



Influência da agitação do eletrólito na morfologia e microestrutura de revestimentos de TiO_2 crescidos em substratos de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136

Anna Paulla Simon ¹ Amanda Santos de Lima ² Mariana de Souza Sikora ³

06 julho 2017

Resumo – Revestimentos de TiO_2 vêm sendo amplamente estudados no âmbito de aplicações tecnológicas devido sua alta processabilidade, o que garante excelentes propriedades eletrônicas, anticorrosivas e de resistência mecânica, destacando-se sua utilização como catalisador e em materiais biomédicos. Diante disto, o presente trabalho investigou a influência da agitação do eletrólito em revestimentos de TiO_2 nanoporosos, tratados termicamente, crescidos a partir dos substratos Ticp - Ti ASTM F67 (F67) e liga Ti_6Al_4V - Ti ASTM F136 (F136), obtidos através do método eletroquímico de anodização potencioestática. Os resultados das análises de morfologia confirmam a presença de superfícies nanoporosas indicando um aumento na área superficial principalmente nos revestimentos derivados de ambos os substrato quando não empregado a agitação magnética, evidenciando a potencial aplicação tecnológica destes materiais. Em contraste, a utilização da agitação em ambos os substratos está relacionada com menor grau de porosidade, apresentando filmes não homogêneos, no caso do F67, e eletropolidos, no caso do F136. No caso da liga F136, este resultado pode ser explicado pela natureza da liga, mais precisamente por conter beta estabilizadores da estrutura CCC, promovendo dissoluções não homogêneas que levam à estruturas de menor porosidade e cristalinidade.

Palavras-chave: Anodização. Dióxido de Titânio. Agitação magnética. Nanotubos. Biomateriais.

1. INTRODUÇÃO

O Titânio (Ti), bem como suas ligas, são amplamente utilizados em diversos ramos da indústria como na fabricação de pigmentos, catalisadores, em conversores de energia solar e em materiais biomédicos, devido a sua alta processabilidade, alta resistência mecânica e propriedades anticorrosivas.

Como destacado por Tsaryk (2007) e Kumar (2010), estas propriedades anticorrosivas podem ser creditadas a habilidade de formação de um filme de Dióxido de Titânio superficial em ambientes hostis (passivação) que protegem o metal contra a corrosão devido à menor reatividade do óxido formado.

Apesar da formação do óxido ser espontânea, uma

¹ anna17simon@gmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

² amandasnts@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

³ marianasikora@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.



alta porosidade nesta fina camada de óxido (filme) pode ser induzida eletricamente através da anodização potencioestática, que consiste no crescimento de óxido na superfície de metais passiváveis pela imposição de um potencial constante na presença de uma solução eletrolítica. A característica do óxido resultante é complexa, envolvendo reações oscilatórias e fatores como a característica da solução eletrolítica, potencial aplicado, pH, temperatura, agitação, dentre outros.

Destaca-se que a morfologia pode ser otimizada em meios que contenham sais de fluoreto. Segundo Regonini, et al. (2013), estes sais induzem a formação de poros na superfície do óxido barreira (filme compacto de TiO_2 formado no início do processo de anodização) através da solubilização diferencial do mesmo pela formação do complexo $[TiF_6]^{2-}$. Nestes casos, a conservação de massa pode ser descrita através da equação de Nerst-Planck (THÉBAULT, et al., 2016), possuindo três termos de transporte mássico: difusional, convectivo e migracional. Como o transporte migracional foi mantido constante (25 V), a morfologia refletirá o transporte difusional ou convectivo.

Muitos estudos buscam a modificação da superfície de implantes à base de titânio e suas ligas a fim de aumentar a taxa de osseointegração do implante com o corpo humano ou o aumento de área superficial em catalisadores. Com o objetivo de preparar filmes com alta área superficial induzida por anodização visando aplicações tecnológicas, no presente trabalho estudou-se a influência da agitação magnética do eletrólito nas características morfológicas e microestruturais de filmes crescidos em Ti ASTM F67 (F67) e Ti ASTM F136 (F136).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Revestimentos de TiO_2 foram crescidos eletroquimicamente em substratos F67 e de sua liga Ti_6Al_4V (F136). Os substratos foram polidos mecanicamente utilizando lixas de carbetto de silício (mesh 1200) de modo a proporcionar a padronização das superfícies.

Os filmes foram obtidos por anodização potencioestática com aplicação de 25 V utilizando-se uma fonte elétrica de tensão (MINIPA, MPC 303-D) durante 90 minutos em uma célula eletroquímica de vidro com volume 100 cm^3 , contendo 60 cm^3 de solução eletrolítica constituída de 90% (v/v) etilenoglicol (Synth, 99%), 10% (v/v) água destilada e 0,75% m/m NH_4F (Dinâmica, 98%). Como contra-eletrodos utilizou-se um par de placas de Platina (100 mm^2), sendo dispostas no interior da célula paralelamente e simetricamente ao eletrodo de trabalho com distâncias de 13 mm.

De modo a verificar a influência de parâmetros de síntese na morfologia e na microestrutura dos filmes sintetizados, o processo de anodização foi estudado em meio estático e com agitação magnética. Posteriormente, foi realizado o tratamento térmico utilizando uma rampa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir um patamar de $450\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, com resfriamento ambiente.

Todos os filmes sintetizados foram submetidos à caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Zeiss, DSM940), com ampliações de 50 mil vezes, e Difratometria de Raio X - DRX (Rigaku, MiniFlex 600) com fonte de radiação $CuK\alpha$ (0,15418 nm), operando a 40 kV e 15 mA de 20 a 120 (2 Theta) com velocidade de $3\text{ }^\circ/\text{min}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como os parâmetros potencial aplicado ao sistema, tempo de anodização e concentração de eletrólito foram fixados em todas as condições, a variação das características morfológicas sugere a influência da agitação sobre o crescimento dos revestimentos. Tal influência pode ser observada através do perfil da curva cronoamperométrica, Figura 1 (quadros A e B), que descrevem a variação da corrente em função do tempo de anodização.

As curvas mostram um comportamento já reportado na literatura (REGONINI et al, 2015; RICHTER, et al., 2007). Observa-se uma queda abrupta da corrente elétrica nos primeiros instantes de anodização em



função da camada de óxido formada, que se deve a oxidação do metal. Ao atingir certa espessura limite (RICHTER, et al., 2007), há a nucleação de poros pelo ataque deste óxido barreira por íons fluoreto. Estes canais formados apresentam menor resistência a passagem de corrente, logo se observa o aumento da corrente. No estágio final observa-se um patamar de corrente, resultado da equiparação das velocidades das reações de formação e de dissolução do óxido.

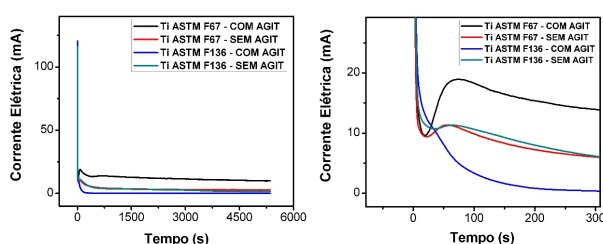


Figura 1 – a) Curvas cronoamperométricas obtidas pelo método de oxidação potencioestática dos substratos F67 e F136 em meio eletrolítico contendo etileno glicol, água (10% m/m) e NH_4F (0,75% m/m) e b) Aproximação da região II de nucleação dos poros.

Este comportamento é observado nas condições estudadas, exceto na condição de agitação usando o substrato F136. Neste caso, a agitação do eletrólito provocou um ataque tão agressivo que proporcionou a dissolução de toda a extensão do filme barreira, não observando a nucleação e formação de poros no óxido formado.

A real interferência da agitação nas condições estudadas pode ser evidenciada através das análises micrográficas das superfícies obtidas por MEV (Figura 2).

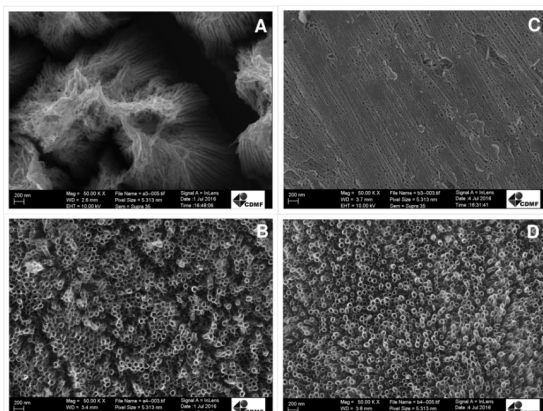


Figura 2 – MEV dos revestimentos anodizados a 0,75% e tratados termicamente a 450 °C nas condições: a) F67 - CA, b) F67 - SA, c) F136 - CA, d) F136 - SA. Legenda CA: com agitação e SA: sem agitação
Fonte: Autoria própria.

Yasuda e Schmuki (2007) destacam que durante o crescimento do filme em meio eletrolítico sem agitação, a evolução e a arquitetura dos poros são controladas pela difusão dos íons fluoreto através do filme formado levando a formação de poros mais homogêneos (Figura 2, quadros b e d), visto que o transporte mássico por migração é constante em ambos os casos. Entre os diversos mecanismos relatados para a iniciação do poro sem a utilização de agitação pode-se citar o proposto por Li, Zhang e Metzger (1998), em Macak, et al. (2007) e Regonini et al. (2013). Tal mecanismo discute a afinidade/reatividade dos íons fluoreto em regiões de baixa resistência, como heterogeneidades exemplificadas pelas regiões de contorno de grãos.

Através ainda da análise das micrografias apresentadas na Figura 2, vemos que a síntese de revestimentos sem agitação do eletrólito é altamente indicada em ambos os substratos, pois promove a formação de uma estrutura porosa homogênea. Estes poros aumentam significativamente a área superficial, quesito muito importante no contexto de aplicações biomédicas, por exemplo. Nestes casos, a estimativa do diâmetro de poro foi de $76,95 \pm 7,40$ nm para o F67 e de $65,45 \pm 5,68$ nm para o F136.

Em contraste com os filmes obtidos sem agitação magnética, o transporte mássico por convecção (agitação) promoveu a formação de morfologias mais heterogêneas por meio da dissolução mais agressiva da camada barreira (Figura 2, quadros a e c), apresentando poros não homogêneos e/ou mal formados, como no caso do substrato F67, favorecendo o crescimento de estruturas heterogêneas isoladas.

Na liga F136, por sua vez, o ataque iônico foi tão agressivo que o filme de óxido obtido a partir do substrato F136 (Figura 2, quadro c) não apresentou as heterogeneidades descritas para o F67. Neste caso, houve o eletropolimento da camada barreira que pode ser atrelado a presença de estabilizadores da fase beta (Cúbica de Corpo Centrado - CCC) no corpo metálico, como destacado por Macak et al. (2005), podendo ser relacionado com a apresentação de



maiores quantidades de regiões de contorno de grãos, ou seja, regiões de menor resistência, o que pode ser comprovado também pela análise da curva de anodização, Figura 1, onde não se observa a região referente à nucleação de poros (região II).

Após a síntese, o tratamento térmico foi empregado para a conversão do óxido amorfo para a fase cristalina anatase (Figura 3). Através das análises de DRX, observou-se a conversão do óxido amorfo (não mostrado) para o óxido cristalino na fase anatase, representada no difratograma pelo sinal em $24,2^\circ$ (2 Theta), denotado pela letra A, os demais picos são referentes ao substrato metálico.

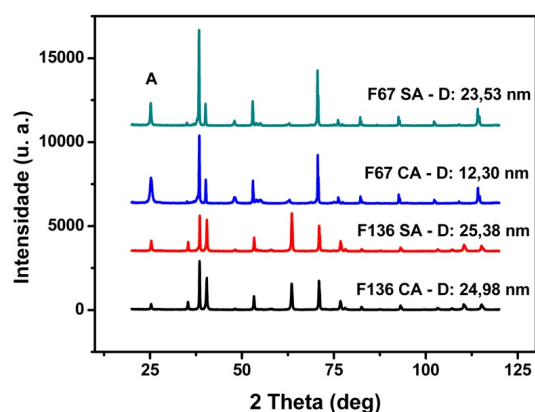


Figura 3 – Difratogramas obtidos para filmes de F67 e liga F136 após tratamento térmico obtidos sob diferentes condições de agitação do meio eletrolítico. Na legenda destaca-se o substrato, a condição de agitação e respectivo tamanho de cristalito indicado pela letra D (nm).
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 3 pode-se verificar que os filmes crescidos a partir do substrato F67 mostraram maiores intensidades da fase cristalina quando comparados com a liga F136. Como já discutido, isto ocorre devido à presença dos estabilizadores de fase CCC na liga F136, particularmente devido à presença de Vanádio, que é facilmente atacado pelos íons fluoreto presentes, levando a uma alta taxa de dissolução do óxido formado. Sobre a utilização da agitação ou não do eletrólito, no caso de filmes obtidos a partir do substrato F67 observou-se uma maior conversão de óxido amorfo em anatase quando há a agitação. Já para a liga F136, a agitação resultou no eletropolimento do filme, o que diminuiu consideravelmente a quantidade de óxido formado superficialmente, refletindo na quantidade de anatase

após o tratamento térmico.

De acordo com Zalnezhad, et al. (2016), quanto maior a intensidade do sinal de anatase, maior o caráter hidrofílico (afinidade com substâncias polares), garantindo maiores interações do material em ambientes polares, característica esta que pode ser útil no cenário de aplicações tecnológicas. Tal aspecto favorece a utilização destes filmes no desenvolvimento de biomateriais ou de novos catalisadores, por exemplo.

No que diz respeito ainda às aplicações destes revestimentos, a estimativa de tamanho de cristalito também pode ser utilizadas na avaliação dos mesmos, segundo a metodologia de Swamy et al. (2006). Sikora et al. (2011) destacam, por exemplo, que existe um efeito misto da morfologia e da microestrutura e que quanto maior o tamanho de cristalito, maior é a fotoatividade dos filmes sintetizados eletroquimicamente, portanto, sua determinação é importante em função da aplicação.

Como pode ser visto na Figura 3, os tamanhos de cristalito para o substrato F67 apresentam grande discrepância e pode ser atribuída a deformação plástica do óxido durante o crescimento de nanotubos quando agitado o eletrólito (D: 12,30 nm) ou não (D: 25,53 nm), sendo esta deformação estrutural relacionada disparidade da presença de anatase pela mudança do caráter de transferência de calor durante o tratamento térmico. No caso da liga F136, a agitação ou não do eletrólito não interferiu no tamanho de cristalito, sendo estimado em $25,18 \pm 0,29$ nm, em média.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a influência do transporte mássico na morfologia e microestrutura de revestimentos de TiO_2 nanoporosos crescidos a partir de substratos de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. A partir dos resultados foi possível correlacionar a morfologia apresentada pelos filmes com parâmetros experimentais de síntese. Pode-se destacar que a evolução e arquitetura de poros homogêneos é



fortemente controlada pelo transporte de íons fluoreto. A introdução da agitação magnética facilita a presença de íons fluoreto na superfície do eletrodo de trabalho, o que leva a altas taxas de dissolução do óxido. Como visto nas amostras estudadas, a agitação levou a geração de poros não homogêneos no caso do substrato F67. Por outro lado, para o substrato F136, a agitação promoveu um ataque homogêneo do óxido por íons fluoreto (dissolução agressiva do filme), levando a formação de um óxido tipo barreira (sem nanotubos visíveis). O tratamento térmico promoveu

a conversão do óxido amorfo em anatase, em diferentes proporções, o que pode ser atribuído às quantidades de óxido amorfo presente após a síntese eletroquímica. Portanto, a otimização de tratamentos superficiais deve ser estudada particularmente para cada substrato e cada tipo de aplicação.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao CNPq, a Central de Análises (UTFPR-PB) e à UTFPR Câmpus Pato Branco pelo auxílio concedido.

REFERÊNCIAS

- HUANG, Lin; NING, Cong-Qin; DING, Dong-Yan; BAI, Shuo; QIN, Rui; LI, Ming, MAO, Da-Li. Wettability and in vitro bioactivity of doped TiO₂ nanotubes. **Journal of Inorganic Materials**, Amsterdã, v. 25, n. 7, jul. 2010.
- KUMAR, Satendra; NARAYANAN, Sankara T. S. N.; RAMAN, Subramanian G. S.; SESHADRI, Sampath K. Thermal oxidation of Ti₆Al₄V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdã, v. 119, jan. 2010.
- LI, Feiyue; ZHANG, Lan; METZGER, Robert M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. **Chemistry of materials**, Washington, v. 10, n. 9, mai. 1998.
- MACAK, Jan M.; TSUCHIYA, Hiroaki; GHICOV, Andrej; YASUDA, Kouich; HAHN, Robert; BAUER, Sebastian; SCHMUKI, Patrik. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Amsterdã, v. 11, n. 1, fev. 2007.
- MACAK, Jan M.; TSUCHIYA, Hiroaki; TAVEIRA, Luciano; GHICOV, Andrej; SCHMUKI, Patrik. Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, Cleveland, v. 75, n. 4, dez. 2005.
- REGONINI, Domenico; BOWEN, Chris R.; Jaroenworuluck, Angkhana; STEVENS, Ron. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Amsterdã, v. 74, n. 12, dez. 2013.
- RICHTER, Christiaan; WU, Zhen; PANAITESCU, Eugen; WILLEY, Ronald J; MENON, Latika. Ultra-High-Aspect-Ratio Titania Nanotubes. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 7, mar. 2007.
- SIKORA, Mariana S.; ROSARIO, Adriane V.; PEREIRA, Ernesto C.; PAIVA-SANTOS, Carlos O. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H₃PO₄. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 9, p. 3122–3127, 2011.
- SWAMY, Varghese; MUDDLE, Barry C.; DAI, Qing. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 16, p. 163118, 2006.
- THÉBAULT, Florian, VUILLEMIN, Bruno; OLTRA, Roland; KUNZE, Julia; SEYEUX, Antoine; SCHMUKI, Patrik. Modeling of growth and dissolution of nanotubular titania in fluoride-containing electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 12, n. 3, p. C5–C9, ago. 2009.
- TSARYK, Roman; KALBACOVAB, Marie; HEMPELB, Ute; SCHARNWEBER, Dieter; UNGERA, Ronald E.; DIETERB, Peter; KIRKPATRICKA, James C.; PETERSA, Kirsten. Response of human endothelial cells to oxidative stress on Ti₆Al₄V alloy. **Biomaterials**, Amsterdã, v. 28, fev. 2007.
- YASUDA, Kouji, SCHMUKI, Patrik. Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 52, n. 12, mar. 2007.
- ZALNEZHAD, Erfan; MALEKI, Elaheh; BANIHASHEMIAN, Seyedeh M.; Park, Joon W., KIM, Young-Beom; SARRAF, Masoud; SARHAN, Ahmed A; RAMESH, Singh. Wettability, structural and optical properties investigation of TiO₂ nanotubular arrays. **Materials Research Bulletin**, Amsterdã, v. 78, jun. 2016.



Influence of electrolyte stirring on the morphology and microstructure of TiO₂ coatings grown on substrates of Ti ASTM F67 and Ti ASTM F136

Anna Paulla Simon⁴ Amanda Santos de Lima⁵ Mariana de Souza Sikora⁶

06 julho 2017

Abstract – TiO₂ coatings has been widely studied in scope of technological applications due to its high workability, which ensures excellent electronic, corrosion resistance and mechanical properties, being highlighted its use as a catalyst and biomedical materials. Given this, the present study investigated the influence of electrolyte magnetic stirring on nanoporous TiO₂ coatings, annealed, grown from substrates Ticp - Ti ASTM F67 (F67) and it's alloy Ti₆Al₄V - Ti ASTM F136 (F136), obtained by the electrochemical method of potentiostatic anodization. The results of the morphological analysis confirm the presence of nanoporous surfaces indicating an increase on surface area mainly in coatings derived from both substrates when it was not employed magnetic stirring, indicating the potential technological applications of these materials. In contrast, the use of stirring bath on both substrates is related to a lower degree of porosity, presenting nonhomogeneous films, in case of F67, and electropolished, in case of F136. For F136, this result can be explained by the nature of the alloy, more precisely by containing beta stabilizers of FCC structure, promoting inhomogeneous dissolution leading to a lower porosity structure and crystallinity.

Keywords: Anodizing. Titanium dioxide. Magnetic Agitation. Nanotubes. Biomaterials.

Correspondência:

Mariana de Souza Sikora

Via do Conhecimento, Km 1 CEP 85503-390, Caixa Postal 571, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Recebido: 13/12/2016

Aprovado: 06/07/2017

Como citar: SIMON, Anna Paulla; LIMA, Amanda Santos de; SIKORA, Mariana de Souza. Influência da agitação do eletrólito na morfologia e microestrutura de revestimentos de TiO₂ crescidos em substratos de Ti ASTM F67 e Ti ASTM F136. *Syn. scy. UTFPR*, Pato Branco, v. 12, n. 1, p. 147–152. 2017. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: "registro apenas quando a revista for depositada no portal do PERI"



Direito autorial: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença **Creative Commons** Atribuição 4.0 Internacional.

⁴ anna17simon@gmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁵ amandasnts@hotmail.com, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.

⁶ marianasikora@utfpr.edu.br, Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR, Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Paraná, Brasil.