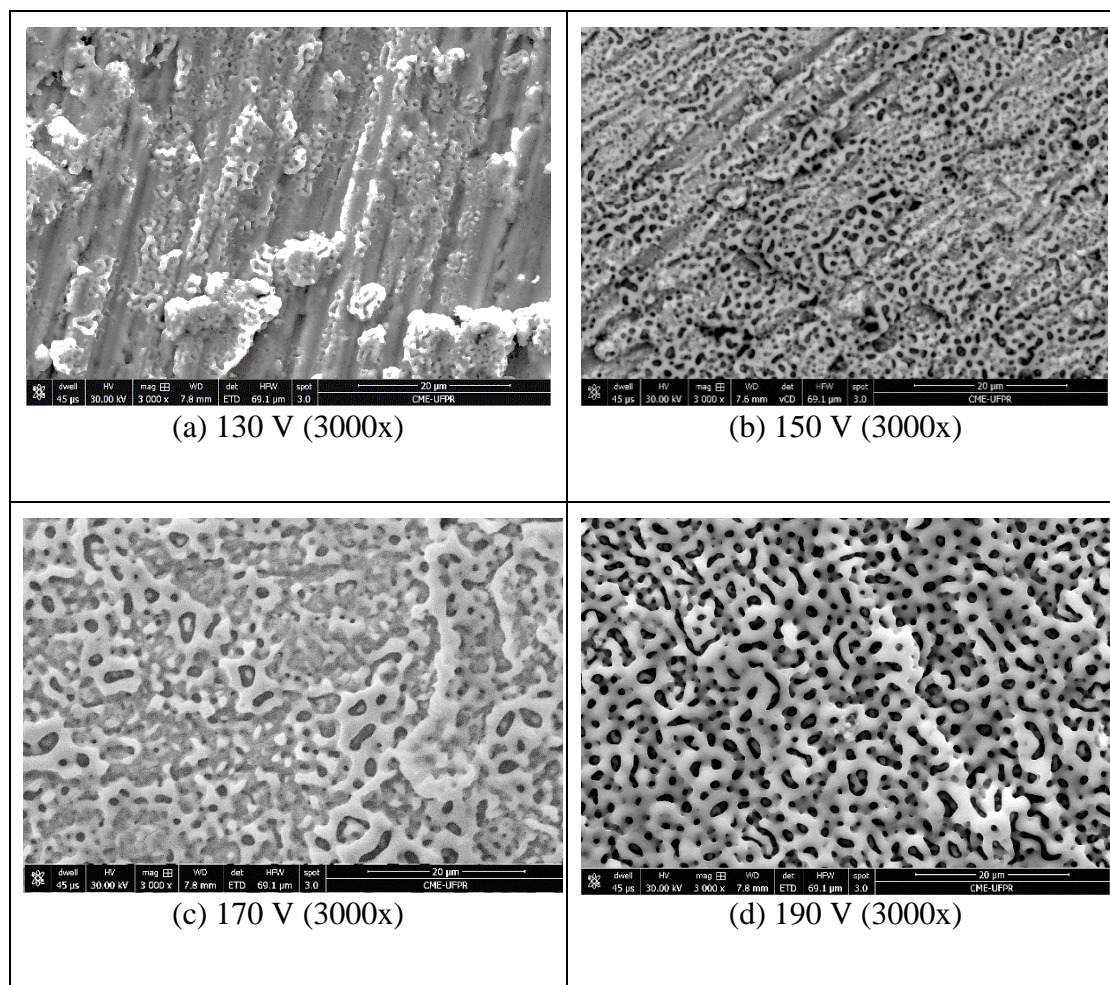


Figura 5. 4: Amostras de nióbio oxidadas em acetato de cálcio monohidratado usando a concentração de  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  (solução Ca), sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 130 V, (b) 150 V, (c) 170 V e (d) 190 V.

c) Eletrólito Ca+P: 50%P + 50%Ca, em (volume).

A figura 5.5 mostra as morfologias dos filmes anódicos obtidos nas diferentes tensões aplicadas para o eletrólito 50%Ca e 50% P, em volume. Em 250 V, figura 5.5 (a), há a formação de poros nanométricos sendo ainda visíveis as marcas de lixa. Nas amostras obtidas com a aplicação de 300 V, figura 5.5 (b), poros maiores são nucleados coexistindo com os menores. Com o aumento da tensão de anodização a morfologia do filme anódico apresentou maior uniformidade (350 V, figura 5.5 (c)). Essa morfologia apresentou certa semelhança com a obtida com a anodização em P 350 V, no entanto ainda assim são distintas, contendo poros menores.

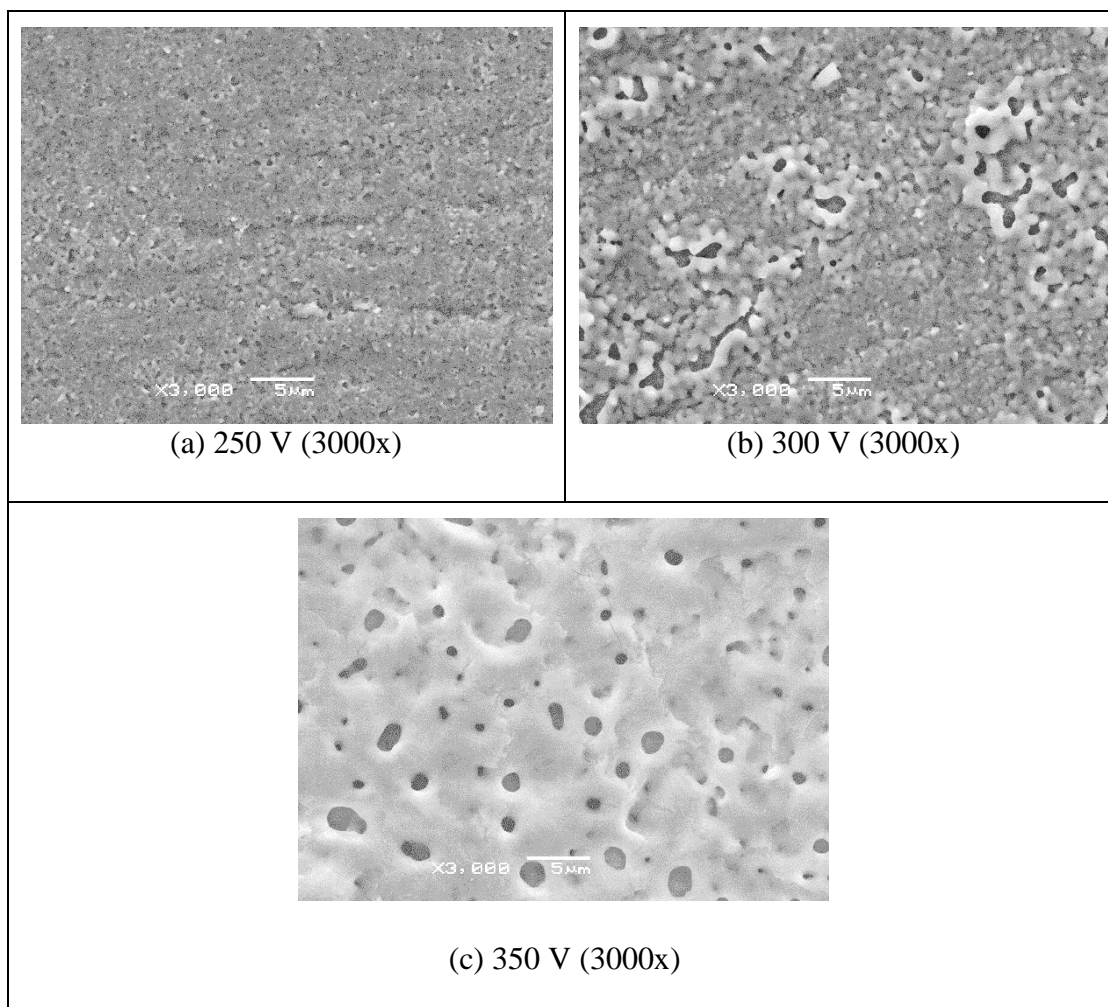


Figura 5. 5: Amostras de nióbio oxidadas na mistura de eletrólitos 50 %Ca + 50 %P, sob regime potencioestático durante o tempo de 60 segundos: (a) 250 V, (b) 300 V, (c) 350 V

É possível observar diferenças nas estruturas formadas nos diferentes eletrólitos, sendo essas diferenças morfológicas esperadas, pois assim como na anodização em baixas tensões, a natureza do eletrólito tem grande influência no processo de formação ou dissolução do óxido anódico (134).

O critério de escolha das amostras para posteriores análises foi através da morfologia dos filmes anódicos obtidos em cada condição. Segundo a bibliografia, as superfícies anodizadas devem apresentar porosidade, rugosidade e poros interconectados, pois testes *in vivo* mostraram que essas características auxiliam no processo de osseointegração, influenciando na formação vascular, na proliferação de células mesenquimais e na osteogênese (77). Desta forma as superfícies oxidadas por plasma eletrolítico em uma etapa selecionadas para as análises posteriores foram: solução P, com

tensão de 350 V, solução Ca com a tensão de 170 V e solução Ca+P com a tensão de 350 V.

As amostras anodizadas no eletrólito P com a tensão de 350 V apresentaram poros inferiores a 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e interconexão de poros. Na anodização em eletrólito Ca com tensão de 170 V, o filme anódico apresentou diâmetros de poros inferiores a 3  $\mu\text{m}$ , e aqueles obtidos com a utilização da mistura Ca + P, sob tensão de 350 V exibiram certa similaridade na morfologia com a amostra obtida na solução P/350 V, porém o diâmetro dos poros é inferior a 5  $\mu\text{m}$ . O diâmetro dos poros dos filmes anódicos obtidos nos diferentes eletrólitos estão dentro da faixa de tamanho considerados adequados para aplicações biomédicas, onde a osseointegração seja necessária (79,80,155).

### 5.1.3 ESPECTRO DE EDS DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM UMA ETAPA

#### A) OXIDAÇÃO COM ELETRÓLITO P

As figuras 5.6 (a) e (b) apresentam a morfologia da superfície oxidada em uma única etapa no eletrólito P, a partir de agora denominada de amostra 1 e seu espectro EDS, respectivamente. O filme anódico obtido com a utilização da solução P a 350 V é poroso, sem a presença de deslocamentos e trincas. Os poros tem formato arredondado e estão interconectados. O espectro de EDS (fig. 5.6 (b)) mostrou a presença de fósforo, oxigênio e nióbio no filme anódico. A tabela 5.1 mostra o percentual dos elementos presentes nesta superfície do Nb oxidada. Esses resultados indicam que íons de fósforo presentes na solução P fazem parte da composição química do filme anódico e que o oxigênio é o elemento mais abundante em percentual atômico, seguido pelo nióbio e pelo fósforo. Estudos realizados anodizações sobre o Ti demonstraram que essa incorporação de fósforo se comporta como a do oxigênio. Assim, íons de fósforo ocorrem como ânions oxigenados  $\text{P}_x\text{O}_y^{n-}$  (148) durante o processo de anodização. No nióbio essa incorporação de ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  foi observada em processos de anodização sem a presença do fenômeno de micro-arcos (140–142). Com relação a bioatividade, filmes formados em ácido fosfórico por anodização por plasma eletrolítico em Ti apresentaram adesão e proliferação de osteoblastos (5), no entanto não apresentaram crescimento de apatita quando imersas em solução simuladora de fluido corpóreo (51,149).

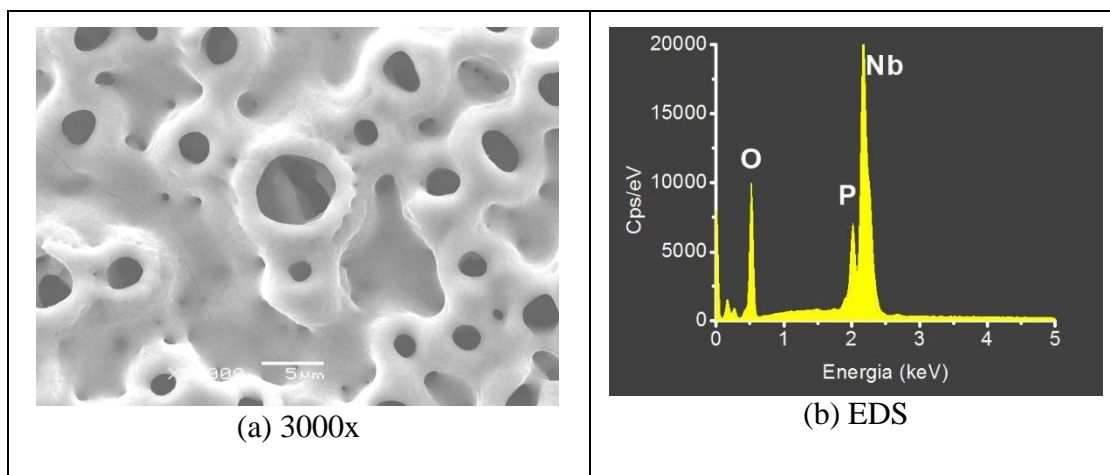


Figura 5. 6: Amostra de nióbio oxidada na solução P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s: (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.

Tabela 5. 1: Percentual de elementos presentes no filme anódico produzido no eletrólito P identificados pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico
Oxigênio	$71,4 \pm 0,3$
Fósforo	$7,1 \pm 0,1$
Nióbio	$21,5 \pm 0,3$

## B) OXIDAÇÃO COM ELETRÓLITO Ca.

As figuras 5.7 (a) e (b) mostram a morfologia da superfície oxidada em eletrólito Ca (amostra 2), em uma única etapa e seu espectro EDS, respectivamente. A morfologia da superfície oxidada obtida é diferente daquela obtida com o eletrólito P. Os poros são menores e mais alongados, com tamanhos variados. O espectro de EDS (fig. 5.7 (b)) para amostra oxidada em 170 V na solução Ca identificou a presença de cálcio, oxigênio e nióbio, indicando que o elemento cálcio presente na solução Ca foi incorporado ao filme anódico. Novamente o percentual do elemento oxigênio é o maior seguido pelo nióbio e posteriormente pelo cálcio. Na tabela 5.2 está o percentual dos elementos presentes nesta

superfície. Estudos comparativos realizados em superfícies de Ti contendo  $\text{Ca}^{2+}$  e íons  $\text{Na}^+$ , mostraram que as superfícies enriquecidas com Ca exibiram uma capacidade de formação de apatita mais elevada que as contendo sódio (Na), uma vez que os íons livres de  $\text{Ca}^{2+}$  aumentaram o produto da atividade iônica da apatita no fluido corporal circundante em comparação aos íons livres de  $\text{Na}^+$  (150). Utilizando como processo a oxidação por plasma eletrolítico em soluções contendo íons de cálcio, pesquisadores obtiveram filmes anódicos em implantes de Ti contendo Ca, de até  $1,3 \mu\text{m}$  de espessura, e após testes *in vivo*, verificaram um maior torque remoção em implantes com essas superfícies (146). No entanto, amostras de Ti anodizadas em regime de oxidação por plasma eletrolítico em acetato de cálcio, formaram compostos  $\text{CaTiO}_3$  incorporados ao filme dióxido de titânio que quando imersos em SFC não apresentaram formação de apatita (151). Em estudos de testes de corrosão em solução SFC realizados em superfícies anodizadas de Ti com eletrólitos contendo íons de Ca, constatou-se que com o aumento de cálcio presente no filme anódico há também um aumento da taxa de corrosão (108).

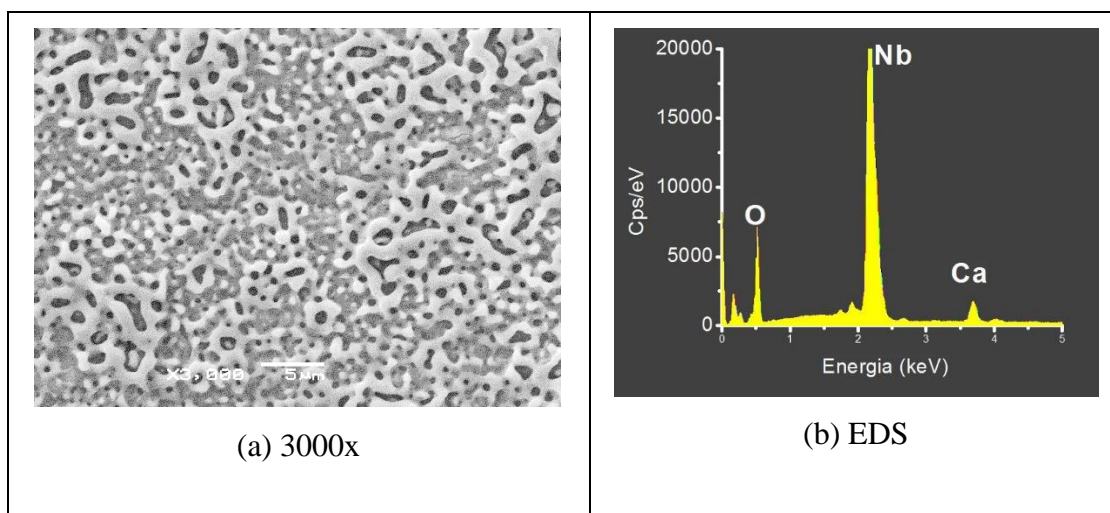


Figura 5. 7: Amostra de nióbio oxidada na solução Ca com a aplicação de uma tensão de 170 V/60 s: (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.



Tabela 5. 2: Percentual de elementos presentes no filme anódico produzido no eletrólito Ca identificados pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico
Oxigênio	66,5 ± 0,3
Cálcio	3,99 ± 0,09
Nióbio	29,5 ± 0,3

### C) OXIDAÇÃO COM ELETRÓLITO Ca+P.

As anodizações realizadas com o eletrólitos P e Ca no nióbio mostraram-se efetivas com relação a morfologia e incorporação de Ca ou P em função do tipo de eletrólito utilizado. Com o intuito de se obter a incorporação desses íons simultaneamente, uma nova anodização foi realizada no substrato de Nb com uma mistura dos eletrólitos Ca e P (50%Ca + 50%P) na expectativa de que os dois elementos participassem da composição química do filme anódico produzido. A fig. 5.8 (a) apresenta a morfologia do filme anódico obtida com a mistura de eletrólitos e aplicação de uma tensão de 350 V (amostra 3) e seu respectivo EDS na figura 5.8 (b). Observa-se que os poros tem formato alongado e a quantidade de poros diminuiu em comparação com os filmes obtidos com o eletrólito Ca.

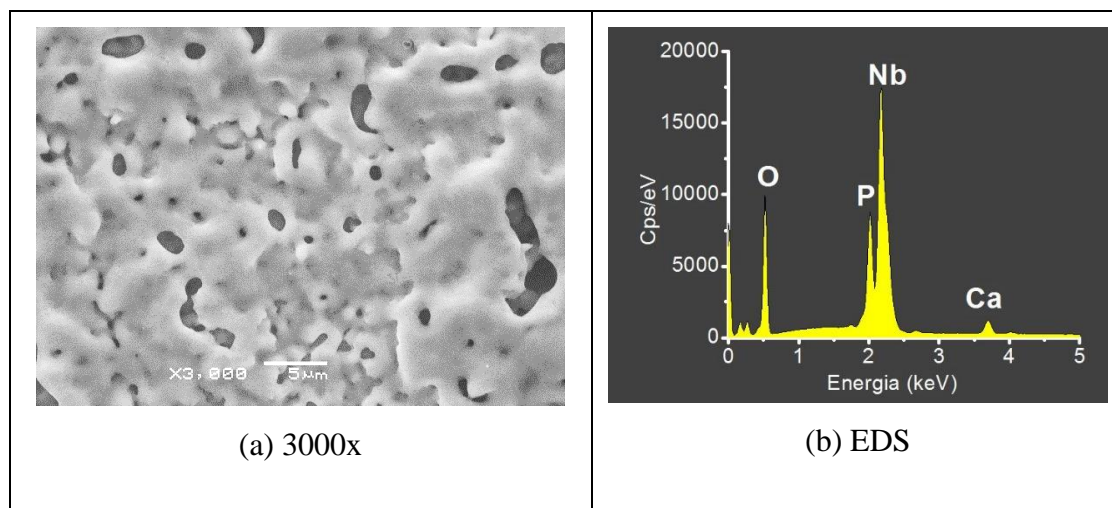


Figura 5. 8: Amostra de nióbio oxidada na solução Ca + P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.

O espectro de EDS (fig. 5.8(b)) mostrou a presença dos elementos Ca e P na superfície oxidada e a porcentagem atômica dos elementos que compõem o filme anódico está mostrada na tabela 5.3. A sequência decrescente de elementos percentualmente mais abundantes segue a seguinte ordem: oxigênio, nióbio, fósforo e cálcio. Em comparação com as porcentagens obtidas das oxidações realizadas de maneira isolada, houve um aumento no percentual do elemento fósforo e uma diminuição do elemento cálcio. Superfícies modificadas por anodização em regime de plasma eletrolítico em soluções contendo íons de cálcio e de fósforo referenciadas pela bibliografia apresentaram bioatividade em titânio (152), cristalinidade (36) e levaram a uma melhor osteocondução de tecidos ósseos novos (50) .

Tabela 5. 3: Percentual de elementos presentes no filme produzido no eletrólito Ca + P obtidos pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico %
Oxigênio	70,2 ± 0,3
Fósforo	9,7 ± 0,1
Cálcio	2,09 ± 0,08
Nióbio	18,1 ± 0,3

A análise da morfologia e composição química dos filmes anódicos obtidos na diferentes condições indica que essas superfícies apresentam características consideradas importantes para a osseointegração do implante com o tecido ósseo (superfície rugosa, porosa com poros interconectados e incorporação de Ca, P ou Ca+P).

## 5.2 OXIDAÇÃO EM DUAS ETAPAS

Para a oxidação em duas etapas testes similares foram realizados para verificar as condições em que a camada pré-oxidada permitisse a realização de uma nova oxidação. Assim as tensões escolhidas não corresponderam àquelas utilizadas na oxidação em uma única etapa. No caso do alumínio em oxidação realizada em duas etapas, Bouchama et al.(2013), visando diminuir a espessura do filme anódico e conseqüentemente diminuir a resistência elétrica, após a primeira oxidação, submeteu a superfície a um ataque ácido em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que provocou a dissolução parcial do óxido (139). No processo aqui escolhido, para obter superfícies eletricamente menos resistentes, adotou-se tensões menores, para a primeira etapa, que as escolhidas para oxidações em etapa única. Os parâmetros utilizados (testados preliminarmente) na primeira etapa da anodização permitiram uma reoxidação sem a utilização de uma tensão muito alta na segunda.

Dessa forma os parâmetros adotados para a primeira etapa da oxidação, denominada de pré-camada foram:

- Eletrólito P oxidado com tensão de 250 V;
- Eletrólito Ca oxidado em 150 V.

A morfologia das superfícies escolhidas e seus respectivos espectros de EDS estão ilustrados nas figura 5.9, onde é possível observar a presença dos elementos fósforo (fig. 5.9 (a)) e cálcio (fig. 5.9 (d)), compondo o filme anódico.

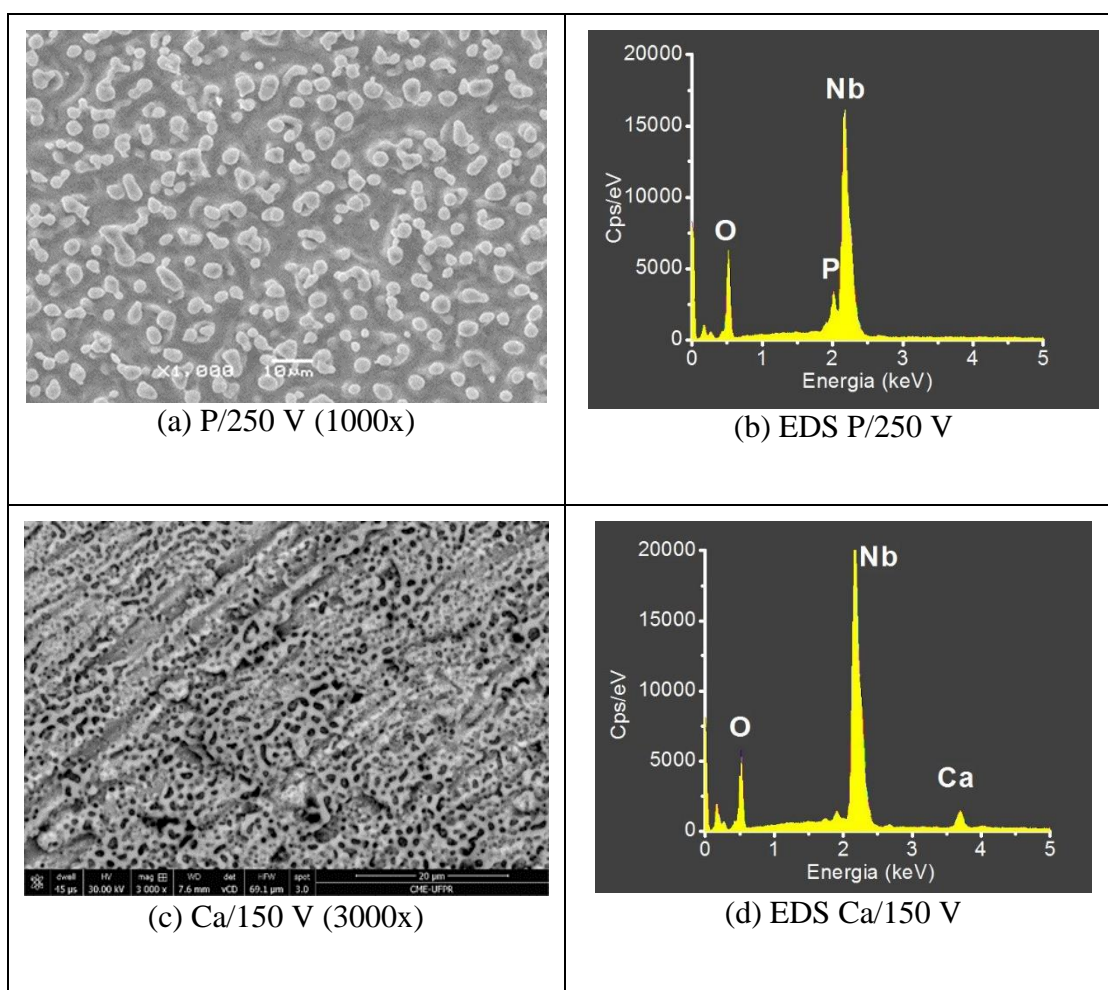


Figura 5. 9: Morfologia e espectro de EDS das superfícies escolhidas como pré-camadas para a anodizações em duas etapas. (a) pré-camada anodizada na solução P com tensão de 250 V; (b) espectro de EDS da pré-camada P/250 V; (c) pré-camada anodizada na solução Ca com tensão de 150 V; (d) espectro de EDS da pré-camada Ca/150 V.

### 5.2.1 MORFOLOGIA E ESPECTRO DE EDS DAS AMOSTRAS ANODIZADAS EM DUAS ETAPAS.

A) OXIDAÇÃO COM ELETRÓLITO Ca (2<sup>a</sup> etapa) NA PRÉ-CAMADA OBTIDA COM ELETRÓLITO P (1<sup>a</sup> etapa)

A figura 5.10 (a) mostra a morfologia da amostra oxidada em duas etapas (amostra 4). Inicialmente a amostra foi oxidada com a solução P a 250 V (pré-camada de P), sendo posteriormente oxidada na solução Ca na tensão de 270 V. Observa-se em algumas regiões que o filme produzido possui trincas, indicando uma certa fragilidade. Os poros apresentam um formato mais arredondado, diferente daqueles obtidos com a utilização da mistura de eletrólitos. O espectro de EDS desse filme anódico (fig. 5.10 (b)) identificou a presença de fósforo (elemento obtido da pré-camada P), oxigênio, nióbio e cálcio. Analisando-se a tabela 5.4 observa-se um aumento considerável na contagem percentual do elemento cálcio, presença do oxigênio (elemento mais abundante) e uma grande diminuição do percentual atômico do elemento nióbio em comparação com as anteriores. Efetuando a razão percentual dos elementos Ca/P observa-se que é 1,6, próximo a proporção encontrada para os mesmos elementos no composto molecular hidroxiapatita (1,67).

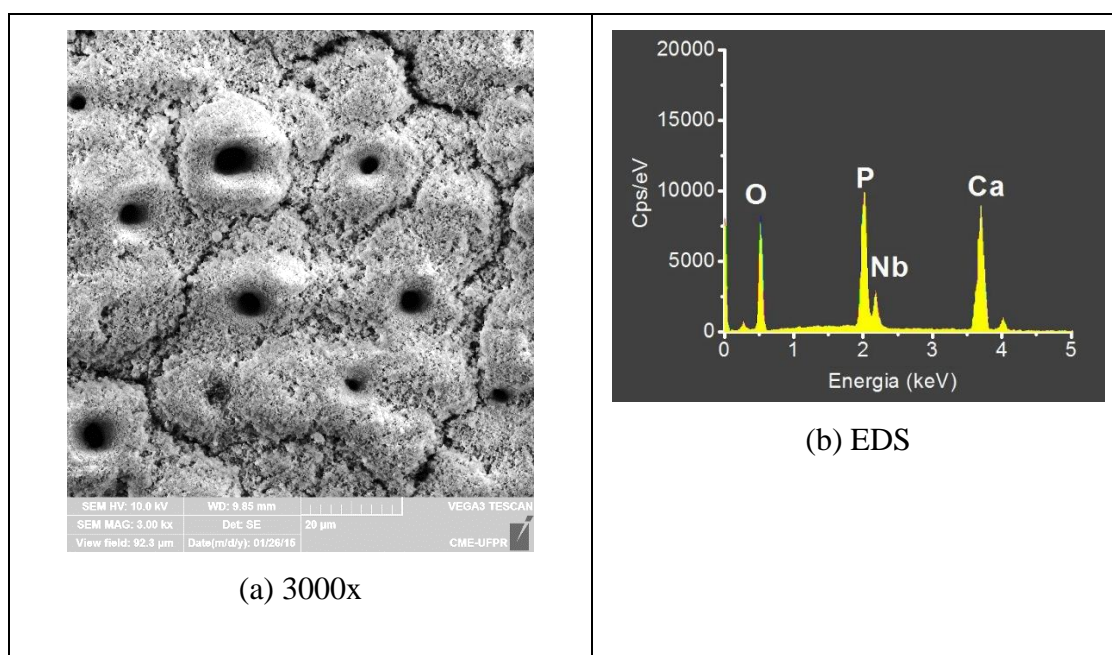


Figura 5. 10: Amostra de nióbio oxidada em duas etapas: etapa1=> oxidada na solução P com a tensão de 250 V/60 s. etapa 2=> oxidada no eletrólito Ca com a aplicação de uma tensão de 270 V/60 s. (a) morfologia obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS evidenciando os elementos presentes no filme anódico.

O aumento da contagem de cálcio pode ter as seguintes origens: a pré-camada de P favoreceu uma maior incorporação de cálcio ou o uso de uma tensão mais elevada, que

as utilizadas anteriormente, necessária para romper a rigidez dielétrica da pré-camada formou um filme mais enriquecido com cálcio.

Tabela 5. 4: Percentual de elementos presentes no filme produzido em amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P na tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução Ca sob tensão de 270 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico %
Oxigênio	66,2 ± 0,3
Fósforo	12,1 ± 0,1
Cálcio	19,6 ± 0,2
Nióbio	2,1 ± 0,3

#### B) OXIDAÇÃO COM ELETRÓLITO P (2<sup>a</sup> etapa) NA PRÉ-CAMADA OBTIDA COM ELETRÓLITO Ca (1<sup>a</sup> etapa)

Invertendo-se a ordem das soluções utilizadas na oxidação em duas etapas do item (a), obteve-se a amostra 5. Como pré-camada foi escolhida uma tensão de 150 V para a produção de um filme anódico com a solução Ca. O filme anódico obtido permitiu a realização da segunda etapa da oxidação na solução P com a aplicação de uma tensão de 350 V. As figuras 5.11(a) e (b) mostram a morfologia da superfície anodizada em duas etapas e seu respectivo EDS.

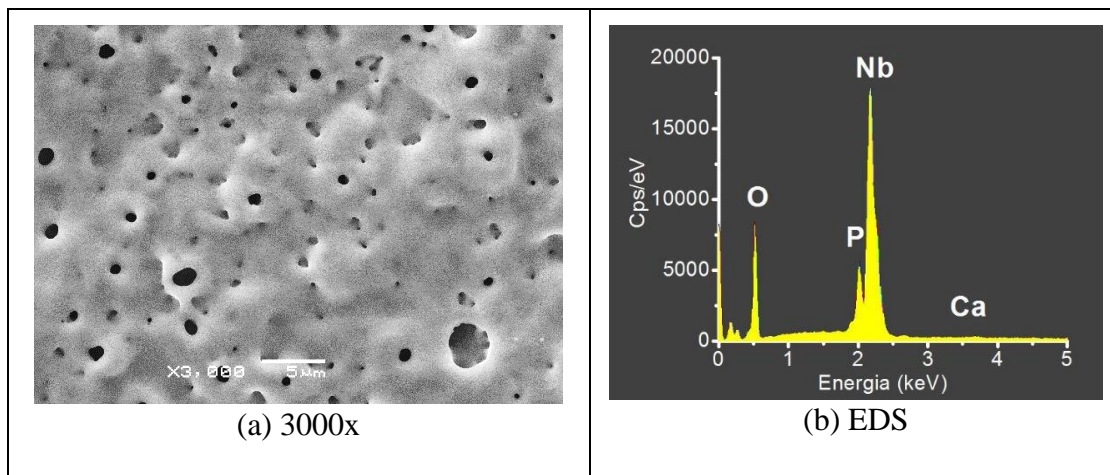


Figura 5. 11: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de Ca com tensão de 150 V/60 s. etapa 2=> reoxidada na solução P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS.

O filme produzido apresenta uma morfologia diferente da obtida com os mesmos eletrólitos, na ordem inversa. Esta morfologia apresenta uma certa similaridade com a superfície oxidada apenas com a solução P /350 V (amostra 1), no que se refere ao formato dos poros, os quais tem formato arredondado, porém os poros são menores e em maior densidade. Pela análise do espectro de EDS (fig. 5.11(b)) observa-se que o elemento oxigênio é o mais abundante, verifica-se também uma diminuição na porcentagem do elemento cálcio (componente da superfície da primeira etapa) em comparação as outras amostras anodizadas com eletrólito Ca, e há uma porcentagem um pouco menor do elemento fósforo como pode ser observado na tabela 5.5 em comparação com amostra 1 (mesma condição de oxidação porém sem pré-camada).

Tabela 5. 5: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução Ca com tensão de 150 V/60 s e depois reoxidada na solução P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS

Elemento	Percentual atômico
Oxigênio	71,3 ± 0,3
Fósforo	6,9 ± 0,1
Cálcio	0,32 ± 0,06
Nióbio	21,5 ± 0,3

### C) OXIDAÇÃO COM A MISTURA DE ELETRÓLITOS Ca+P (2<sup>a</sup> etapa) SOBRE A PRÉ-CAMADA OBTIDA COM ELETRÓLITO P (1<sup>a</sup> etapa)

Para esta etapa do trabalho decidiu-se fazer a oxidação da segunda etapa usando o eletrólito Ca+P, com duas porcentagens diferentes, sobre a pré-camada oxidada apenas com o eletrólito P.

Na primeira fase, a pré-camada foi obtida com a solução P nas condições obtidas no item 5.2 (a) desta seção. A segunda etapa foi realizada com a solução P+Ca (50% em volume de cada solução), com a aplicação de uma tensão de 350 V. A morfologia desta superfície, denominada de amostra 6, está ilustrada na figura 5.12 (a). Pode-se observar que o filme anódico produzido não possui trincas e a morfologia difere da amostra 3 (apresenta mesma condição de oxidação, porém não possui pré camada). Neste caso os poros são maiores, com formatos diferentes e nota-se nas bordas das camadas superiores pequenas ramificações com tons mais claros (mais esbranquiçada). Seu espectro de EDS (fig. 5.12(b)) indica a presença de fósforo e cálcio, com maior percentual atômico para o fósforo como pode ser observado na tabela 5.6, há também presente no filme anódico oxigênio (elemento atômico mais abundante) e nióbio. Fazendo a comparação com o percentual atômico da amostra 3 observa-se que houve um aumento suave no percentual do cálcio e do fósforo.



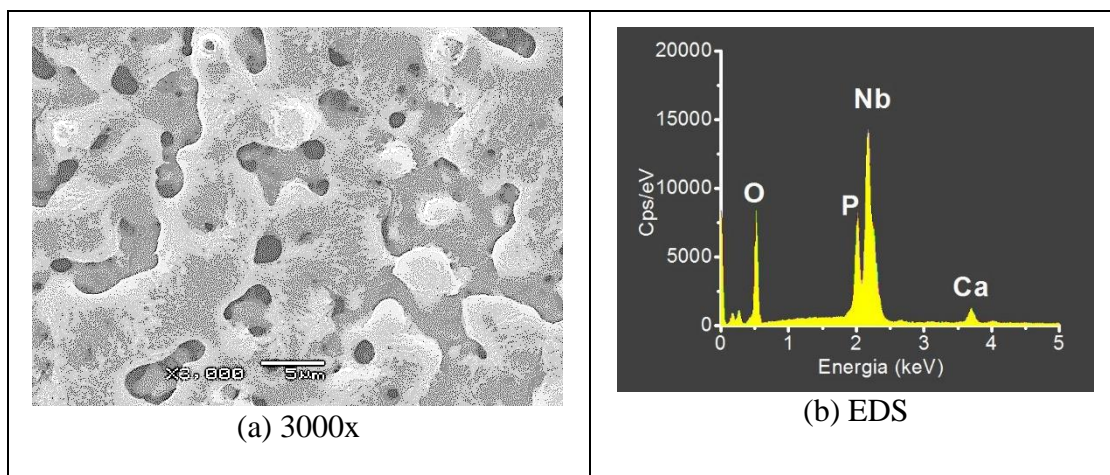


Figura 5. 12: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de P com tensão de 250 V/60 s. etapa 2=> reoxidada na solução 50%Ca + 50%P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS.

Tabela 5. 6: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P com tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução 50%Ca + 50%P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico
Oxigênio	$69,7 \pm 0,3$
Fósforo	$10,6 \pm 0,1$
Cálcio	$2,71 \pm 0,09$
Nióbio	$17,0 \pm 0,3$

Na segunda fase aumentou-se a porcentagem de Ca para 75% e reduziu a de P para 25%, ambas em volume, para a realização da segunda etapa da oxidação, mantendo-se as demais condições constantes. A morfologia desta superfície, denominada de amostra 7, está ilustrada na figura 5.13 (a) e seu espectro de EDS na figura 5.13 (b).

O filme produzido não possui aparentes trincas e sua morfologia difere dos filmes obtidos com os mesmos eletrólitos, onde a diferença está na proporção entre os eletrólitos de Ca e P, em volume. Os poros são arredondados e as ramificações esbranquiçadas observadas na fig. 5.12 (a) aumentaram formando um emaranhado que recobrem praticamente quase toda a superfície, impossibilitando em algumas regiões, a visibilidade

dos poros. Seu espectro de EDS (fig. 5.13.b) mostra a presença de cálcio, fósforo, oxigênio (elemento mais abundante) e a ausência do elemento nióbio, sugerindo que a porção mais externa do filme formado não apresenta compostos contendo nióbio. Na tabela 5.7 observa-se que houve um aumento significativo nos percentuais do elemento cálcio e também um aumento na porcentagem do elemento fósforo com razão Ca/P de 1,57, próximo à pertencente a hidroxiapatita (1,67). O aumento na porcentagem do elemento cálcio era esperado uma vez que o eletrólito Ca sofreu um acréscimo em relação ao P.

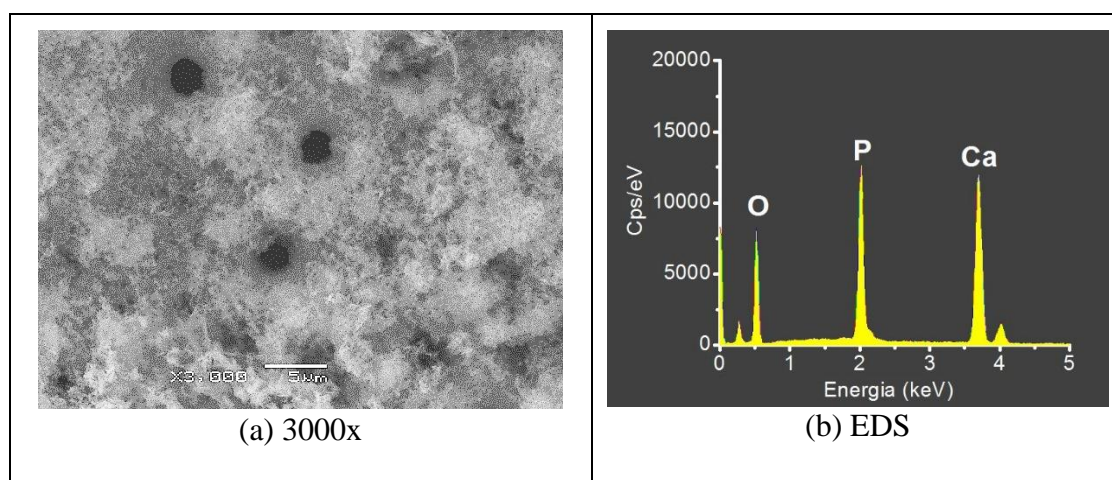


Figura 5. 13: Amostra de nióbio com dupla oxidação: etapa 1=> oxidada na solução de P com tensão de 250 V/60 s. etapa 2 => reoxidada na solução 75%Ca + 25%P com a aplicação de uma tensão de 350 V/60 s. (a) morfologia da superfície obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) espectro de EDS.

Tabela 5. 7: Percentual de elementos presentes na amostra de nióbio oxidada primeiramente na solução P com tensão de 250 V/60 s e depois reoxidada na solução 75%Ca + 25%P sob tensão de 350 V/60 s, obtidos pela técnica de EDS.

Elemento	Percentual atômico
Oxigênio	63,2 ± 0,3
Fósforo	14,3 ± 0,2
Cálcio	22,50 ± 0,2

Analisando todas as condições de anodização em duas etapas realizadas nas amostras de nióbio, observou-se que as superfícies oxidadas apresentaram morfologias distintas, diâmetros de poros diferenciados. A morfologia do filme apresenta uma forte dependência com o eletrólito utilizado, sua concentração, densidade de corrente (tensão), tempo de anodização, temperatura (153) e neste estudo, inclui-se a presença ou não da pré-camada. Alterações produzidas nas proporções das misturas provocaram mudanças morfológicas e na composição química do filme anódico. Nesse trabalho, em particular, verificou-se também que a pré-camada formada afeta as características topográficas e químicas da superfície oxidada, pois o carácter dielétrico da pré-camada interfere na variável densidade de corrente. A análise dos espectros de EDS e da porcentagem dos elementos formadores do filme anódico mostraram que foi possível detectar os elementos cálcio e fósforo provenientes das pré-camadas. O elemento oxigênio não sofreu variações bruscas em suas porcentagens atômicas, permanecendo sempre como elemento mais abundante em todas as amostras analisadas. Na amostra 4 houve baixa detecção do elemento nióbio e na amostra 7 não houve, sugerindo que a composição química mais externa dos filmes formados nessas condições não formam compostos moleculares com nióbio. Nessas duas amostras foi observado um aumento significativo na porcentagem de cálcio e aumento do percentual do fósforo apresentando uma relação Ca/P ~1,6 próximo a proporção da hidroxiapatita (1,67).

Sendo o corpo humano um meio bastante agressivo em relação a corrosão, a passivação ocasionada pela anodização é uma alternativa que melhora a resistência à corrosão em fluídos corpóreos e adicionalmente pode vir a induzir a formação de apatita sobre a superfície. No entanto, de acordo com estudos realizados em Ti, o cálcio incorporado ao filme anódico diminui a resistência a corrosão, enquanto que o fósforo

presente aumenta a resistência a corrosão (108). No quesito bioatividade (habilidade de induzir a formação de apatita) há uma certa inversão, filmes em Ti contendo cálcio e fósforo responderam de forma positiva quando imersos em solução SFC (56,152,157,158), já anodizações (OPE) produtoras de filmes contendo somente fósforo ou cálcio (além de titânio e oxigênio) não induziram formação de apatita em Ti (51,149,151). Nesse estudo observou-se que é possível várias combinações de eletrólitos para as anodizações realizadas em duas etapas. A anodização por plasma eletrolítico em duas etapas é descrita pela bibliografia por aumentar a resistência à corrosão em relação à anodização em etapa única (139). A pré-oxidação com óxido não poroso forma barreira protetiva contra à corrosão e conseqüente liberação de íons metálicos no fluido corpóreo (138). Com base nesses resultados, entre as duas pré-camadas estudadas, a que apresenta melhores características de resistência à corrosão descritas pela bibliografia é a formada no eletrólito P em 250 V, e a que possui as melhores características em relação à bioatividade para servir de camada final são as superfícies anodizadas com o eletrólito contendo íons de cálcio ou cálcio e fósforo.

### 5.3 RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS OXIDADAS

Todas as amostras anodizadas nas diferentes condições, amostras denominadas de 1 a 7, foram avaliadas com relação a sua rugosidade  $R_a$ . A ponta do perfilômetro durante as medições estava submetida a uma força constante de 7 mgf, percorrendo sobre a amostra uma distância de 500  $\mu\text{m}$  em 8 posições próximas ao centro das regiões oxidadas. A partir dos dados coletados, fez-se a média aritmética das 8 medições realizadas em cada amostra e o seu resultado está exposto na tabela 5.8. Durante a passagem da ponta do perfilômetro sobre a superfície, simultaneamente foi coletado o perfil de algumas regiões das amostras como mostra a figura 5.14. Para efeito comparativo, o valor medido para o Nb polido também é apresentado na mesma figura.

Os valores em ordem decrescente para a rugosidade em condição de etapa única são de 760 nm para a amostra 3 (Ca + P/350 V), seguido de 465 nm para a amostra 2 (Ca/170 V) e 312 nm para amostra 1 (P/350 V). Para as amostras oxidadas em duas etapas os valores em ordem decrescente de rugosidade são de 933 nm para a amostra 7 (P/250 V seguido de Ca 75% + P 25%/350 V), 479 nm para a amostra 4 (P/250 V seguido de

Ca/270 V), 403 nm para a amostra 6 (P/250 V seguido de Ca 50% + P 50%/350 V) e 301 nm para a amostra 5 (Ca/150 V seguido de P/350 V).

As amostras 5 e 1, que apresentam condições semelhantes de anodização diferindo unicamente pela presença de pré-camada na amostra 5, possuem rugosidades com valores próximos.

As amostras 4 e 2, diferem nas condições de anodização pela primeira ser oxidada em tensão com maior magnitude e por esta possuir pré-camada. Diferem também morfológicamente, no entanto a média das rugosidades dessas superfícies também foram semelhantes.

As amostras 6 e 3, não seguem o padrão supra citado, tendo a amostra 3 uma rugosidade superior. Quando compara-se a proporção do eletrólito Ca na mistura utilizada na segunda etapa da oxidação há um aumento na rugosidade. Em misturas com maior proporção de solução Ca (amostra 7), o valor da rugosidade aproximadamente dobra em relação a solução com mistura em volume de 50% Ca + 50% P, em superfícies oxidadas em duas etapas.

Tabela 5. 8: Valores da rugosidade de todas as amostras obtidos por perfilometria.

Amostras	Rugosidade $R_a$ (nm)
Nióbio polido (referência)	$43 \pm 3$
Amostra 1 – P/350 V	$312 \pm 67$
Amostra 2 – Ca/170 V	$465 \pm 44$
Amostra 3 – P + Ca/ 350 V	$760 \pm 66$
Amostra 4 – P/250 V -> Ca/350 V	$403 \pm 25$
Amostra 5 – Ca/150 V -> P/350 V	$301 \pm 27$
Amostra 6 – P/250 V -> P + Ca/ 350 V	$479 \pm 38$
Amostra 7 – P/250 V -> 25% P + 50 %Ca/ 350 V	$933 \pm 58$

Todos os valores de rugosidade  $R_a$  das amostras anodizadas são de ordem sub-micrométrica, estando seus valores localizados no intervalo 100 – 999 nm. O intervalo de 300 – 999 nm de rugosidade  $R_a$  (mais precisamente a faixa das superfícies analisadas) é comumente encontrada em superfícies de titânio submetidas à oxidações por plasma eletrolítico (14,36,40,50,88). É uma faixa de rugosidade também utilizada em implantes comercialmente utilizados (85,90).

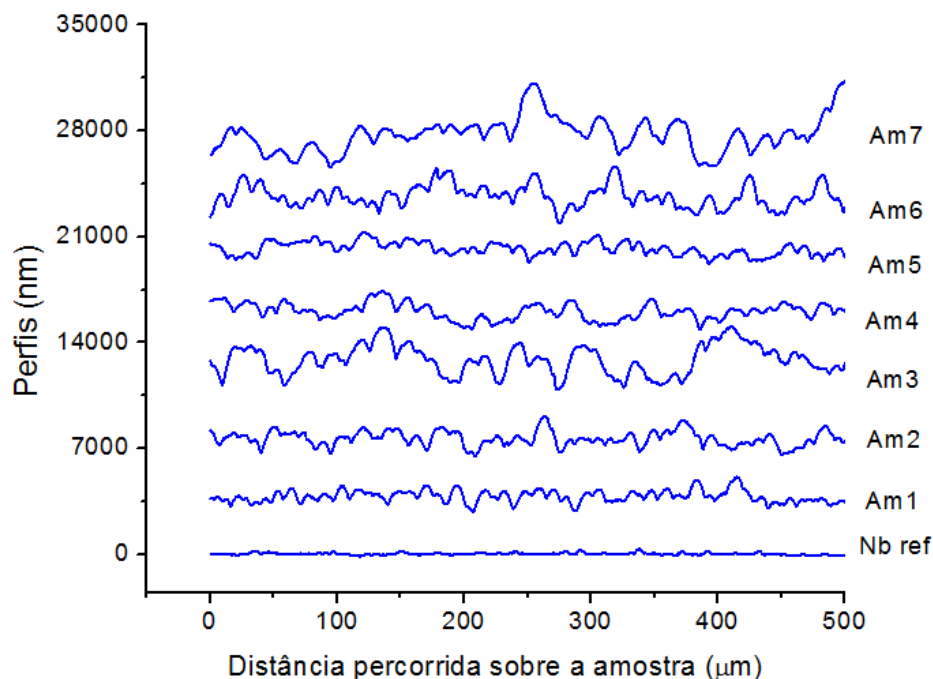


Figura 5. 14: Perfis das amostras oxidadas obtidos pelo perfilômetro. Nb ref = nióbio polido, sem tratamento eletroquímico.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE EM ÁGUA

Todas as amostras anodizadas nas diferentes condições (amostras denominadas de 1 a 7) foram avaliadas com relação a sua molhabilidade. As amostras tiveram sua superfície molhada com uma gota de 1 $\mu$ l de água destilada para determinação do ângulo de contato com as superfícies oxidadas. A figura 5.15 mostra os valores dos ângulos de contato medidos para as sete amostras. Para comparação com o substrato, o valor medido para o nióbio polido também é apresentado na mesma figura. Os menores ângulos de contato medidos, em graus, corresponderam aos filmes anódicos obtidos com dupla oxidação, onde a solução usada na segunda etapa da oxidação foi a mistura dos eletrólitos. Com o aumento do teor de Ca na solução Ca+P, o ângulo de contato aumentou de 5 graus para a amostra 6 (50%Ca+50%P) para 9 graus para a amostra 7 (75% Ca+ 25%P). Dos filmes anódicos obtidos com anodização em etapa única, as superfícies oxidada com a solução P apresentaram ângulos de contato menores (12°) que os ângulos obtidos com a solução Ca (59°). A amostra de Nb polida obteve o maior ângulo de contato. Comparando as amostra 1 e amostra 5 (com pré-camada), as duas apresentam rugosidade  $R_a$  próximas, composição química semelhante e nesse caso molhabilidade em água com valores bem

próximos. Há menor semelhança no caso das amostra 2 e amostra 4. Essas superfícies possuem composição química superficial e morfologia bastante diferenciada, no entanto demonstraram valores de rugosidades próximos e os maiores ângulos de contato com a água entre as superfícies anodizadas.

Ângulos de contato maiores que  $70^\circ$  foram encontrados por Sowa et al. (2014) para oxidações realizadas no substrato de Nb usando ácido fosfórico na concentração de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  nas tensões de 20, 60, 100, 120 e 140 V. Essa tensões não foram suficientes para a formação de faíscas durante o tratamento superficial. Em medidas realizadas por Olivares-Navarrete et al. (2011), estes autores encontraram valores de ângulos de contato maiores que  $80^\circ$  para o pentóxido de nióbio amorfo.

Esses resultados mostraram que o tratamento superficial foi eficiente com relação a aumentar a molhabilidade, pois todas as superfícies oxidadas tiveram ângulos de contato menores que o Nb polido sem tratamento superficial e também com os reportados pela bibliografia.



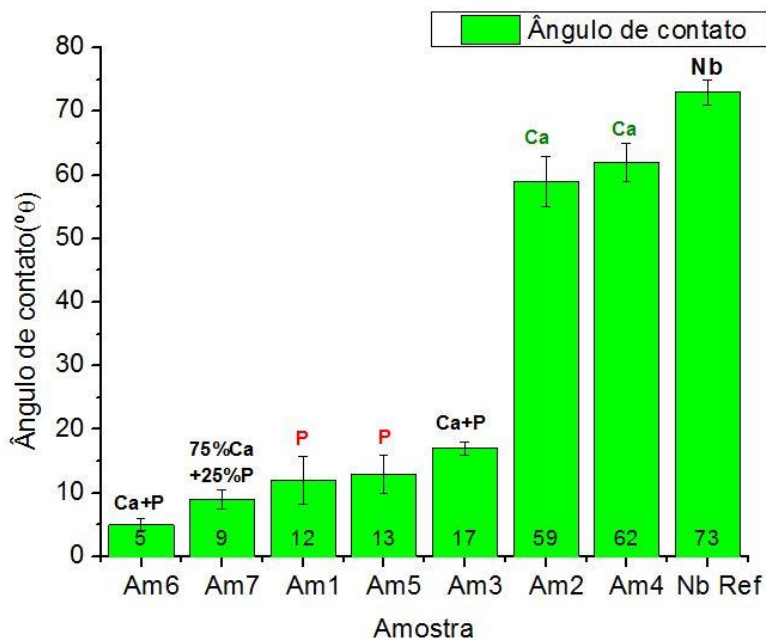


Figura 5. 15: Molhabilidade das amostras de Nb através da medida do ângulo de contato da gota de água destilada com as superfícies oxidadas. Ca+P, P, Ca se referem ao eletrólito utilizado na oxidação uma etapa e na segunda fase da oxidação em duas etapas. Nb Ref. = Amostra de nióbio polida e sem tratamento eletroquímico.

Como o primeiro tecido biológico que o implante tem contato é o sanguíneo, é interessante que a superfície apresente alta hidrofiliabilidade. Os baixos ângulos encontrados podem ser explicados por combinações de fatores influentes na molhabilidade: topografia, composição química superficial e morfologia (11). Os filmes anodizados por Sowa continuam fósforo no filme anódico, porém as rugosidades  $R_a$  eram menores que 17 nm. A energia de superfície pode ser mensurada a partir do ângulo de contato dessa superfície com uma gota de água (71), sendo dependente da composição química e geometria superficial (72). Superfícies com rugosidade  $R_a$  semelhantes, porém com composição química e morfologia diferenciada podem apresentar diferentes ângulos de contato. Uma energia de superfície elevada aumenta a molhabilidade dessa superfície pelo sangue, aumentando também a disseminação e ligação das proteínas de fibrina e da matriz. Ou seja, favorece a fixação das células e a cicatrização de tecidos, especialmente logo após a colocação cirúrgica do implante, sendo um ponto importante no processo de osseointegração (76). Resumidamente, para implantes onde se deseja ter osseointegração,

superfícies hidrofílicas (baixo ângulo de contato) apresentam melhores respostas do meio biológico (72).

## 5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS FILMES

Os resultados das análises realizadas pela técnica de difração de raios X (DRX) estão apresentados em duas figuras. Os difratogramas da amostra de referência e os difratogramas das amostras oxidadas foram comparados com padrões JCPDS (JCPDS, 1995), com o auxílio do *software Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, 1996-2004)*.

Na figura 5.16 os difratogramas apresentados correspondem aos filmes anódicos obtidos com a oxidação em uma única etapa e a amostra de referência, o substrato de Nb, a título de comparação. Para relembrar as condições de anodização em uma etapas, mostra-se neste tópico a tabela 4.1, já vista no capítulo anterior.

Na figura 5.17 estão representados os difratogramas dos filmes anódicos obtidos com a oxidação em duas etapas. Para relembrar as condições de anodização em duas etapas, mostra-se neste tópico a tabela 4.2, já vista no capítulo anterior.

Tabela 4. 1: Condições adotadas para a realização da oxidação em uma única etapa

<b>Amostras</b>	<b>Eletrólito</b>	<b>Tensão (V)</b>
Amostra 1	P	350
Amostra 2	Ca	170
Amostra 3	Ca (50%)+ P (50%)	350

Tabela 4.2: Condições utilizadas para a obtenção dos filmes anódicos usando oxidação em duas etapas.

Amostras	1ª etapa		2ª etapa	
	Eletrólito	Tensão (V)	Eletrólito	Tensão (V)
Amostra 4	P	250	Ca	270
Amostra 5	Ca	150	P	350
Amostra 6	P	250	Ca (50%)+ P (50%)	350
Amostra 7	P	250	Ca (75%) + P (25%)	350

Analisando a figura 5.16 observa-se que os picos da amostra de referência, Nb polido ( $35,56^\circ$ ,  $55,78^\circ$  e  $69,77^\circ$ ), representada pela cor preta, referem-se ao Nb (PDF 000-02-1108, sistema cristalino cúbico). A amostra 1 (vermelha) apresentou os mesmos picos referentes ao Nb, indicando que o filme anódico obtido com a solução de ácido fosfórico é amorfo. Na amostra 2 (em azul) na amostra 3 (em rosa) novos picos foram observados. Na amostra 2 os picos apareceram para os seguintes ângulos:  $22,64^\circ$ ,  $28,68^\circ$ ,  $36,78^\circ$ ,  $46,2^\circ$  e  $50,6^\circ$  sendo identificados como  $Nb_2O_5$  cristalino. Há dificuldade em afirmar qual sistema cristalino do óxido somente analisando o espectro de DRX, pois os picos mais intensos coincidem com os picos mais expressivos sistema cristalino ortorrômbico (PDF000-27-1003) e também do hexagonal (PDF000-07-0061). De forma comparativa, amostras submetidas ao tratamento sol-gel seguido de tratamento térmico em  $800^\circ C$  por Myiazaki (125) e em amostras anodizadas por Karlinsey (159), apresentaram espectro muito semelhante. O sistema cristalino do pentóxido encontrado por esses autores foi identificado como ortorrômbico (PDF000-27-1003).

Na amostra 3 os picos foram observados para os seguintes ângulos:  $22,64^\circ$  e  $28,68^\circ$ , também identificados como  $Nb_2O_5$  ortorrômbico. O abaulamento dos picos identificados para essa amostra na região de  $20^\circ$  a  $35^\circ$  pode indicar pentóxido de nióbio amorfo, semelhante ao encontrado por Olivares-Navarrete (31). A diferença entre os filmes anódicos é que nas amostras 2 e 3 os houve incorporação do Ca no filme anódico.

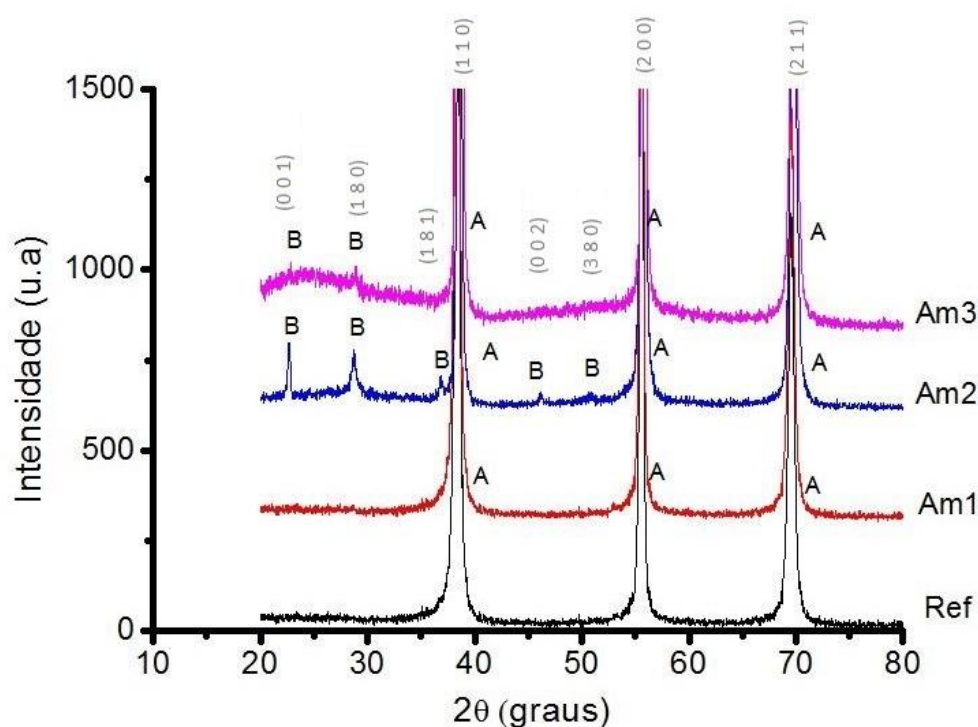


Figura 5. 16: Difratoograma de raios X das amostras oxidadas em uma etapa. A = Nb, cúbico; B = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ortorrômbico; Ref. = substrato de Nb; Am1= amostra 1 (solução P, 350 V); Am2 = amostra 2 (solução Ca, 170 V); Am3= amostra 3 (solução P50%+Ca50%, 350 V).

Analisando os difratogramas referentes aos filmes anódicos obtidos com a oxidação em duas etapas, figura 5.17, observa-se a presença do Nb e do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em todos os filmes anódicos. As amostras 5 e 6 apresentam difratogramas semelhantes onde o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino foi observado para os seguintes ângulos: 22,64° e 28,68°. Observa-se também o mesmo abaulamento (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo) na região de 20° a 35° das amostras 4, 5, 6 e 7, já comentado para a amostra 3.

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> confere resistência à corrosão, melhor biocompatibilidade ao nióbio e quando obtido por tratamentos via sol-gel recobrindo aço inox apresenta boa bioatividade. Estudos sobre a bioatividade em pentóxido de nióbio cristalino obtiveram nucleação de apatita em óxidos com sistemas cristalinos ortorrômbicos (125,159), sem demonstrar bioatividade para sistemas cristalinos monoclinicos <sup>124</sup>. Karlinsey propôs que a bioatividade em nióbio depende da cristalinidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (159).

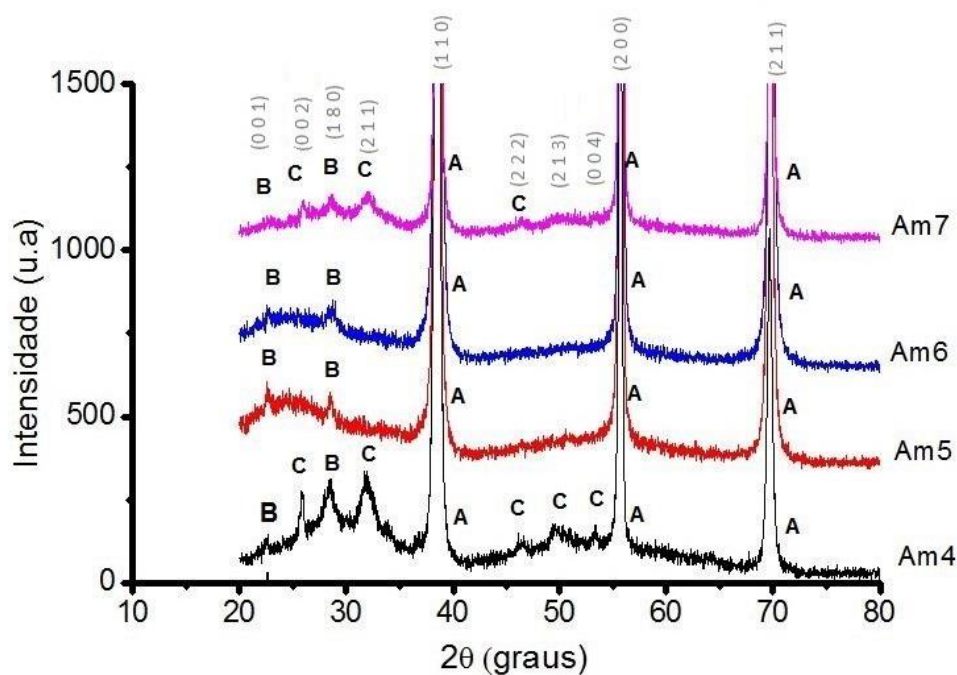


Figura 5. 17: Difratoograma de raios X das amostras oxidadas em duas etapas. A = Nb, cúbico; B = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ortorrômbico e C = Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (hidroxiapatita), hexagonal; Am4 = amostra 4; Am5 = amostra 5); Am6 = amostra 6; Am7 = amostra 7.

Nas amostras 4 e 7 foram identificados outros picos, além do Nb e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esses correspondem ao composto molecular Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, hidroxiapatita, identificados com o cartão de PDF 000-24-0033 (sistema cristalino hexagonal). Os picos referentes aos ângulos de 25,88°, 31,74°, 46,70°, 49,42° e 53,34° foram observados na amostra 4, e na 7, nos ângulo 25,88°, 31,74° e 49,42°. De acordo com o cartão de PFD, em 31,74° existem outros picos com menores intensidades nas proximidades (32,18° (1 1 2) e 32,86° (3 0 0)), dessa forma no espectro de DRX, o pico referente à esse ângulo apresenta-se mais largo, não sendo distinguível os picos nas proximidades.

Os picos próximos de  $2\theta = 26^\circ$  e  $32^\circ$  são referenciados por tipicamente serem identificados em amostras recobertas por hidroxiapatita cristalina. De maneira comparativa, Myiazaki e Karlinsey encontraram os picos de Hap em  $2\theta = 26^\circ$  e  $32^\circ$  apresentando características muito semelhantes aos encontrados nos espectros das amostras 4 e 7, sendo o primeiro mais estreito e o segundo mais largo por se tratar da

junção de três picos bem próximo (125). Outro fator que corrobora com este resultado é a relação das porcentagens atômicas Ca/P das amostras identificadas com Hap que é de ~1,6.

É citado pela bibliografia que “é difícil para formar a fase de Hap durante o processo de oxidação por plasma eletrolítico devido a superfície estar submetida a uma temperatura elevada e uma taxa de arrefecimento rápido em superfícies anódicas” (160). A formação de Hap em filmes anódicos com a técnica de anodização em duas etapas pode ser utilizado para a aplicação em biomateriais onde o processo de osseointegração é desejado. A hidroxiapatita tem excelente biocompatibilidade, bioatividade e osteocondução (161), sendo utilizada em transplantes, implantes (para substituir tecidos duros como ossos e dentes) e em aplicações como recobrimentos (162).

Esses resultados indicam que os filmes obtidos apresentaram fases diferentes dependendo das condições de anodização, a saber, quantidade de etapas de oxidação, tensão aplicada concentração e natureza do eletrólito.

## 5.6 TESTES DE NANORISCO

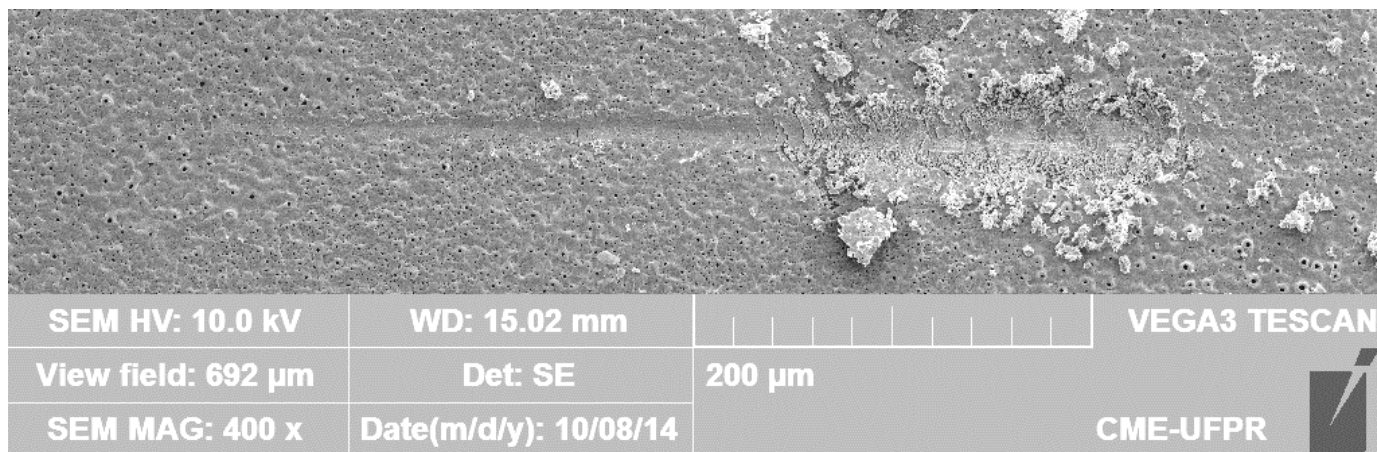
Os testes para verificar a adesão dos filmes anódicos no substrato de nióbio foram realizados com um nanoindentador da MTS, com a aplicação de carga crescente de 0 até o máximo em 400 mN. Foi utilizada uma ponta piramidal de diamante, tipo Berkovich realizando três riscos de comprimento de 600  $\mu\text{m}$  em cada amostra. O gráfico representado mostra o perfil antes da carga ser aplicada (curva preta), durante a aplicação da carga (curva vermelha), após a aplicação da carga (curva azul) e a carga aplicada de maneira crescente (curva rosa). Para complementação dos testes de risco foi realizado sobre as trilhas a análise de EDS em forma de linha ao longo do risco produzido, com o intuito de verificar se há mudança na composição química ao longo da trilha, relacionando com os aspectos morfológicos observados nas imagens de MEV. As figuras 5.18 a 5.20 mostram a morfologia dos riscos por imagem de MEV(a), os perfis de penetração dos riscos em função do comprimento do risco (b) e o espectro de EDS em linha sobre as trilhas (c) para amostras oxidadas em uma etapa e as figuras de 5.21 a 5.25 mostram a morfologia dos riscos por imagem de MEV(a), os perfis de penetração dos riscos em

função do comprimento do risco (b) e o espectro de EDS em linha sobre as trilhas (c) em duas etapas.

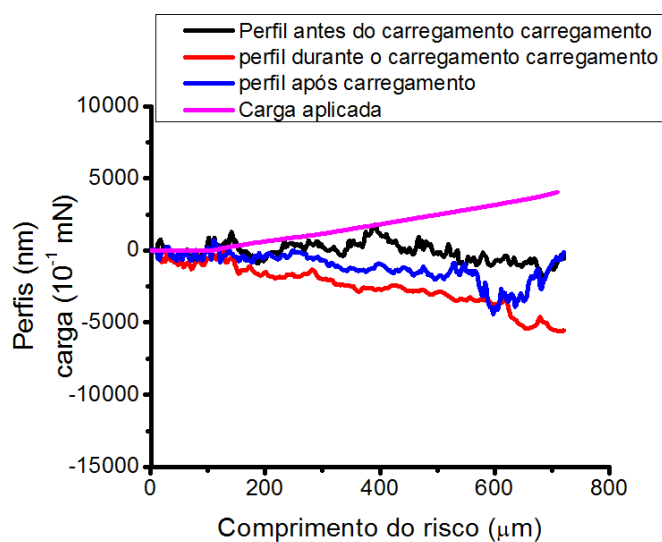
#### A) OXIDAÇÃO EM UMA ETAPA

Na figura 5.18 observa-se o perfil de penetração da ponta Berkovich durante a aplicação de uma carga crescente e a imagem do risco impressa na superfície do filme anódico após a realização do ensaio mecânico. Esse filme anódico foi obtido com o eletrólito P.

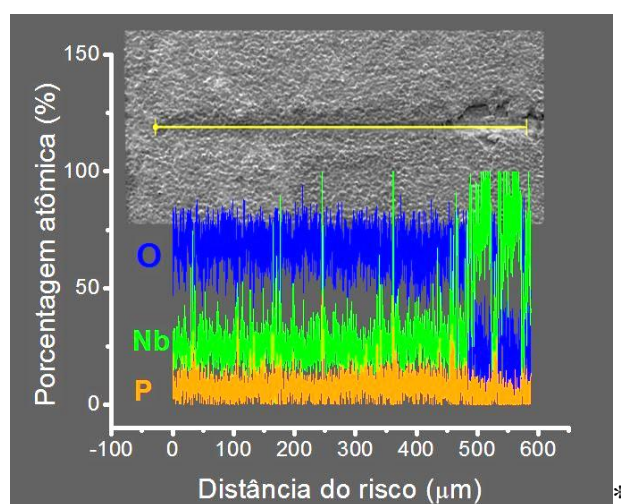
Através da análise da imagem de MEV do risco apresentada na figura 5.18 (a) e da curva apresentada na figura 5.18 (b) é possível observar que: a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 4,0  $\mu\text{m}$ ; a trilha produzida pelo risco não se despedaça e não acumula fragmentos nas bordas até o comprimento de 420  $\mu\text{m}$ ; a carga correspondente a 420  $\mu\text{m}$  é de 280 mN. Para comprimentos superiores a 420  $\mu\text{m}$ , consequentemente cargas maiores que 280 mN, tem-se o colapso do filme anódico, podendo ser observado o início de trincas evoluindo para o deslocamento do filme e lançamento de fragmentos nas bordas e para além da trilha. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.18 (c) observa-se que as porcentagens dos elementos se mantêm constantes até as proximidades de 450  $\mu\text{m}$  de distância do início do risco, nesse ponto ocorre uma ligeira diminuição no percentual do elemento fósforo no fim trilha. Nessa mesma região ocorre um aumento significativo no percentual de nióbio e simetricamente ocorre a diminuição do percentual de oxigênio, dessa forma apresentando característica do substrato. Através da imagem, dos gráficos dos perfis e associando ao espectro de EDS, obtém-se que a carga crítica capaz de comprometer a adesão do filme anódico com a ponta Berkovich expondo o substrato é aproximadamente de 280 mN.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura



(b) Perfil de penetração do risco em função do comprimento



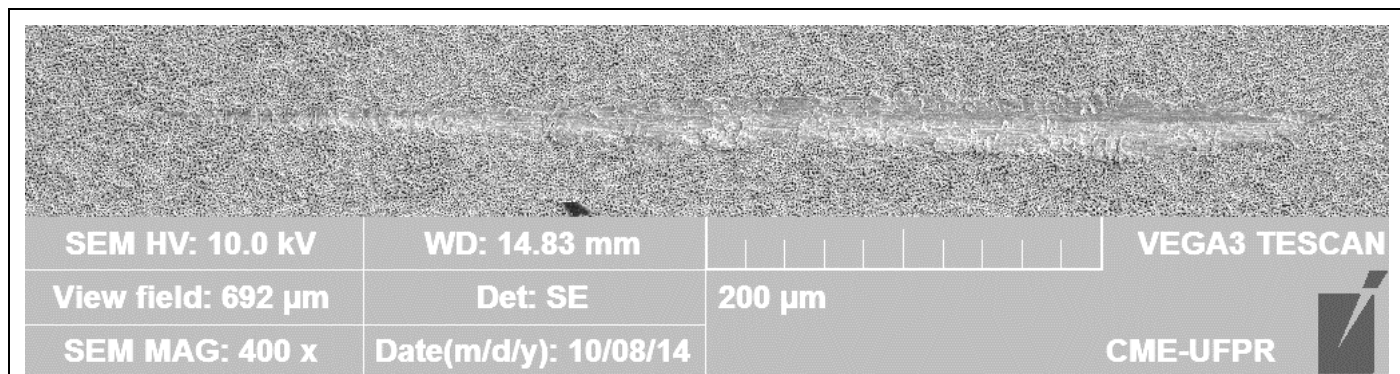
(c) Espectro de EDS em linha sobre a trilha.

Figura 5. 18: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito P/350 V com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 1. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco.

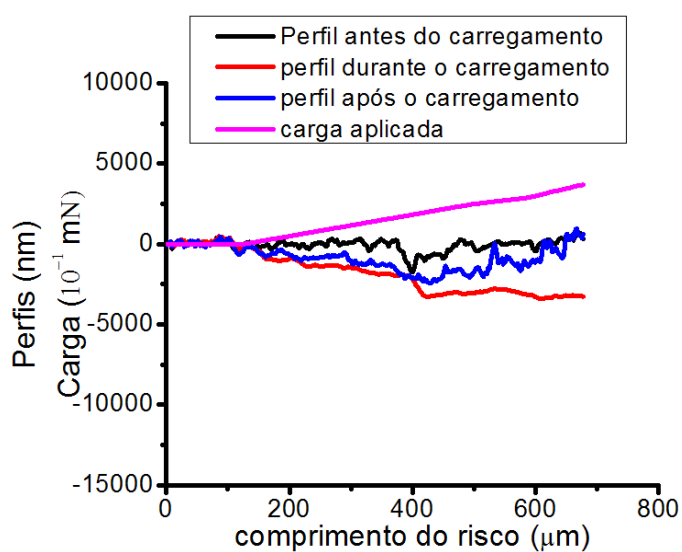


O risco produzido na amostra 2, obtida com a utilização do eletrólito Ca/170 V pode ser observado na figura 5.19. Através da análise da imagem de MEV do risco apresentada na figura 5.19 (a) e da curva apresentada na figura 5.19 (b), é possível observar que: a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 4,5  $\mu\text{m}$ ; a trilha produzida pelo risco não se despedaça e não acumula fragmentos nas bordas; apresenta pouca largura e pouca profundidade. Pelas características morfológicas do risco não se pode obter uma aproximação da carga onde o filme é arrancado. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.19 (c) observa-se a presença de cálcio, nióbio e oxigênio. No início do risco o percentual do elemento O é o maior, seguido pelo de Nb e o de Ca. Os elementos apresentam variações ao longo da extensão da linha traçada para a análise de EDS. O elemento Ca é um pouco mais abundante no início da trilha e quando a profundidade aumenta seu percentual atômico diminui pouco até atingir a distância de 150  $\mu\text{m}$ , mantendo-se em média estável até o final da trilha. Quanto aos níveis percentuais de oxigênio e nióbio, nas proximidades dessa região (150  $\mu\text{m}$ ) ocorre a inversão passando o nióbio a ocupar no gráfico de espectro de EDS a posição de elemento mais abundante seguido pelo oxigênio e cálcio, mantendo-se constante em média até o final da trilha.

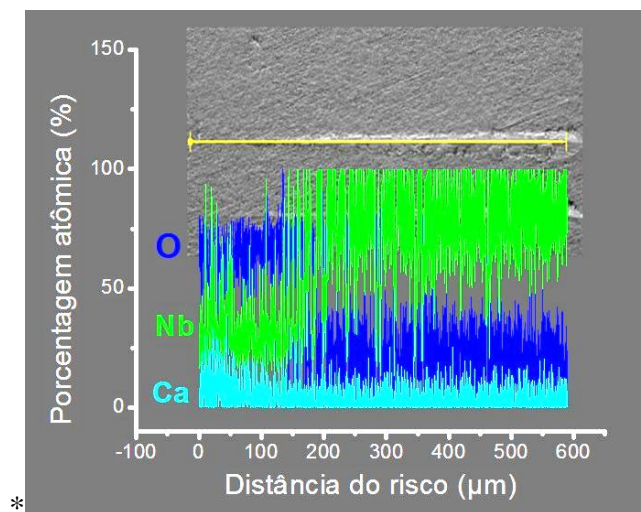
O comportamento morfológico não apresenta fragmentações como os observados na amostra 1, no entanto pode-se obter pelo espectro de EDS o início da região onde a carga é suficiente para arrancar o filme e expor o substrato. Essa região é próxima à 150  $\mu\text{m}$  (onde aproximadamente ocorre a inversão nas posições correspondentes ao Nb e o O no espectro de EDS em linha) na trilha que corresponde à uma carga de 50 mN.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura



(b) Perfil de penetração do risco em função do comprimento



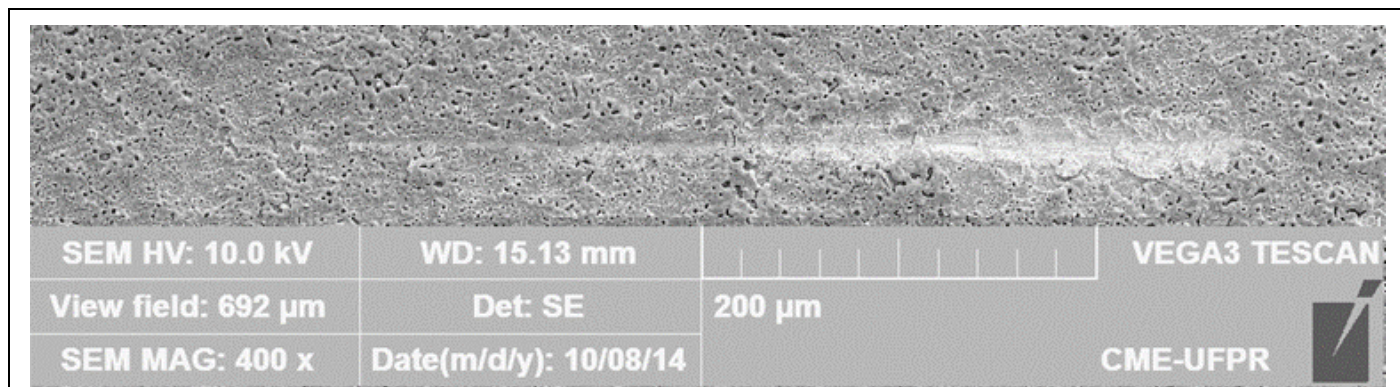
(c) Espectro de EDS em linha sobre a trilha.

Figura 5. 19: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito Ca/170 V com 600 μm de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 2. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco.

O risco produzido na amostra 3 (50%Ca + 50%P, 350 V) pode ser observado na figura 5.20. Através da análise da imagem de MEV do risco apresentada na figura 5.20 (a) e da curva apresentada na figura 5.20 (b) é possível observar que: a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 4,5 μm; não há acúmulo de fragmentos nas bordas e regiões próximas; a trilha produzida pelo risco não fragiliza o filme com trincas e deslocamentos de material até o comprimento de 300 μm, onde a carga é de 200 mN; a trilha até a distância de 300 μm apresenta pouca largura e pouca profundidade. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.20 (c) observa-se a

maior presença dos elemento oxigênio, seguido pelo cálcio, fósforo e nióbio. As porcentagens dos elementos se mantêm constantes até as proximidades de 350  $\mu\text{m}$  de distância do início do risco, sendo o oxigênio o elemento mais abundante seguido pelo nióbio, cálcio e fósforo. Um pouco além de 350  $\mu\text{m}$ , ocorre uma oscilação nos percentuais de O e Nb (início da exposição do substrato) até aproximadamente a região do risco correspondente à 450  $\mu\text{m}$  e a partir das proximidades desse ponto o nióbio se estabelece com maior percentual seguido pelo oxigênio. Quanto aos elementos cálcio e fósforo, seus percentuais mantêm-se em média constantes durante toda a extensão da trilha.

Com espectro de EDS obtém-se que a carga crítica com a ponta Berkovich capaz de comprometer a adesão do filme anódico iniciando a exposição substrato é próxima de 220 mN.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura

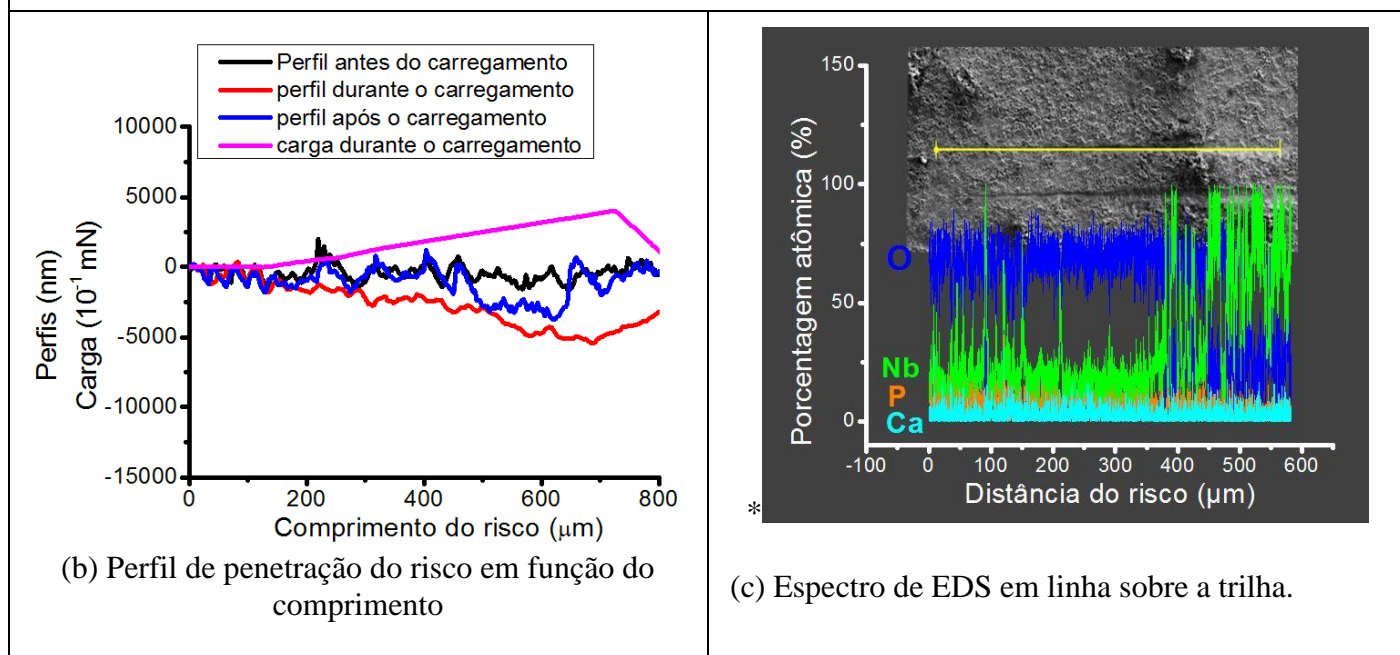


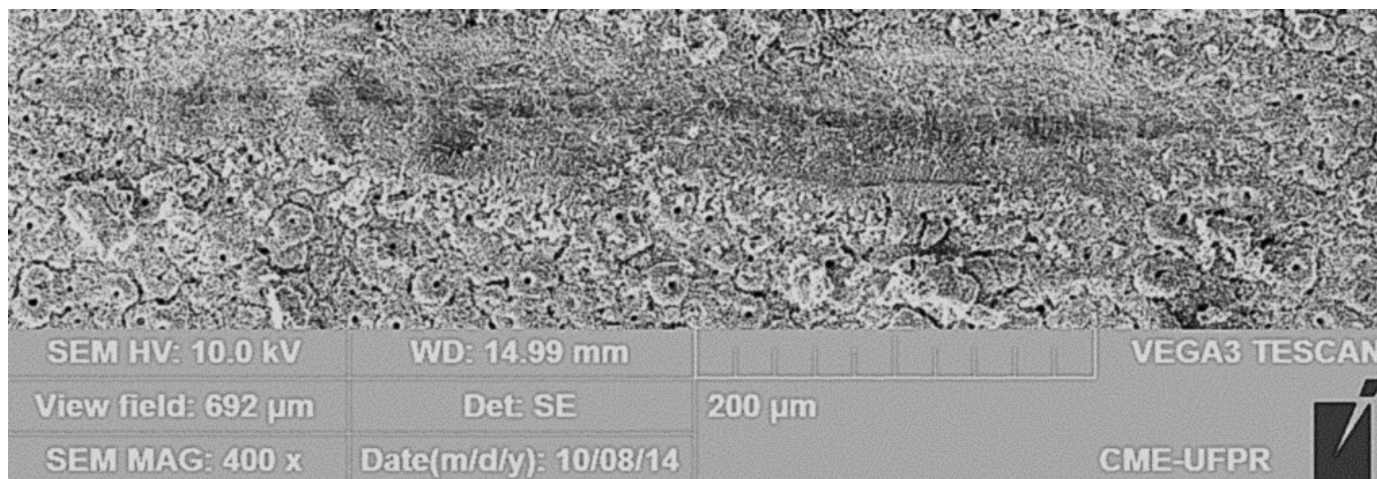
Figura 5. 20: Risco em filme anódico obtido com o eletrólito Ca+P/350 V com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 3. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco.

## B) AMOSTRAS OXIDADAS EM DUAS ETAPAS

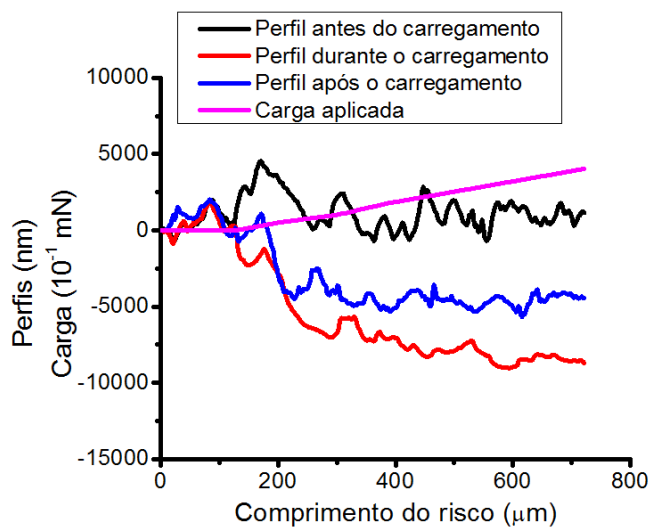
O risco produzido na superfície da amostra 4, modificada por dupla oxidação e obtida com a utilização do eletrólito P (1ª etapa) + eletrólito Ca (2ª etapa) pode ser observado na figura 5.21.

Através da análise da imagem de MEV e do perfil de penetração do risco fig. 5.21 (a) e fig. 5.21(b) respectivamente é possível observar que na amostra 4: a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 8,8  $\mu\text{m}$ ; há acúmulo de fragmentos nas

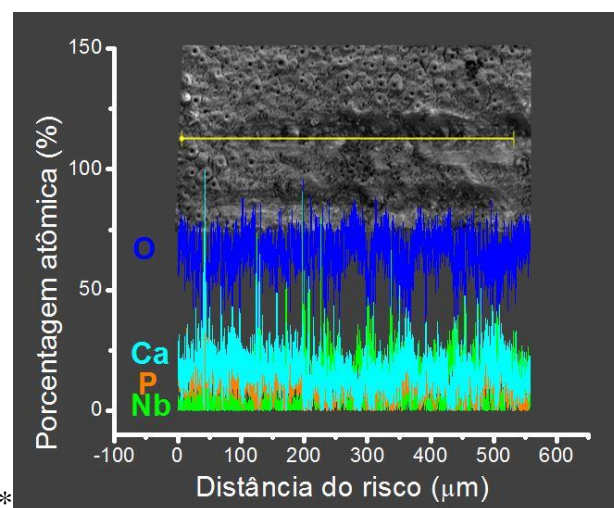
bordas e regiões próximas; a trilha produzida pelo risco é mais profunda e larga desde o início, em relação as outras amostras; a trilha apresenta grande largura e profundidade, indicando qualitativamente menor dureza em relação às outras amostras. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.21 (c) observa-se a presença dos elementos oxigênio, nióbio, fósforo (proveniente da pré-oxidação) e cálcio. No início da trilha o oxigênio é o elemento mais abundante seguido pelo nióbio, cálcio e fósforo, no entanto a partir de aproximadamente 180  $\mu\text{m}$  a sequência dos elementos mais abundantes sofre algumas oscilações, apresentando eventualmente ao longo da trilha a seguinte disposição: oxigênio, nióbio, cálcio e fósforo. Mesmo para cargas maiores não é observado no espectro de EDS em linha uma quantidade de nióbio que supere o percentual de oxigênio, ou seja, o teste de nanorisco não expôs o substrato como aconteceu as amostras oxidadas em etapa única.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura



(b) Perfil de penetração do risco em função do comprimento



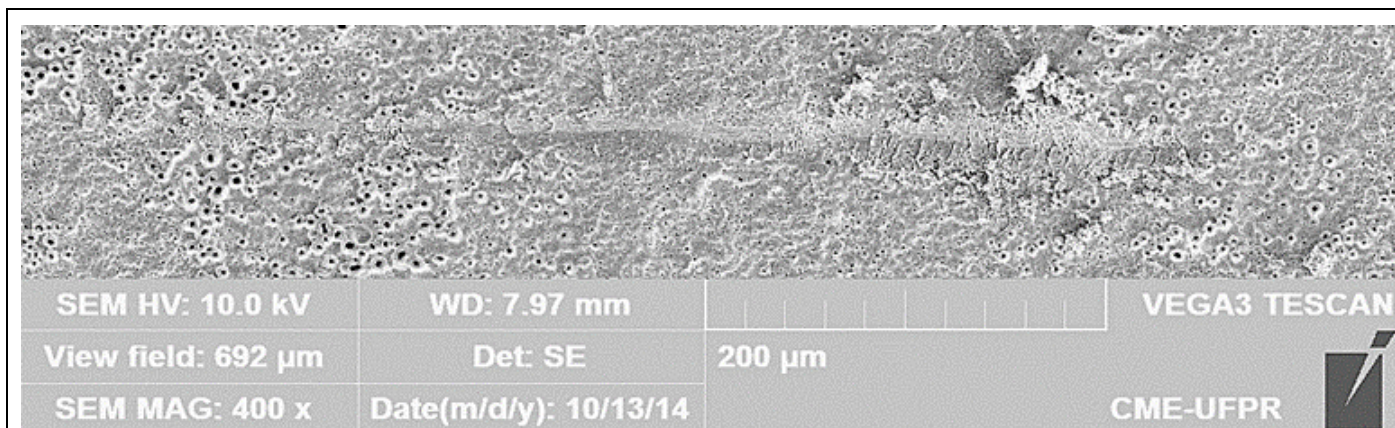
(c) Espectro de EDS em linha sobre a trilha.

Figura 5. 21: Risco com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 4 a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca/270 V (2ª etapa).

Através da análise da imagem de MEV e do perfil de penetração do risco fig. 5.22 (a) e fig. 5.22(b), respectivamente, é possível observar que na amostra 5 (eletrólito Ca (1ª etapa) seguido de eletrólito P (2ª etapa)): a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ ; não há acúmulo de fragmentos nas bordas até a distância do risco de 420  $\mu\text{m}$  (que corresponde a carga de 280 mN), se assemelhando à trilha produzida na amostra 1 (P 350 V); a partir de 420  $\mu\text{m}$  inicia-se o colapso do filme anódico com trincas

perpendiculares ao risco seguido de deslocamentos e acúmulo de fragmentos nas bordas e arredores da trilha. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.22 (c) observa-se a presença dos elementos oxigênio, nióbio, fósforo e cálcio (proveniente da pré-oxidação). Na maior porção analisada pelo EDS em linha, o oxigênio é o elemento mais abundante seguido pelo nióbio, fósforo e cálcio. No entanto no intervalo aproximado de 410-430  $\mu\text{m}$  os níveis percentuais de nióbio sofrem um aumento considerável e simultaneamente os de oxigênio diminuem (região onde ocorre exposição do substrato), coincidindo com o início da fragmentação da trilha observada na imagem de MEV.

O comportamento observado na amostra 5 em comparação com a amostra 1 (mesma condição de oxidação, porém sem a pré-camada Ca), apresenta semelhança em relação à morfologia da trilha e carga onde o filme inicia sua fragmentação, no entanto para mesma condição de teste de risco o substrato foi menos exposto na amostra com oxidação em duas etapas.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura

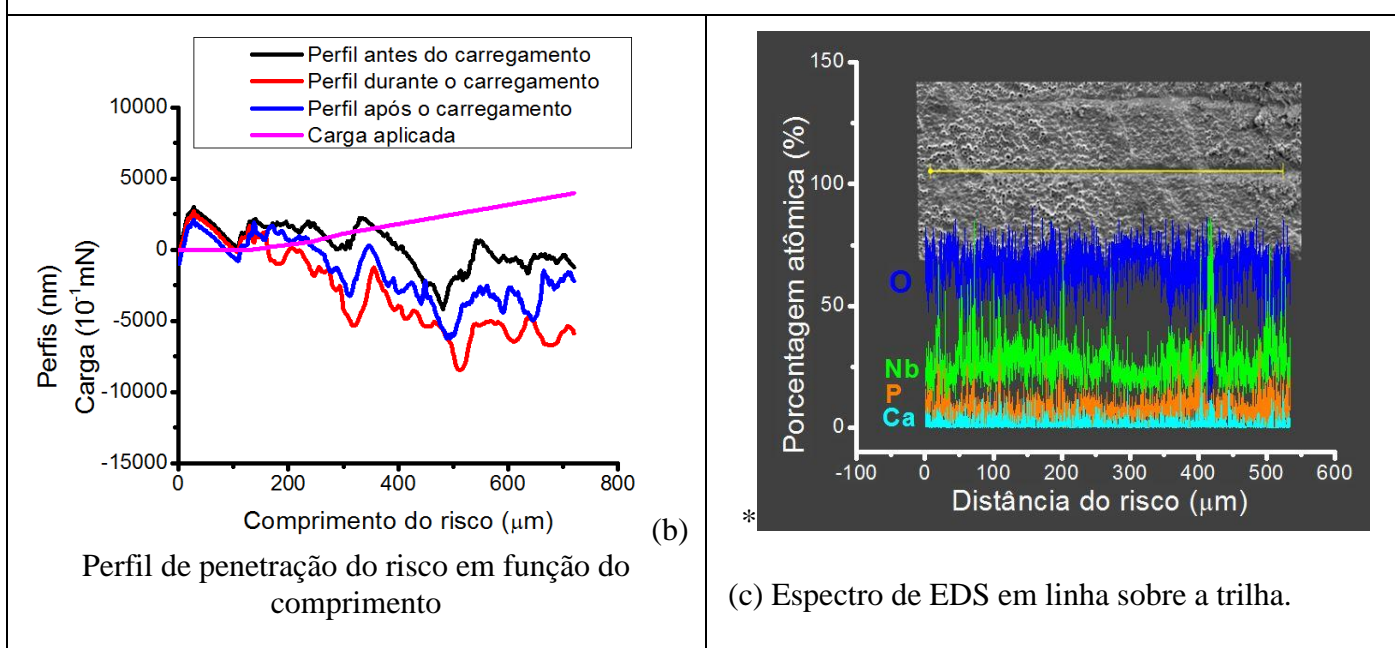


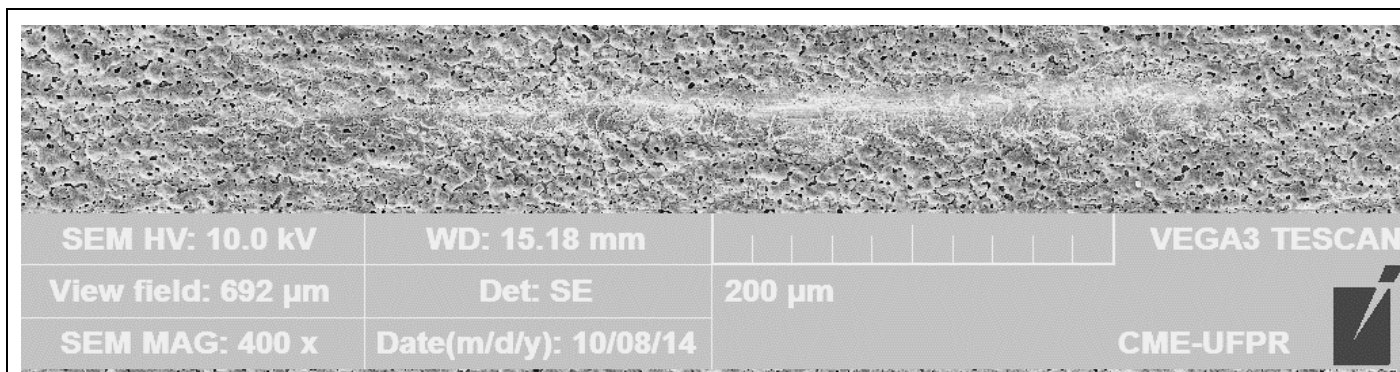
Figura 5. 22: Risco com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta de nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 5. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: Ca/150 V (1ª etapa) seguido de P/350 V (2ª etapa).

Através da análise da imagem de MEV e do perfil de penetração do risco, fig. 5.23 (a) e fig. 5.23(b), respectivamente, é possível observar que na amostra 6: a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 4,3  $\mu\text{m}$ ; não há acúmulo de fragmentos nas bordas; a trilha é mais estreita em relação as outras amostras. Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.23 (c) observa-se a presença dos elementos oxigênio, nióbio, fósforo e cálcio. Na maior porção da trilha analisada pelo EDS em linha, o oxigênio é o elemento mais abundante seguido pelo nióbio, fósforo e

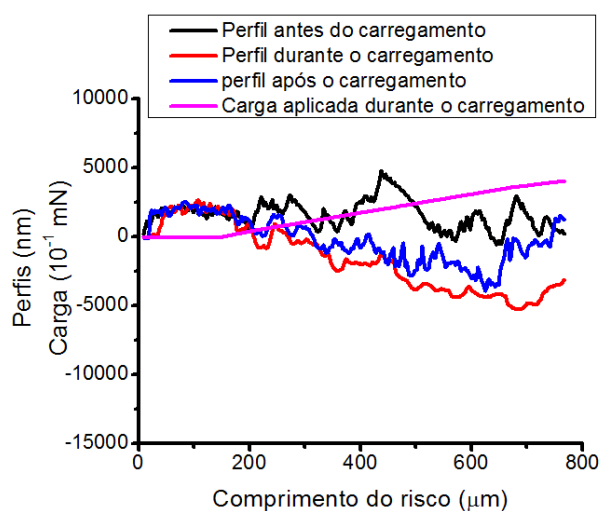


cálcio, no entanto nos intervalos aproximados de 380-430  $\mu\text{m}$  e 460-500  $\mu\text{m}$  os níveis percentuais de nióbio sofrem um aumento considerável e simultaneamente os de oxigênio diminuem (região onde ocorre exposição do substrato).

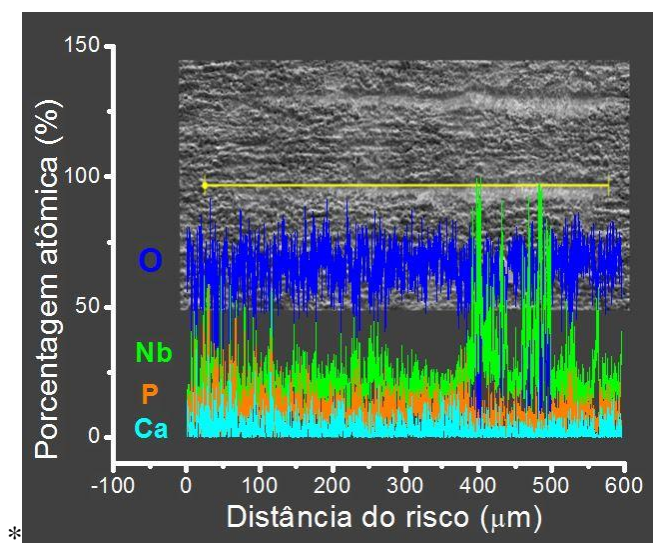
O comportamento observado na amostra 6 em comparação com a amostra 3 (mesma condição de oxidação, porém sem a pré-camada P), não apresenta semelhança em relação à morfologia da trilha, apresentando para mesma condição de teste de risco característica de maior resistência ao risco, uma menor exposição do substrato e uma carga maior para expô-lo (aproximadamente 250 mN).



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura



(b) Perfil de penetração do risco em função do comprimento

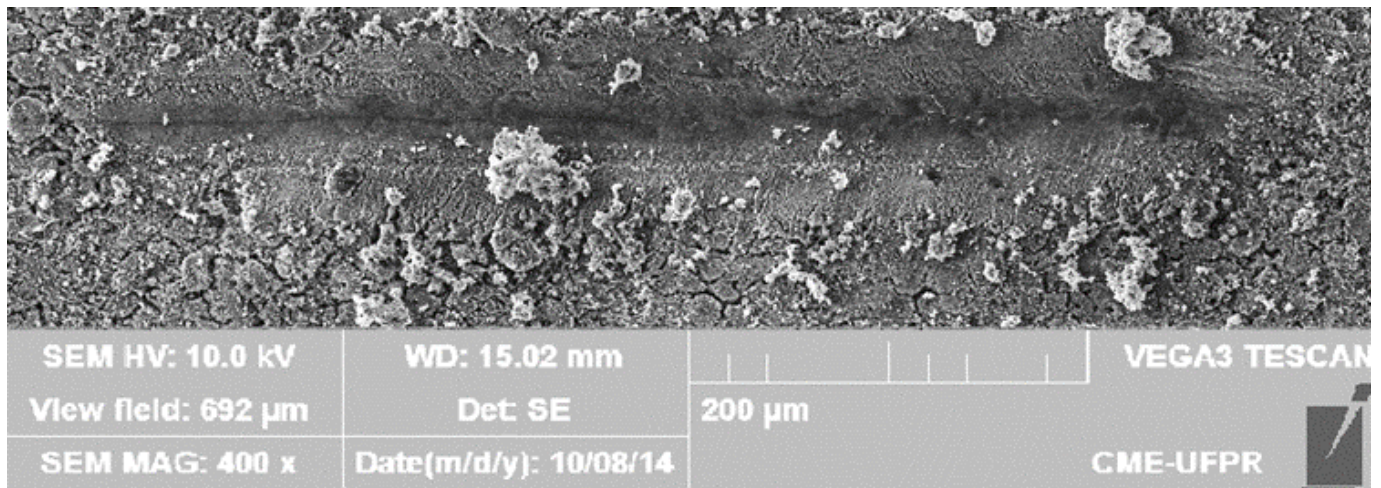


(c) Espectro de EDS em linha sobre a trilha.

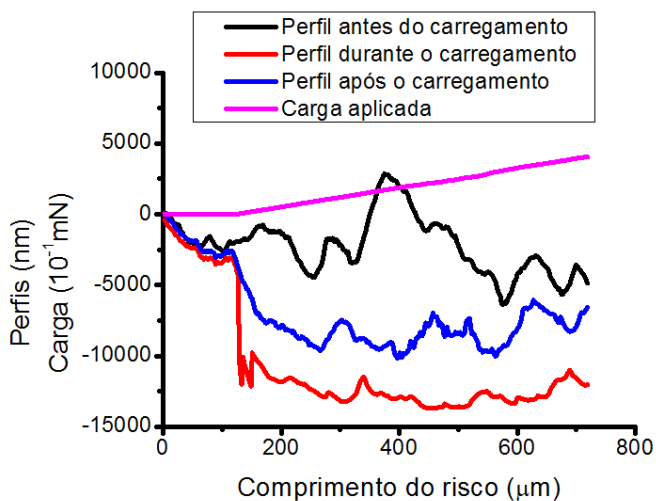
Figura 5. 23: Risco com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 6. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca (50%) +P (50%)/350 V (2ª etapa).

Através da análise da imagem de MEV e do perfil de penetração do risco fig. 5.24 (a) e fig. 5.24 (b), respectivamente, é possível observar que na amostra oxidada no eletrólito P (1ª etapa) seguido de eletrólito Ca(75%) +P(25%) (2ª etapa): a profundidade máxima atingida pela ponta foi aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ ; há acúmulo de fragmentos nas bordas e regiões próximas; a trilha produzida pelo risco é mais profunda e larga desde o início, em relação às outras amostras; a trilha apresenta grande largura e profundidade, indicando qualitativamente menor dureza em relação as outras amostras, exceto em

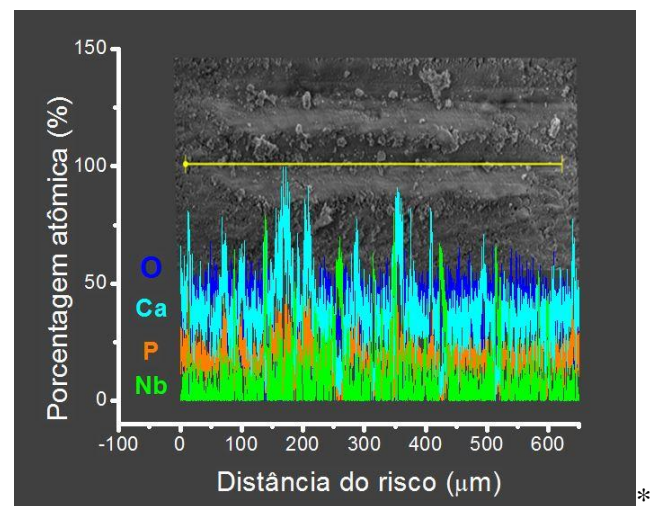
comparação com a amostra 4 (P/250 V seguido de Ca/270 V). Com a análise da composição química ao longo da trilha na figura 5.24 (c) observa-se a presença dos elementos oxigênio, nióbio, fósforo e cálcio. No início da trilha o oxigênio é o elemento mais abundante seguido pelo nióbio, cálcio e fósforo, no entanto a partir de aproximadamente 120  $\mu\text{m}$  a sequência dos elementos mais abundantes sofre algumas raras oscilações, apresentando eventualmente ao longo da trilha porcentagens de nióbio maiores que de oxigênio. O comportamento do risco é bastante semelhante ao da amostra 4, tendo as duas em comum, composição química semelhante e identificação de hidroxiapatita no filme anódico.



(a) Imagem do risco obtida por microscopia eletrônica de varredura



(b) Perfil de penetração do risco em função do comprimento



(c) Espectro de EDS em linha sobre a trilha.

Figura 5. 24: Risco com 600  $\mu\text{m}$  de comprimento produzido pela ponta do nanoindentador com carga crescente de 0 a 400 mN na amostra 7. a) imagem do risco. b) perfis c) espectro de EDS em linha sobre o risco. Oxidação em duas etapas: P/250 V (1ª etapa) seguido de Ca (75%) +P (25%)/350 V (2ª etapa).

A estabilidade e a aderência de recobrimentos (filmes obtidos por anodização nesse caso) são essenciais para o bom desempenho do implante (161). Todas as amostras, exceto as amostras 2 e 6, apresentaram liberação de fragmentos à partir de uma carga crítica [am2 e am6 (sem fragmentos) > am1 e am5 (280 mN) > am3 (200 mN) > am4 e

am7 (início)], no entanto todas apresentaram aderência ao substrato, não se deslocando espontaneamente. Quanto a exposição do substrato submetido as cargas do teste de risco, as amostras com oxidação em duas etapas apresentaram melhores desempenhos demonstrados pelos espectros de EDS em linha sobre as trilhas, se comparadas com as condições semelhantes das amostras oxidadas em etapa única.

A amostra 2 (Ca/170 V) apresentou trilha estreita e pouco profunda, no entanto a carga capaz de remover o filme anódico expondo o substrato foi a menor entre as amostras. As amostras 1 e 5 (com pré-camada Ca) foram anodizadas no eletrólito P com tensão de 350 V, apresentando diferenças significativas em relação ao comportamento da carga crítica; a amostra 3 foi anodizada com a mesma tensão e mesmo eletrólito que a amostra 6 (com pré-camada P), nesse caso observa-se um aumento da resistência ao risco na amostra contendo pré-camada de P/250 V; as amostras 4 e 7 demonstraram baixa resistência ao risco comprovadas pela formação de trilhas profundas e largas, porém apresentaram rara (amostra 7) ou nenhuma exposição (amostra 4) do substrato metálico.

As amostras 4 e 7 são as que indicaram presença de hidroxiapatita em seu filme. É uma característica comum da hidroxiapatita apresentar fragilidade mecânica e baixa tenacidade à fratura ( $\sim 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ) (163). O uso de Hap em implantes em locais sob a ação de cargas de baixa magnitude e dentários (com reforços metálicos) é comum, porém a baixa qualidade das propriedades mecânicas da Hap não permitem a sua utilização em implantes submetidos a cargas elevadas. Em tais casos, prefere-se a utilização de implantes metálicos com revestimento de Hap (162), como os produzidos neste trabalho via anodização em duas etapas.

### Considerações finais

Nos testes preliminares, a formação de um filme poroso, com interconexão de poros, enriquecido com fósforo e que não se deslocasse do substrato de nióbio, foi possibilitada pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao ácido fosfórico. Essa mudança nas características do filme anódico foi observada em trabalhos realizados sobre anodização em Ti, tendo como causa uma maior disponibilidade de íons de  $\text{O}^{2-}$  durante o processo oxidativo devido à presença do peróxido de hidrogênio.

Como já indicado por vários pesquisadores, a topografia, a composição e a energia da superfície são propriedades correlacionadas entre si e são diretamente responsáveis pela regulação da adsorção de proteínas e mudanças no pH na superfície do implante. Como todo o processo de osseointegração é desencadeado pela adsorção de proteínas, o estudo de modificações superficiais que atendam a essas características são importantes para a obtenção de uma superfície que conduza a uma melhora na taxa e na qualidade do processo de osseointegração (164).

Neste trabalho procurou-se utilizar como tratamento superficial a oxidação por plasma eletrolítico (OPE) para se obter superfícies rugosas, porosas e usando eletrólitos que enriquecessem a superfície modificada ao término do processo com elementos químicos que favorecessem a osseointegração. Assim foram escolhidos, com base na vasta bibliografia sobre modificações superficiais do titânio, eletrólitos contendo Ca e P, para que os filmes anódicos obtidos tivessem em sua composição esses elementos e para garantir que os elementos do eletrólito migrassem para o filme anódico decidiu-se realizar o processo OPE em duas etapas. O substrato escolhido foi o nióbio devido a sua excelente biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas e de corrosão, além de ser atóxico e ter módulo de elasticidade menor que os demais metais mais comumente utilizados na confecção de implantes e próteses.

O primeiro desafio foi conseguir produzir filmes bem aderidos na superfície do nióbio metálico e o segundo foi definir as condições adequadas para que a oxidação em duas etapas pudesse ser realizada.

Todos os filmes anódicos obtidos foram porosos, rugosos com poros interconectados, independente do eletrólito ou do processo de oxidação. A morfologia, o tamanho dos poros e a composição química da superfície modificada mostraram uma dependência com o eletrólito e a tensão utilizada. Qualitativamente a composição química e o tamanho dos poros dos filmes anódicos com ou sem pré-camada apresentaram características que os trabalhos apresentados pela vasta bibliografia realizados em titânio revelaram como adequadas para a adesão celular e osseointegração.

A pré-camada apresentou-se como uma variável morfológica quando as condições (tensão e eletrólito) na segunda fase da anodização em duas etapas eram as mesmas que as aplicadas em uma fase. Nas amostras anodizadas na condição P/350 V, pré-camada

Ca/150 V atuou reduzindo os tamanhos de poros. Em amostras oxidadas na condição (50%Ca+50%P)/350 V, a pré-camada P/250 V atuou modificando o formato dos poros, aumentando a molhabilidade e melhorando a resistência ao risco. A oxidação em duas etapas diminuiu a exposição do substrato de nióbio verificado pelo teste de EDS em linha sobre as trilhas produzidas pelos testes de risco. A pré-camada em forma de óxido do tipo barreira, sem poros e a presença de fósforo em filmes anódicos são citados pela bibliografia como características que aumentam a resistência à corrosão. A pré-camada que apresenta essas características é a anodizada em 250 V na solução P.

Os resultados obtidos com a análise de EDS e difração de raios X mostraram que os filmes anódicos, além de estarem enriquecidos com P, Ca ou Ca +P, continham na superfície o pentóxido de nióbio (exceto a amostra 1 P/350 V). Entre as amostras que apresentaram o pentóxido de nióbio, a que demonstrou maior cristalinidade foi a amostra 2 (Ca/170 V). O sistema cristalino identificado no óxido foi ortorrômbico, sendo esse sistema descrito como fator que contribui para a nucleação de apatita. Verificou-se também que o tratamento superficial propiciou a formação da apatita sobre a superfície das amostras com anodização em duas etapas, oxidadas com eletrólito Ca ou com a mistura do eletrólito (75%Ca+25%P) sobre a pré-camada oxidada com o eletrólito P. Sabe-se que a hidroxiapatita é uma biocerâmica de fosfato de cálcio com grande semelhança química, física e estrutural à encontrada no tecido ósseo, apresentando principalmente biocompatibilidade, osteocondutibilidade, osteoindutibilidade (122) e, quando utilizada em implantes, promove uma cicatrização mais rápida (123).

Com relação a molhabilidade, verificou que os filmes anódicos formados com eletrólito P (com e sem pré-camada Ca/150 V) e com a mistura dos eletrólitos Ca e P (com e sem pré-camada P/250 V) apresentaram ângulos de contato com a água baixos (hidrofílicos).

Todos os filmes permaneceram aderidos à superfície. Verificou-se que os filmes anódicos contendo Hap apresentaram baixas resistências ao risco, em contrapartida apresentaram rara ou nenhuma exposição do substrato metálico. A baixa resistência ao risco é um comportamento comum característico da hidroxiapatita devido à fragilidade mecânica e baixa tenacidade à fratura desse fosfato de cálcio, o qual limita sua utilização. Uma forma de garantir um uso adequado da Hap é associa-la a metais sob forma de recobrimentos, como o realizado nesse trabalho pela anodização em duas etapas, dessa

maneira combinou-se as propriedades mecânicas do nióbio com a referenciada osseointegabilidade da hidroxiapatita.

Fazendo uma comparação com todas as amostras observou-se que a amostra oxidada em duas etapas, com a mistura (50% Ca + 50% P)/350 V sobre a pré-camada obtida com a solução P/250 V, apresentou maior molhabilidade em água, filme anódico enriquecido com Ca e P, porosidade, interconexão de poros, não liberou fragmentos durante o risco com a aplicação da carga crescente e a trilha produzida após o teste de risco era estreita e pouco profunda. Essas características combinadas nessa superfície, aplicadas como implantes, podem melhorar a interação com meio biológico e podem promover prolongamento na vida útil durante o tempo de utilização do implante.

Em resumo, pode-se concluir que o tratamento superficial de OPE realizados em uma e duas etapas em nióbio nas condições adotadas lograram êxito quanto as características superficiais desejáveis para aplicação em implantes osseointegráveis, apresentando este trabalho aspectos inovadores no que diz respeito a misturas dos eletrólitos, morfologias dos filmes obtidos em nióbio por OPE, realização da oxidação em duas etapas em nióbio e a obtenção de hidroxiapatita através desta técnica.



## 6 CONCLUSÃO

No presente estudo foram produzidos filmes anódicos através da técnica de oxidação por plasma eletrolítico em substrato de Nb, de forma que esse tratamento superficial venha a ser utilizado em aplicações biomédicas. Para este feito foram realizadas anodizações de duas maneiras distintas: oxidação em etapa única e em duas etapas. A adição de  $H_2O_2$  em ácido fosfórico permitiu a formação de filmes anódicos com a incorporação de fósforo e sem deslocamentos espontâneos. Todos os filmes formados pelas técnicas aplicadas apresentaram porosidade, com poros interconectados e com incorporação de Ca, P ou Ca + P, dependendo do eletrólito utilizado, sendo essas características citadas como favoráveis ao processo de osseointegração.

Na oxidação em duas etapas, as pré-camadas formadas nas soluções Ca ou P, apresentaram incorporação dos respectivos íons presentes nas soluções. No que diz respeito a reoxidação da pré-camada, filmes contendo os elementos cálcio e fósforo são referenciados como bioativos, dessa forma as anodizações com a mistura dos eletrólitos potencialmente mostram-se mais efetivas para compor a segunda fase da oxidação em duas etapas. Outro ponto adicional a favor do uso das misturas dos eletrólitos Ca e P, é que amostras anodizadas nesses eletrólitos apresentaram bastante hidrofiliabilidade, sendo essa uma característica importante para interação com fluidos corpóreos, adesão e crescimento celular. A rugosidade de todas as amostras apresentou-se na faixa sub-micrométrica comumente encontrada para superfícies de titânio tratadas por plasma eletrolítico e alguns implantes osseointegráveis comercialmente aplicados.

Quanto as fases cristalinas das amostras, com exceção da amostra oxidada na solução P com tensão de 350 V em etapa única, todas apresentaram picos referentes ao pentóxido de nióbio cristalino. Observou-se uma maior cristalinidade do pentóxido na amostra oxidada em uma etapa na solução Ca / 170 V. O sistema cristalino encontrado para o pentóxido de nióbio das amostras foi o ortorrômbico, que mostrou-se como um fator positivo na nucleação de apatita em trabalhos referenciados pela bibliografia. A hidroxiapatita foi identificada nos filmes anódicos obtidos em amostras com pré-camada já enriquecida com fósforo (P/250 V) e reoxidadas ou no eletrólito Ca/270 V ou na mistura (Ca75%+P25%)/350 V. O  $Nb_2O_5$  cristalino e a Hap são referenciados como bioativos.

A análise das imagens dos riscos, obtidas por MEV, mostrou que todas as superfícies oxidadas estavam aderidas ao substrato, não se deslocando espontaneamente. A análise de EDS em linha sobre a trilha demonstrou que os filmes com dupla oxidação, expuseram porções menores do substrato quando submetidos aos testes de risco. As amostras identificadas com hidroxiapatita apresentaram trilhas profundas e largas, com liberação de fragmentos desde o início nas bordas, conforme já esperado devido a sua fragilidade, porém raramente expuseram o substrato metálico.

Com base em todas as propriedades das superfícies estudadas no presente trabalho, é possível concluir que todas as superfícies apresentam características adequadas para a aplicação biomédica, no entanto os resultados mais expressivos quanto as características favoráveis à osseointegração foram obtidos para o Nb submetido a anodização em duas etapas, tendo como pré-camada a oxidada em P/250 V e reoxidada nos eletrólitos Ca, Ca50%+P50% e Ca75%+P25%.

## 7 ANEXO

### 7.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 7.1.1 MOLHABILIDADE

Considerando que a biocompatibilidade e em especial os mecanismos envolvidos na osseointegração dependem da interação das células com a superfície do biomaterial, é importante analisar a molhabilidade da superfície e os parâmetros que a influenciam (72).

O termo molhabilidade define a afinidade que o líquido dispersante tem pela superfície do sólido disperso. Esse fenômeno está fortemente vinculado com a tensão interfacial do sistema e é expressa como cosseno do ângulo de contato ( $\theta$ ).

Dentre as técnicas utilizadas para essa medida pode-se citar a que mede o ângulo de contato resultante entre uma gota de um líquido depositado sobre a superfície do material (figura 7.1). Com a medida do ângulo formado por esta gota e com auxílio de modelos físico-matemáticos é possível inferir sobre os valores da energia de superfície.

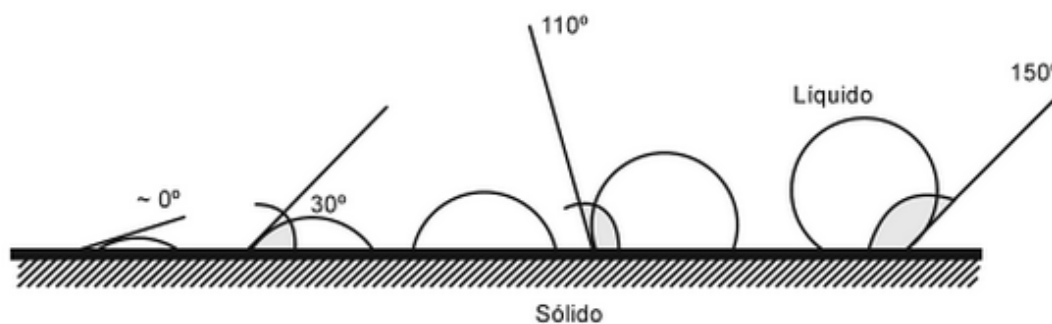


Figura 7. 1: Representação esquemática do ângulo de contato ( $\theta$ ) em diferentes intensidades de molhabilidade (165).

A molhabilidade da superfície é largamente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato entre o implante e o ambiente fisiológico; quanto maior a molhabilidade, maior é a interação da superfície do implante com o ambiente biológico. Em consequência, a tensão crítica da superfície pode ser usada para avaliar a energia da superfície (72).

Não se pode negar que a medida e a interpretação dos ângulos de contato são assuntos de extrema complexidade, mas através do desenvolvimento de técnicas experimentais e propostas de modelos teóricos é possível entender os mecanismos envolvidos e correlacionar o ângulo de contato com a superfície e até mesmo com a limpeza da superfície do material.

Uma característica importante que fornece informações sobre a molhabilidade é a existência da histerese do ângulo de contato, a qual fornece correlações entre a energia, rugosidade e heterogeneidade das superfícies (72).

Os principais fatores que podem afetar o comportamento da molhabilidade de um sólido por um líquido são: rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura (166).

#### 7.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento bastante versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. O MEV permite a elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

Os elementos químicos presentes na amostra podem ser detectados e quantificados com o acoplamento de um espectrômetro por energia dispersiva (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é constituído por uma fonte que gera elétrons que são colimados ao passar por lentes eletromagnéticas, sendo focalizados em uma região diminuta da amostra. Bobinas acopladas promovem a varredura do feixe sobre a área da amostra a ser observada. A interação entre o feixe e a amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários, por exemplo, que são captados por um detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos, que é varrido de forma sincronizada com a varredura da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada.

O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 1 a 5 nm enquanto que no ótico é de 0,5  $\mu\text{m}$ . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostra.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais (167).

### 7.1.3 TESTE DE NANORISCO

O nanoindentador também pode realizar análises tribológicas através do nanorisco. O teste consiste em percorrer certa distância sobre a superfície de um material, geralmente em torno de centenas de  $\mu\text{m}$ , com um indentador enquanto uma carga é aplicada perpendicularmente à sua superfície.

Esta técnica é muito utilizada na caracterização de superfícies modificadas e na avaliação da adesão de filmes sobre substratos. Neste tipo de teste, a carga é, em geral, aplicada de duas maneiras: (a) de modo constante durante todo o teste; (b) de modo crescente de um valor mínimo até a carga máxima no ponto final da trajetória do penetrador. Várias pontas podem ser utilizados nos testes de risco sendo eles do tipo esférico, cônico ou piramidal.

O teste de resistência ao risco em conjunto com a microscopia óptica/eletrônica permite analisar o formato do risco e fragmentos liberados durante o teste. Estudando comparativamente materiais ou modificações superficiais é possível verificar o comportamento dúctil ou frágil dos materiais ou das superfícies modificadas. No caso de testes realizados com carga crescente sobre materiais dúcteis, estes apresentam inicialmente deformação plástica, e com o aumento da carga aplicada pode ocorrer abrasão significativa, caracterizada por acúmulo de material deformado, de forma

ondulada nas laterais do risco, e aumento gradativo da profundidade do risco. Para materiais frágeis, conforme a carga aumenta, se deformam inicialmente por fratura frágil, e há alguma deformação plástica até que se gere a fratura em um valor crítico de carga, ocorrendo liberação de pequenos fragmentos. O material fraturado muitas vezes não se acumula nas laterais do risco, mas é arrastado pelo indentador. A largura, a profundidade do risco e o número de fragmentos gerados é uma estimativa para a extensão do dano gerado pelo risco.

A adesão de filmes pode ser determinada através da produção de riscos com carga crescente. Utilizando curvas de carga e deslocamento em conjunto com imagens de microscopia é possível obter o carregamento crítico que produz o descolamento do filme do substrato (168).

#### 7.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os raios X foram primeiramente estudados pelo físico Röntgen no final do século XIX. Estes raios são gerados num TRC quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para a produção é fazer com que um elétron de alta energia, gerado no catodo do TRC, colida com um alvo metálico, o anodo do TRC. Quando este elétron atinge o alvo, um elétron da camada mais interna de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada interna, liberando energia na forma de um fóton de raios X. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Aumentando-se a diferença de potencial entre os terminais do TRC, aumentam-se a intensidade e a faixa de comprimento de onda produzidos pelo tubo. Quanto mais aumenta a diferença de potencial, mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado.

A forma como se comporta o espectro de raios X é explicada pelas transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda é emitido. Por exemplo, a radiação  $K\alpha_1$  é gerada quando um elétron transita da camada LIII para a camada K, enquanto que a radiação  $K\beta_1$  é produzida quando o elétron transita da camada MIII para K. Como a energia para cada nível varia

com o elemento atômico do alvo, cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de ondas. Por exemplo, o elemento Co gera radiação  $K\alpha_1$  com comprimento de onda de 1,78896 Å e  $K\beta_1$  com 1,62079 Å.

O espalhamento e a consequente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. O mais simples deles, há o espalhamento de raios X por um elétron. Este espalhamento pode ser coerente ou incoerente. O espalhamento coerente trata-se de uma colisão elástica. Por outro lado, no espalhamento incoerente a energia é inelástica, ocorrendo o Efeito Compton (169).

Para que ocorra uma interferência construtiva das ondas espalhadas é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg:

$$\lambda = 2 D \operatorname{sen}\theta \quad (\text{Eq. 10})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $D$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.

Com os experimentos de Laue foi possível observar a formação de padrões de difração. A partir destes resultados, a difração tornou-se útil para a determinação de estruturas cristalinas. A formação dos picos de difração deve-se justamente à Lei de Bragg aplicada a planos cristalinos. A figura 7.2 ilustra o fenômeno.

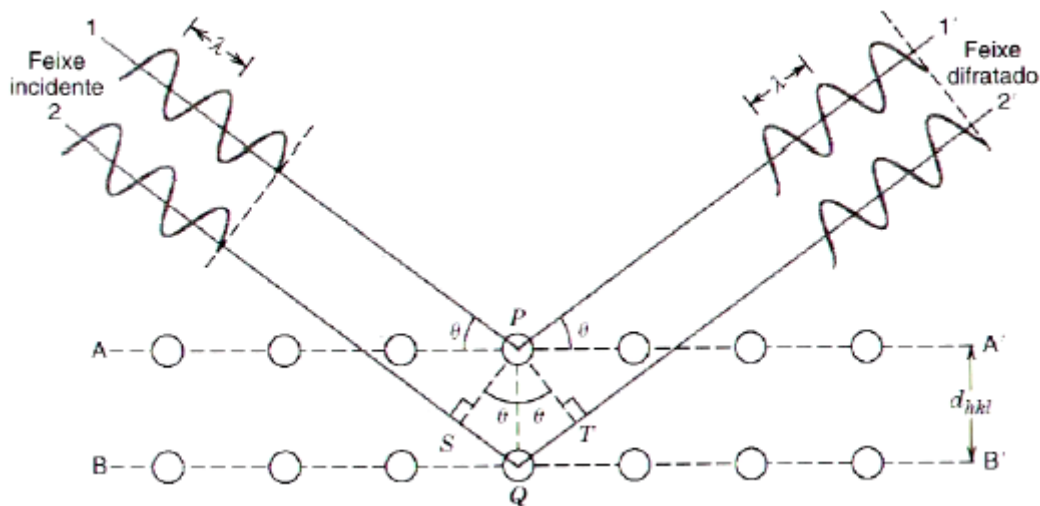


Figura 7. 2: Interferência construtiva de feixes em planos atômicos (170).

As linhas horizontais AA' e BB' são os planos atômicos. Quando a Lei de Bragg é obedecida há um pico de intensidade.

Se fossem considerados apenas os aspectos geométricos na construção de um padrão de difração, a intensidade dos picos deveria ser a mesma, pois há interferência construtiva em todos os picos. Vários aspectos físicos interferem diretamente na intensidade, como o fator de espalhamento atômico e a temperatura. Indiretamente algumas variáveis geométricas também afetam a intensidade difratada, como o fator de Lorentz e o fator de polarização.

O padrão de difração é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a estrutura cristalina de materiais por Difractometria de Raios X (DRX). Um difratograma de um material pode ser a superposição de dois ou mais padrões de difração. Dessa forma, para descobrir que materiais formam uma determinada amostra, devemos testar simulações de diferentes materiais até obtermos um padrão de difração que coincida com o da amostra na posição e intensidade dos picos. Estas simulações são realizadas com programas computacionais específicos (169).



## 8 REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Andani, M.T.; Shayesteh Moghaddam, N.; et al. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. **Acta biomaterialia**, v. 10, n. 10, p. 4058–70, 2014.
- 2 Melo, L.; Silva, M.; et al. Perfil epidemiológico de casos incidentes de câncer de boca e faringe. **Revista Gaúcha de Odontologia**, v. 58, n. 3, p. 351–355, 2010.
- 3 Zhang, M.; Ruan, C.; et al. A novel functional biomaterial: Synthesis, characterization and in-vitro antibacterial activity. **Materials Letters**, v. 93, p. 282–284, 2013.
- 4 Park, J.; Lakes, R.S. **Biomaterials: An Introduction**. Springer, 2007.11p.
- 5 Chen, Z.X.; Takao, Y.; et al. Surface characteristics and in vitro biocompatibility of titanium anodized in a phosphoric acid solution at different voltages. **Biomedical materials (Bristol, England)**, v. 4, n. 6, p. 065003, 2009.
- 6 Williams, D.F. **Biofunctionality and Biocompatibility**. Weinheim, Germany: Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment – Medical and Dental Materials, 1992.
- 7 Fini, M.; Giavaresi, G.; et al. Osteoporosis and biomaterial osteointegration. **Biomedicine & pharmacotherapy**, v. 58, n. 9, p. 487–93, 2004.
- 8 Williams, D.F. Corrosion of Implant Materials. **Annual Review of Materials Science**, 1976.
- 9 Yan, Y.; Neville, A.; et al. Biotribocorrosion—an appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions: I. The role of corrosion. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 15, p. 3200–3205, 2006.
- 10 Minagar, S.; Berndt, C.C.; et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 8, p. 2875–88, 2012.
- 11 Bhat, V.; Balaji, S.S. Surface topography of dental implants. **Nitte University Journal of Health Science**, v. 4, n. 4, 2014.
- 12 Rack, H.J.; Qazi, J.I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 8, p. 1269–1277, 2006.
- 13 Goriainov, V.; Cook, R.; et al. Bone and metal: an orthopaedic perspective on osseointegration of metals. **Acta biomaterialia**, v. 10, n. 10, p. 4043–57, 2014.
- 14 Soares, P.; Mikowski, A.; et al. Hardness and elastic modulus of TiO<sub>2</sub> anodic films measured by instrumented indentation. **Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials**, v. 84, n. 2, p. 524–30, 2008.

- 15 Niinomi, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1, n. 1, p. 30–42, 2008.
- 16 Souza, G.B. De; Lepienski, C.M.; et al. Nanomechanical and nanotribological properties of bioactive titanium surfaces prepared by alkali treatment. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, n. 5, p. 756–65, 2011.
- 17 Capurro, M.; Barberis, F. **Biomaterials for Bone Regeneration**. Elsevier, 2014.270–323p.
- 18 Matsuno, H.; Yokoyama, A.; et al. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v. 22, p. 1253–1262, 2001.
- 19 Boschin, L.C.; Alencar, P.G.C. Stress shielding: avaliação radiográfica após seguimento a longo prazo. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 42, n. 9, p. 290–296, 2007.
- 20 Williams, D.F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941–53, 2008.
- 21 Teng, F.; Tai, I.; et al. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers The structures , electrochemical and cell performance of titania films formed on titanium by micro-arc oxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1331–1337, 2014.
- 22 Borcz, C.; Lepienski, C.M.; et al. Surface modification of pure niobium by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 224, p. 114–119, 2013.
- 23 Chen, Q.; Thouas, G. a. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015.
- 24 Sumita, M., Hanawa, T., et al. 9.04 - Failure Processes in Biometallic Materials. In: IMOR Karihaloo (Ed.); **Comprehensive Structural Integrity**. Oxford: Pergamon, 2003, p. 131–167.
- 25 Jacobs, J.J.; Silverton, C.; et al. Metal release and excretion from cementless titanium alloy total knee replacements. **Clinical orthopaedics and related research**, n. 358, p. 173–180, 1999.
- 26 Brayda-Bruno, M.; Fini, M.; et al. Evaluation of systemic metal diffusion after spinal pedicular fixation with titanium alloy and stainless steel system: A 36-month experimental study in sheep. **International Journal of Artificial Organs**, v. 24, n. 1, p. 41–49, 2001.
- 27 Wang, X.J.; Li, Y.C.; et al. In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies. **Acta Materialia Inc**, v. 4, p. 1530–1535, 2008.

- 28 Rubitschek, F.; Niendorf, T.; et al. Corrosion fatigue behavior of a biocompatible ultrafine-grained niobium alloy in simulated body fluid. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 5, n. 1, p. 181–92, 2012.
- 29 Godley, R.; Starosvetsky, D.; et al. Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 15, n. 10, p. 1073–7, 2004.
- 30 Ramírez, G.; Rodil, S.E.; et al. Niobium based coatings for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2555–2559, 2011.
- 31 Olivares-Navarrete, R.; Olaya, J.J.; et al. Biocompatibility of Niobium Coatings. **Coatings**, v. 1, n. 1, p. 72–87, 2011.
- 32 Grundner, M.; Halbritter, J. XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 1, p. 397, 1980.
- 33 Dsouki, N.A.; Lima, M.P. de; et al. Cytotoxic, hematologic and histologic effects of niobium pentoxide in Swiss mice. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 25, n. 5, p. 1301–5, 2014.
- 34 Bergschmidt, P.; Bader, R.; et al. Comparative study of clinical and radiological outcomes of unconstrained bicondylar total knee endoprostheses with anti-allergic coating. **Oper Orthop J**, v. 5, p. 354–360, 2003.
- 35 Sul, Y.-T.; Johansson, C.B.; et al. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition. **Biomaterials**, v. 23, n. 2, p. 491–501, 2002.
- 36 Kim, K.-H.; Ramaswamy, N. Electrochemical surface modification of titanium in dentistry. **Dental materials journal**, v. 28, n. 1, p. 20–36, 2009.
- 37 Schwarz, M.L.R.; Kowarsch, M.; et al. Effect of surface roughness, porosity, and a resorbable calcium phosphate coating on osseointegration of titanium in a minipig model. **Journal of biomedical materials research. Part A**, v. 89, n. 3, p. 667–78, 2009.
- 38 Sul, Y.-T.; Johansson, C.B.; et al. Oxidized implants and their influence on the bone response. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 2, n. 12, p. 1025–1031, 2001.
- 39 Jaeggi, C., Kern, P., et al. Film formation and characterization of anodic oxides on titanium for biomedical applications. In: **Surface and Interface Analysis**. v.38.2006, p. 182–185.
- 40 Li, L.-H.; Kong, Y.-M.; et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. **Biomaterials**, v. 25, n. 14, p. 2867–75, 2004.

- 41 Zwilling, V.; Aucouturier, M.; et al. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 6, p. 921–929, 1999.
- 42 Antônio, C.A. (2011). Deposição por plasma eletrolítico em ligas de alumínio. 96. Dissertação. Universidade Estadual Paulista.
- 43 Cui, X.; Kim, H.; et al. Apatite Formation on Anodized Ti-6Al-4V Alloy in Simulated Body Fluid. v. 16, n. 3, p. 407–412, 2010.
- 44 Kim, S.E.; Lim, J.H.; et al. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 14, p. 4846–4851, 2008.
- 45 Szesz, E.M., Pereira, B.L., et al. Electrochemical and morphological analyses on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes. In: **Thin Solid Films**. Elsevier B.V., v.528.2013, p. 163–166.
- 46 Ha, H.; Kim, C.; et al. Surface characteristics of anodic oxidized titanium according to the pore size. v. 44, n. 3, p. 343–355, 2006.
- 47 Park, T.-E.; Choe, H.-C.; et al. Bioactivity evaluation of porous TiO<sub>2</sub> surface formed on titanium in mixed electrolyte by spark anodization. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 706–713, 2013.
- 48 Neupane, M.P.; Park, I.S.; et al. Study of Anodic Oxide Films of Titanium Fabricated by Voltammetric Technique in Phosphate Buffer Media. v. 4, p. 197–207, 2009.
- 49 Afshar, A.; Vaezi, M. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 186, p. 398–404, 2004.
- 50 Zhu, X.; Kim, K.H.; et al. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. **Biomaterials**, v. 22, n. 16, p. 2199–206, 2001.
- 51 Cui, X.; Kim, H.; et al. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. **dental materials**, v. 5, p. 80–86, 2009.
- 52 Park, Y.-J.; Shin, K.-H.; et al. Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 14, p. 6013–6018, 2007.
- 53 Brandao, M.L. de; Esposti, T.B.D.; et al. Superfície dos implantes osseointegrados X resposta biológica. **Revista Implantnews**, v. 7, n. 1, p. 95–101, 2010.
- 54 Kim, D.; Kim, M.; et al. Formation of hydroxyapatite within porous TiO<sub>2</sub> layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2196–2205, 2009.

- 55 Lima, G. (2013). Propriedades mecânicas e de biotividade de filmes anódicos de titânio, contendo íons de Ca e P, submetidos a tratamentos térmicos e de hidrotérmicos. 92. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.
- 56 Song, H.J.; Park, S.H.; et al. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 864–870, 2009.
- 57 Lugovskoy, A.; Lugovskoy, S. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 43, p. 527–32, 2014.
- 58 Resende, L.C.N. **Interação Biológica: implante - tecido ósseo**. São Paulo: Almed, 1994.
- 59 Helmus, M.; Tweden, K. **Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering**. Materials Selection., 1995.1429–1463p.
- 60 Yan, Y.; Dowson, D.; et al. In-situ electrochemical study of interaction of tribology and corrosion in artificial hip prosthesis simulators. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 18, p. 191–199, 2013.
- 61 Stohs, S. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 18, n. 2, p. 321–336, 1995.
- 62 Domingo, J.L. Vanadium and tungsten derivatives as antidiabetic agents: A Review of Their Toxic Effects. **Biological Trace Element Research**, v. 88, n. 2, p. 97–112, 2002.
- 63 Eisenbarth, E.; Meyle, J.; et al. Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts. **Biomaterials**, v. 17, n. 14, p. 1399–1403, 1996.
- 64 Granjeiro, J.M. (2009). Papel dos Biomateriais e da Bioengenharia na Medicina Regenerativa.
- 65 Souza, G.B. De (2010). Caracterizações físicas e químicas e de bioatividade de superfícies de titânio para aplicações biomédicas. 242. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná.
- 66 Brånemark, R.; Brånemark, P.I.; et al. Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: a review. **Journal of rehabilitation research and development**, v. 38, n. 2, p. 175–81, 2001.
- 67 Albrektsson, T.; Brunski, J.; et al. “A requiem for the periodontal ligament” revisited. **The International journal of prosthodontics**, v. 22, n. 2, p. 120–2, 2009.
- 68 Kärrholm, J.; Herberts, P.; et al. Radiostereometry of hip prostheses. Review of methodology and clinical results. **Clinical orthopaedics and related research**, n. 344, p. 94–110, 1997.

- 69 Miyazaki, T. Development of bioactive materials based on bone-bonding mechanism on metal oxides. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 1350, p. 260–264, 2008.
- 70 Kokubo, T.; Kim, H.-M.; et al. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2161–2175, 2003.
- 71 Bacakova, L.; Filova, E.; et al. Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants. **Biotechnology advances**, v. 29, n. 6, p. 739–67, 2011.
- 72 Coutinho, M.P. (2007). Influência na morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro. 84.
- 73 Lampin, M.; Warocquier-Clérout; et al. Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration. **Journal of biomedical materials research**, v. 36, n. 1, p. 99–108, 1997.
- 74 Park, J.H.; Wasilewski, C.E.; et al. The responses to surface wettability gradients induced by chitosan nanofilms on microtextured titanium mediated by specific integrin receptors. **Biomaterials**, v. 33, n. 30, p. 7386–93, 2012.
- 75 Buser, D.; Broggini, N.; et al. Enhanced bone apposition to a chemically modified SLA titanium surface. **Journal of dental research**, v. 83, n. 7, p. 529–33, 2004.
- 76 Lin, K.; Wu, C.; et al. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape. **Acta biomaterialia**, v. 10, n. 10, p. 4071–4102, 2014.
- 77 Kuboki, Y.; Takita, H.; et al. BMP-induced osteogenesis on the surface of hydroxyapatite with geometrically feasible and nonfeasible structures: topology of osteogenesis. **Journal of biomedical materials research**, v. 39, n. 2, p. 190–9, 1998.
- 78 Hulbert, S.F.; Morrison, S.J.; et al. Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures. **Journal of biomedical materials research**, v. 6, n. 5, p. 347–74, 1972.
- 79 Puleo, D. a; Thomas, M. V Implant surfaces. **Dental clinics of North America**, v. 50, n. 3, p. 323–38, v, 2006.
- 80 Schupbach, P.; Glauser, R.; et al. The Human Bone–Oxidized Titanium Implant Interface: A Light Microscopic, Scanning Electron Microscopic, Back-Scatter Scanning Electron Microscopic, and Energy-Dispersive X-Ray Study of Clinically Retrieved Dental Implants. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 7, n. s1, p. s36–s43, 2005.
- 81 Lu, J.; Flautre, B.; et al. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization in vitro and in vivo. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 10, p. 111–120, 1999.

- 82 Anselme, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. **Biomaterials**, v. 21, n. 7, p. 667–681, 2000.
- 83 Wennerberg, A.; Albrektsson, T. Effects of titanium surface topography on bone integration: A systematic review. **Clinical Oral Implants Research**, v. 20, p. 172–184, 2009.
- 84 Rønold, H.J.; Lyngstadaas, S.P.; et al. Analysing the optimal value for titanium implant roughness in bone attachment using a tensile test. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4559–4564, 2003.
- 85 Elias, C.N.; Oshida, Y.; et al. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 1, n. 3, p. 234–42, 2008.
- 86 Stevens, M.M.; George, J.H. Exploring and engineering the cell surface interface. **Science (New York, N.Y.)**, v. 310, n. 5751, p. 1135–8, 2005.
- 87 Zhao, G.; Zinger, O.; et al. Osteoblast-like cells are sensitive to submicron-scale surface structure. **Clinical oral implants research**, v. 17, n. 3, p. 258–64, 2006.
- 88 Neupane, M.P.; Park, I.S.; et al. Surface characterization and corrosion behavior of micro-arc oxidized Ti surface modified with hydrothermal treatment and chitosan coating. **Thin Solid Films**, v. 550, p. 268–271, 2014.
- 89 Choi, C.-R.; Yu, H.-S.; et al. Bone cell responses of titanium blasted with bioactive glass particles. **Journal of biomaterials applications**, v. 25, n. 2, p. 99–117, 2010.
- 90 Szmukler-Moncler, S.; Testori, T.; et al. Etched implants: a comparative surface analysis of four implant systems. **Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials**, v. 69, n. 1, p. 46–57, 2004.
- 91 Oliveira, N.C.M.; Moura, C.C.G.; et al. Effects of titanium surface anodization with CaP incorporation on human osteoblastic response. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 33, n. 4, p. 1958–62, 2013.
- 92 Silva, J.C. (2006). Estudo Comparativo de Superfícies de Titânio Utilizadas em Implantes. 60. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.
- 93 Liu, X.; Chu, P.; et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49–121, 2004.
- 94 Geetha, M.; Singh, a. K.; et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- 95 Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1-2, p. 231–236, 1998.

- 96 Gupta, C.K.; Suri, A.K. **Extractive Metallurgy of Niobium**. Boca Raton: 1993.273p.
- 97 Alves, D.M. (2013). Ciclos mitológicos nas Fabulae de Higino: tradução e análise.
108. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.
- 98 Silva, C.S. **Relatório Técnico: Balanço Mineral Brasileiro**. DNPM. 2001.
- 99 Lima, J.M.G. Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio. Ministério de Minas e Energia do Brasil. 2010.
- 100 Cardarelli, F. **Materials Handbook**. London: Springer London, 2008.1378p.
- 101 Pereira Jr, R.F. (DPNM/MG) & Rosa, F.F. (2011). Sumário mineral DPNM: Nióbio. (31) .
- 102 Pereira Jr, R.F. (DPNM/MG) (2013). Sumário Mineral DPNM: Nióbio. (31) , 1–2.
- 103 Cabot, S. (2014). Product Information Properties of Niobium and Nb Alloy. 11–12.
- 104 Gentil, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Cientificos, 2003.
- 105 Quelhas, K. de S. (2007). Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico. 105. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 106 Robin, A. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in boiling sulfuric acid solutions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 15, n. 5-6, p. 317–323, 1997.
- 107 Smallwood, R.E. **Use of Refractory Metal in Chemical Process Industries: Refractory Metals and their Industrial Applications**. Philadelphia: ASTM, 1984.18–27 106–114p.
- 108 Narayanan, R.; Seshadri, S.K. Anodic oxide coatings on Ti–6Al–4V produced from electrolyte containing Ca and P–Corrosion aspects. **Journal of applied electrochemistry**, v. 36, n. 4, p. 475–479, 2006.
- 109 Narayanan, R.; Seshadri, S. Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V–Structural and corrosion aspects. **Corrosion Science**, v. 49, p. 542–558, 2007.
- 110 Pourbaix, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- 111 Lyakishev, N.P.; Pliner, Y.L.; et al. **Niobium in steels and alloys : metallurgical aspects of niobium from mineral deposits, to alloy production and applications**. São Paulo: CBMM, 1984.
- 112 Nowak, I.; Ziolek, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 1999.



- 113 Ramírez, G.; Rodil, S.E.; et al. Amorphous niobium oxide thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 50-51, p. 2714–2721, 2010.
- 114 Chappé, J.M.; Carvalho, P.; et al. Influence of air oxidation on the properties of decorative NbOxNy coatings prepared by reactive gas pulsing. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 11, p. 2363–2367, 2008.
- 115 Çetinörgü-goldenberg, E.; Baloukas, B.; et al. Optical and tribomechanical stability of optically variable interference security devices prepared by dual ion beam sputtering. **Applied Optics**, v. 50, n. 19, p. 3351–3359, 2011.
- 116 Mazur, M.; Szymanska, M.; et al. Determination of optical and mechanical properties of Nb2O5 thin films for solar cells application. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 63–69, 2014.
- 117 Hryniewicz, T.; Rokosz, K.; et al. Applied Surface Science SEM / EDX and XPS studies of niobium after electropolishing. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 357–361, 2012.
- 118 Nagarajan, S.; Raman, V.; et al. Synthesis and electrochemical characterization of porous niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 3, p. 363–366, 2010.
- 119 Eisenbarth, E.; Velten, D.; et al. Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion. **Journal of biomedical materials research. Part A**, v. 79, n. 1, p. 166–75, 2006.
- 120 Ochsenein, A.; Chai, F.; et al. Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol-gel process on titanium substrates. **Acta biomaterialia**, v. 4, n. 5, p. 1506–17, 2008.
- 121 Kokubo, T.; Takadama, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–15, 2006.
- 122 Filho, E.D.A.; Assis, C.M. De; et al. Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-CP modificada por aspersão térmica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1229–1232, 2007.
- 123 Misch, C. **Implantes dentais contemporâneos**. Elsevier Health Sciences Brazil, 2011.
- 124 Pauline, S.A.; Rajendran, N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 448–457, 2014.
- 125 Miyazaki, T.; Kim, H.; et al. Apatite-Forming Ability of Niobium Oxide Gels in a Simulated Body Fluid. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109, n. 11, p. 929–933, 2001.
- 126 Guéhenec, L. Le; Soueidan, A.; et al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, p. 844–854, 2007.

- 127 Oh, H.-J.; Lee, J.-H.; et al. Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method. **Surface and Coatings Technology**, v. 198, n. 1-3, p. 247–252, 2005.
- 128 Chiesa, R.; Sandrini, E.; et al. Osteointegration of titanium and its alloys by anodic spark deposition and other electrochemical techniques: a review. **Journal of applied biomaterials & biomechanics : JABB**, v. 1, n. 2, p. 91–107, 2003.
- 129 Yao, C.; Webster, T.J. Anodization: A Promising Nano-Modification Technique of Titanium Implants for Orthopedic Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 2682–2692, 2006.
- 130 Russell, J.B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 1994.
- 131 Ticianelli, E.A.; Gonzalez, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: EDUSP, 2005.14–24p.
- 132 Sowa, M.; Kazek-Kęsik, A.; et al. Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 11, p. 3129–3142, 2013.
- 133 Lukiyanchuk, I.V.; Rudnev, V.S.; et al. Plasma electrolytic oxide coatings on valve metals and their activity in CO oxidation. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 481–489, 2014.
- 134 Yerokhin, a. L.; Nie, X.; et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2-3, p. 73–93, 1999.
- 135 Matykina, E.; Berkani, a.; et al. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1987–1994, 2007.
- 136 Curran, J. a.; Clyne, T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. **Acta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1985–1993, 2006.
- 137 Yang, B. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, v. 25, n. 6, p. 1003–1010, 2004.
- 138 Tang, G.; Zhang, R.; et al. Preparation of porous anatase titania film. v. 58, p. 1857–1860, 2004.
- 139 Bouchama, L.; Azzouz, N.; et al. Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 676–684, 2013.
- 140 El-Mahdy, G. a. Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solutions. **Thin Solid Films**, v. 307, n. 1-2, p. 141–147, 1997.
- 141 Sowa, M.; Greń, K.; et al. Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 42, p. 529–37, 2014.

- 142 Al-Kharafi, F.M.; Badawy, W. a. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum eis-comparative study. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 16, p. 2623–2626, 1995.
- 143 Kim, H.-K.; Yoo, J.-E.; et al. Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 2675–2678, 2012.
- 144 Choi, J.; Lim, J.H.; et al. Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 1056–9, 2008.
- 145 Luz, A. (2013). Caracterização de superfícies de titânio modificadas anodicamente para aplicação biomédica. 121. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.
- 146 Sul, Y.Y. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. **Biomaterials**, v. 24, n. 22, p. 3893–907, 2003.
- 147 Sowa, M.; Kazek-Kęsik, A.; et al. Modification of tantalum surface via plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 627–636, 2013.
- 148 Ferdjani, S.; David, D.; et al. Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid baths: Phosphorus incorporation into the oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 200, n. 1-2, p. 191–194, 1993.
- 149 Loktrakul, B.; Srimaneepong, V. Calcium phosphate formation on anodized commercially pure titanium in simulated body fluid solution. **Dental Journal**, v. 36, p. 97–106, 2013.
- 150 Ohtsuki, C., Kokubo, T., & Yamamuro, T. (1992). Mechanism of apatite formation on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in a simulated body fluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 143, 84–92.
- 151 Song, W.-H.; Ryu, H.S.; et al. Apatite Induction on Ca-Containing Titania Formed by Micro-Arc Oxidation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2642–2644, 2005.
- 152 Park, I.S.; Woo, T.G.; et al. Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 863–870, 2007.
- 153 Sul, Y.T.; Johansson, C.B.; et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. **Medical Engineering and Physics**, v. 23, p. 329–346, 2001.
- 154 Lugovskoy, A.; Zinigrad, M. Plasma electrolytic oxidation of valve metals. **Journal of the Serbian Chemical Society**, 2013.
- 155 Ryong, K.; Sung, Y.; et al. Applied Surface Science In vitro biological response to the oxide layer in pure titanium formed at different current densities by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 221–227, 2014.

- 156 Machado, K.D. **Teoria do eletromagnetismo**. UEPG, 2000.347p.
- 157 Song, W.-H.; Jun, Y.-K.; et al. Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titania. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3341–9, 2004.
- 158 Han, Y.; Hong, S.-H.; et al. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 168, n. 2-3, p. 249–258, 2003.
- 159 Karlinsey, R.L.; Hara, A.T.; et al. Bioactivity of novel self-assembled crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> microstructures in simulated and human salivas. **Biomedical materials (Bristol, England)**, v. 1, n. 1, p. 16–23, 2006.
- 160 Wei, D.; Zhou, Y. Coatings for Biomedical Implication. **Biomimetic Based Applications**, v. 9, p. 201–225, 2008.
- 161 Dudek, A.; Adamczyk, L. Properties of hydroxyapatite layers. **Optica Applicata**, v. XLIII, p. 145–151, 2013.
- 162 Choudhury, P.; Agrawal, D.C. **Nanomedicine**. Elsevier, 2012.84–127p.
- 163 Balani, K.; Lahiri, D.; et al. The nano-scratch behavior of biocompatible hydroxyapatite reinforced with aluminum oxide and carbon nanotubes. **JOM**, v. 61, n. 9, p. 63–66, 2009.
- 164 Ballo, A.M., Omar, O., et al. Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice. In: **Implant Dentistry - A Rapidly Evolving Practice**. 2011,
- 165 Netz, P.A.; Ortega, G.G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Bookman, 2008.82p.
- 166 Luz, A.; Ribeiro, S.; et al. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174–183, 2008.
- 167 Maliska, A.M. Microscopia eletrônica de varredura. 4.
- 168 Lepienski, C.M.; Foerster, C.E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 1–20, 2003.
- 169 Junior, E.S. (2005). Anodização de titânio comercialmente puro para aplicações biomédicas. *Rio de Janeiro*, 101. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 170 Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. Wiley, 2012.
- 171 Chang, R. **Química Geral**. McGraw Hill Brasil, 1975.264p.