

Anodização de titânio em ácido cítrico

Titanium anodizing in citric acid

Anodizado de titanio en ácido cítrico

Recebido: 24/05/2022 | Revisado: 11/06/2022 | Aceito: 16/06/2022 | Publicado: 18/06/2022

Tayná Aparecida Kieser

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0705-8937>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: taynakieser.nh@hotmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>
Projeto de Fixação de Recursos Humanos do CNPq - Nível A (RHAE), Brasil
E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Fernando Dal Pont Morisso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: morisso@feevale.br

Tiele Caprioli Machado

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3787-7976>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: tiele@feevale.br

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0850-4003>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: ctofeevale@gmail.com

Resumo

O processo de anodização de titânio utilizado em implantodontia e ortopedia crânio-facial, atualmente, utiliza eletrólito à base de ácido fluorídrico (HF) para obtenção de estruturas porosas no titânio. O HF é altamente corrosivo e o seu descarte é restrito às empresas com habilitação especial para fazê-lo. Assim, o objetivo deste trabalho avaliar o comportamento de amostras de titânio anodizadas em diferentes condições, a fim de determinar os melhores parâmetros de processo. As concentrações do eletrólito de ácido cítrico utilizadas foram: 62%, 31% e 15%; e os tempos de anodização: 1, 5, 30 e 60 minutos. Para tanto, realizou-se análises dos transientes de anodização das amostras e análises morfológicas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Molhabilidade, análises químicas semiquantitativas por meio de Espectroscopia De Energia Dispersiva (EDS); e análise eletroquímica de Polarização Eletrodinâmica. As amostras Ti15-300 e Ti62-1800 apresentaram formações porosas significativas. Com base nos dos resultados obtidos, pode-se afirmar que houve dissolução química do óxido para formação dos poros, devido a concentração do eletrólito, já que o mesmo apresenta pequena quantidade de oxigênio em comparação a uma solução aquosa. Estes resultados foram confirmados por meio de ensaios realizados nas amostras posteriormente às anodizações. Assim, conclui-se que o ácido cítrico é uma alternativa promissora para substituição do eletrólito à base de HF para obtenção de estruturas porosas, principalmente utilizando o eletrólito de ácido cítrico em concentração de 15%, com tempo de anodização de cinco minutos.

Palavras-chave: Titânio; Anodização; Ácido cítrico.

Abstract

The industrial process of anodizing titanium used in implantology and craniofacial orthopedics, currently uses hydrofluoric acid (HF) based electrolyte to obtain porous structures in titanium. HF is highly corrosive and its disposal is restricted to companies with special authorization to do so. Thus, the objective of this work is to anodize titanium samples using citric acid electrolyte and evaluate the behavior of anodized titanium samples under different conditions, determining the best process parameters. The electrolyte concentrations used were: 62%, 31% and 15%, and the anodizing times: 1, 5, 30 and 60 minutes. For that, analyzes of the anodizing transients of the samples and morphological analyzes were carried out by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Wettability, semiquantitative chemical analyzes by means of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and also electrochemical analysis of Electrodynamic Polarization. The Ti15-300 and Ti62-1800 samples showed significant porous formations. Through the results obtained, it is possible to affirm that there was chemical dissolution of the oxide to form the pores, due to the concentration of the electrolyte, since it has a small amount of oxygen compared to an aqueous solution. These results were confirmed through tests carried out on the samples after anodizing. Thus, it was concluded that

citric acid is a promising alternative to replace the HF-based electrolyte to obtain porous structures, mainly using citric acid electrolyte at a concentration of 15%, with an anodizing time of 5 minutes.

Keywords: Titanium; Anodizing; Citric acid.

Resumen

El proceso industrial de anodizado de titanio utilizado en implantología y ortopedia craneofacial, actualmente utiliza electrolitos a base de ácido fluorhídrico (HF) para obtener estructuras porosas en titanio. El HF es altamente corrosivo y su eliminación está restringida a empresas con autorización especial para ello. Así, el objetivo de este trabajo es anodizar muestras de titanio utilizando electrolito de ácido cítrico y evaluar el comportamiento de las muestras de titanio anodizado bajo diferentes condiciones, determinando los mejores parámetros de proceso. Las concentraciones de electrolito utilizadas fueron: 62%, 31% y 15%, y los tiempos de anodizado: 1, 5, 30 y 60 minutos. Para ello, se realizaron análisis de los transitorios de anodizado de las muestras y análisis morfológicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Humectabilidad, análisis químicos semicuantitativos mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) y también análisis electroquímico de Polarización Electrodinámica. Las muestras de Ti15-300 y Ti62-1800 mostraron formaciones porosas significativas. A través de los resultados obtenidos, es posible afirmar que hubo disolución química del óxido para formar los poros, debido a la concentración del electrolito, ya que tiene una pequeña cantidad de oxígeno en comparación con una solución acuosa. Estos resultados fueron confirmados a través de pruebas realizadas en las muestras después del anodizado. Así, se concluyó que el ácido cítrico es una alternativa promisoría para reemplazar el electrolito a base de HF para la obtención de estructuras porosas, utilizando principalmente electrolito de ácido cítrico a una concentración del 15%, con un tiempo de anodizado de 5 minutos.

Palabras clave: Titanio; Anodizado; Acido citrico.

1. Introdução

O titânio comercialmente puro tem sido usado na produção de próteses e implantes ortodônticos devido as suas características de biocompatibilidade e alta resistência a corrosão (Saurabh et al., 2022). O estudo realizado por Branemark *et al.* (1969), foi um dos pioneiros na utilização do metal em próteses e implantes.

Nos implantes, o processo de formação de tecido ósseo formado diretamente na sua superfície é chamado de osseointegração, ou seja, é a capacidade do material aderir ao sítio ósseo de implantação de tal forma que há integração total do material, sem formação de interstício ou encapsulamento. Além disso, a osseointegração é um dos principais fatores responsáveis pelo sucesso no desempenho de um implante (Graef et al., 2021). Características físico-químicas, como composição química, rugosidade, molhabilidade e energia de superfície são alguns dos parâmetros mais importantes que podem influenciar as interações osso-implante. Estudos indicam que a rugosidade superficial dos implantes de titânio afeta a morfologia da osseointegração e sua fixação biomecânica (Sul et al., 2005; Elias et al., 2008). Nesse sentido, a formação de superfícies de titânio porosas tem ganhado destaque com propriedades excelentes de osseointegração e tem sido obtidas principalmente por meio do processo de anodização com uso de HF (Kunst et al., 2021).

A anodização de titânio possibilita a formação de filmes finos de TiO_2 e filmes superficiais de óxido poroso, sendo o primeiro utilizado em células fotovoltaicas e o segundo em implantes dentários devido as suas características biomiméticas. (Bonatto, 2009). Dessa forma, já é um processo bastante utilizado industrialmente.

Particularmente para uso como biomaterial em implantes ortopédicos e dentários, o titânio vem sendo anodizado em eletrólitos a base de HF ou H_2SO_4 para modificação superficial, formando nanoporos e aumentando a adesão no tecido ósseo (Lima, 2012; Souza, 2002). Os métodos de oxidação anódica utilizados na década de 90 geravam poros de aproximadamente 10 μm de diâmetro. Porém, apesar de serem utilizados para a finalidade mencionada, um consenso geral definia na época como diâmetro ideal dimensões de 300 a 400 μm (Dunn et al., 1992). Estudos mais recentes mostram que a aceleração da atividade celular é mais eficaz para diâmetros de tubos de aproximadamente 15 nm, enquanto nanotubos com diâmetros maiores que 50 nm podem levar a um acentuado decaimento na atividade celular (Bauer et al., 2009).

A literatura mostra que o titânio normalmente é anodizado em eletrólito contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4). Quanto maior é a concentração de H_2SO_4 no eletrólito, mais rápida é a taxa de formação e cristalização de óxido de titânio (Indira et al., 2015). O ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) sozinho pode ser utilizado como eletrólito, porém é menos eficiente para a formação de

óxidos de titânio que o ácido sulfúrico. Devido ao impacto ambiental negativo do H_2SO_4 , e o ácido cítrico se mostrar uma alternativa viável e ecologicamente melhor, Shan et al. (2021) desenvolveram uma forma de aprimorá-lo, a fim de reduzir a utilização dessa solução tão agressiva para o meio ambiente e possibilitar a transferência tecnológica para as indústrias de anodização de miniplacas de titânio utilizadas em implantodontia e ortopedia crânio-facial.

Nesse contexto, um processo a se destacar é o industrial de anodização de miniplacas de titânio utilizadas em implantodontia e ortopedia crânio-facial, realizado em eletrólito a base de ácido fluorídrico para obtenção da estrutura porosa. A utilização do ácido fluorídrico, que é indispensável no processo utilizado na atualidade para obtenção de estruturas de óxido de titânio poroso, torna o ambiente laboratorial insalubre e com grande nocividade à saúde do operador (Lima, 2012; Souza, 2002). Existem relatos de acidentes envolvendo desde falta de uso de equipamentos de proteção individual (EPI) até problemas de armazenamento do ácido (Theisen, 2020).

As empresas fabricantes de miniplacas ortodônticas com superfícies de óxido de titânio poroso obtidas através de anodização, e que utilizam HF como eletrólito, devem tomar medidas de segurança rigorosas, assim como garantir o cumprimento de legislações ambientais e manter procedimentos específicos. Os procedimentos vão desde licenças para aquisição de insumos sob jurisdição do exército, contratos de recolhimento especial dos efluentes líquidos (que devem ficar armazenados) por empresa credenciada, até instalações laboratoriais pertinentes ao manuseio de substâncias ácidas e estrutura para emergências em caso de acidentes, como rotas de saída demarcadas, lava-olhos e variados procedimentos estabelecidos. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é preparar e caracterizar amostras de titânio através do processo de anodização, utilizando eletrólito ambientalmente correto de ácido cítrico.

2. Metodologia

Materiais

No total, foram utilizadas 15 amostras de titânio para o desenvolvimento deste trabalho. Duas delas foram decapadas: uma no processo tradicional, utilizando uma solução de 40% de ácido fluorídrico e 60% de ácido nítrico e outra com ácido cítrico em temperatura aproximada de $150^{\circ}C$. A terceira não foi decapada. Além disso, quatro amostras foram anodizadas em eletrólito de ácido cítrico em concentração de 62%, quatro em concentração de 31% e quatro em concentração de 15%. Cada concentração foi anodizada durante 1 minuto, 5 minutos, 30 minutos e 60 minutos.

Preparação das amostras

Para anodização das amostras, foi empregada a técnica de contato, na qual um fio condutor é fixado de um dos lados da amostra com auxílio de fita isolante líquida. As amostras devem secar por no mínimo 24h para manuseio posterior. A superfície anodizada é a oposta à fixação do fio condutor.

Decapagem

A primeira etapa da metodologia deste trabalho foi a decapagem. Esta etapa de limpeza da superfície da amostra, pela qual os óxidos formados ao ar e qualquer impureza contida na superfície da amostra são retirados através de ataque ácido. Nesta primeira etapa, foi realizado o primeiro teste de substituição do HF por ácido cítrico. Foram preparadas três amostras: a primeira de titânio sem decapagem; a segunda amostra foi decapada utilizando ácido cítrico com concentração de 62%, aquecido à $150^{\circ}C$, com auxílio de um agitador magnético de marca Fisatom, com capacidade de aquecimento até $360^{\circ}C$, durante 60 minutos; e a terceira amostra de titânio foi decapada com solução de $HF:HNO_3$, em temperatura ambiente, por cinco segundos. Na decapagem, as amostras são mergulhadas na solução nas condições já apresentadas, e na sequência lavadas com água deionizada. Após as decapagens, as superfícies das três amostras foram analisadas visualmente, assim como o tempo

e condições de decapagem foram levadas em consideração para determinação da melhor condição para utilização neste trabalho.

O volume de ácido cítrico inicial era de 50 mL e o volume final, após os 60 minutos, era de 25mL, ou seja, houve evaporação de aproximadamente 50% do volume de ácido utilizado.

Anodização

A segunda etapa da metodologia é a anodização. As amostras foram anodizadas com o auxílio de uma fonte de tensão de 300 V e corrente de 0,5 A, acoplada a um computador com *software* de anodização para registro dos dados. Corrente e tensão foram deixadas em aberto para aplicação da capacidade máxima da fonte. As amostras de titânio foram conectadas como ânodo e o cátodo utilizado também foi uma placa de titânio, posicionada em frente a amostra a ser anodizada.

Variação dos parâmetros de anodização

Com base na pesquisa desenvolvida (Roberge, 1999), foram definidos os parâmetros para anodização das amostras em solução de ácido cítrico como eletrólito. Os parâmetros de anodização que tiveram variação foram a concentração de ácido cítrico no eletrólito e o tempo de anodização. Não houve variação de temperatura. Na Tabela 1, observa-se os parâmetros adotados para as anodizações das amostras de titânio.

Tabela 1. Parâmetros de anodização das amostras de titânio.

Amostra	Concentração ácido cítrico	Tempo de anodização
Ti62-60	62%	1min
Ti62-300	62%	5min
Ti62-1800	62%	30min
Ti62-3600	62%	60min
Ti31-60	31%	1min
Ti31-300	31%	5min
Ti31-1800	31%	30min
Ti31-3600	31%	60min
Ti15-60	15%	1min
Ti15-300	15%	5min
Ti15-1800	15%	30min
Ti15-3600	15%	60min

Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

A variação da concentração de eletrólito foi definida de maneira a utilizar-se a condição mais extrema, ou seja, a apresentada em bibliografia, que indica que a corrosão do titânio em ácido cítrico ocorre em concentração 62% (Roberge, 1999), e testar também menores concentrações de ácido, buscando alternativas menos agressivas (Shan et al., 2021).

Caracterização das amostras

As amostras foram avaliadas quanto ao ângulo de contato, utilizando-se o equipamento de medição do ângulo de contato, OCA 15EC, marca Labcontrol®. A técnica é utilizada para determinação do ângulo de contato da água pelo método da gota séssil formado com óxido, com o objetivo de verificar a capacidade hidrofílica do óxido. Na execução da análise de ângulo de contato utilizou-se uma seringa com agulha de 0,4 mm de espessura, carregada com água deionizada, que teve o

volume de 8,3 μL dispensado com vazão de 2,0 $\mu\text{L/s}$.

A morfologia das amostras foi analisada por MEV utilizando o equipamento da marca Jeol® e modelo JSM-6510LV. Com o objetivo de caracterizar as superfícies dos filmes obtidos, por meio de observações da morfologia e identificação dos elementos químicos presentes, foram realizados os ensaios de MEV e EDS respectivamente. Após as anodizações, as amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial. Antes da análise de MEV as amostras foram metalizadas com alvo de ouro, para permitir a condução elétrica e a obtenção das imagens. As micrografias de todas as amostras anodizadas foram captadas em magnitude de 500, 5000 e 10000x. Para as amostras que apresentaram porosidade em quantidade significativa, também foram captadas as micrografias em magnitude 20000x.

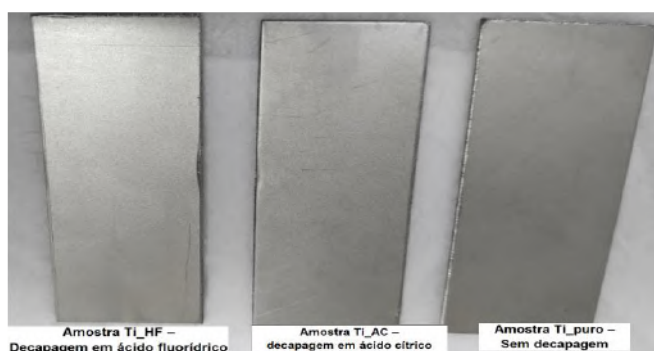
A avaliação do comportamento eletroquímico das amostras de titânio anodizadas foi realizada através do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica. O mesmo foi realizado com o intuito de avaliar e comparar a eficiência das propriedades anticorrosivas das amostras. Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando o equipamento potenciostato da marca AUTOLAB®, modelo PGSTAT 302. Os resultados foram obtidos em meio não agitado e naturalmente aerado. Como eletrólito utilizou-se a solução *simulated body fluid* (SBF) a um pH 7,41 e temperatura de 37 °C, a fim de simular as condições no ambiente corpóreo. Entre as diversas técnicas desenvolvidas para o estudo do comportamento de biomateriais, a utilização de uma solução de SBF, como eletrólito para avaliação do comportamento eletroquímico, têm se mostrado bastante promissora para fins de simulação das condições do ambiente corpóreo. O intervalo de varredura utilizado no ensaio foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Salvador et al., 2016).

3. Resultados e Discussão

Decapagem

Após o processo de decapagem descrito na metodologia, o ácido restante no béquer apresentou uma cor levemente amarelada, o que indica que há a possibilidade de ter havido remoção do óxido superficial da amostra de titânio, no entanto, visualmente não foi possível visualizar diferenças significativas na superfície das amostras decapadas e da não decapada, como é observado na Figura 1.

Figura 1. Amostras de titânio puro decapadas com ácido fluorídrico, ácido cítrico e sem decapagem.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

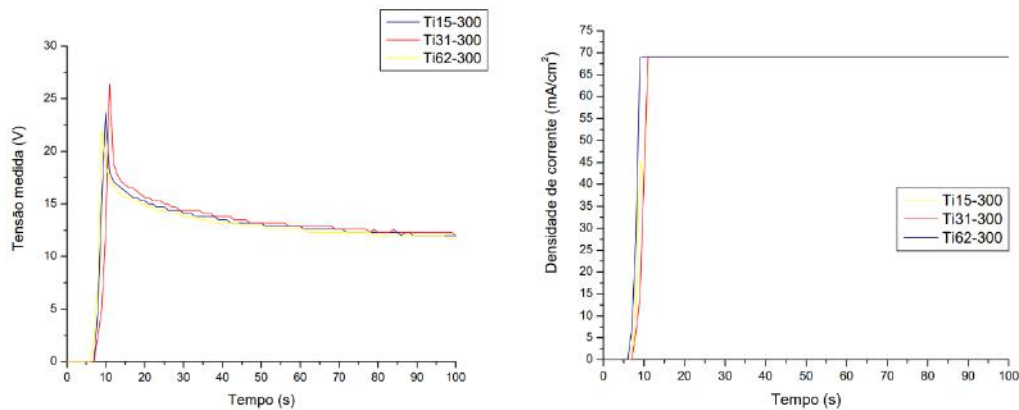
O ácido cítrico atingiu a temperatura final de 150° C somente 50 minutos após o início do aquecimento, período no qual o ácido iniciou a mudança de cor, mas até este momento, o mesmo já havia evaporado ao ambiente quase metade do volume inicial. Esperava-se que houvesse a decapagem de acordo com as informações retiradas do livro “*Handbook of Corrosion Engineering*”, de Pierre R. Roberge, publicado em 1999, que diz que a amostra deveria dissolver em ácido cítrico,

em temperatura de 150° C. No entanto, devido à perda de volume de aproximadamente 50% do ácido cítrico na decapagem, e do tempo necessário para que o ácido atinja a temperatura de 150° C, decidiu-se por não dar continuidade nos testes, e utilizar a condição de decapagem já utilizada no artigo de Kunst et al.(2021), utilizando solução de HF:HNO₃, em temperatura ambiente, durante cinco segundos.

Análise dos transientes de anodização

A Figura 2 mostra o comportamento da curva de tensão medida, ou potencial, em Volts, obtida para as amostras Ti15-300, Ti31-300 e Ti61-300. Como toda a variação no processo ocorre nos segundos iniciais da anodização, e as curvas obtidas em todas as amostras anodizadas apresentaram comportamento semelhante, a seguir é apresentado gráfico dos transientes de anodização das amostras de cinco minutos. Para melhor visualização do comportamento das amostras, os transientes foram plotados até 100 segundos.

Figura 2. Transientes de densidade de corrente (mA/cm²) e de potencial (V) de titânio anodizado em ácido cítrico com concentrações 15%, 31% e 62% durante cinco minutos.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

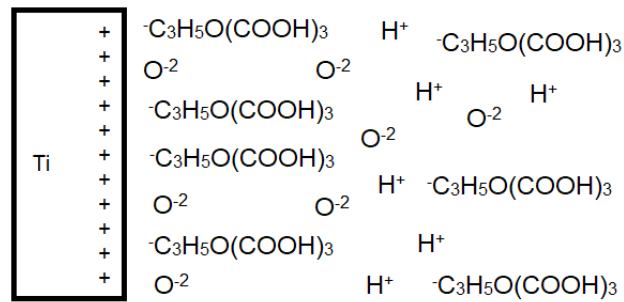
No início da anodização, a tensão medida sobe abruptamente em linha reta nos segundos iniciais e após atingir picos de, no máximo 28V e no mínimo 21V (considerando os transientes das 12 amostras anodizadas), sofrem queda abrupta em formato de meia parábola em poucos segundos. A curva estabiliza em torno de 12V e segue assim até o final do processo. A formação do óxido ocorre nestes primeiros segundos de anodização.

No caso da densidade de corrente, o aumento ocorre abruptamente também nos primeiros segundos de anodização, entre cinco e 10 segundos de anodização, quando atinge em torno de 69 mA/cm² e estabiliza. A corrente segue assim até o final do processo. O comportamento se repetiu independentemente do tempo de duração da anodização.

A explicação para a formação de óxidos em eletrólitos orgânicos é apresentada no artigo de Mueller *et al.* (2021). Os autores explicam que quando um metal entra em contato com um meio aquoso os íons de oxigênio da peça se alinham em sua interface. Ao iniciar a anodização, todo o oxigênio da interface é consumido e o oxigênio do meio do eletrólito migra para a interface, para que continue o crescimento do óxido.

O processo de dissolução do óxido em eletrólito orgânico ocorre conforme esquema apresentado na Figura 3.

Figura 3. Esquema de formação de óxido em titânio anodizado em eletrólito de ácido cítrico.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Na Figura 3 é representado o esquema de anodização iniciado com íons de oxigênio competindo com íons de citrato de hidrogênio pela superfície do metal no eletrólito de ácido cítrico. Para que a camada de óxido cresça durante o processo de anodização, é necessário que os íons de oxigênio migrem para a superfície do metal (Kunst et al., 2021). Como existem citratos de hidrogênio disponíveis na solução, estes também migrariam para a superfície do metal, ocupando espaço na superfície do titânio dificultando o acesso dos íons oxigênio ao metal. No entanto, como a molécula de ácido cítrico é maior em volume do que o íon oxigênio, este íon conseguiria alcançar a superfície do titânio, mas com menor frequência do que em um eletrólito ácido usual (Shan *et al.*, 2021).

Nas amostras anodizadas em ácido cítrico, os íons de oxigênio são consumidos no aumento de potencial, até o primeiro pico, devido ao processo de transferência de carga. Como o eletrólito orgânico tem pouco oxigênio, continua passando corrente, e começa a dissolução do óxido. Esta segunda parte do processo é controlada por transferência de massa. Acredita-se que a formação de poros ocorre nesta segunda parte do processo, e após a corrente estabilizar, a camada de óxido formada passa a sofrer ataque e dissolução (Shan et al., 2021).

Análise das cores dos óxidos

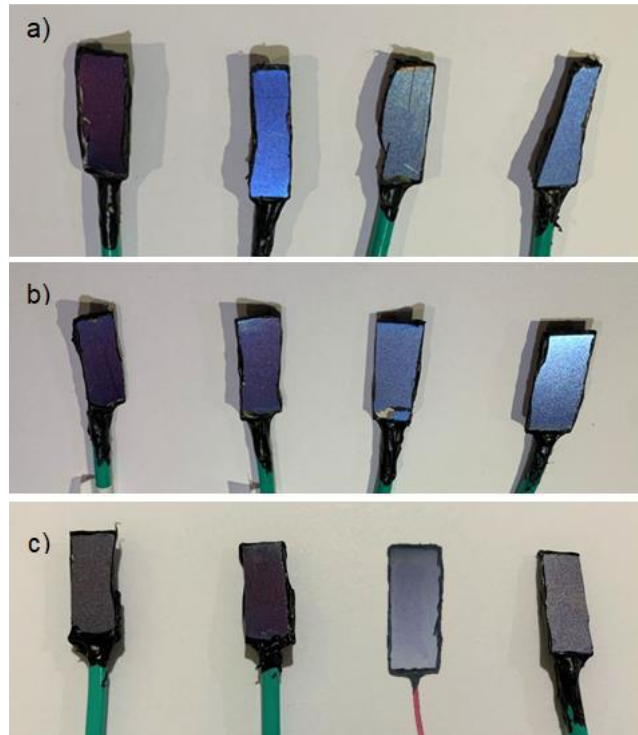
A Figura 4 apresenta uma variação de cores nos óxidos formados. Verifica-se que as amostras anodizadas por menos tempo, apresentam cores de óxidos mais intensas e conforme o tempo de anodização é aumentado, as amostras passam a apresentar cores mais claras.

As amostras anodizadas por menor tempo apresentaram tonalidades de roxo; conforme o tempo de anodização foi aumentado, o roxo passou ao azul, que ficou mais claro ainda nas amostras anodizadas por 30 e 60 minutos.

As mudanças de cores e tonalidades em amostras anodizadas ocorrem em função de condições de processo, tais como potencial aplicado, tempo e eletrólito empregado (Diamanti et al., 2008; Fuhr et al., 2016). Assim, devido aos transientes das amostras apresentarem comportamento muito semelhante, e haver variação de cor dos óxidos anodizados no mesmo eletrólito, é possível afirmar que a variação de espessura do óxido obtido em eletrólito de ácido cítrico varia conforme o tempo de anodização (Roberge, 1999).

A diminuição de intensidade das cores dos óxidos também corrobora com os resultados dos transientes de anodização, que indicam que a formação do óxido ocorre nos primeiros segundos e após atingir os picos apresentados nos gráficos dos transientes, inicia-se a dissolução do mesmo (Fuhr et al., 2020).

Figura 4. Amostras anodizadas em eletrólito de ácido cítrico em a) concentração de 15%, durante um, cinco, 30 e 60 minutos; b) concentração de 31% durante um, cinco, 30 e 60 minutos; e c) concentração de 62% durante um, cinco, 30 e 60 minutos.

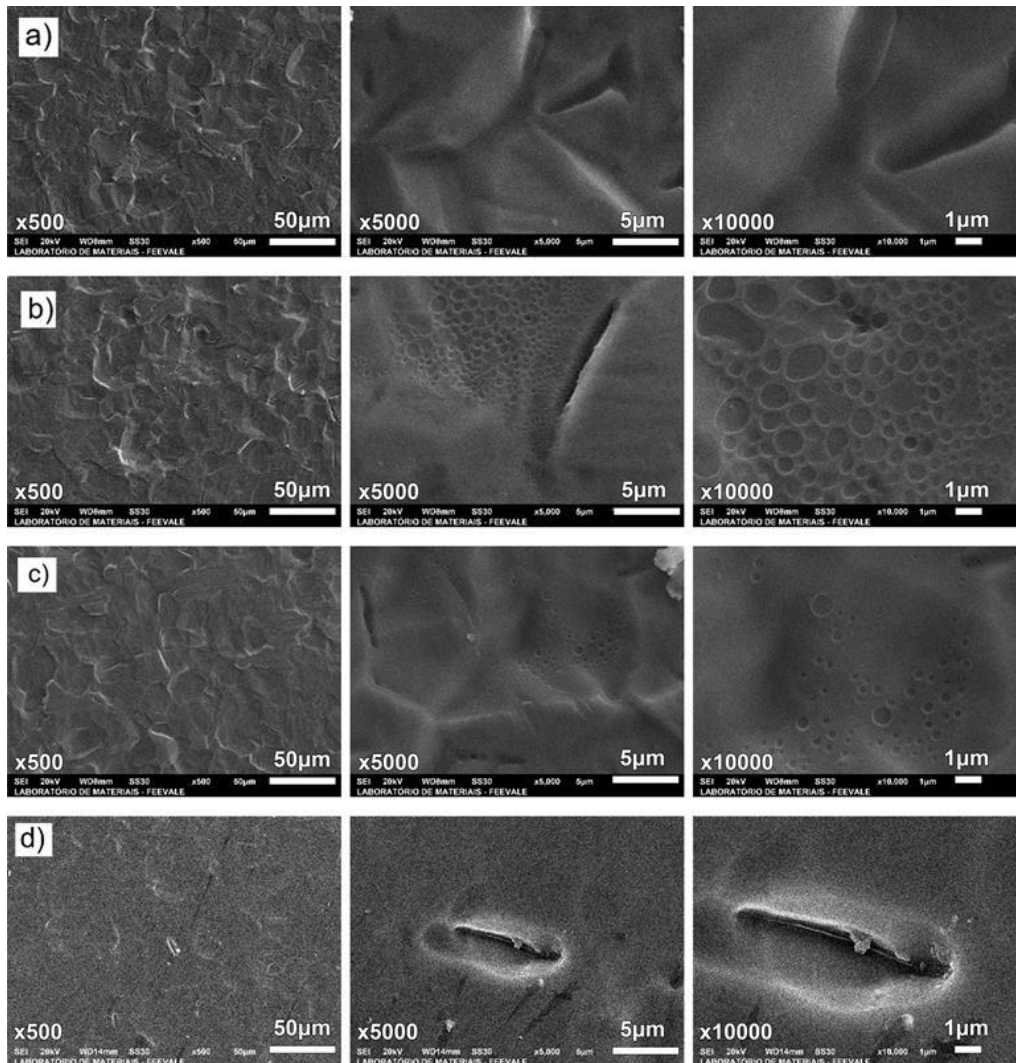


Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Análise da superfície por MEV e EDS

Na Figura 5 é apresentada as micrografias obtidas ao MEV em vista de topo das amostras. As imagens são de magnitude 500, 5000 e 10000 x. Analisando as micrografias das amostras anodizadas em ácido cítrico com concentração 15%, verifica-se na Figura 5 (b) a formação porosa obtida para anodização durante cinco minutos, já na Figura 5 (c), a qual a amostra foi anodizada durante 30 minutos, a formação está mais esparsa, mesmo que também sejam observados poros.

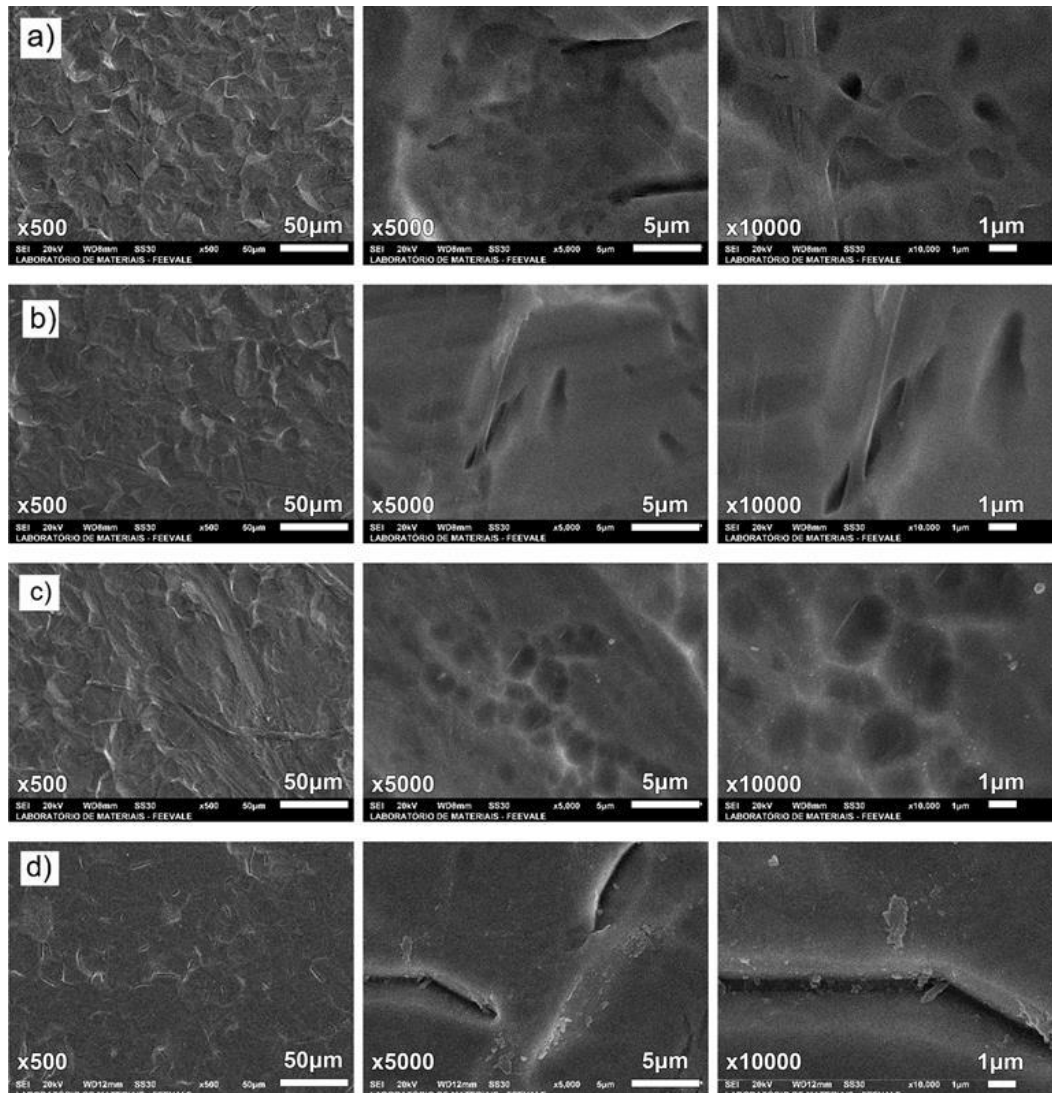
Figura 5. MEV das amostras a) Ti15-60; b) Ti15-300; c) Ti15-1800; e d) Ti15-3600 em magnitudes 500, 5000 e 10000 x.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

As amostras anodizadas em ácido cítrico com concentração 31% apresentadas na Figura 6 não apresentaram porosidade significativa.

Figura 6. MEV das amostras a) Ti31-60; b) Ti31-300; c) Ti31-1800 e d) Ti31-3600 em magnitudes 500, 5000 e 10000 x.



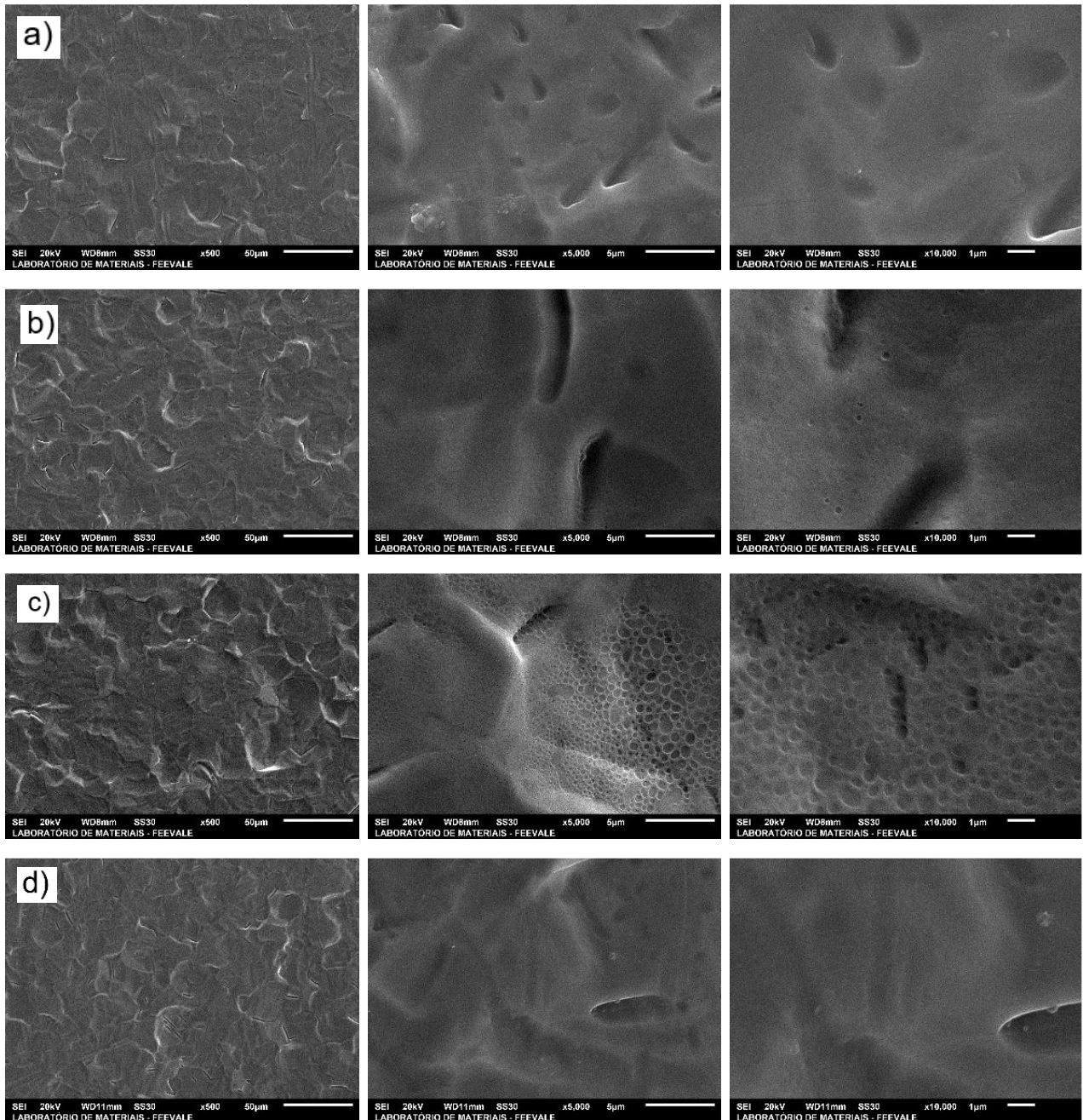
Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Na Figura 7 é apresentada as micrografias obtidas ao MEV das amostras anodizadas na concentração de 62% de ácido cítrico. Observa-se uma formação porosa mais evidente na amostra da Figura 7 (c), mas também é visível na Figura 7 (d), embora em formações menos nítidas.

A dissolução química do óxido em eletrólitos orgânicos (neste caso o ácido cítrico) depende do teor em água, devido ao fato do eletrólito orgânico apresentar pequena quantidade de oxigênio em comparação a uma solução aquosa (Wan et al., 2009).

Observando as micrografias das amostras anodizadas, é possível afirmar que houve formação de diferentes morfologias de poros em algumas amostras. No entanto, as amostras Ti15-300, Ti15-1800 e Ti62-1800 apresentaram poros em maior quantidade, com uma maior repetibilidade, e com área significativa de formação.

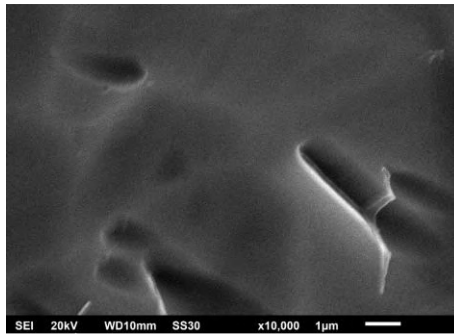
Figura 7. MEV das amostras a) Ti62-60; b) Ti62-300; c) Ti62-1800; e d) Ti62-3600 em magnitudes 500, 5000 e 10000 x.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Comparando as amostras anodizadas em ácido cítrico com a micrografia do titânio puro, sem tratamentos de superfície (Figura 8), observa-se que as amostras anodizadas durante 1 minuto, não apresentaram poros, para nenhuma das concentrações de ácido. Acredita-se que isso ocorre, pois todos os elementos da superfície são consumidos nos primeiros segundos, mas não é iniciado o processo de transferência de massa, apresentado nos resultados dos transientes de anodização (Fuhr et al., 2020).

Figura 8. Micrografia de amostra de titânio puro, sem tratamentos de superfície, em magnitude 10000 x.

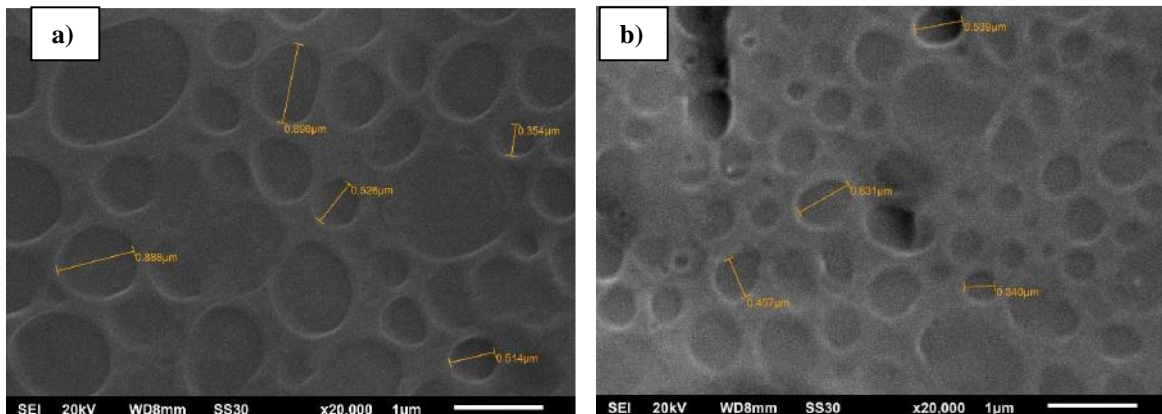


Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Acredita-se que a formação de poros tenha ocorrido mais tardiamente no eletrólito de ácido cítrico em concentração de 62% pois estava na temperatura ambiente, pois o íon orgânico, presente em maior quantidade neste eletrólito, pode apresentar efeitos retardantes conforme observado por Roberge, 1999 na temperatura de 90°C.

Os resultados de MEV corroboram com os resultados discutidos nos transientes de anodização das amostras, onde explica-se que o fator determinante para a formação de poros em eletrólitos orgânicos é a quantidade de água presente no eletrólito, devido à baixa quantidade de oxigênio do mesmo. Para melhor visualização dos poros obtidos nas amostras Ti15-300 e Ti62-1800, foram coletadas no MEV as micrografias das amostras em magnitude 20000x e os poros obtidos foram medidos no MEV, conforme Figura 9.

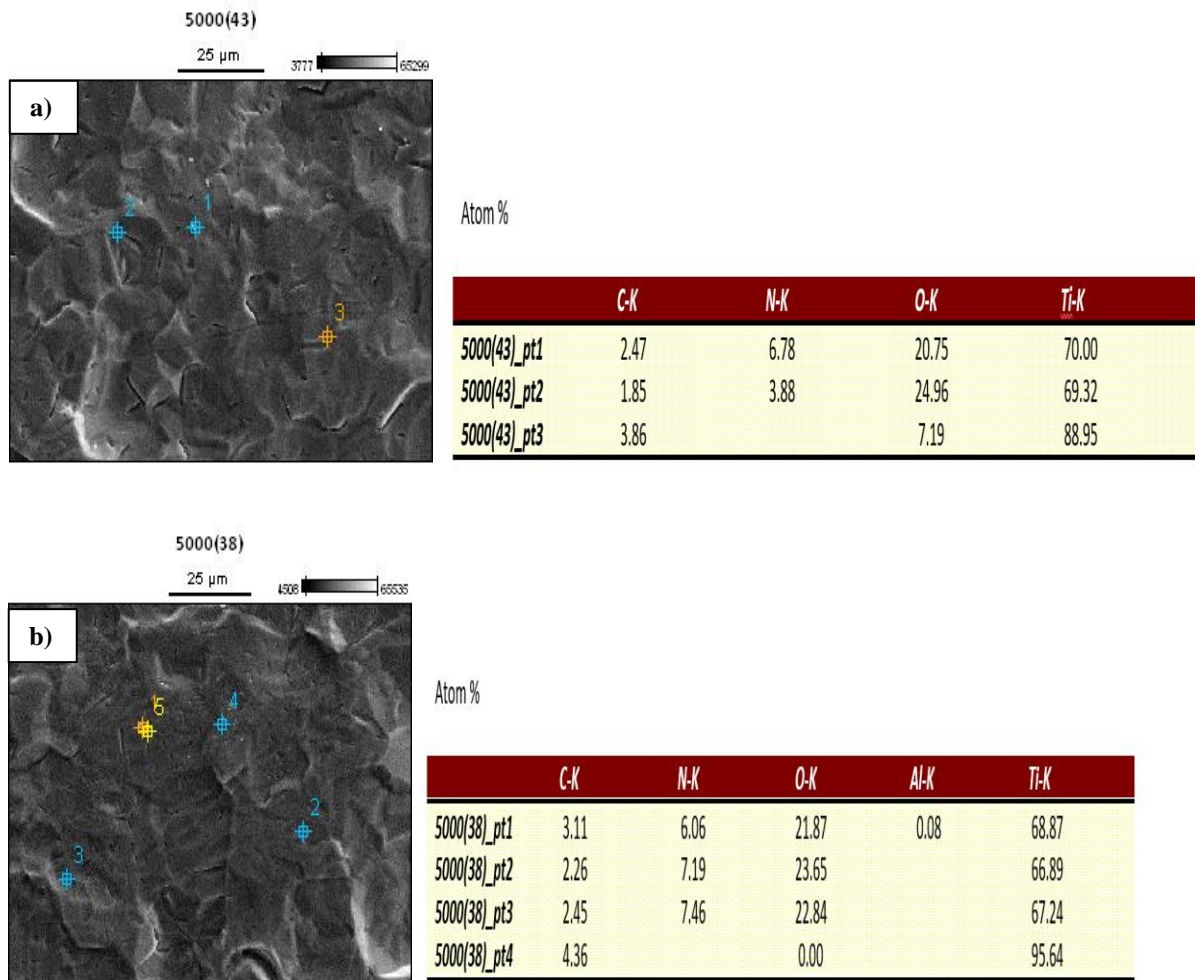
Figura 9. (a) Micrografia da amostra Ti15-300 em magnitude 20000 x. (b) Micrografia da amostra Ti62-1800 em magnitude 20000 x.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Verifica-se nas medidas obtidas que as dimensões de diâmetro dos poros de ambas as amostras são semelhantes, assim como sua aparência, embora os poros da amostra Ti15-300 aparentem contornos mais definidos do que a amostra Ti62-1800 na micrografia apresentada. As amostras também foram submetidas a análises químicas semiquantitativas por meio de EDS e mapeamento químico. As Figuras 10-a e 10-b apresentam os resultados obtidos para as amostras Ti15-300 e Ti62-1800 respectivamente.

Figura 10. (a) Ti anodizado em ácido cítrico em concentração 15%, durante 5 minuto. (b) Ti anodizado em ácido cítrico em concentração 62%, durante 30 minutos e (b) análise de EDS.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Os dados gerados pelo EDS mostraram a presença de aproximadamente 20% de oxigênio em ambas as amostras, o que indica formação de óxido decorrente da anodização. O EDS é uma análise semiquantitativa, ou seja, não é possível obter-se um valor exato da quantidade de elementos presentes no metal, no entanto, pode-se afirmar que houve sim formação de óxido na superfície com base nessa análise.

Análise de ângulo de contato

Foram realizados testes de análise de ângulo de contato nas amostras anodizadas. A Tabela 2 mostra os valores de ângulo de contato obtidos pelo método de gota séssil e a Figura 11 apresenta um gráfico para melhor visualização dos comparativos entre as amostras.

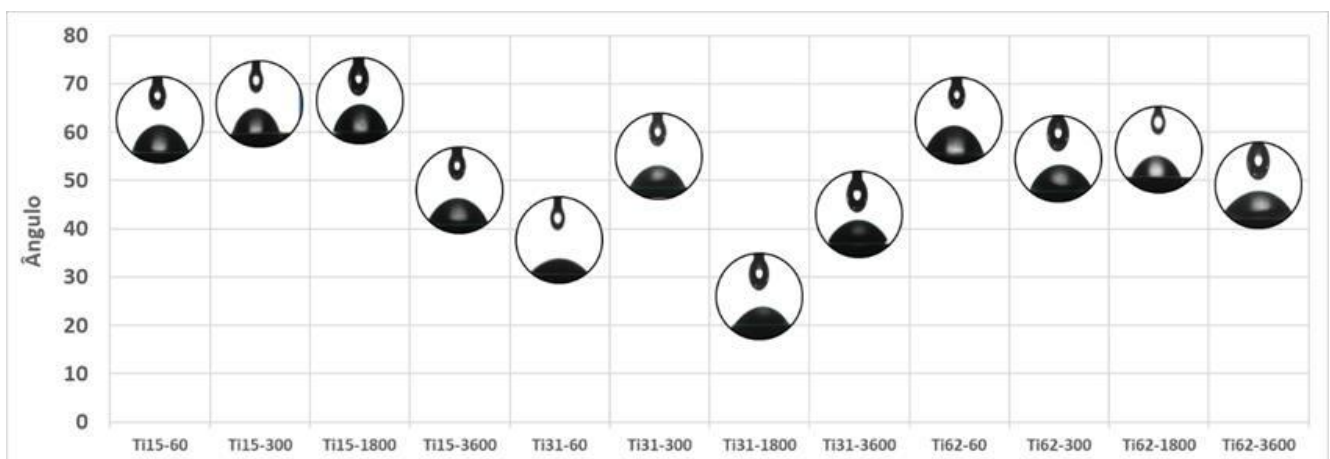
Tabela 2. Valores obtidos pela técnica de ângulo de contato.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Desvio Padrão
Ti15-60	62,45	5,68
Ti15-300	65,80	5,01
Ti15-1800	66,50	11,64
Ti15-3600	47,85	10,31
Ti31-60	37,60	5,01
Ti31-300	54,90	8,34
Ti31-1800	25,90	10,35
Ti31-3600	42,95	5,44
Ti62-60	62,40	6,33
Ti62-300	54,40	8,40
Ti62-1800	56,40	11,20
Ti62-3600	48,90	10,15

Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

A hidrofobicidade da superfície pode ser avaliada pelo ângulo de contato formado por uma gota do líquido com a superfície e está inteiramente ligada a energia superficial do sólido (Kunst et al., 2021). Uma maior adesão de líquidos resulta em um menor ângulo de contato, o que indica um caráter mais hidrofílico na superfície. Neste sentido, quanto maior for a energia livre superficial, maior será a molhabilidade e consequentemente maior a adesão de líquidos (Kunst et al., 2021). Por outro lado, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento, o grau de hidrofobicidade que um revestimento de superfície promove está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva. Quanto maior o ângulo de contato, maior é a hidrofobicidade do material e consequentemente, menor é a influência da umidade em seus eventuais processos corrosivos (Kunst et al., 2021). Ângulos maiores que 70 graus indicam que a superfície é hidrofóbica para biomateriais. Alguns autores explicam que o aumento da hidrofobicidade de um óxido tem a ver com a rugosidade superficial das amostras (Vogler et al., 1998; Kunst et al., 2021).

Figura 11. Gráfico com ângulos de contato das amostras anodizadas.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Pode-se afirmar que as amostras anodizadas apresentaram ângulos de contato semelhantes, todos abaixo de 70 graus,

o que indica que as superfícies dos óxidos formados nas amostras anodizadas são hidrofílicas (Kunst et al., 2021). Ou seja, elas têm uma alta molhabilidade, absorvendo fluídos que entrem em contato com as mesmas. Para as amostras que apresentaram porosidade (Ti15-300 e Ti62-1800) obteve-se como ângulos de contato respectivamente $65,80 \pm 5,01$ e $56,40 \pm 11,20$, ou seja, próximos ao limite de hidrofobicidade para biomateriais.

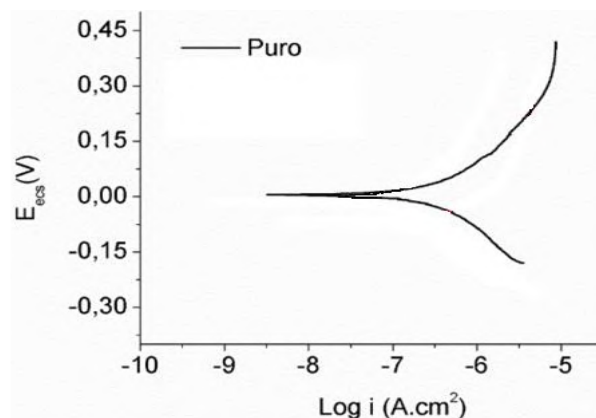
Para Shibata e Tanimoto (2015) superfícies hidrofílicas são mais desejáveis do que hidrofóbicas em vista de suas melhores interações com os fluidos biológicos, células e tecidos.

Análise de polarização potenciodinâmica

Os testes de polarização foram realizados em todas as amostras anodizadas estudadas, no entanto, devido aos resultados já discutidos anteriormente, serão apresentadas as curvas de polarização somente das amostras Ti15-300 e Ti62-1800, pois após análise da morfologia das amostras através do MEV, foram as que apresentaram melhor estrutura morfológica visando a aplicação pretendida neste estudo.

A Figura 12 mostra resultado de curva de polarização potenciodinâmica para o titânio puro sob influência de eletrólito SBF. Kunst *et al.* (2021), explica que o titânio puro apresenta comportamento conforme esperado, devido a formação de óxido estável de TiO_2 que é formada sobre o titânio puro (camada passiva de dióxido de titânio (TiO_2) que se forma naturalmente em sua superfície quando em contato com oxigênio na temperatura ambiente) e que os resultados obtidos corroboram com a morfologia regular da amostra testada.

Figura 12. Curva de polarização potenciodinâmica de amostra de Ti puro sob influência de eletrólito SBF.

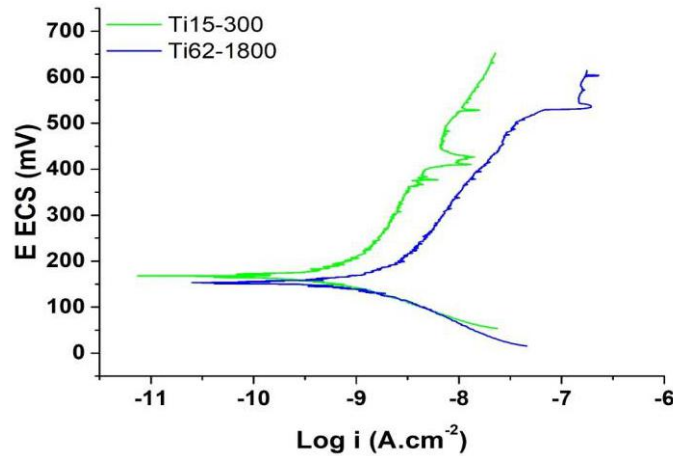


Fonte: Adaptado de Kunst (2021).

Levando em consideração a aplicação biomédica, o processo de deterioração do metal começa com a ruptura do filme passivo e com a exposição ao meio biológico de um ponto na superfície do implante, quando a tendência para o ataque é muito alta. Há dois tipos de mecanismo, químico e mecânico (Kunst et al., 2021). Um dos maiores responsáveis pela destruição química da passividade é o íon cloreto, abundantemente disponível em fluidos corpóreos (Kunst et al., 2021). Já a destruição mecânica ocorre quando o filme é rompido como consequência de tensão no implante ou desgaste abrasivo. Contudo, competindo com isso, existe o processo de repassivação. Desta forma, os materiais metálicos mais requeridos para aplicações biomédicas são aqueles, cujas superfícies além de formar um fino filme passivo, resistindo ao processo inicial, são capazes de se autorregenerar a uma taxa suficientemente alta. No caso do titânio puro, uma vez que a corrosão localizada tenha ocorrido, a autorregeneração inibe a exposição do metal para o meio (García-Alonso et al., 2011). Na Figura 13, observa-se as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras Ti15-300 e Ti62-1800, também submetidas aos testes com eletrólito

SBF, simulando condições de um corpo saudável.

Figura 13. Curva de polarização potenciodinâmica das amostras Ti15-300 e Ti62-1800 no eletrólito de SBF.



Fonte: Elaborado pelos próprios autores.

Comparando as curvas das amostras obtidas através de anodização em ácido cítrico e da amostra de titânio puro, verifica-se que as curvas da Figura 13, das amostras porosas, apresentam um deslocamento para a região de potenciais mais nobres e menor densidade de corrente de corrosão denotando o efeito protetivo das amostras anodizadas em relação ao titânio sem revestimento (Figura 12). A literatura mostra que óxidos espessos de TiO₂ de aproximadamente 400 nm apresentam potenciais mais nobres em comparação a óxidos menos espessos, (200 nm) quando submetidos a polarização anódica em solução de Ringer (Kania et al., 2020). Neste trabalho não foram medidas as espessuras dos óxidos, no entanto, este resultado corrobora com os resultados anteriores que mostram que houve criação de óxido na superfície do titânio anodizado.

Para as amostras de titânio anodizadas em ácido cítrico expostas ao eletrólito de SBF na polarização, observa-se menores densidades de corrente de corrosão e curva com deslocamento para potenciais mais nobres (Figura 13), sendo a amostra Ti15-300 a que apresentou melhores resultados. Este comportamento da curva atesta que as amostras anodizadas em ácido cítrico, permitem uma vida mais longa à implantes, devido a uma menor taxa de dissolução (corrosão). O que indica uma melhor proteção barreira para essas amostras, o que conseqüentemente diminui a liberação de íons metálicos lixiviados da superfície para o meio, os quais estão associados a reações adversas e efeitos citotóxicos no corpo humano (Cremasco et al., 2011).

Em todos os sistemas apresentados, logo após o potencial de corrosão, ocorre uma zona de ativação com posterior passivação. Para o titânio puro, na faixa de potencial de 0 V até aproximadamente 200 mV, para a amostra Ti15-300 na faixa de potencial próxima de 175 mV até 400 mV e na amostra Ti62-1800, na faixa de potencial próxima de 150 mV até 500 mV. Para o titânio puro, a partir do potencial de 200 mV, e para a amostra Ti62-1800 a partir do potencial de 500 mV, há um pequeno aumento de densidade de corrente, indicando a zona de transpassivação. Alguns autores sugerem que no titânio isso ocorre devido á oxidação dos óxidos TiO₂ e Ti₂O₃, ou ainda pelo crescimento do filme TiO₂ (Salvador et al., 2018; Dalmau et al., 2013). Outros autores apresentam esta variação na densidade de corrente, como sendo uma ruptura do óxido passivo ou do revestimento (García-Alonso et al., 2011, Kunst et al., 2021).

O processo de deterioração começa com a ruptura do filme passivo e com a exposição ao meio biológico de um ponto na superfície do implante, quando a tendência para o ataque é muito alta (Dalmau et al., 2013). Um dos maiores responsáveis pela destruição química da passividade é o íon cloreto, abundantemente disponível em fluidos corpóreos. Já a destruição mecânica ocorre quando o filme é rompido como conseqüência de tensão no implante ou desgaste abrasivo. Contudo,

competindo com isso, existe o processo de repassivação. Desta forma, os materiais metálicos mais requeridos para aplicações biomédicas são aqueles, cujas superfícies além de formar um fino filme passivo, resistindo ao processo inicial, são capazes de se autorregenerar a uma taxa suficientemente alta (Barranco et al., 2011). No caso do titânio cp (comercialmente puro), uma vez que a corrosão localizada tenha ocorrido, a autorregeneração inibe a exposição do metal para o meio (García-Alonso et al., 2011).

As informações apresentadas não são absolutas, pois existem diferentes variáveis que podem influenciar nesses resultados, tais como: as diferentes tensões que biomateriais quando implantados no corpo humano podem sofrer, tornando a situação mais crítica quanto à corrosão; a taxa de corrosão de obtida através das curvas de polarização são medidas instantâneas. Por isso, para se avaliar a corrosão generalizada, que não refletem o comportamento do implante em relação à processos de corrosão dependentes do tempo, como por pites e frestas por exemplo; ainda valores de taxa de corrosão podem variar com as condições do corpo humano próximas ao implante, tais como processos inflamatórios, ainda o biomaterial implantado pode apresentar diferença na composição química e processo de fabricação em relação às amostras que foram avaliadas, entre outras.

4. Conclusão

Pelos resultados obtidos, observou-se que o eletrólito de ácido cítrico mostrou-se uma alternativa promissora a utilização de ácido fluorídrico para obtenção de estruturas porosas em titânio através de anodização, já que as amostras Ti15-300 (anodizada em concentração 15% e durante 5 minutos) e Ti62-1800 (anodizada em concentração 62% e durante 30 minutos) apresentaram formações porosas significativas nas análises realizadas ao MEV e o EDS semiquantitativamente mostrou que existiu fixação do óxido formado no processo.

Todas as amostras anodizadas apresentaram comportamento hidrofílico, resultado este mais desejável para a aplicação futuro pretendida, em biomateriais, especificamente em miniplacas para ancoragem ortodôntica, visto que superfícies hidrofílicas apresentam melhores interações com os fluidos biológicos, células e tecidos do que superfícies hidrofóbicas.

As melhores condições de anodização quanto a concentração do eletrólito e tempo de anodização para obtenção de estruturas porosas, visando possível substituição do eletrólito de ácido fluorídrico no processo industrial de obtenção de TiO_2 em miniplacas de titânio são os seguintes:

- Amostra Ti15-300: eletrólito de ácido cítrico em concentração de 15%, anodizada durante 5 minutos.
- Amostra Ti62-1800: eletrólito de ácido cítrico em concentração de 62%, anodizada durante 30 minutos.

Vale destacar, que a amostra em concentração de 15% anodizada durante 5 minutos é a melhor condição de anodização testada, devido ao tempo de processo e concentração menor de ácido.

Para afirmar que a utilização do ácido cítrico realmente é uma alternativa viável, é necessária realização de estudos posteriores, para verificar a repetibilidade dos resultados obtidos nas condições de anodização que apresentaram estruturas porosas. Assim como também são necessários estudos comparativos entre as estruturas obtidas com ácido cítrico e as estruturas das miniplacas de ancoragem ortodôntica obtidas através do processo industrial com utilização de HF.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Referências

- Barranco, V., Escudero, M. L., & García-Alonso, M. C. (2011). Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. *Acta Biomaterialia*, 7(6), 2716-2725.
- Bauer, S., Park, J., Faltenbacher, J., Berger, S., Mark, K. D., & Schmuki, P. (2009). Size selective behavior of mesenchymal stem cells on ZrO₂ and TiO₂ nanotube arrays. *Integrative Biology*, 1(8-9), 525.
- Bonato, F. (2009). Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Formadas pela Anodização de Titânio. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 110 f.
- Bränemark, P. L. (1969). Intra-osseous anchorage of dental prostheses. L. Experimental studies. *Scandinavian Journal of Plastic and Reconstructive Surgery*, 3(2), 81-100.
- CreMASCO, A., Andrade, P. N., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Afonso, C. R. M., & Caram, R. (2011). Correlations between aging heat treatment, α phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. *Materials & Design*, 32(4), 2387-2390.
- Dalmau, A., Pina, V. G., Devesa, F., Amigó, V., & Muñoz, I. (2013). Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications. *Electrochimica Acta*, 95, 102-111.
- Diamanti, M. V., Curto, B. del, & Pedferri, M. (2008). Interference colors of thin oxide layers on titanium. *Color Research & Application*, 33(3), 221-228.
- Dunn, D., & Raghavan, S. (1992). Formation and characterization of anodized layers on CP Ti and Ti-6Al-4V biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, 50(3), 223-232.
- Elias, C. N., Oshida, Y., Lima, J. H. C., Muller, C. A. (2008). Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(3), 234-242.
- Fuhr, L. T., Moura, A. B. D., Carone, C. L. P. et al. (2020). Colored anodizing of titanium with pyrolytic solutions of black wattle. *Matéria-Rio de Janeiro*, 25(2), 12658.
- Indira, K., Mudali, U. K., Nishimura, T., & Rajendran, N. (2015). A Review on TiO₂ Nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 1(4), 127-134.
- Kania, A., Nolbrzak, P., Radoń, A., Niemiec-Cyganek, A., & Babilas, R. (2020). Effect of the thickness of TiO₂ films on the structure and corrosion behavior of Mg-based alloys. *Materials*, 13(5), 1065-1080.
- Kunst, S. R., Graef, T., Mueller, L. T., Morisso, F. D. P., Carone, C. L. P., Fuhr, L. T., Oliveira, C. T., & Ferreira, J. Z. (2020). Superficial treatment by anodization in order to obtain titanium oxide nanotubes applicable in implantology. *Matéria-Rio de Janeiro*, 25, e12873.
- Kunst, S. R., Cerveira, D. O., Ferreira, J. Z., Graef, T. F., Santana, J. A., Carone, C. L. P., Morisso, F. D. P., & Oliveira, C. T. (2021). Influence of simulated body fluid (normal and inflammatory) on corrosion resistance of anodized titanium. *Research, society and development*, 10, e122101018606.
- Lima, G. G. de. (2012). Propriedades Mecânicas e de Bioatividade de Filmes Anódicos de Titânio, Contendo Íons de Ca e P, Submetidos a Tratamentos Térmicos e Hidrotérmicos. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 92 f.
- Mueller, L. T., Oliveira, K. V., Morisso, F. D. P., Kunst, S. R., Carone, C. L. P., & Oliveira, C. T. (2021). Influência da concentração de ácido acético presente no licor pirolenhoso na anodização de nióbio. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 18, e2314.
- Roberge, P. R. (1999). Handbook of corrosion engineering. *McGraw-Hill Education*, 1072 p.
- Salvador, D. G., Marcolin, P., Beltrami, L. V. R., Brandalise, R. N., & Kunst, S. R. (2018). Development of alkoxide precursors-based hybrid coatings on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications: influence of pH of sol. *Journal of materials engineering and performance*, 27, 2863-2874.
- Saurabh, A., Meghana, C. M., Singh, P. K., & Verma, P. C. (2022). Titanium-based materials: synthesis, properties, and applications. *Materials Today: Proceedings*, 56 (1), 412-419.
- Shan, D., Tao, B., Fang, C., Shao, H., Xie, L., Feng, J., & Yan, G. (2021). Anodization of titanium in reduced graphene oxide-citric acid electrolyte. *Results in Physics*, 24, 104060.
- Shibata, Y., & Tanimoto, Y. (2015). A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration, *Journal of Prosthodontic Research*, 59, 20-33.
- Souza, M. E. P. de. (2002). Estudo do Processo de Anodização por Voltagem Modulada do Titânio e da Liga Ti-6Al-7Nb. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 89 f.
- Sul, Y., Johansson, C., Wennerberg, P., Cho, L., Chang, B., & Albrektsson, P. (2005). Optimum surface properties of oxidized implants for reinforcement of osseointegration: Surface chemistry, oxide thickness, porosity, roughness, and crystal structure. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, 20(3), 349-359.
- Theisen, L. (2020). Anodização Porosa de Titânio em Eletrólito Livre de HF. *Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química*, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 74 f.
- Vogler, E. A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 74(1-3), 69-117.
- Wan, J., Yan, X., Ding, J., Wang, M., & Hu, K. (2009). Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system. *Materials Characterization*, 60, 1534–1540.