



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO
NA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ E SUAS IMPLICAÇÕES
NA MORFOLOGIA E NA ADESÃO AO SUBSTRATO DE TITÂNIO**

RENATA PEDROLI RENZ

BACHAREL EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ME. EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO HÜBLER

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto “Utilização de materiais nanoestruturados em processos biológicos aplicados à área da saúde” – Edital 04/CII – 2008 – Rede Nanobiotec – Brasil

**Porto Alegre
Março, 2015**



ATA Nº 32

Aos treze dias do mês de março do ano de dois mil e quinze, no Prédio 96A, do Campus Universitário da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, realizou-se a 32ª sessão de defesa de tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. A candidata Renata Pedrolli Renz apresentou a tese, "AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ E SUAS IMPLICAÇÕES NA MORFOLOGIA E NA ADESÃO AO SUBSTRATO DE TITÂNIO", orientada pelo Prof. Dr. Roberto Hubler, para obtenção de grau de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais. A comissão esteve constituída pelos professores, Dr. Roberto Hubler, que a presidiu, Dr. Carlos Pérez Bergmann, da Escola de Engenharia, da UFRGS, Dr. João Bernardes da Rocha Filho, da Faculdade de Física, da PUCRS e Dra. Eleani Maria da Costa, do PGETEMA/FENG, da PUCRS. A comissão APROVOU a candidata neste requisito parcial e último para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais, desde que as correções sugeridas pela banca examinadora sejam efetuadas no prazo de sessenta dias. Nada mais havendo a constar, eu, Roberto Hubler, na qualidade de presidente da comissão examinadora, lavrei a presente ata que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão de Avaliação.

DR. ROBERTO HUBLER - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. CARLOS PÉREZ BERGMANN - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS

DR. JOÃO BERNARDES DA ROCHA FILHO - DA FACULDADE DE FÍSICA - PUCRS

DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

“Science never solves a problem without creating ten more”.

(George Bernard Shaw)

DEDICATÓRIA

Time is too slow for those who wait, too swift for those who fear, too long for those who grieve, too short for those who rejoice, but for those who love, time is eternity.

Henry Van Dyke

Em memória de Artur Renz Stoppa, dono dos olhos amendoados mais brilhantes que já vi e que transformaram minha vida. Jamais verei tanta alegria em um olhar novamente. Se anjos existem, com certeza convivi com um.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente aos meus pais, Luiz Carlos Renz e Maria Líbera Pedrolli Renz, pelo incansável apoio e incentivo, pelo suporte emocional e grande ajuda em tempo integral, pelo suporte financeiro; enfim, por serem os alicerces da minha vida, por nunca desistirem de lutar por mim e nunca duvidarem da minha capacidade. Muito obrigada por tornarem possível vencer mais uma etapa.

Ao meu orientador, Roberto Hübler, por ter me recebido no GEPSI e acreditado no meu trabalho. Por todo apoio e auxílio que recebi, por ter me incentivado nos momentos mais difíceis, por não ter me deixado desistir no meio do caminho. Por todas as conversas que tivemos, pelos esclarecimentos, ensinamentos e pela paciência que teve comigo durante esses dez anos de GEPSI.

Aos membros da coordenação e da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, em especial a professora Eleani Maria da Costa, e a secretária Cláudia Marina Meira, as quais sempre estiveram prontas a ajudar, fazendo o possível e o impossível para contornar todos os problemas visando sempre o melhor para os alunos. Atendendo a todos sempre com um sorriso amigo e com muito carinho. Gostaria de agradecer também a PUCRS e a Capes, pelo período de bolsas que recebi.

A toda equipe do Laboratório de Microscopia e Microanálises da PUCRS, em especial ao Leandro, Gustavo e Moema, pelo apoio na obtenção das imagens de FEG e MET e análises de EDS. Sempre muito solícitos, pacientes e prestativos.

Aos meus amigos e colegas do GEPSI, especialmente ao André Vargas e a Mariane Giacomini, pelos momentos de brincadeiras e descontrações, pelas boas risadas que muitas vezes alegraram meus dias. Pelo incentivo, pelas tantas horas de desabafo e, principalmente, pela ajuda com “a parte pesada” e a “parte química”. Em especial ao André, companheiro de tantas indias, por toda paciência, por sempre estar disposto a me ajudar, pelo ombro amigo que tanto precisei, pelas caronas,

pelos vários puxões de orelha que me deu; enfim, por fazer jus ao significado de uma amizade verdadeira.

Aos meus irmãos, Fernando, Letícia, Rafael e Marcos Pedrolli Renz, cunhadas e cunhado, por toda ajuda e incentivo, pelos conselhos, pelo apoio e pela paciência que têm comigo. E a toda minha família, que também sempre esteve ao meu lado, me apoiando, incentivando e torcendo por mim.

Aos meus grandes amigos, mesmo aqueles que se encontram distantes, que formam o outro alicerce de apoio da minha vida, que sempre me ajudaram a superar os momentos difíceis e que, assim como eu, acreditam que a distância não separa amizades tão especiais. Carolina, Fernando, Humberto, Kamille, Melina, Michelle, Tássia, muito obrigada por fazerem parte da minha vida, dando cor e alegria aos meus dias.

Aos meus filhos, Artur e Lorenzo Renz Stoppa, por terem dado outro significado à minha vida. Por me ensinarem que a paciência, a delicadeza, o diálogo, a compreensão e o amor, não são dons natos, são sementes que se deve plantar, regar e colher, diariamente.

Ao meu namorado, Ricardo Heffel Farias, ao qual tenho muitos motivos a agradecer. Por todo carinho e atenção, pela paciência e incentivo constantes. Principalmente, por me ajudar a me tornar uma pessoa melhor.

Muitas coisas aconteceram ao longo destes anos de trabalho e faltariam palavras para expressar minha sincera gratidão a todos que estiveram presentes e me ajudaram a superar as dificuldades. Embora nem todos sejam mencionados, não significa que foram esquecidos. Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta, ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	14
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	17
2. OBJETIVO.....	21
2.1. Objetivos Específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Processos de obtenção de Nanotubos de dióxido de titânio	22
3.1.1. Anodização Eletroquímica	24
3.2. Formação e crescimento dos NTT	29
3.2.1. Crescimento por escoamento viscoplástico induzido por tensões	33
3.2.2. Transição de poros para tubos	34
3.3. Fatores que determinam a morfologia dos NTT.....	35
3.3.1. Tensão aplicada.....	36
3.3.2. Eletrólito.....	38
3.3.2.1. Teor de água e a formação de “nervuras”	40
3.3.3. Concentração de ions F^-	42
3.3.4. Efeito do pH	43
3.3.5. Temperatura	45
3.3.6. Tempo de Anodização	45
3.3.7. Agitação do eletrólito	47
3.4. Força de adesão dos NTT ao substrato	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. Primeira etapa: otimização dos parâmetros do processo.....	50
4.1.1. Preparação das amostras de Ti para anodização.....	51
4.1.2. Aparato experimental.....	51
4.1.3. Eletrólitos	52
4.1.3.1. Eletrólito orgânico contendo fluoreto de amônia (NH_4F)	52

4.1.3.2. Eletrólito aquoso ácido.....	53
4.1.4. Agitação mecânica.....	54
4.2. Segunda etapa: preparação das amostras para avaliação da adesão	54
4.2.1. Eletrólito e agitação	55
4.3. Técnicas de caracterização.....	55
4.3.1. Microscopia Eletrônica.....	55
4.3.2. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford – RBS	56
4.3.3. Adesão por teste de <i>pull out</i>	57
4.3.3.1. Preparação dos corpos de prova	57
5. RESULTADOS	58
5.1. Primeira etapa: Caracterização dos nanotubos	58
5.1.1. Eletrólito orgânico	58
5.1.1.1. Morfologia da superfície.....	58
5.1.1.1. Efeito do tempo de anodização.....	61
5.1.1.1. Efeito da tensão e agitação do eletrólito	63
5.1.1.2. Efeito do teor de água no eletrólito e a formação de nervuras.....	72
5.1.1.3. RBS e Modelamento por RUMP	75
5.1.2. Eletrólito aquoso ácido.....	78
5.1. Segunda etapa: Avaliação da adesão dos nanotubos ao substrato	82
6. CONCLUSÕES.....	87
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS.....	90
APÊNDICES	102

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Ilustração esquemática do processo de crescimento da camada de TiO_2 sobre Ti por anodização em meio aquoso. Adaptada de [75].26
- Figura 3.2. Em (a): curva típica da densidade de corrente em função do tempo gerada durante o processo de anodização para eletrólitos sem íons de flúor (curva azul) e com flúor (curva preta). As etapas (i), (ii) e (ii) referem-se a etapa de formação da camada barreira de óxido inicial; formação dos nanoporos e estágio estacionário de crescimento dos nanotubos, respectivamente. Adaptada de [13]. Em (b): exemplos de morfologias obtidas através da anodização eletroquímica do titânio metálico. Adaptada de [11]......29
- Figura 3.3. Ilustração esquemática do processo de anodização em eletrólitos aquosos na presença de íons F^- (a). Fonte [79]. Representação do processo de formação e crescimento dos nanotubos (b). Adaptada de [71].31
- Figura 3.4. Diagrama do mecanismo de escoamento viscoplástico empurrando o óxido e a camada de fluoreto para cima, acompanhando os limites das células. Fonte [76]. 33
- Figura 3.5. Representação dos principais processos que determinam a morfologia nanotubular: i) a migração de íons induzindo a formação de uma camada rica em fluoreto na interface metal/óxido (fundo do poro); ii) o deslocamento desta camada no sentido dos limites da célula pelo mecanismo de escoamento; iii) a dissolução dos limites da célula e formação da morfologia nanotubular. Adaptada de [97]...... 35
- Figura 3.6. Exemplos de parâmetros do processo que afetam a morfologia dos nanotubos formados. Fonte [111]......36
- Figura 3.7. Relação da influência da tensão aplicada nos parâmetros de crescimento dos nanotubos. Fonte [85]...... 37
- Figura 3.8. Micrografias laterais e de topo de nanotubos de titânio obtidos em (a) eletrólito aquoso ácido contendo íons de flúor; (b) eletrólito aquoso neutro; (c) eletrólito orgânico e (d) nanotubos do tipo RBA crescidos em eletrólitos contendo íons de cloro. Fonte [97]...... 40
- Figura 3.9. Microscopias de nanotubos formados em eletrólitos com diferentes teores de água: (a) 1%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8% e (f) 10%. Fonte [122].41
- Figura 3.10. Representação esquemática das reações e mecanismos de dissolução (a). Perfil de pH no interior do tubo (b). Perfil da taxa de dissolução (R_{diss})

da parede interna do tubo devido à variação de pH (c). Adaptada de [134].	44
Figura 4.1. Fluxograma das etapas do processo para obtenção e caracterização dos NTT.	50
Figura 4.2. Representação gráfica do aparato experimental.	52
Figura 4.3. Representação gráfica do corpo de prova para teste de <i>pull out</i> .	57
Figura 5.1. Imagem de FEG e MEV da superfície das amostras anodizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O em tensões variando de 10 a 60 V com agitação ultrassônica de (a) 40 kHz e (b) 25 kHz.	59
Figura 5.2. Imagens de FEG da superfície das amostras anodizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 50 V por 60 minutos de acordo com a rotação da agitação magnética (S.A. é referente à amostra anodizada sem agitação do eletrólito).	60
Figura 5.3. Imagem de FEG da lateral os tubos obtidos em diferentes condições de agitação. Amostras anodizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 50 V por 60 minutos.	60
Figura 5.4. Relação entre o comprimento dos tubos e o tempo de anodização para diferentes tensões aplicadas. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 40 kHz.	61
Figura 5.5. Relação entre o comprimento dos tubos e a tensão aplicada para diferentes tempos de anodização. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 40 kHz.	62
Figura 5.6. Relação do diâmetro dos tubos em função do tempo de anodização para amostras anodizadas em diferentes tensões. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 40 kHz.	62
Figura 5.7. Relação do diâmetro dos tubos em função da tensão de anodização para amostras anodizadas em diferentes tempos. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O a 40 kHz.	63
Figura 5.8. Relação entre a tensão aplicada e o diâmetro dos tubos formados em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O por 60 minutos de acordo com a frequência de ultrassom utilizada para a agitação.	64
Figura 5.9. Imagem de MET da base de NTT formados em ETG+0,5% NH ₄ F+10% H ₂ O por 90 minutos com agitação de 40 kHz a (a) 20 V, (b) 40 V e (c) 60 V.	65

Figura 5.10. Imagem de MET mostrando a variação no diâmetro interno do NTT ao longo do seu comprimento (amostra anodizada em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ por 90 minutos com agitação de 40 kHz a 40 V).	66
Figura 5.11. Imagem de MET dos NTT da amostra anodizada em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ por 90 minutos a 20 V, onde são vistos anéis óxidos ao longo do comprimento do tubo, indicados pelas setas pretas (a) e uma região de anéis em maior aumento (b).....	67
Figura 5.12. Relação entre o comprimento dos tubos e a tensão aplicada. Anodizações realizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ por 60 minutos.	67
Figura 5.13. Relação entre o comprimento dos tubos e o tipo de agitação do eletrólito. Anodizações realizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ a 50 V por 60 minutos.....	68
Figura 5.14. Relação entre o diâmetro dos nanotubos e o tipo de agitação do eletrólito. Anodizações realizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ a 50 V por 60 minutos.....	70
Figura 5.15. Imagem de MET da camada nanoporosa formada na superfície dos nanotubos. Amostra realizada em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ por 90 minutos e 20 V.	72
Figura 5.16. Relação entre a alteração do teor de água no eletrólito com o diâmetro e o comprimento dos NTT. Amostras anodizadas em $\text{ETG} + 0,44\% \text{NH}_4\text{F}$ por 60 minutos.....	73
Figura 5.17 Imagem de FEG mostrando a diferença do teor de água no eletrólito na morfologia dos tubos. Amostras anodizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}$ a 50 V por 60 minutos.....	74
Figura 5.18. Imagem de FEG das laterais do tubo mostrando as nervuras formadas. Amostras anodizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}$ a 50 V em 40 kHz por 60 minutos.....	75
Figura 5.19. Imagem do modelo estrutural (3D) de uma amostra anodizada.	76
Figura 5.20. Espectro de RBS das amostras anodizadas em tensões de 20 V, 40 V e 60 V, onde os pontos vermelhos são referentes à curva experimental e as curvas sólidas representam os espectros simulados da camada de nanotubos (curva preta) e de uma camada de TiO_2 compacto (curva verde).	77
Figura 5.21. Em (a) comparação das simulações de RBS para as amostras anodizadas em 20 V, 40 V e 60 V e em (b) ampliação do espectro referente à região da superfície das amostras.	78

Figura 5.22. Relação entre o tipo de agitação do eletrólito e o diâmetro dos nanotubos formados. Anodizações realizadas em 0,6%HF + 1M H ₃ PO ₄ a 14 V por 60 minutos.	79
Figura 5.23. Relação entre o tipo de agitação do eletrólito e o comprimento dos nanotubos formados. Anodizações realizadas em 0,6%HF + 1M H ₃ PO ₄ a 14 V por 60 minutos.	79
Figura 5.24. Imagem de FEG da amostra anodizada sem agitação do eletrólito. Em (a) vista superior, em (b) camada de nanotubos na região desprendida juntamente com a camada de óxido compacta na superfície (seta preta). Anodizações realizadas em 0,6%HF + 1M H ₃ PO ₄ a 14 V por 60 minutos.	80
Figura 5.25. Imagem de FEG das laterais dos tubos mostrando as nervuras formadas/dissolvidas. Amostras anodizadas em 0,6%HF + 1M H ₃ PO ₄ a 14 V por 60 minutos.	81
Figura 5.26. Em (a) imagem de FEG da superfície da amostra anodizada sem agitação ultrassônica a 25 kHz em eletrólito ácido e em (b) espectro de EDS evidenciando a presença de fósforo na superfície.	81
Figura 5.27. Imagem de FEG da amostra anodizada em eletrólito ácido evidenciando a presença de flúor na superfície. Em (a) marcas (<i>dimples</i>) deixadas pelos NTT na superfície da amostra e em (b) espectro de EDS evidenciando a presença de flúor na superfície.	82
Figura 5.28. Gráfico da tensão de ruptura para os grupos de amostras.	83
Figura 5.29. Imagem das amostras após os testes de <i>pull out</i>	85
Figura 5.30. Imagem de FEG de uma amostra do grupo 10% após o teste de <i>pull out</i> , onde pode ser vista a região de desprendimento dos NTT.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Comparação entre os métodos de obtenção de nanotubos de titânio. Fonte [57, 59, 64].	23
Tabela 4.1. Relação etilenoglicol/água presente em cada eletrólito levando-se em consideração a massa total do solvente.	53
Tabela 5.1. Comparação entre as taxas de crescimento calculadas para cada tensão. Valores em nm/min.....	68
Tabela 5.2. Valores de força e tensão de ruptura para as amostras.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área	m^2
μm	Micrometro	$10^{-6} m$
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>	
EDXA	Espectroscopia de raios x por dispersão em energia	
ETG	Etilenoglicol (etano-1, 2-diol)	$C_2H_6O_2$
FEG-SEM	<i>Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope</i>	
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
MPa	Mega Pascal	N/mm^2
N	Newton	$kg.m/s^2$
nm	Nanômetros	$10^{-9} m$
NTT	Nanotubos de dióxido de titânio	
Pa	Pascal	N/m^2
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul	
RBS	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford	

RESUMO

RENZ, Renata. **Avaliação dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de TiO₂ e suas implicações na morfologia e na adesão ao substrato de titânio**. Porto Alegre. 2015. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

No presente trabalho, foram estudados os parâmetros do processo de anodização eletroquímica para formação de nanotubos de titânio (NTT) sobre chapas de titânio a fim de determinar suas implicações na morfologia dos tubos e na adesão NTT/substrato. Os parâmetros avaliados foram o tempo de anodização, a tensão de trabalho, o teor de água no eletrólito e o tipo de agitação do eletrólito (banho de ultrassom e magnética) usando um eletrólito orgânico de etilenoglicol com adição de fluoreto de amônia. Os resultados obtidos foram comparados com os de anodizações feitas em eletrólito aquoso ácido (mistura de ácido fluorídrico com ácido fosfórico). Para a caracterização morfológica das amostras, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV) e de transmissão (MET). Para a determinação de um perfil de composição e densidade das diferentes camadas óxidas formadas foi utilizada espectrometria de retroespalhamento Rutheford (RBS). Para determinar a adesão dos NTT ao substrato de titânio foram utilizados testes de tração (*pull out*). Os resultados mostraram que é possível crescer NTT com diversas morfologias a partir das alterações dos parâmetros do processo eletrolítico. As médias da tensão adesiva dos NTT ao Ti apresentaram valores variando entre $2,82 \pm 0,27$ MPa e $5,18 \pm 3,61$ MPa, contudo não foi possível observar uma relação direta entre as morfologias formadas e os valores de tensão de adesão obtidos.

Palavras-Chaves: nanotubo de dióxido de titânio, anodização eletroquímica, caracterização, adesão, teste de *pull out*.

ABSTRACT

RENZ, Renata. **Evaluation of parameters of the anodization process in the formation of TiO₂ nanotubes and their implications in the morphology and adhesion to titanium substrate.** Porto Alegre. 2015. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This study evaluates the electrochemical anodization process parameters in the formation of titanium nanotubes on titanium sheets in order to determine their implications on the morphology of the tubes and the film/substrate adhesion. The evaluated parameters were the anodization time, applied potential, water content in the electrolyte and the electrolyte stirring (ultrasound bath and magnetic agitation) in an ethylene glycol electrolyte with addition of ammonium fluoride. The obtained results were compared to those obtained from the anodization in an aqueous acid electrolyte (mixed solution of hydrofluoric and phosphoric acid). Analyzes using scanning and transmission electron microscopy were performed for the morphological characterization of the samples. Rutherford backscattering spectrometry was used to determine the composition and density profile of the different oxide layers formed. Tensile tests (pull out) were used in order to determine the adhesion of the titanium nanotubes to the substrate. The results showed that it is possible to form titanium nanotubes with various morphologies by changing the parameters of the electrolytic process. The average adhesive tension of nanotubes ranged from $2,82 \pm 0,27$ Mpa to $5,18 \pm 3,61$ MPa, however, it was not possible to observe a direct relationship between the morphologies formed and the obtained adhesive tension values.

Keywords: titanium dioxide nanotubes, electrochemical anodization, characterization, adhesion, pull out test.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A formação óssea em torno dos implantes metálicos de fixação biológica é um processo de múltiplos passos que envolve adesão de osteoblastos, proliferação, diferenciação, secreção de proteínas e mineralização. Entre vários fatores, as propriedades químicas e físicas da superfície do implante, como composição química, rugosidade, molhabilidade e energia de superfície, são alguns dos parâmetros mais importantes que podem influenciar as interações osso-implante [1, 2].

Após a implantação, o processo inflamatório de cicatrização se desenvolve, o qual é de fundamental importância para o sucesso e a longevidade do implante. A questão-chave nas aplicações de biomateriais é como o material influencia e como é influenciado pela resposta biológica resultante deste contato material/sistema biológico [3, 4]. O material que vai ser implantado deve ter uma boa resistência ao desgaste, uma vez que os materiais podem também libertar partículas metálicas para o organismo, as quais causam diferentes patologias que poderiam conduzir à remoção do implante. Além disto, a formação de uma interface osseointegrada é de grande importância para garantir sua longa funcionabilidade. Isto implica em uma boa junção entre a superfície do material implantado e o tecido ósseo sem nenhuma interface de tecido fibroso entre eles [5, 6].

O titânio e suas ligas têm sido empregados extensivamente como materiais para implantes para uma gama de aplicações, incluindo implantes ortopédicos e dentários, devido ao seu conjunto de propriedades, como relativo baixo módulo de elasticidade, boa resistência à tração, baixa toxicidade, excelente biocompatibilidade e maior resistência à corrosão em comparação às demais ligas metálicas utilizadas em implantes [7, 8], como ligas de cromo cobalto e aço inoxidável. No entanto, o titânio apresenta uma baixa capacidade de ligação química com o osso, podendo

resultar na sua encapsulação por tecido fibroso, tendo como consequência o afrouxamento e perda precoce da fixação do implante [8].

Nos últimos anos, bilhões de dólares foram investidos por agências de fomento à pesquisa e por empresas privadas na busca de superfícies bioativas e osseocondutoras, a fim de evitar ou pelo menos diminuir o tempo de recuperação dos pacientes e o risco de falhas que impliquem a remoção do implante, bem como possibilitem seu uso com sucesso em áreas de baixa densidade óssea. Desta forma, têm-se buscado desenvolver implantes com dimensões cada vez menores que permitam suportar altos esforços mecânicos [9, 10]. Na busca por superfícies que supram estas necessidades, várias pesquisas têm sido desenvolvidas visando à modificação da superfície dos implantes através dos mais variados processos, os quais envolvem métodos mecânicos, químicos e físicos de tratamento de superfície, obtendo assim, os mais variados graus de texturas [2, 5, 7, 10].

Dentro desta proposta, o uso dos conceitos da nanotecnologia para produção de implantes de titânio com superfícies nanoestruturadas tem sido o caminho trilhado por pesquisadores visando não apenas melhorar as propriedades da superfície, mas também permitir a liberação continuada de medicamentos, proteínas ou hormônios de crescimento, além de possibilitar o controle detalhado da interface osso-implante [8, 10, 11].

Logo após os primeiros relatos de obtenção de nanotubos de titânio (NTT) auto-organizados via anodização eletroquímica, em 1999, iniciou-se uma fase de pesquisas intensas a fim de otimizar as características dos nanotubos obtidos, devido à sua elevada relação área superficial/volume e a capacidade de provocar um maior grau de plasticidade biológica em comparação com microestruturas convencionais (superfície bioativa, melhor biocompatibilidade e menor tempo para que o processo de osseointegração ocorra), bem como o impacto previsto em outras áreas de aplicações [12-15]. Esta capacidade de promover respostas celulares específicas, como excelente função osteoblástica em termos de adesão e proliferação celular, desencadeou diversos estudos tanto *in vitro* como *in vivo* visando otimizar as características dos nanotubos para aplicações biomédicas [1, 15].

Diversos estudos *in vitro* [2, 16, 17] relacionam a adesão, proliferação, migração e diferenciação de diferentes tipos de células com a variação dos diâmetros dos NTT tanto na forma amorfa como na forma anatase (pós tratamento térmico) [18-20], bem como de nanotubos formados em ligas de titânio [21]. De acordo com estes estudos, as condições mais propícias para que estes fenômenos ocorram são nanotubos com diâmetros inferiores a 100 nm, sendo 15 nm o melhor diâmetro para adesão e diferenciação celular (nanotubos na forma amorfa) [16, 17]. É possível encontrar artigos de revisão de literatura [1, 22] com maiores detalhes e comparações sobre pesquisas envolvendo culturas celulares.

Já em estudos *in vivo* [6, 23-27], diversos pesquisadores afirmam que NTT com diâmetros controlados parecem ser uma ferramenta promissora para influenciar e orientar o comportamento celular de vários tipos de células para melhorar a adesão e integração do implante ao tecido ósseo. Apesar de não haver um consenso quanto aos valores otimizados de diâmetro dos tubos, da mesma forma que nos estudos *in vitro*, os valores de diâmetro “otimizados” se encontram abaixo de 100 nm [28, 29].

Convém ressaltar que, embora os nanotubos de titânio demonstrem benefícios para interação osso/implante, os tratamentos superficiais de deposição/crescimento de camada apresentam alguns problemas quanto à existência de uma interface adicional entre a camada depositada/crescida e a superfície do biomaterial, a qual pode vir a comprometer a vida útil do implante, especialmente quando este estiver submetido a ciclos repetitivos de esforços [30]. Desta forma, as propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade, dureza, coeficiente de fricção e força de adesão da camada ao substrato metálico são de grande importância, uma vez que ela está submetida a diversos esforços mecânicos durante e após a sua implantação [5, 31]. Entretanto, até o presente momento, poucos são os estudos encontrados na literatura acerca de tais propriedades [15, 32, 33].

No que diz respeito às propriedades elastoplásticas da camada de nanotubos, existem estudos utilizando técnica de nanoindentação [5, 33, 34] e de microscopia de força interfacial (IFM) [15] para avaliar seu módulo de elasticidade e dureza, e de

resistência ao risco para avaliar a força de adesão da camada ao substrato [5, 32, 35]. Porém, em nanoindentação de filmes finos é comum se determinar as propriedades do filme em profundidades inferiores a 10% da sua espessura, a fim de minimizar a contribuição do substrato. No caso de NTT, onde a espessura da camada pode atingir valores muito pequenos (da ordem de nanômetros), a rugosidade do revestimento se torna superior à profundidade de indentação. Além disto, é bem sabido que materiais com elevada porosidade apresentam diminuição do módulo de elasticidade. Portanto, é difícil determinar precisamente estas propriedades dos NTT diretamente a partir de teste de nanoindentação [33, 36].

A maioria dos estudos que relatam o uso de testes de *pull out* para avaliar a força de adesão da camada de nanotubos ao substrato [37-40] dizem respeito à adesão de camadas de hidroxiapatita depositadas sobre os NTT sem relacionar diretamente a adesão dos NTT ao substrato. Apenas dois estudos [41, 42], do mesmo grupo de pesquisa, avaliam a força de adesão dos nanotubos ao substrato com o uso desta técnica.

Posto isto, fica evidente a necessidade de se estudar a adesão da camada de NTT ao substrato de titânio através de outros testes mecânicos, como os testes de *pull-out*, que possibilitem uma maior precisão nos resultados por não sofrerem influência do substrato, além de ser um teste simples e altamente reprodutíveis, que possibilitem a realização seguindo as normas de validação existentes [38], como a ASTM C633 (*Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*) e a ISO 13779-4 (*Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 4: Determination of coating adhesion strength*), as quais são utilizadas para se determinar o grau de adesão ou força de coesão de uma camada de recobrimento a um substrato.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de titânio crescidos em chapas de titânio e suas implicações na morfologia e na adesão ao substrato.

2.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos para este trabalho, destacam-se os seguintes itens:

- Avaliar os efeitos dos parâmetros do processo na estrutura e morfologia dos nanotubos através das técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS);
- Obtenção de um sistema otimizado de formação de nanotubos de acordo com os parâmetros estudados (tempo, tensão, teor de água e agitação do eletrólito), levando-se em consideração os valores de diâmetros “ideais” de estudos *in vitro* e *in vivo*;
- Avaliar os efeitos do teor de água presente no eletrólito na morfologia e na adesão dos NTT;
- Comparar a adesão dos NTT crescidos em eletrólito aquoso ácido e em eletrólito orgânico com diferentes teores de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Processos de obtenção de Nanotubos de dióxido de titânio

Nas últimas décadas, estruturas de nanotubos de dióxido de titânio (NTT) têm atraído grande interesse científico por apresentarem uma combinação única de propriedades altamente funcionais com a possibilidade de obtenção de uma variedade de nanoarquiteturas controláveis, o que resulta em um grande potencial de aplicações em tecnologias economicamente importantes [43, 44]. Como exemplos destas aplicações destacam-se: células solares [45, 46], fotocatalise (incluindo a separação da água para a geração de hidrogênio, a degradação da poluição e a redução de CO₂) [47, 48], sensores de gás e de umidade [49-51], baterias de íons de inserção e aplicações biomédicas (engenharia de tecidos, revestimentos de implantes biomédicos, sistemas de administração de fármacos) [42, 52-55].

Os primeiros relatos sobre a formação de NTT auto-organizados datam de 1984, pelo trabalho de Assefpour-Dezfuly, no qual descreve que na anodização do titânio, o uso de eletrólitos contendo flúor diluído pode levar ao crescimento de óxido auto-organizado [56]. No ano de 1996, Patrick Hoyer relatou a primeira síntese de NTT através da deposição eletroquímica de uma camada de TiO₂ amorfo sobre um molde polimérico de metil metacrilato (deposição assistida por molde). Este molde era fabricado a partir de uma membrana porosa de óxido de alumínio anódico – alumina porosa (AAO, do inglês *anodic aluminium oxide*) – como gabarito. Após a dissolução do polímero com acetona, obtinha-se nanotubos de TiO₂ [57].

Em 1998, Kasuga e colaboradores desenvolveram uma síntese para obtenção de pequenos nanotubos de TiO₂, via tratamento hidrotérmico, sem a

utilização de moldes ou gabaritos. Por este método, TiO_2 na forma de pó nanométrico reage com soluções concentradas aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) devido ao aquecimento da solução em autoclave [58, 59].

Em 1999, Zwillig e colaboradores demonstraram a obtenção de filmes porosos de titânio formados pela anodização do titânio em solução de ácido crômico-ácido fluorídrico [60] e de ácido fluorídrico (HF). Os pesquisadores obtiveram NTT com comprimentos de até 500 nm e demonstraram que o tamanho do diâmetro dos tubos depende da tensão aplicada [61]. Desde então, uma crescente atenção tem sido dada para investigar não apenas os parâmetros do processo de fabricação (via anodização) e o controle sobre a morfologia dos tubos formados, mas também acerca dos mecanismos de crescimento e de auto-organização [45, 62, 63].

NTT podem ser sintetizados na forma de pó randomizado ou na forma de matriz de nanotubos auto-organizados. Estas matrizes apresentam orientação vertical e são suportadas numa superfície de titânio para formar uma unidade integrada [57]. Na Tabela 3.1. é mostrada uma comparação entre as vantagens e desvantagens de cada uma das três técnicas mais investigadas nos últimos anos: deposição assistida por molde, processo hidrotérmico e anodização eletroquímica.

Tabela 3.1. Comparação entre os métodos de obtenção de nanotubos de titânio. Fonte [57, 59, 64].

Processo de obtenção	Vantagens	Desvantagens	Características dos NTT
Tratamento Hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> - NTT com fase pura e boa cristalinidade - Produção em larga escala 	<ul style="list-style-type: none"> - Longos tempos de reações - Dificuldade de obter NTT com tamanhos uniformes - Excesso de NaOH pode resultar em NTT não alinhados 	Alinhamento aleatório na forma de pó
Deposição assistida por molde	<ul style="list-style-type: none"> - Dimensões dos NTT são controladas pelas dimensões do molde - NTT com tamanhos uniformes 	<ul style="list-style-type: none"> - Tempo necessário para fabricação e remoção do molde - Possibilidade de contaminação e destruição dos NTT durante a remoção do molde 	Arranjos ordenados na forma de pó
Anodização Eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> - Controle da morfologia dos NTT através do controle dos parâmetros do processo - NTT altamente ordenados 	<ul style="list-style-type: none"> - NTT amorfos - Tratamento térmico posterior para obter cristalinidade (estrutura pode colapsar devido à temperatura elevada) 	Arranjos ordenados na forma de filme/membrana

Dentre os processos de obtenção de NTT, a anodização se destaca por ser um processo simples, de baixo custo, bastante versátil, facilmente controlável e reproduzível. Este processo permite controlar a morfologia e estrutura dos nanotubos formados (incluindo diâmetro interno, espessura da parede e comprimento do tubos) através de ajustes das condições eletroquímicas do processo, tais como a composição do eletrólito e o seu pH, temperatura, tensão aplicada e tempo de anodização. Como resultado, tem-se a fabricação em larga escala de matrizes de NTT com orientação vertical, altamente ordenados que apresentam propriedades melhoradas em relação a qualquer outra forma de titânia (óxido de titânio) para aplicações em fotocatalise, fotoeletrolise, sensores e aplicações fotovoltaicas. Além disso, este método permite a fabricação a partir de diferentes substratos e geometrias, tais como chapas de Ti e de ligas de titânio [65, 66], filmes depositados de Ti sobre silício [67], superfícies cilíndricas de Ti, fios finos e telas de Ti [68-70].

3.1.1. Anodização Eletroquímica

A oxidação anódica, também chamada de anodização eletroquímica ou simplesmente anodização, é um processo eletroquímico que visa à formação de uma camada óxida sobre a superfície de um metal. O processo, baseado em reações de oxi-redução, consiste de uma célula eletroquímica contendo um eletrodo positivo (ânodo – metal a ser anodizado) e um eletrodo negativo (cátodo – material inerte ao meio eletroquímico que será tomado como referência), imersos em uma solução ácida. Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, resultando na formação de um campo elétrico entre eles, o qual será responsável pela dissolução do metal e formação da camada de óxido na sua superfície.

Durante a anodização, os processos eletroquímicos são decorrência da migração de íons. De forma geral, os processos chave que ocorrem durante a anodização do titânio são [45, 71-74]:

- (1) crescimento do óxido na superfície do metal: ocorre devido à interação dos íons O^{2-} ou OH^- do eletrólito com o metal (os ânions migram do eletrólito

através da camada do TiO_2 atingindo a interface óxido/metál, onde reagem com o metal);

(2) corrosão: ocorre a migração do íon metálico Ti^{4+} através do metal na interface metal/óxido, da qual são ejetados, e se movem em direção à interface óxido/eletrólito;

(3) redução: dissolução da camada óxida na interface óxido/eletrólito devido ao campo elétrico aplicado, as ligações Ti-O sofrem polarização e são enfraquecidas, promovendo a dissolução dos cátions Ti^{4+} no eletrólito e os ânions livres O^{2-} migram através da interface óxido/metál para interagir com o metal (processo (1));

(4) dissolução química: quando a transferência de carga de íons metálicos é compensada pela de íons de oxigênio (esta etapa desempenha um papel fundamental na morfologia final da camada óxida formada).

Basicamente, estes processos de formação e crescimento da camada de TiO_2 por anodização em meio aquoso podem ser descritos pelas seguintes reações:

- A reação de redução da água na interface TiO_2 /eletrólito:



- A reação de oxidação que ocorre na interface Ti/ TiO_2 :



- Reação de formação da camada óxida que ocorre na interface TiO_2 /eletrólito:



- A reação de redução da água no contra eletrodo:



- A reação da evolução do O_2 gasoso na superfície do ânodo:



- A reação da evolução do H_2 gasoso na superfície do cátodo:



Estes processos são ilustrados na Figura 3.1. No início, a amostra de Ti está imersa no eletrólito sem sofrer influência do mesmo. Ao se aplicar uma tensão entre os eletrodos, forma-se um campo elétrico através do óxido, o qual é responsável por ativar dois mecanismos de condução: (i) migração iônica (íons O^{2-} do eletrólito migram para o interior da amostra e íons Ti^{4+} do metal migram para o eletrólito) e (ii) condução eletrônica (resulta principalmente na evolução do oxigênio na interface óxido/eletrólito). Para um determinado campo elétrico aplicado, a magnitude relativa da corrente associada com cada um dos dois processos de condução depende das propriedades do óxido [75].

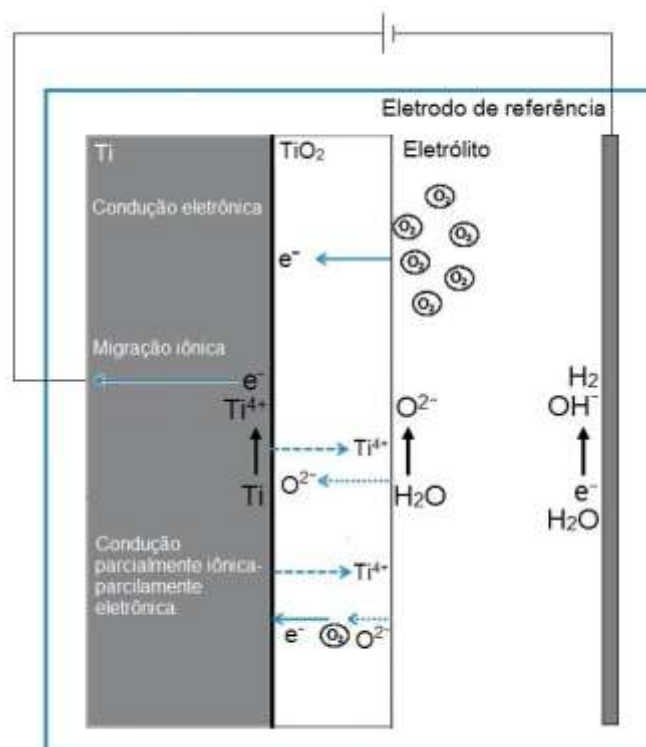


Figura 3.1. Ilustração esquemática do processo de crescimento da camada de TiO_2 sobre Ti por anodização em meio aquoso. Adaptada de [75].

Assim sendo, o crescimento da camada óxida é resultado da migração iônica assistida pelo campo elétrico. Enquanto o campo elétrico for suficientemente forte para manter o direcionamento dos íons, o fluxo de corrente elétrica se manterá e o óxido continuará crescendo. Quando a diferença de potencial aplicada entre os

eletrodos for constante, haverá uma redução gradual do campo elétrico no interior da camada óxida, devido ao aumento da sua espessura. Esta redução do campo gera uma competição entre o processo de dissolução química e a formação da camada óxida, tornando o processo auto-limitante [71].

Dependendo da taxa de migração das espécies iônicas envolvidas, o crescimento do óxido pode ocorrer tanto na interface metal/óxido (quando a migração de ânions é dominante), quanto na interface óxido/eletrólito (quando o dominante é a migração de cátions). Camadas compactas de TiO_2 anódicas podem, a princípio, crescer em ambas as interfaces, mas na maioria das condições experimentais, o crescimento se dá na interface metal/óxido [76].

A presença do campo elétrico também é responsável por tornar instável a água presente no eletrólito, resultando na quebra de algumas moléculas e gerando oxigênio gasoso na reação. A ativação simultânea da migração iônica e da condução eletrônica durante o crescimento do óxido também é responsável pela produção de gás no óxido. Os íons de oxigênio que migram para o interior do óxido podem perder seus elétrons e serem convertidos em oxigênio molecular, produzindo bolhas de gás que são retidas no óxido [75].

Além disto, um campo elétrico elevado facilita a cisão heterolítica da água, gerando íons hidroxila, os quais reagirão com os íons de titânio, formando uma camada de óxido hidratado. Este processo ocorre ao longo de várias etapas, mas pode ser resumido como um processo único pela reação:



O óxido é subsequentemente produzido quando a camada óxida hidratada mais interna libera água por uma reação de condensação, simplificado pela reação:



Desta forma, a camada externa do óxido (exposta ao eletrólito) apresenta um excesso de íons hidroxila em comparação com a camada interna [77, 78]. Na realidade, é provável que exista um gradiente de hidratação através da camada

óxida, o qual pode variar de acordo com a taxa de varredura de tensão aplicada durante a anodização (quanto maior a taxa de varredura, maior o gradiente, uma vez que mais água é incorporada à camada óxida e o processo de desidratação posterior não consegue apanhar a formação contínua de óxido hidratado) [79].

De forma geral, o mecanismo de anodização é governado pela composição do eletrólito, pela tensão aplicada (ou densidade de corrente aplicada), pela temperatura e pelo tempo da reação. Ao se alterar um desses parâmetros, ao final do processo pode-se obter camadas óxidas com diferentes estruturas, morfologias e composições químicas [45]. Em eletrólitos contendo íons de flúor (F^-), ocorre a dissolução da camada de TiO_2 para formação do complexo $[TiF_6]^{2-}$. Por possuir um pequeno raio atômico, o íon F^- penetra facilmente na camada óxida de barreira, gerando *pits* de corrosão que, posteriormente, resultarão na formação de diferentes estruturas de acordo com os parâmetros do processo [80].

A Figura 3.2(a) ilustra a diferença no comportamento da corrente para anodizações “comuns” (que resultam em uma camada óxida compacta) e em eletrólitos contendo F^- , bem como exemplos de diferentes resultados obtidos pelo processo, em (b). Como pode ser visto, a camada óxida formada pode ser dividida em duas partes: camada óxida compacta e camada óxida porosa. Não existe um limite bem definido entre a formação de uma ou outra estrutura, uma vez que a formação da camada óxida compacta também ocorre nos estágios iniciais da formação da camada porosa [45, 71].

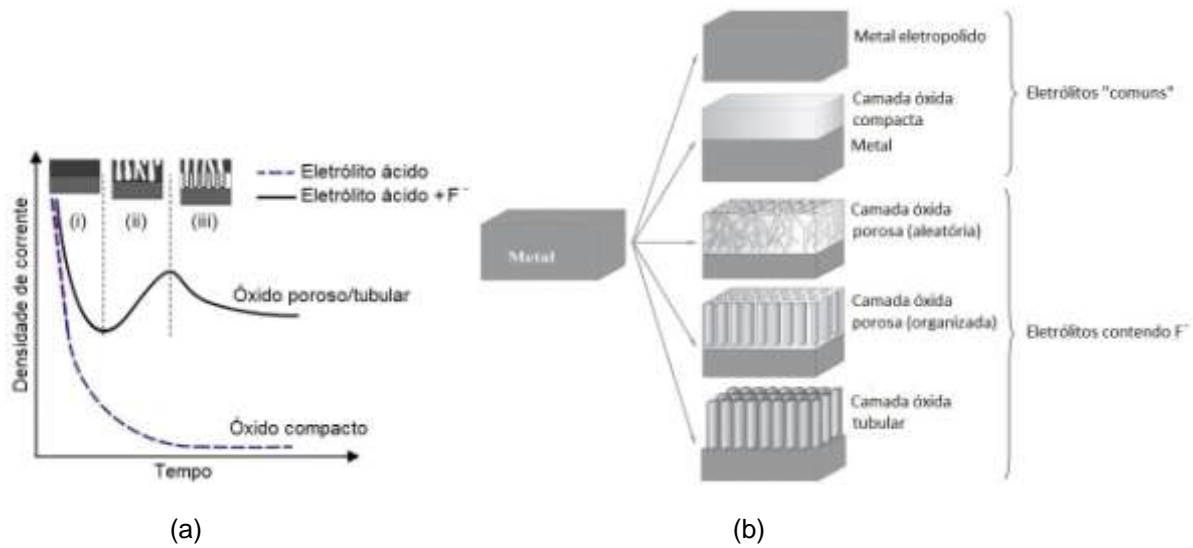


Figura 3.2. Em (a): curva típica da densidade de corrente em função do tempo gerada durante o processo de anodização para eletrólitos sem íons de flúor (curva azul) e com flúor (curva preta). As etapas (i), (ii) e (ii) referem-se a etapa de formação da camada barreira de óxido inicial; formação dos nanoporos e estágio estacionário de crescimento dos nanotubos, respectivamente. Adaptada de [13].

Em (b): exemplos de morfologias obtidas através da anodização eletroquímica do titânio metálico.

Adaptada de [11].

3.2. Formação e crescimento dos NTT

Como mencionado anteriormente, em eletrólitos contendo íons F^- ocorrem desvios em relação à anodização eletroquímica “convencional”. O titânio e dióxido de titânio são facilmente dissolvidos nestes eletrólitos, em particular aqueles que contêm ácido fluorídrico (HF). A formação de nanotubos e de camadas porosas de titânio nestes eletrólitos ocorre como resultado da interação entre os três processos que sucedem simultaneamente: (1) a oxidação assistida por campo elétrico do Ti metálico para formar o TiO_2 ; (2) a dissolução assistida por campo elétrico de íons de Ti metálico no eletrólito; e (3) a dissolução do Ti e do TiO_2 devido ao ataque químico por meio de íons F^- , a qual é substancialmente aumentada pela presença de íons H^+ [45, 81-84].

De forma geral, a formação dos NTT pode ser explicada em função da curva de densidade de corrente em função do tempo de anodização e descrito pelo modelo de dissolução localizada (modelo de fluxo iônico). Tipicamente, o processo ocorre em três estágios, tal como mostrado na Figura 3.2(a). Nestas curvas, as

regiões (i) e (ii) são definidas como estados instáveis e a região (iii) é o estado quase estacionário [69, 85, 86].

Inicialmente, no estágio (i), uma grande densidade de corrente é medida no instante em que a tensão é aplicada, indicando a oxidação do Ti para Ti^{4+} , seguida do decaimento exponencial da densidade de corrente, o qual é atribuído à formação da camada de óxido compacto (camada óxida de barreira) no substrato de Ti por meio da reação de hidrólise. Esta fase inicial pode ser descrita pelas equações 3.2 e 3.3 (dissolução rápida do Ti e a formação de uma fina camada de óxido) [79, 85]. A fim de manter o processo de oxidação, os íons de O^{2-} , OH^- , Ti^{4+} e F^- devem passar através da camada de barreira de alta resistência. A presença do íon F^- no eletrólito permite a criação de canais no óxido em que a corrente pode fluir, mantendo assim o processo de oxidação ativo. Estas pequenas cavidades formadas na superfície do óxido não ocorrem aleatoriamente*, mas sim em locais instáveis, como trincas ou contornos de grão, por serem regiões de acúmulo de tensões, conseqüentemente, de maior energia [73, 87]. Apesar da porosidade induzida, a corrente cai para um valor mínimo, pois o processo é ainda dominado pela resistência elétrica do óxido de barreira [79].

Durante a hidrólise, ocorre um acúmulo de íons H^+ e, para manter a neutralidade eletroquímica, os íons F^- migram para estas regiões (base das cavidades). Quando uma concentração crítica é alcançada nestas regiões, ocorre a dissolução localizada pelos íons F^- , tanto da camada óxida de TiO_2 como da camada hidratada, para a formação de complexos fluorados, sendo $[TiF_6]^{2-}$ o mais estável deles, de acordo com as reações [57, 72, 73, 79]:



Um resumo esquemático das reações que ocorrem em meios contendo F^- é mostrado na Figura 3.3. Estas reações geram um campo elétrico maior na parte inferior das cavidades, o que impulsiona ainda mais a oxidação e a

* Diversos pesquisadores divergem sobre a origem destas cavidades, sugerindo que a formação dos nanoporos ocorre pela dissolução aleatória da superfície do TiO_2 [72, 87-90].

dissolução [83]. O campo elétrico também pode enfraquecer as ligações Ti–O no óxido, facilitando a dissolução química do TiO_2 , por conseguinte, a formação de $[\text{TiF}_6]^{2-}$, através da reação [61]:

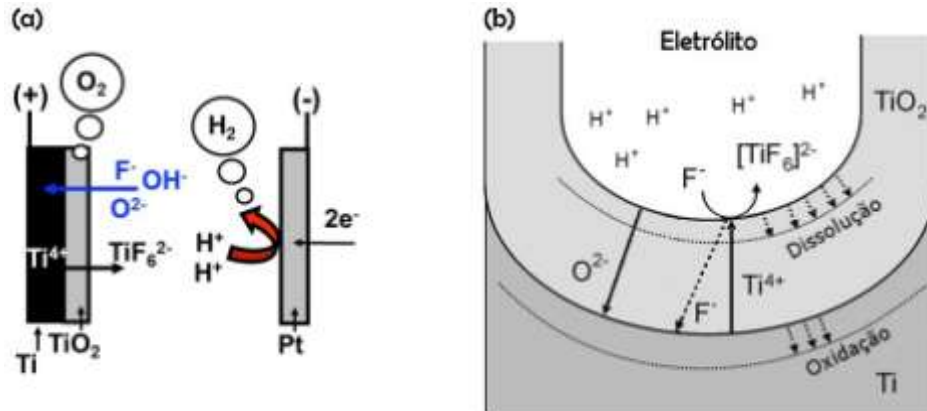


Figura 3.3. Ilustração esquemática do processo de anodização em eletrólitos aquosos na presença de íons F^- (a). Fonte [79]. Representação do processo de formação e crescimento dos nanotubos (b).

Adaptada de [71].

No estágio (ii), ocorre um aumento da densidade de corrente devido ao aumento da nucleação e coalescência das cavidades, formando nanoporos [12, 69, 79]. Isto ocorre devido à diminuição da resistência ao fluxo de íons da camada óxida à medida que mais caminhos estão disponíveis para as espécies iônicas. Então, os nanoporos se convertem em poros maiores, espalhando-se uniformemente sobre a superfície. À medida que os poros se tornam mais profundos, o campo elétrico nessas regiões aumenta, aumentando o crescimento e a dissolução da camada óxida. Por conseguinte, a espessura da camada de NTT (comprimento dos tubos) pode se tornar maior pela corrosão do substrato metálico com os íons de flúor dissolvendo parcialmente o óxido preferencialmente na base dos tubos.

Finalmente, a corrente atinge um valor constante quando um estado de equilíbrio é atingido durante a formação dos nanotubos. A interpretação clássica seria a de que este estado é alcançado porque a taxa de formação de óxido na interface metal/óxido e a velocidade de dissolução na interface óxido/eletrólito são iguais.

A partir desta perspectiva de modelo de fluxo iônico, a etapa (ii) representa a transição de uma camada óxida relativamente espessa, onde o deslocamento iônico não ocorre, para o início da formação de uma estrutura porosa/tubular (iii), onde a camada óxida está continuamente sendo “empurrada para cima” nas paredes laterais dos tubos, a fim de minimizar as tensões compressivas na interface metal/óxido (modelo de escoamento plástico induzido por tensões) [56, 79, 91]. A interpretação do escoamento assistido no estágio (iii) é compatível com o crescimento contínuo dos NTT ao longo do tempo, considerando que em meios orgânicos a espessura máxima é atingida após várias horas de anodização [79].

Embora alguns resultados indiquem a formação de alguns nanocristalitos de anatase [85, 92-94] e de rutilo [95] nas paredes dos NTT formados sob certas condições específicas (em geral sob tensões comparavelmente elevadas), os nanotubos formados através do processo de anodização apresentam estrutura tipicamente amorfa [11, 56, 71, 92, 96, 97]. Através do tratamento térmico de recozimento, não só a estrutura cristalina dos NTT, mas também a morfologia dos tubos e a morfologia de todo o arranjo de nanotubos, podem ser drasticamente alteradas [92, 98]. Quando submetidos ao recozimento em atmosfera de ar e em temperaturas acima de 280 °C, a estrutura amorfa começa a ser convertida em anatase [11, 97, 99]. Em temperaturas superiores a 450 °C, tem-se a formação de uma mistura de anatase e rutilo. Os recozimentos que visam a conversão completa da estrutura amorfa para rutilo não têm sido bem sucedidos, uma vez que os tubos tendem a sofrer deterioração morfológica significativa (sinterização e colapso) em temperaturas acima de ~700 – 800 °C [44, 100, 101].

Outro aspecto, frequentemente esquecido na literatura, é que as camadas de óxido anódico muitas vezes consistem de uma estrutura de dupla camada (óxido que é formado por migração de O₂ para dentro e de óxido formado por Ti⁴⁺ por migração para o exterior) [92, 102]. A camada externa é tipicamente muito densa constituída puramente de TiO₂ e a camada interna do tubo é de qualidade inferior, contendo componentes do eletrólitos incorporados a ela [76]. Somente sob condições específicas [103, 104] ou através de tratamentos ácidos [56] esta camada interna pode ser removida, gerando os chamados tubos de parede simples.

3.2.1. Crescimento por escoamento viscoplástico induzido por tensões

O escoamento do óxido é oriundo da plasticidade da camada de barreira gerada pelo considerável movimento iônico devido ao alto campo elétrico, em conjunto com as tensões de compressão (induzidas pela expansão de volume do material ao ser transformado de metal para óxido) e, adicionalmente, pelas forças eletroestrutivas geradas durante o crescimento da camada óxida [56, 76, 105, 106]. Desta forma, a formação de tensões compressivas durante a fase inicial do crescimento do óxido é considerada um elemento chave na formação inicial de uma morfologia tubular distinta. Não obstante, se não houvesse uma dissolução contínua, estas tensões compressivas (ou o arredondamento induzido na interface metal/óxido) seriam apenas congelados em uma camada de óxido compacto [56]. A Figura 3.4 abaixo ilustra este fenômeno.

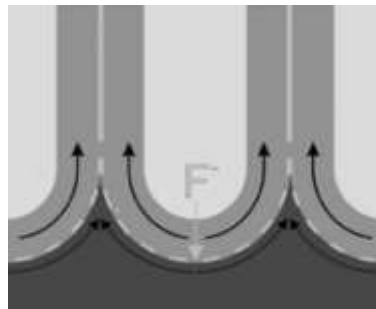


Figura 3.4. Diagrama do mecanismo de escoamento viscoplástico empurrando o óxido e a camada de fluoreto para cima, acompanhando os limites das células. Fonte [76].

Este escoamento desempenha o papel de garantir que a espessura da camada de barreira na base do NTT não exceda um valor crítico, o qual impediria a condução iônica, encerrando o processo de anodização [79].

É importante salientar que as evidências para o modelo de escoamento plástico foram obtidas apenas para NTT crescidos em eletrólitos orgânicos, uma vez que é difícil coletar tais evidências em meio aquoso, considerando as condições de anodização muito mais agressivas [79].

3.2.2. Transição de poros para tubos

A explicação do mecanismo de separação dos poros interligados em nanotubos é relativamente incerta [105]. Postulou-se [56, 107] que a ocorrência de tubos (em vez de poros) é devido à separação da estrutura porosa em tubos pelo ataque químico seletivo entre as células individuais de óxido (cada célula óxida corresponde a uma estrutura porosa).

Durante o crescimento da camada óxida, os pequenos íons de flúor podem facilmente competir com a migração interna dos íons O^{2-} . Uma vez que a taxa de migração dos íons F^- é duas vezes maior que a dos íons O^{2-} , os íons de flúor se acumulam na interface óxido/metal (fundo do poro). Acredita-se que o deslocamento desta camada para as regiões de limite das células seja causado pelo escoamento plástico do óxido para as paredes do poro. Desta forma, ocorre um acúmulo de fluoretos em todo o comprimento das paredes externas das células. Uma vez que compostos Ti-F são facilmente dissolvidos em água, as regiões entre as células, ricas em F^- , são preferencialmente dissolvidas [56, 76, 79, 92, 97, 105, 107-109]. Inicialmente, as células apresentam formato hexagonal; porém, devido ao ataque químico comparavelmente maior na parte superior do nanotubo (penetração do eletrólito nas laterais da célula), a morfologia tubular resultante é mais aparente no topo da estrutura, enquanto que a parte inferior, muitas vezes ainda mostra um arranjo hexagonal [56, 96]. Uma ilustração esquemática destes processos é mostrada na Figura 3.5.

A concentração de água no eletrólito desempenha um papel crucial na formação de nanotubos/nanoporos tendo em vista dois aspectos: por um lado, é a fonte de oxigênio para formar eficientemente o óxido durante a anodização, mas também é um fator essencial para dissolução dos compostos fluoretados na formação de tubos em vez de poros. Assim sendo, pode-se dizer que a separação em tubos é determinada principalmente pela concentração de flúor e o teor de água no eletrólito [12, 79, 110].

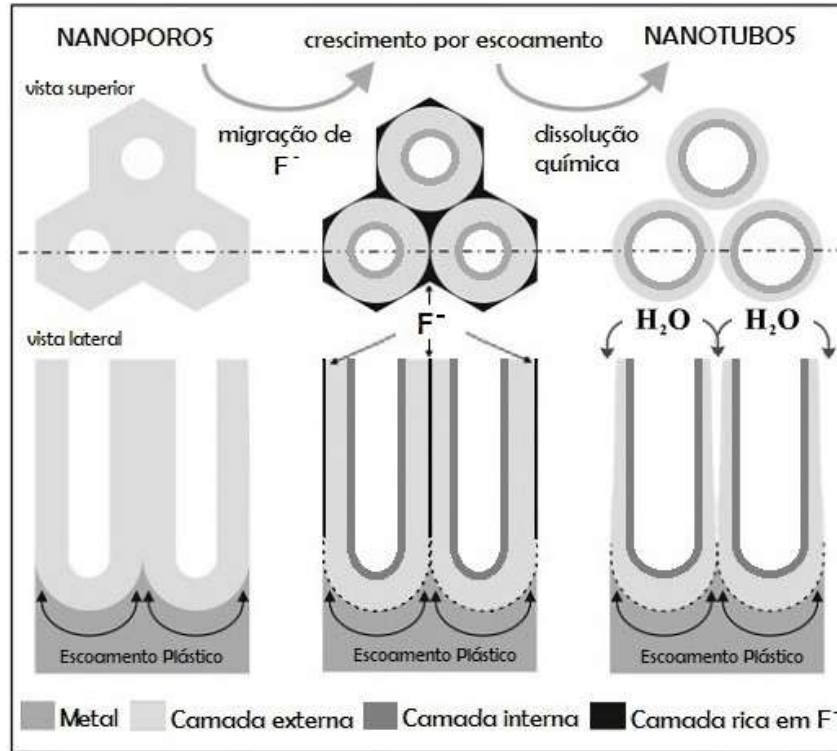


Figura 3.5. Representação dos principais processos que determinam a morfologia nanotubular: i) a migração de íons induzindo a formação de uma camada rica em fluoreto na interface metal/óxido (fundo do poro); ii) o deslocamento desta camada no sentido dos limites da célula pelo mecanismo de escoamento; iii) a dissolução dos limites da célula e formação da morfologia nanotubular. Adaptada de [97].

3.3. Fatores que determinam a morfologia dos NTT

Como já mencionado anteriormente, a anodização eletroquímica permite o crescimento de uma variedade de nanoestruturas tubulares mudando algumas variáveis do processo. Um exemplo bastante amplo da influência dos parâmetros nos NTT obtidos é mostrado na Figura 3.6. Alguns destes parâmetros são detalhados nas próximas seções.

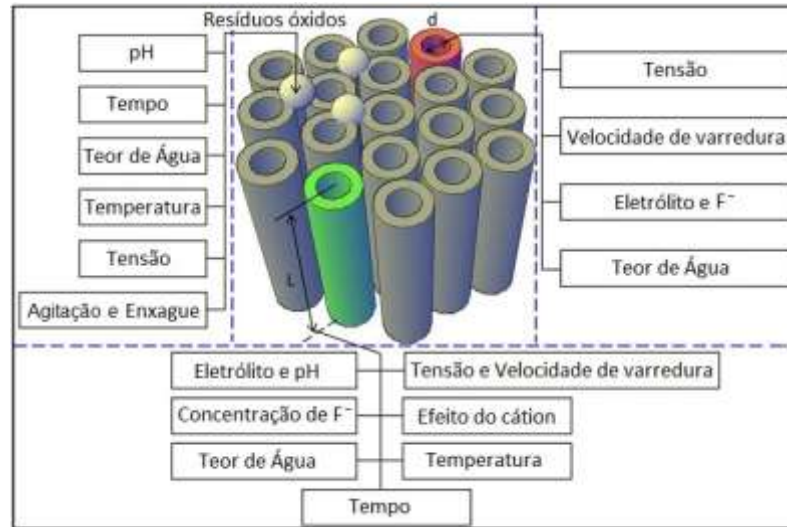


Figura 3.6. Exemplos de parâmetros do processo que afetam a morfologia dos nanotubos formados.

Fonte [111].

3.3.1. Tensão aplicada

De forma geral, o aumento da tensão resulta em um aumento linear dos diâmetros internos e externos dos tubos [79, 112, 113]. Uma vez que os tubos estão crescendo, seus diâmetros podem ser calculados assumindo, do ponto de vista da oxidação, que uma camada óxida na forma hemisférica crescerá com raio de $r = f \times U$, onde f é o fator de crescimento* da camada óxida compacta (tipicamente para o TiO_2 estequiométrico o valor de f é de $2,5 \text{ nmV}^{-1}$), e U é a tensão aplicada. Esta simples abordagem é capaz de explicar, em grande parte, as dependências lineares observadas experimentalmente entre os diâmetros dos tubos e a tensão aplicada [56, 76, 85, 109]. Entretanto, quando a tensão aplicada excede um valor crítico (o qual é determinado pelo eletrólito), ocorre uma relação inversa entre a tensão aplicada e o diâmetro dos NTT, como consequência da difusão da água nestas condições [79]. Da mesma forma, também existe uma relação de dependência linear entre a espessura da camada de óxido barreira na base dos NTT e a tensão aplicada [85]. Estas relações podem ser vistas na Figura 3.7.

Em eletrólitos orgânicos, quando a anodização ocorre em tensões elevadas tem-se uma camada de óxido muito mais espessa, podendo alcançar taxas

* O fator de crescimento se refere à migração de íons expressa como o raio máximo da célula óxida por potencial aplicado (nmV^{-1}) [113].

de crescimento* de até 16 vezes maior que em tensões consideravelmente mais baixas [86].

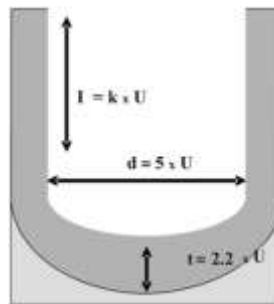


Figura 3.7. Relação da influência da tensão aplicada nos parâmetros de crescimento dos nanotubos.

Fonte [85].

Pela alternância da tensão aplicada durante o crescimento dos nanotubos, em eletrólitos orgânicos, vários tipos de geometria de tubos e nanoestruturas podem ser atingidos, tais como nanotubos do tipo bambu (*"bamboo-like nanotubes"*), camadas de nanotubos sobrepostos com diferentes diâmetros (*"multidiameter stack of nanotubes"*), estrutura de nanorenda (*nanolace*) e nanotubos ramificados (*"branched-type nanotubes"*) [57].

Os nanotubos com geometria de bambu podem ser obtidos através da modificação química dos eletrólitos [12, 114] bem como pela alternância de tensão e tempo de espera na microestrutura [13, 115-118]. O espaçamento entre os anéis de bambu pode ser alterado pelo tempo durante o qual a amostra é mantida na tensão máxima. O tempo máximo de retenção na tensão mais baixa é determinado pelo tempo de incubação para a iniciação do crescimento dos tubos nesta tensão [13, 119]. Se a anodização ocorre por um tempo mais longo na menor tensão, nanotubos com um diâmetro reduzido começam a crescer, formando uma estrutura de dupla camada, com nanotubos de diferentes diâmetros sobrepostos [13, 120-123].

A morfologia de nanotubos ramificados pode ser obtida quando se altera a tensão durante o processo de anodização, passando de uma tensão mais alta e mantida a uma mais baixa por tempo suficiente para que as reações associadas ao processo de formação de nanotubos ocorram (oxidação, migração iônica e dissolução) [57, 69, 124, 125]. Se o ciclo de alternância de tensões é realizado por

* A taxa de crescimento (R) pode ser calculada pela equação $R=h/t$, onde h é a espessura da camada óxida (medida por microscopia eletrônica) e t é o tempo de crescimento [87].

um período de tempo prolongado, uma estrutura de nanorenda pode ser obtida. Por conseguinte, a parte mais fina da parede do tubo formada pela maior tensão é atacada e as partes reforçadas compactas são deixadas para trás. Isto significa que a parte mais exterior da camada do tubo reforçado será exposta ao eletrólito por um período de tempo mais longo e as paredes do tubo serão atacadas primeiro, para formar uma primeira camada de nanorenda. Com o aumento do tempo de anodização são formadas camada após camada, empilhadas umas sobre as outras [13].

De acordo com alguns pesquisadores, estruturas nanoporosa ou de nanorenda também podem ser obtidas a partir do acúmulo de precipitado de $Ti(OH)_4$ na superfície dos tubos [126, 127], através de um pós tratamento (ataque ácido) na superfície dos tubos [97], pelo ataque ácido causado ao se estender o tempo da amostra no eletrólito [13] ou pela extensão do ciclo de alternância de tensões, passando de uma tensão elevada para uma mais baixa [13]. Outra teoria para a presença de estruturas porosas na superfície dos NTT é a de que esta camada seja remanescente da camada óxida de barreira formada durante as fases iniciais de anodização (neste caso os nanotubos se formariam embaixo da camada óxida) [83, 128].

3.3.2. Eletrólito

No que diz respeito aos eletrólitos comumente usados para preparar NTT via anodização, alguns pesquisadores classificam o desenvolvimento destes em três gerações [57, 79, 86, 97]. Na primeira geração, que surgiu no final da década de 1990 e início dos anos 2000, o processo é realizado em meio aquoso contendo HF (ou eletrólitos de HF contendo misturas ácidas) misturas ácidas e a anodização ocorre com tensões baixas (~3 a ~20 V) à temperatura ambiente [61, 88, 89, 129, 130]. Devido à elevada dissolução química gerada pela acidez do eletrólito, as estruturas formadas apresentam limites na espessura, não atingindo valores maiores que 500 – 600 nm [87, 97, 131]. Um exemplo deste tipo de estrutura pode ser visto na Figura 3.8(a).

Na chamada segunda geração de nanotubos de TiO_2 tem-se a utilização de eletrólitos neutros com a adição de sais de flúor (como NaF e KF), em substituição ao HF, e as tensões de trabalho são mais elevadas (acima de 25 V) [72, 77, 132-137]. Esse processo aumenta significativamente o pH da solução, o que diminui a taxa de dissolução da camada óxida, resultando em nanotubos com comprimentos da ordem de 3 – 4 μm [97, 131]. Na Figura 3.8(b) é mostrado um exemplo deste tipo de nanotubos. Como pode ser observado nas imagens das Figuras 3.8(a) e (b), as 1ª e 2ª geração de eletrólitos resultam em nanotubos com paredes externas rugosas, com “nervuras”.

A terceira geração de nanotubos ficou conhecida como “*free water organic electrolytes*”, pois a anodização ocorre em eletrólitos orgânicos viscosos livres de H_2O . Esta geração se tornou mais popular por permitir um controle mais fácil do comprimento e diâmetro dos NTT [97, 131]. Nestes eletrólitos são formados nanotubos com paredes extremamente lisas e com comprimento de até 1 mm e diâmetros de 750 – 800 nm [90, 113, 138-141]. Exemplos destes nanotubos são mostrados na Figura 3.8(c).

Além do enfoque em eletrólitos contendo íons de flúor diluído na solução, outras abordagens utilizando eletrólitos contendo cloreto [142-144], perclorato [145], brometo [146] ou nitrato [147] mostraram ser possível formar aglomerados de NTT em substrato de Ti sob condições de crescimento muito rápido. Este processo de anodização, chamado de RBA (do inglês, *Rapid Breakdown Anodization*) permite obter nanotubos com micrômetros de comprimento em poucos minutos, agrupados em feixes densamente empacotados. É importante ressaltar que a morfologia dos NTT obtida através desta técnica é diferente das morfologias obtidas com a utilização de eletrólitos a base de íons de flúor, como pode ser observado na Figura 3.8(d). O grau de ordenação e a homogeneidade são consideravelmente menores devido à dificuldade de controle sobre a geometria dos nanotubos formados [79, 97].

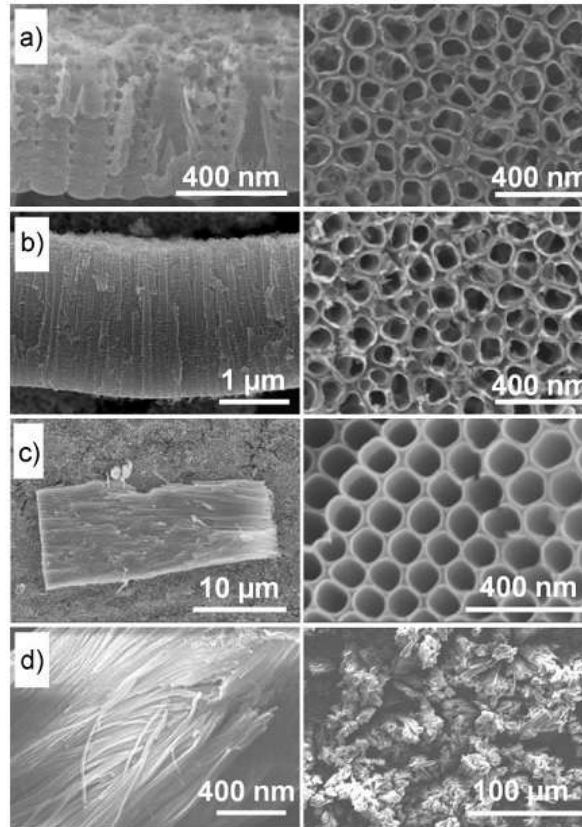


Figura 3.8. Micrografias laterais e de topo de nanotubos de titânio obtidos em (a) eletrólito aquoso ácido contendo íons de flúor; (b) eletrólito aquosos neutro; (c) eletrólito orgânico e (d) nanotubos do tipo RBA crescidos em eletrólitos contendo íons de cloro. Fonte [97].

3.3.2.1. Teor de água e a formação de “nervuras”

O parâmetro mais influente sobre a morfologia dos nanotubos formados é o controle do teor de água nos eletrólitos. Como mencionado anteriormente, a água é geralmente a fonte de oxigênio nos eletrólitos. Embora o mecanismo exato pelo qual a água fornece oxigênio para a camada de óxido anódico não seja bem compreendido, uma forte evidência sugere a injeção de íons hidroxila do eletrólito para a camada de óxido durante a anodização. Quanto maior o teor de água presente, mais íons hidroxila são injetados para dentro do corpo da camada de óxido, afetando a estrutura suficientemente para impedir transporte de íons através do óxido de barreira, o qual é necessário para a continuação do movimento da interface metal-óxido no metal. Quando menos de água está presente, a dificuldade em extrair íons de oxigênio e/ou hidroxila a partir da solução limita a taxa de crescimento do filme de óxido. Além disso, a camada de óxido barreira apresenta

maior condutividade iônica devido à não-estequiometria induzida pela redução da disponibilidade de íons hidroxila para o óxido [148].

Se o eletrólito contém 1% de água ou menos, os tubos formados apresentam paredes muito lisas ao longo de todo o seu comprimento. Com o aumento da adição de água, surgem finas ondulações ou nervuras nas paredes dos tubos. Estas ondulações se tornam mais espessas (e em maior número) conforme se aumenta o teor de água no eletrólito [90, 96, 122].

Se o teor de água for aumentado para 8%, um padrão regular de nervuras pode ser formado ao longo de todas as paredes dos tubos. Se a concentração atinge um teor de 10% ou mais, o padrão de estrias se torna menos uniforme e definido [122]. Exemplos de nanotubos formados em eletrólitos com diferentes teores de água são mostrados na Figura 3.9.

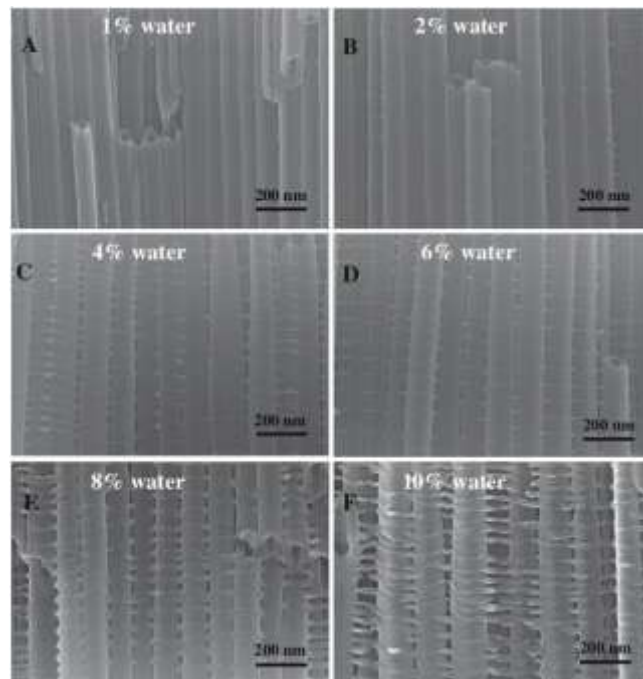


Figura 3.9. Microscopias de nanotubos formados em eletrólitos com diferentes teores de água: (a) 1%, (b) 2%, (c) 4%, (d) 6%, (e) 8% e (f) 10%. Fonte [122].

A formação das nervuras ocorre nos primeiros 30 minutos da anodização, sendo considerado um processo intermitente. Com o passar do tempo, elas se

tornam mais espessas, podendo formar “pontes” conectando os tubos [96]. Uma possível explicação para a formação das nervuras é a formação de anéis de óxido nos tubos. Estes anéis são induzidos pela presença de água em um potencial suficientemente elevado para assegurar a formação de bolhas de oxigênio no ânodo. Aparentemente, os anéis são mais susceptíveis de serem preservados em anodizações realizadas em tempos relativamente curtos (onde a dissolução é limitada) e as nervuras são observadas onde os anéis foram parcialmente atacados/dissolvidos pelo eletrólito. Em outras palavras, as nervuras são consequência da dissolução parcial dos anéis de óxido, a qual conduz à formação de pontes entre os tubos adjacentes e, eventualmente, à fratura dos NTT. Entretanto, não é inteiramente claro por que as nervuras formam as pontes conectando os tubos. Uma possível explicação é que os anéis podem formar uma estrutura de interbloqueio com os anéis adjacentes, como consequência do escoamento plástico que empurra para cima o óxido recém-formado [112].

Outra possível explicação para o surgimento das nervuras sugere que devido ao aumento da distância entre os NTT pela dissolução do TiF_4 das paredes dos tubos, o eletrólito penetra mais facilmente nestas regiões, acarretando na dissolução localizada e re-crescimento do filme de barreira na região entre os tubos (nervuras) [66, 149]. Estas nervuras, se conectadas, tornam a estrutura mais estável mecanicamente. Desta forma, uma vantagem dos tubos crescidos em eletrólitos aquosos é a maior adesão da camada óxida ao substrato de titânio [96].

De acordo com alguns pesquisadores, as nervuras são mais suscetíveis ao ataque químico e dissolução por íons de flúor que os nanotubos devido à superfície da nervura ser convexa e, por conseguinte, ser mais ativa e mais provável para dissolver do que se fosse plana [112].

3.3.3. Concentração de ions F^-

O segundo fator mais importante para a formação dos tubos é a concentração de fluoreto no eletrólito [110]. Se a concentração de fluoreto é muito baixa, normalmente $\leq 0,05\%$ em peso, uma camada de TiO_2 compacta e estável é

formada. Em contrapartida, um alto teor de íons de flúor ($\geq 1,5\%$) retarda a formação de óxido. Como todo o Ti^{4+} formado reage imediatamente com a quantidade de fluoreto para formar $[TiF_6]^{2-}$ solúvel, o resultado é semelhante a um processo de polimento eletrolítico [150]. Para teores de fluoreto intermediários (entre 0,05 a 1,5%) tem-se uma competição entre a formação e a dissolução de TiO_2 , sendo observada a formação de matrizes nanotubulares [11, 76]. Em concentrações baixas de flúor, o crescimento do tubo é considerado dependente de processos de difusão, (particularmente da migração dos íons para o fundo do tubo) [85, 151]. Uma vez que a dissolução do TiO_2 é dependente da concentração de íons de flúor, a elevação do teor de íons no eletrólito pode levar a um tubo mais longo e com diâmetro maior [152].

3.3.4. Efeito do pH

Os eletrólitos ácidos proporcionam as condições mais adequadas para que o processo de oxidação anódica ocorra. O pH da solução influencia tanto o comportamento da dissolução química, quanto a capacidade de hidrólise da camada de óxido de titânio. Com o aumento do pH o processo de hidrólise aumenta, fazendo com que a taxa de dissolução química seja mais lenta. Desta forma, o tempo necessário para formar um nanotubo aumenta com o aumento do pH; conseqüentemente, em eletrólitos mais ácidos o comprimento dos tubos será menor quando comparado com o dos nanotubos formados em eletrólitos com um pH maior (eletrólitos orgânicos) [72, 133, 153]. Em soluções fortemente ácidas ($pH < 1$), o aumento do tempo de anodização não acarreta no aumento do comprimento dos nanotubos, devido à elevada dissolução química. Entretanto, em eletrólitos menos ácidos, o comprimento nanotubo é dependente do aumento do tempo de anodização [45].

Além disto, o aumento do pH também resulta na precipitação de óxido de titânio hidratado sobre a superfície do nanotubo. Alguns estudos indicam que o melhor pH para a formação de NTT relativamente longos e “limpos” (sem a presença de precipitados) é entre 3 e 5 [45].

Como explicado anteriormente, o aumento da espessura da camada óxida (comprimento do tubo) pode ser explicado pela dissolução mais elevada na parte inferior do tubo, devido à elevada concentração de íons H^+ resultantes da hidrólise do titânio e da dissolução da camada óxida. Ao se usar eletrólitos tampão neutros, forma-se um gradiente de pH ao longo do comprimento dos tubos, enquanto a parte inferior do tubo está a um pH baixo, a parte superior permanece sob um pH mais elevado, como resultado da migração e dos efeitos de difusão das espécies de pH tampão $[NH_4F, (NH_4)_2SO_4]$, como mostrado na Figura 3.10.

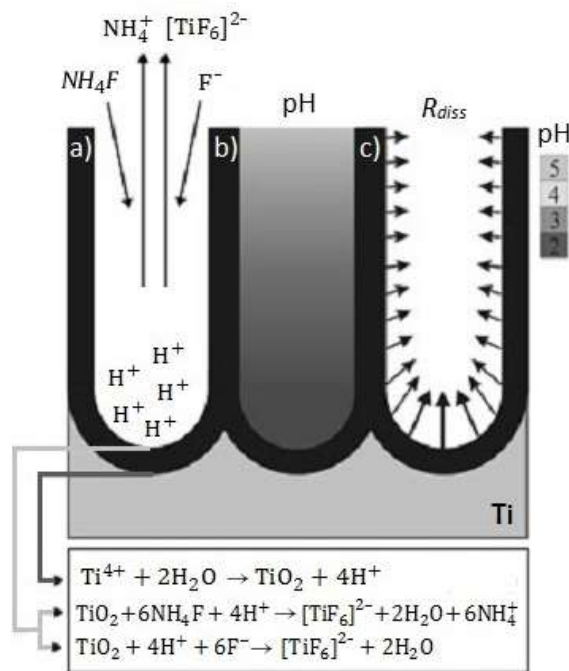


Figura 3.10. Representação esquemática das reações e mecanismos de dissolução (a). Perfil de pH no interior do tubo (b). Perfil da taxa de dissolução (R_{diss}) da parede interna do tubo devido à variação de pH (c). Adaptada de [134].

Consequentemente, ocorre uma variação da taxa de dissolução ao longo do comprimento do tubo. Este gradiente pode ser atingido pela aplicação de uma rampa de tensão no início do processo. Com isto, a corrente de estado estacionário é atingida, alcançando um estado de equilíbrio, onde o fluxo de espécies dissolvidas (que conduzem para a acidificação na parte inferior dos poros) e o fluxo das espécies tamponadas são iguais. Desta forma, é possível estender o processo de oxidação para períodos maiores, resultando em tubos mais longos [134].

3.3.5. Temperatura

A temperatura do eletrólito desempenha um papel importante na taxa de dissolução dos NTT [45]. Em geral, em meios aquosos os processos ocorrem a 20 – 25 °C (temperatura ambiente). Estudos realizados utilizando soluções ácidas aquosas em baixas temperaturas (variando de 2 até 20 °C) sugerem que o crescimento dos NTT é inibido nestas condições [79, 154]; ao passo que, em eletrólitos orgânicos, o intervalo de temperatura mais favorável para o crescimento de NTT (homogêneos e com paredes lisas) é entre 0 e 40 °C [79, 155].

Enquanto em meios aquosos o diâmetro dos NTT não depende da temperatura de anodização, quando se utiliza um eletrólito orgânico o diâmetro do NTT aumenta com o aumento da temperatura. Isto porque, com a diminuição da temperatura, a viscosidade do eletrólito aumenta, reduzindo tanto a migração de íons como a dissolução do TiO_2 e do Ti por íons F^- [79, 156].

3.3.6. Tempo de Anodização

O tempo de anodização é um parâmetro fundamental para o controle do comprimento dos tubos formados sob tensões constantes. Entretanto, mesmo para eletrólitos da terceira geração, o comprimento final da camada de nanotubos depende da taxa de dissolução dos tubos formados. Como já mencionado anteriormente, a dissolução ao longo do comprimento dos tubos resulta na diminuição da espessura das suas paredes. Muitas vezes, este fenômeno acarreta na curvatura e colapso da parte superior dos tubos, resultando na formação de uma camada superficial de tubos parcialmente dissolvidos. Na literatura podem-se encontrar diversas nomenclaturas para esta camada, como “*worm-like*” ou “*nanograss*” [97].

A identificação do tempo ideal de anodização para um dado conjunto de condições (tipo de eletrólito, tensão, temperatura, etc.) é necessária para se alcançar o comprimento máximo dos NTT. Em meios aquosos, onde as condições são demasiadamente agressivas, o tamanho dos NTT obtidos não atingem valores

maiores que uns poucos micrometros [72, 134]. Em geral, a partir do início do processo de anodização, o comprimento dos NTT é atingido em questão de minutos, no entanto, o tempo de anodização geralmente varia entre 30 minutos a 2 horas, a fim de permitir que a estrutura se rearranje e aumente o grau de auto-organização [79].

Por outro lado, o processo de crescimento em eletrólitos orgânicos é muito mais lento e os fenômenos de dissolução não são tão significativos como na água. Como resultado, ao se estender o tempo de anodização por várias horas, é possível obter NTT com até de 1000 μm de comprimento [157]. Um dos problemas associados ao se empregar longos tempos de anodização em um eletrólito orgânico é o excesso de dissolução dos NTT em determinadas regiões. Além disto, quando se utiliza uma solução orgânica é comum observar a formação de uma camada porosa no topo do NTT. Alguns pesquisadores acreditam que esta camada seja remanescente da camada óxida de barreira inicial e que atua como um obstáculo para o eletrólito viscoso [83, 128]. Pressupõe-se que a camada nanotubular se desenvolva por baixo desta camada óxida e que existam caminhos preferenciais para o eletrólito, alguns dos quais são localizados nos contornos de grão do titânio. Se os NTT são orientados de forma diferente em cada grão do titânio, formam-se lacunas em forma de "V" nos contornos de grão (formação de *clusters* de NTT) e, conseqüentemente, o excesso de dissolução não seria homogêneo nestas regiões, tornando os NTT mais propensos a se quebrarem.

Estudos mostram que em eletrólitos orgânicos, o comprimento dos nanotubos aumenta com o tempo até um determinado tamanho máximo, porém em tempos maiores ocorre uma diminuição do comprimento. Como resultado, os autores concluíram que o tempo para se atingir o comprimento máximo é uma função da tensão aplicada, sendo que os nanotubos atingem este máximo mais rapidamente quando as tensões são mais baixas [83].

3.3.7. Agitação do eletrólito

A agitação mecânica do eletrólito é feita com o intuito de garantir uniformidade na densidade de corrente local e na temperatura sobre a superfície do eletrodo de Ti [45]. A alteração dos parâmetros da agitação pode afetar significativamente a morfologia dos NTT obtidos [158].

É provável que o crescimento do tubo também possa ser acelerado devido à agitação mecânica do eletrólito. Nos casos em que o crescimento do tubo é controlado por processos de difusão (concentrações baixas de flúor), o crescimento do tubo pode ser facilitado pelo uso de agitação mecânica [151]. Alguns pesquisadores demonstraram que com o uso da agitação, os NTT cresceram mais rápido com maior taxa de agitação em um mesmo intervalo de tempo e que a taxa de crescimento em relação à taxa de agitação varia com o teor de água presente no eletrólito. Com concentração mais elevada de água (2,2%), a taxa de crescimento aumentou monotonicamente com o aumento da velocidade de agitação. No entanto, com a concentração mais baixa (1,0%), após um primeiro aumento, a taxa de crescimento diminuiu lentamente com o aumento da velocidade de agitação. NTT com alguma periodicidade também pode ser fabricado quando a agitação é limitada a uma taxa moderada (~410 rpm) com tensões elevadas (normalmente entre 160 e 220 V) [158].

Em contrapartida, outros pesquisadores afirmam que ao se utilizar agitação convencional (magnética ou similar) não são geradas condições de agitação homogêneas do eletrólito e, frequentemente, apenas resulta em ataque ácido não homogêneo e tubos com geometrias (na parte superior) mal definidas. Mais importante ainda, o controle hidrodinâmico fornece uma ferramenta adicional para adequar a geometria dos nanotubos (em particular a morfologia da parte superior dos tubos), o que é crucial para aplicações onde a eficiência do NTT depende da sua geometria (como as aplicações em fotocatalise, células solares, etc.) [151].

3.4. Força de adesão dos NTT ao substrato

No que diz respeito a deposição de camadas, a força de adesão da camada de revestimento à superfície de uma amostra e a integridade da interface substrato-revestimento são sempre associados à confiabilidade e desempenho dos revestimentos [31], o que torna a avaliação das propriedades mecânicas destas camadas de extrema importância. Isto é particularmente importante em materiais de implante de substituição óssea, onde a longo prazo a estabilidade estrutural é crucial [5, 15, 38].

As propriedades mecânicas do titânio nanoestruturado na forma de filme fino são dependentes da morfologia do material, bem como do substrato ao qual está aderido. Além disto, o tipo de teste utilizado para a análise das propriedades mecânicas também interfere nos resultados [36, 38]. No que diz respeito a filme de nanotubos de titânio crescido em substrato de titânio, diversos métodos de avaliação das propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e força de adesão do filme ao substrato, têm sido estudados. Porém, pouco se sabe a respeito devido às dificuldades e limitações encontradas em cada um dos métodos [15, 32, 33].

De acordo com pesquisadores, no crescimento de NTT por anodização, como a camada de nanotubos é formada através de uma ligação química natural e intrínseca entre o óxido e o substrato de Ti, é esperado que a adesão entre o substrato e a camada de NTT seja elevada (em comparação com os valores de adesão de uma camada de hidroxiapatita depositada sobre a superfície de titânio – processo bastante utilizado na indústria de implantes ortopédicos) [15, 33].

Alguns pesquisadores afirmam que quando os nanotubos crescem a partir de uma camada de titânio depositada sobre aço inoxidável 304, o tratamento térmico de cristalização após a anodização contribui para o aumento da adesão dos NTT, devido à difusão dos átomos de titânio no substrato metálico. Uma vez que os nanotubos são formados a partir do titânio, eles são fortemente ligados um ao outro e não podem ser facilmente separados. Portanto, a força de adesão NTT/Ti é

significativamente aumentada. Para os testes de resistência ao risco, as amostras não tratadas obtiveram uma força de adesão de ~2240 mN, ao passo que após o tratamento térmico, os valores obtidos foram de 2320 mN (280 °C), 2860 mN (430 °C) e 3140 mN (620 °C) [36].

Um dos estudos utilizando testes de *pull out* para avaliar a adesão [41] relata que com o aumento do tempo de anodização, ocorreu uma diminuição na tensão de adesão (anodização realizada com tensão de 20 V em eletrólito a base de sulfato de sódio e fluoreto de sódio). De acordo com os pesquisadores, esta diminuição foi causada pelas tensões internas geradas na camada de NTT decorrentes da agitação do eletrólito, porém não foram feitos testes de *pull out* em amostras tratadas termicamente para avaliar o efeito das tensões internas na adesão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção e a caracterização dos NTT foram feitas em duas etapas. A primeira, visando à otimização dos parâmetros do processo de anodização; e a segunda, visando à avaliação da adesão da camada de nanotubos ao substrato de titânio, a partir das amostras anodizadas nas condições otimizadas.

4.1. Primeira etapa: otimização dos parâmetros do processo

O fluxograma mostrado na Figura 4.1 resume as etapas do processo de preparação e anodização das amostras realizadas nesta primeira etapa do trabalho. Os detalhes de cada etapa são relatados nas subseções seguintes.

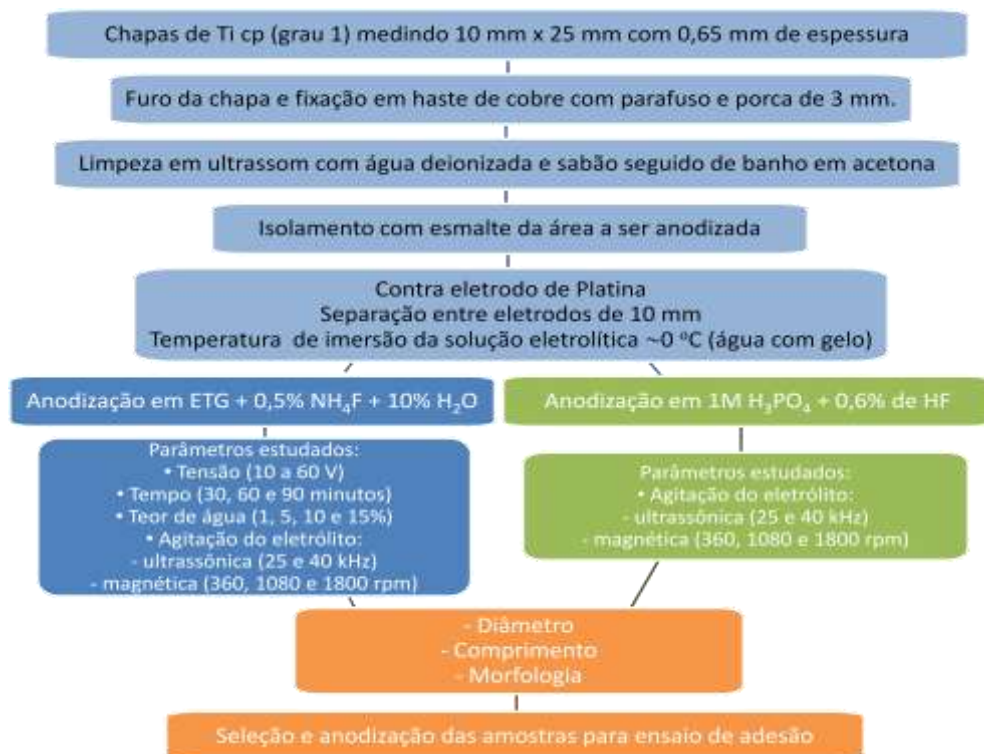


Figura 4.1. Fluxograma das etapas do processo para obtenção e caracterização dos NTT.

4.1.1. Preparação das amostras de Ti para anodização

Para as primeiras etapas do trabalho, as amostras foram obtidas a partir de chapas de titânio comercialmente puro (pureza grau 1) com 0,65 mm de espessura, da empresa TiBrasil Titânio Ltda. Foram cortadas amostras retangulares medindo 10,0 mm x 25,0 mm. Foi feito um furo de 3 mm na extremidade superior da maior dimensão, a fim de fixar a amostra a uma haste de cobre para formar o eletrodo (a fixação foi feita com parafuso e porca, ambos de latão).

Depois de fixadas nas hastes, as amostras foram limpas em água deionizada e sabão neutro em banho de ultrassom por 15 minutos, seguido de enxágue em água deionizada e banho em acetona P.A., também por 15 minutos. Após a limpeza, foi feita a secagem com fluxo de nitrogênio seco. Posteriormente, as amostras foram recobertas parcialmente com esmalte de forma a manter exposta na solução eletrolítica apenas uma área de 1 cm² (o parafuso, a porca e parte da haste de cobre também foram recobertos). Após o processo de anodização, as amostras foram imersas em acetona P.A. por 15 minutos para remoção do esmalte e secas com fluxo de nitrogênio seco.

Convém salientar que, inicialmente, as amostras passaram por um processo de polimento mecânico antes da limpeza e, após a anodização, o esmalte era removido com banho de ultrassom em acetona. Porém, durante a remoção do esmalte, partes da camada de nanotubos das amostras polidas se desprenderam do substrato. Por isto, optou-se por retirar estas etapas de polimento e limpeza posterior (remoção do esmalte em banho de ultrassom) do processo de preparação das amostras.

4.1.2. Aparato experimental

A anodização foi realizada em um sistema convencional de dois eletrodos, onde a amostra de Ti é o ânodo e uma chapa de platina, o cátodo (contra eletrodo). Os eletrodos foram separados a uma distância de 10 mm. A célula eletrolítica, confeccionada em polietileno de alta densidade (PEAD) com tampa de teflon, foi

mantida imersa em água com gelo durante todo o processo de anodização, visando manter a temperatura do eletrólito constante. O pH das soluções (entre 6,9 a 7,1) foi medido em um pHmetro da marca Digimed, modelo DM20A pertencente à Faculdade de Química da PUCRS. A representação gráfica do aparato experimental é mostrada na Figura 4.2.

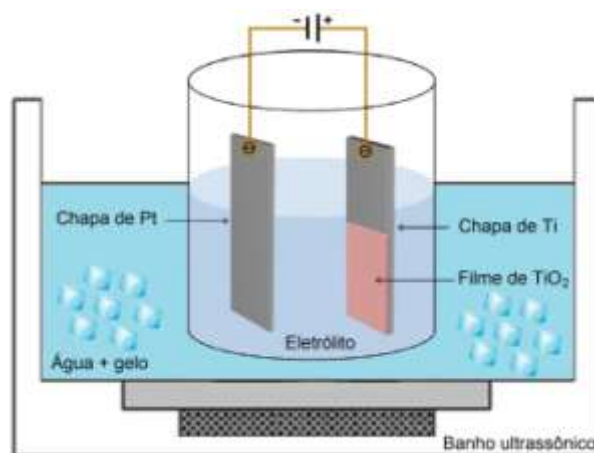


Figura 4.2. Representação gráfica do aparato experimental.

4.1.3. Eletrólitos

4.1.3.1. Eletrólito orgânico contendo fluoreto de amônia (NH_4F)

Inicialmente, a solução utilizada foi de etilenoglicol (ETG) contendo 0,5% de fluoreto de amônia (NH_4F) + 10% de H_2O (percentuais em peso em relação à massa de ETG), por ser uma solução orgânica amplamente estudada. Foram utilizados reagentes das marcas Proton Química (ETG), Merk (NH_4F) e água deionizada. Com o intuito de avaliar a relação da tensão aplicada com o diâmetro dos tubos formados, foram realizadas anodizações com tensões variando entre 10 a 60 V, aplicadas diretamente nos eletrodos, sem rampa de crescimento, durante 60 minutos. Foi utilizada uma fonte de tensão da marca Tectrol, modelo TCA 80 – 20CR1A.

Para avaliar o efeito do tempo de anodização, foram anodizadas amostras em tensões de 20, 40 e 60 V por períodos de 30, 60 e 90 minutos, mantendo-se

constante a concentração das soluções e o tipo de agitação mecânica (banho de ultrassom com frequência de 40 kHz).

Visando avaliar a influência do teor de água na morfologia dos nanotubos, foram preparados eletrólitos com diferentes teores de água. Para o cálculo da concentração das soluções (teor de água), foram mantidas fixas a massa de NH_4F (0,80 g) e o percentual da sua concentração em relação à massa total de solvente (0,44%). Neste caso, foi considerado como solvente a solução ETG/ H_2O . Desta forma, a concentração e dispersão de íons de flúor presentes no volume total da solução se mantiveram inalterados. As soluções preparadas são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Relação etilenoglicol/água presente em cada eletrólito levando-se em consideração a massa total do solvente.

Percentual de H_2O em relação ao ETG	ETG (ml)	H_2O (ml)	Concentração
1%	162,36	1,62	Fixa em 0,44%
5%	157,07	7,85	
10%	150,00	15,00	
15%	144,36	21,65	

As anodizações foram feitas com agitação mecânica por ultrassom (40 kHz) por 60 minutos, com tensões de trabalho de 10 e 50 V. A tensão de 10 V foi escolhida devido ao encontrado na literatura sobre pesquisas *in vitro* relacionando menores valores de diâmetro de NTT com melhor proliferação e adesão celular (conforme mencionado anteriormente). A tensão de 50 V foi escolhida devido aos resultados encontrados na literatura referentes a ensaios *in vivo*, relacionando valores de diâmetro da ordem de 100 nm como os mais propícios para o processo de osseointegração (conforme mencionado anteriormente).

4.1.3.2. Eletrólito aquoso ácido

Posteriormente, foi utilizada a solução eletrolítica de 1M H_3PO_4 + 0,6% de HF para a obtenção dos NTT. A adição de ácido fosfórico à solução eletrolítica é devida às evidências de que soluções fosfóricas proporcionam a incorporação e adsorção

de íons de fósforo nos nanotubos, favorecendo a nucleação de osso (hidroxiapatita) na sua superfície [159].

Foram utilizados reagentes das marcas Vetec Química Fina Ltda. e Merk, respectivamente. As anodizações foram realizadas durante 60 minutos com tensão de trabalho constante de 14 V. Foi utilizada uma fonte de tensão da marca Minipa, modelo MPL-1303M.

4.1.4. Agitação mecânica

Com o intuito de avaliar o efeito da agitação mecânica na formação dos NTT, foram utilizados dois tipos de agitação: agitador magnético da marca Fisatom, modelo 752A, operando em 360, 1080 e 1800 rpm; e banhos ultrassônicos da marca Unique, modelos USC-1450A e USC-1600, operando com frequências de 25 e 40 kHz, respectivamente.

Para o eletrólito ácido, os parâmetros de anodização foram mantidos iguais para todas as condições de agitação. Para o orgânico, primeiramente fez-se a varredura de tensão (10 a 60 V) para ambos os banhos ultrassônicos. Posteriormente, selecionou-se os parâmetros tensão (50 V) e tempo (60 minutos) para realizar os experimentos com a agitação magnética e sem o uso de agitação do eletrólito.

4.2. Segunda etapa: preparação das amostras para avaliação da adesão

Para se determinar as condições otimizadas de anodização e, conseqüentemente, o grupo de amostras para o teste de *pull out*, levou-se em consideração tanto os resultados prévios obtidos na etapa anterior, como os resultados encontrados na literatura referentes a ensaios *in vivo* de superfícies com NTT.

É importante salientar que em ambas as etapas, para cada condição de anodização proposta, foram feitas amostras em triplicata.

4.2.1. Eletrólito e agitação

Para o eletrólito ácido, optou-se pela agitação magnética de 360 rpm. Não foram feitas alterações na concentração do eletrólito. Para o eletrólito orgânico, optou-se pela anodização em banho ultrassônico com frequência de 40 kHz durante 60 minutos e tensão de trabalho de 50 V. Os teores de água no eletrólito foram de 1, 5, 10 e 15%.

4.3. Técnicas de caracterização

A análise microestrutural de um material é muito importante para se entender as correlações existentes entre a microestrutura, os defeitos e as propriedades dos mesmos. Uma vez entendidas, é possível prever algumas propriedades do material estudado, bem como potenciais aplicações.

4.3.1. Microscopia Eletrônica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada com o intuito de caracterizar morfológicamente as amostras anodizadas. Não foi preciso tratamento de deposição de filme condutor na superfície das amostras para realização das análises. Na primeira etapa foi utilizado um microscópio da marca Phillips, modelo XL 30. Já na segunda etapa, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-SEM, do inglês *Field Emission Gun-Scanning Electron Microscope*), da marca FEI, modelo Inspect F50. A análise da composição química das amostras foi realizada através de espectroscopia por energia dispersiva de raios x (do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS).

As imagens de seção transversal foram obtidas a partir de riscos feitos com bisturi na superfície das amostras. Os diâmetros dos nanotubos foram obtidos a partir da vista superior das imagens de FEG-SEM. As medidas das seções transversais e longitudinais de cada tubo foram calculadas com o auxílio de um programa de domínio público de processamento de imagem (ImageJ, NIH, EUA). Para cada tubo analisado, foi calculado um valor de diâmetro baseado em duas

medidas de sua seção transversal (média aritmética). O valor médio dos diâmetros foi calculado a partir de, pelo menos, 100 médias obtidas para cada amostra.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada com o intuito de caracterizar morfológica e estruturalmente os nanotubos formados. Foi utilizado um equipamento da marca FEI, modelo Tecnai G2 T20, com aceleração de elétrons de 200 keV. Para a preparação das amostras, os NTT foram removidos mecanicamente das chapas de titânio (com auxílio de uma espátula metálica) para um microtubo cônico contendo acetona P.A. Visando a dispersão dos NTT na acetona, os microtubos foram submetidos a um banho de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, os NTT foram depositados no porta amostra (*grid* de cobre) e armazenados em um dessecador por 24 horas.

Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise – LabCEMM – da PUCRS. A preparação das amostras para análise de microscopia de transmissão também foi realizada neste laboratório.

4.3.2. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford – RBS

As análises de RBS foram realizadas em um acelerador Tandem de 3MV, modelo 4130 HC, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), equipado com um detector de silício (resolução de 15 keV). O experimento foi conduzido com partículas alfa com incidência normal à superfície das amostras, as quais foram retroespalhadas e detectadas por dois detectores posicionados a um ângulo de + e - 165 ° em relação ao feixe de incidência.

A calibração em energia do multicanal para os parâmetros utilizados nas medidas foi feita com um padrão de ouro. Em um dos detectores, o ganho foi ajustado para permitir a visualização de todo o espectro de energia (de 0 a E_{max}), enquanto que para o segundo detector foi ajustado um ganho para enfatizar a energia de retroespalhamento do titânio (de 0 a E_{Ti}). A aquisição dos dados foi realizada com duas placas tipo multicanal de 512 canais. Para a análise dos

espectros foram feitas comparações com simulações efetuadas com o programa de computador RUMP [160].

4.3.3. Adesão por teste de *pull out*

Os testes de *pull out* para avaliar a adesão dos NTT ao substrato foram realizados em um equipamento de tração universal da marca Emic modelo DL 1000, com capacidade de aplicação de até 1000 kgf e resolução de 0,01 kgf. Os ensaios foram efetuados com taxa de carga de 1 mm/min, segundo as recomendações da norma ASTM C633 (*Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings*) [161], a qual é utilizada para se determinar o grau de adesão ou força de coesão de uma camada de recobrimento a um substrato.

4.3.3.1. Preparação dos corpos de prova

Para o teste de *pull out* e análise da adesão dos NTT ao substrato de Ti, as amostras foram anodizadas em chapas de Ti medindo 2,5 x 3,5 cm a fim de se obter uma maior área de análise. Após as anodizações, as amostras foram fixadas em suportes cilíndricos de aço inoxidável com diâmetros de 9 mm (parafuso inferior de fixação) e 7 mm (parafuso superior de arrancamento) por meio de uma resina epóxi (SuperEpoxi[®]), como ilustrado na Figura 4.3. Anteriormente à fixação, a superfície dos cilindros em contato com a resina foi serrada com serra manual e posteriormente escovada com cerdas de aço (Moto Esmeril), a fim de melhorar a aderência da resina. Foram feitas quatro amostras em cada condição.

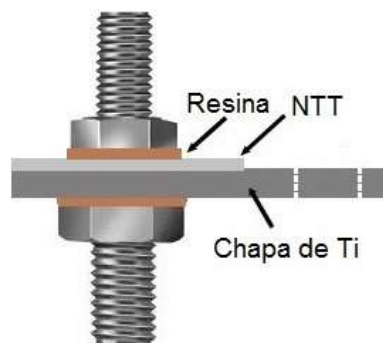


Figura 4.3. Representação gráfica do corpo de prova para teste de *pull out*.

5. RESULTADOS

5.1. Primeira etapa: Caracterização dos nanotubos

Nesta primeira seção do capítulo são mostrados os resultados referentes à caracterização das amostras de acordo com as modificações dos parâmetros do processo.

5.1.1. Eletrólito orgânico

5.1.1.1. Morfologia da superfície

A morfologia superficial dos NTT formados em anodização com agitação em banho de ultrassom é mostrada na Figura 5.1. As diferenças observadas dizem respeito tanto aos valores de diâmetro interno dos NTT, como em relação à formação de aglomerados (*clusters*) de nanotubos em algumas amostras. Assim como era esperado, o aumento da tensão aplicada resultou no aumento do diâmetro interno, bem como na redução da espessura da parede dos tubos. Algumas amostras apresentaram a formação de aglomerados de tubos, porém não foram observadas evidências que explicassem a origem desta formação.

Com relação à morfologia dos NTT obtidos com agitação magnética, Figura 5.2, através das microscopias de topo é possível observar que o uso deste tipo de agitação resulta em tubos com espessura de parede maior que os tubos obtidos com agitação ultrassônica ou sem agitação. Ao se comparar apenas as amostras com agitação magnética entre si, pode-se perceber que as mesmas não apresentaram diferenças significativas na morfologia superficial tanto dos tubos como da camada óxida na superfície, em função da magnitude da rotação.

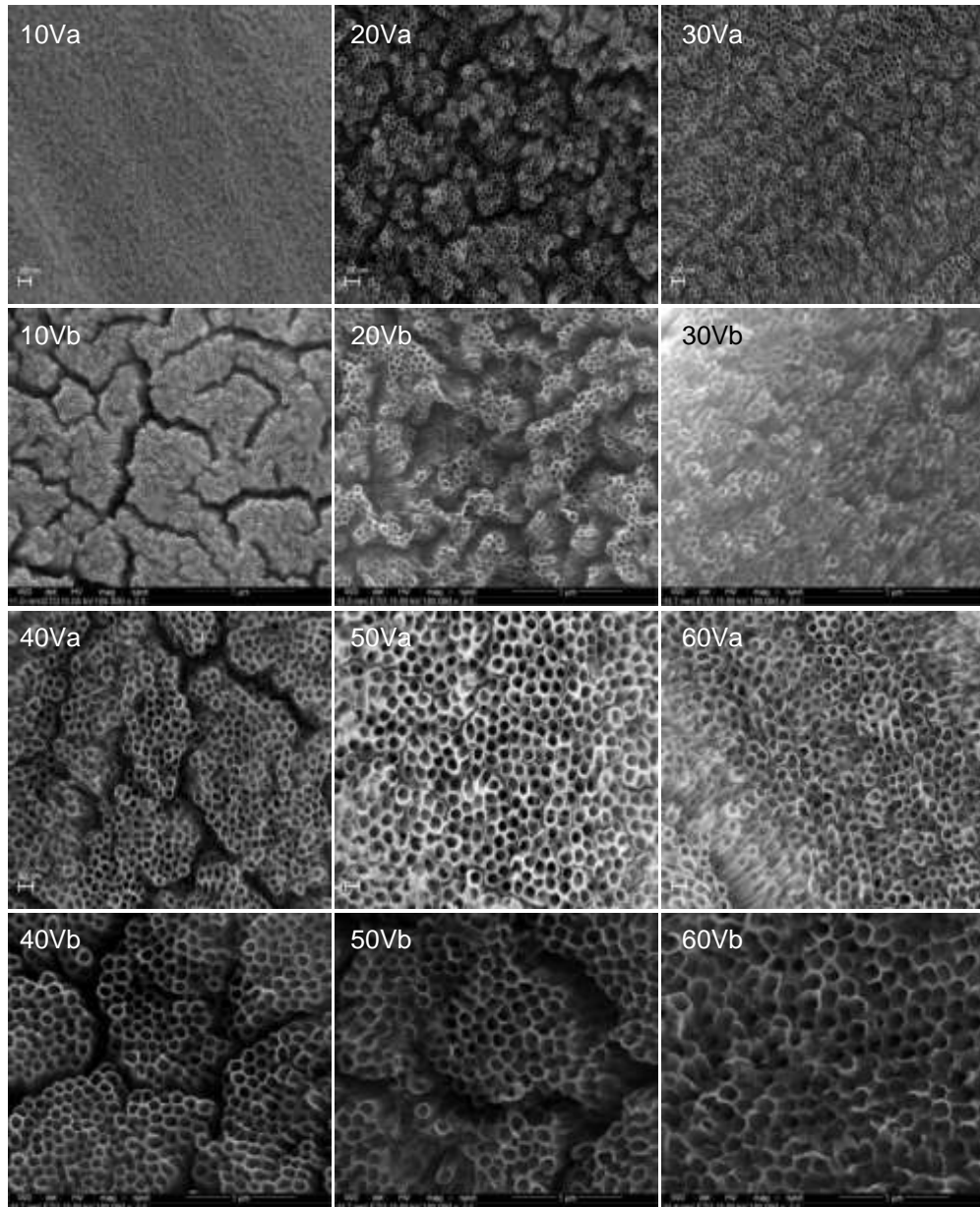


Figura 5.1. Imagem de FEG e MEV da superfície das amostras anodizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ em tensões variando de 10 a 60 V com agitação ultrassônica de (a) 40 kHz e (b) 25 kHz.

Pela análise das micrografias das laterais dos tubos, Figura 5.3, é possível observar que em todas as condições de anodização as amostras apresentaram a formação de nervuras nas paredes externas. Apenas os tubos obtidos com agitação magnética de 1800 rpm não apresentaram nervuras ao longo de todo o comprimento dos tubos, apenas da metade para baixo.

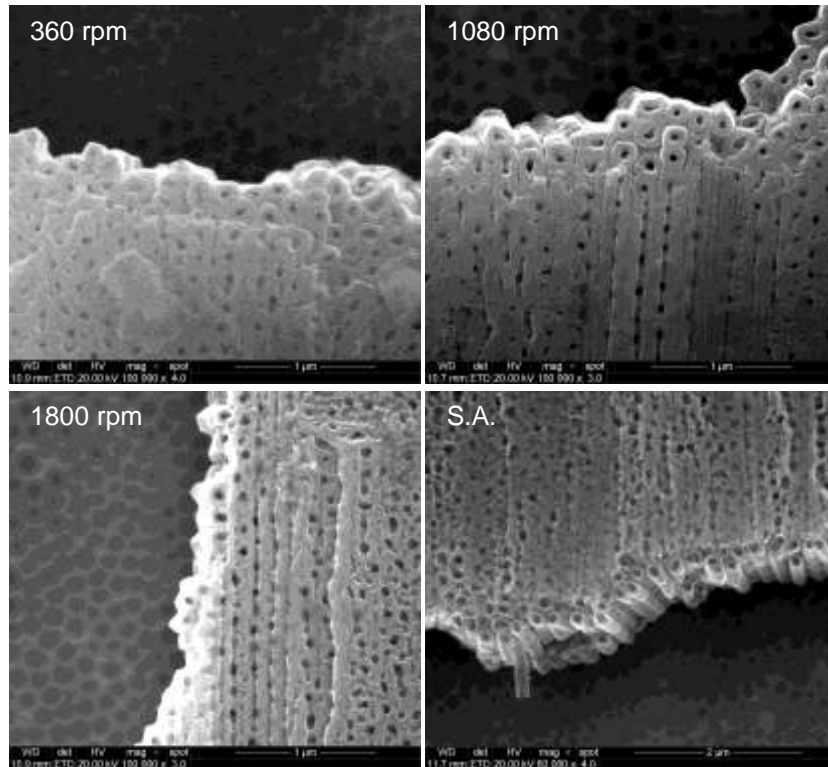


Figura 5.2. Imagens de FEG da superfície das amostras anodizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ a 50 V por 60 minutos de acordo com a rotação da agitação magnética (S.A. é referente à amostra anodizada sem agitação do eletrólito).

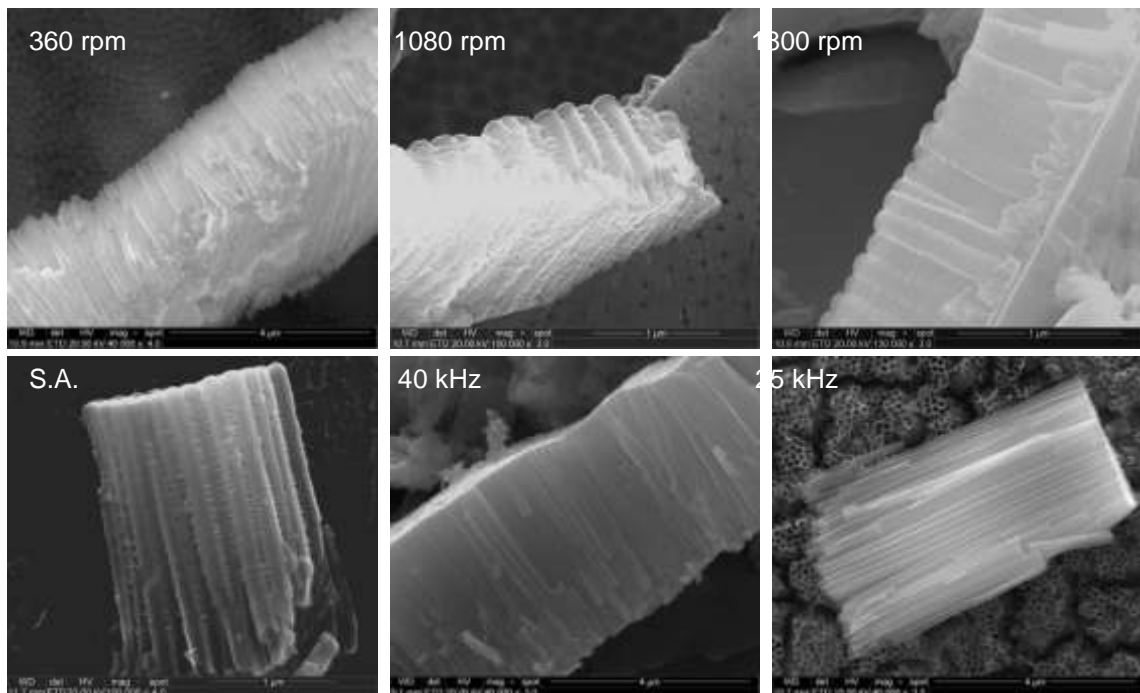


Figura 5.3. Imagem de FEG da lateral os tubos obtidos em diferentes condições de agitação. Amostras anodizadas em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ a 50 V por 60 minutos.

5.1.1.1. Efeito do tempo de anodização

A relação do comprimento dos NTT em função do tempo de anodização para o eletrólito orgânico é mostrada na Figura 5.4. Conforme esperado, o aumento do tempo de anodização resultou no aumento do comprimento dos tubos. Além disto, pode-se perceber que 30 minutos de anodização foi suficiente para formar nanotubos para as três tensões utilizadas. As amostras anodizadas em 40 V apresentaram maiores valores de comprimento em relação às amostras anodizadas em 20 e 60 V. As amostras anodizadas a 20 V apresentaram um pico de comprimento em 60 minutos, seguido de posterior decaimento com o aumento do tempo de anodização.

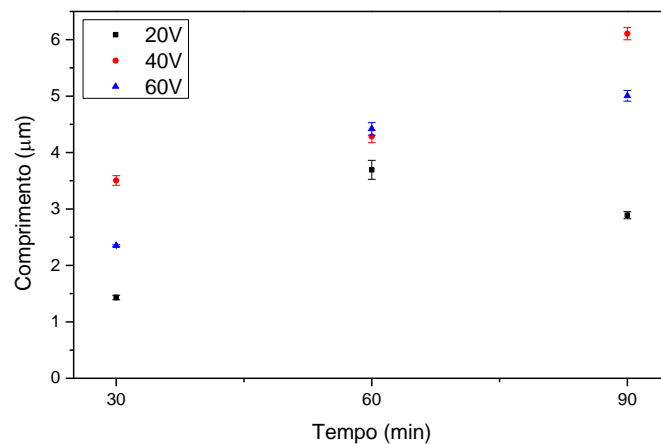


Figura 5.4. Relação entre o comprimento dos tubos e o tempo de anodização para diferentes tensões aplicadas. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 40 kHz.

Ao se analisar separadamente o tempo de anodização com cada uma das tensões aplicadas, Figura 5.5, é possível observar que as amostras anodizadas durante 60 minutos apresentaram um comportamento de crescimento linear com o aumento da tensão. As amostras anodizadas por 30 e 90 minutos apresentaram comportamento de crescimento similar entre si, porém não linear.

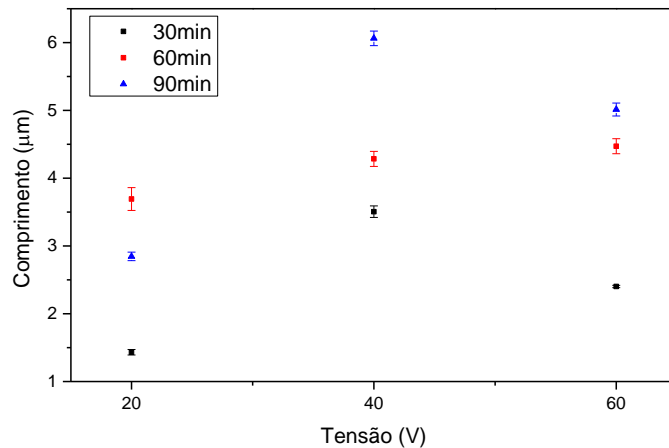


Figura 5.5. Relação entre o comprimento dos tubos e a tensão aplicada para diferentes tempos de anodização. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 40 kHz.

Com relação ao diâmetro dos tubos, em função do tempo de anodização, Figura 5.6, pode-se perceber que ocorre um aumento no diâmetro com o aumento do tempo de anodização para as amostras anodizadas em 40 e 60 V. Já para a tensão de 20 V, ocorre um decaimento da curva após os diâmetros atingirem um valor máximo em 60 minutos. Nota-se, também, que o maior diâmetro obtido foram nas amostras anodizadas a 60 V por 90 minutos.

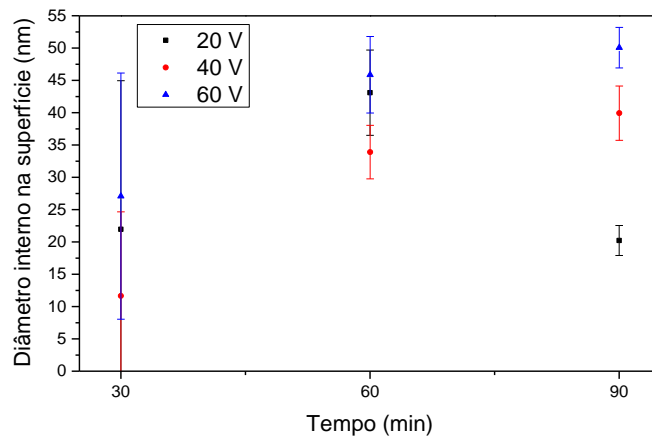


Figura 5.6. Relação do diâmetro dos tubos em função do tempo de anodização para amostras anodizadas em diferentes tensões. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 40 kHz.

Ao se analisar as tensões aplicadas para cada tempo de anodização, Figura 5.7, é possível ver que o crescimento dos diâmetros internos dos NTT é mais linear

para anodizações realizadas por 60 minutos. Além disto, em 20 V o aumento do tempo de anodização não resulta em tubos com diâmetros maiores.

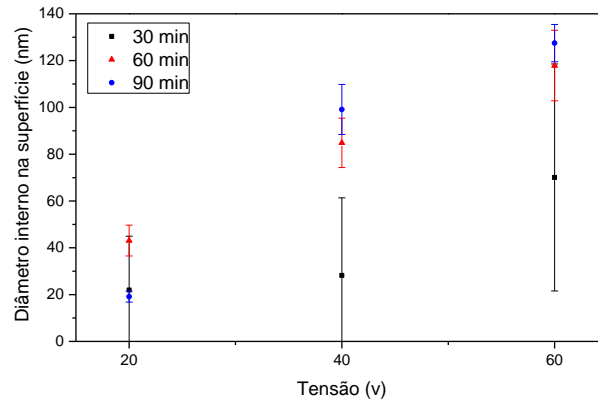


Figura 5.7. Relação do diâmetro dos tubos em função da tensão de anodização para amostras anodizadas em diferentes tempos. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 40 kHz.

Como mencionado anteriormente (seção 3.3.1), em eletrólitos não aquosos o diâmetro dos tubos cresce linearmente com a tensão aplicada quando outros parâmetros do processo são mantidos fixos [76, 79, 112, 113]. Isto é devido, em grande parte, à baixa condutividade dos eletrólitos orgânicos, resultando no chamado efeito de *IR-drop*; isto é, a tensão efetiva no eletrodo é inferior à tensão nominal ($U_e = U_n - IR$, onde R é a resistividade do eletrólito e I é a corrente) [56, 76, 155]. Como os produtos das reações são formados com o tempo de anodização, a condutividade do eletrólito é alterada e, portanto, variações no diâmetro (aumento no diâmetro) são observadas para tempos mais longos anodização [76].

5.1.1.1. Efeito da tensão e agitação do eletrólito

A relação entre a tensão aplicada e o diâmetro dos NTT obtidos para o eletrólito orgânico é mostrada na Figura 5.8. Partindo-se da perspectiva de que a estimativa do diâmetro total na base dos tubos é o produto do fator de crescimento da camada óxida compacta em função da tensão aplicada ($D = 2f_c \times U$) [56, 76, 85, 109], foi traçada uma reta (azul) comparativa, referente aos valores teóricos dos raios na base dos tubos, uma vez que os NTT apresentaram diâmetros na superfície com valores menores que os estimados para a base. É importante salientar que esta

estimativa teórica leva em consideração o diâmetro externo (total) na base dos tubos, enquanto que para o cálculo dos diâmetros das amostras foi considerado apenas o diâmetro interno na superfície dos tubos (obtidos através da análise das micrografias de topo).

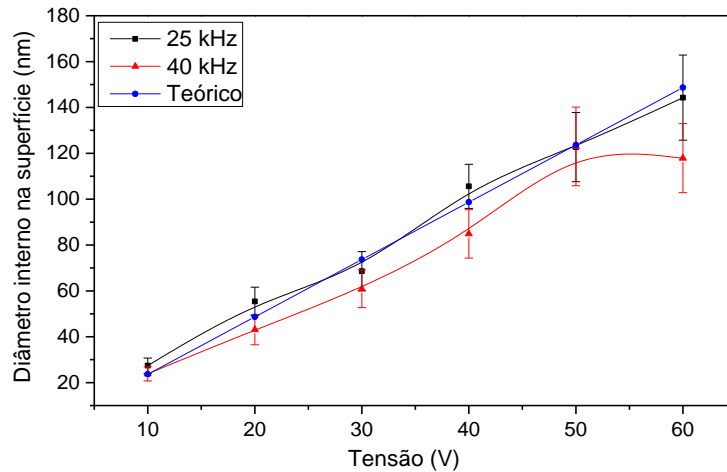


Figura 5.8. Relação entre a tensão aplicada e o diâmetro dos tubos formados em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O por 60 minutos de acordo com a frequência de ultrassom utilizada para a agitação.

Como pode ser observado, para a faixa de tensão de trabalho utilizada, o aumento da tensão aplicada influenciou diretamente no aumento do diâmetro do tubo, como esperado. Em ambas as frequências de agitação, as amostras apresentaram um comportamento de crescimento linear com o aumento da tensão, porém as amostras anodizadas com agitação de 40 kHz apresentaram o valor máximo de diâmetro em 50 V, seguido de um decaimento na curva a 60 V. Este comportamento é similar ao encontrado na literatura [162] para anodizações em etilenoglicol contendo 2% de H_2O e 0,3% (em peso) de NH_4F (temperatura de trabalho de 15 °C, sem agitação do eletrólito), onde o decaimento da curva ocorre em torno de 55 V. Isto significa que, apesar de haver alterações nos parâmetros do processo, o comportamento de crescimento do diâmetro dos NTT é similar dentro da mesma faixa de tensão de trabalho (10 a 60 V), tornando a tensão aplicada o fator mais influente. Porém, o mesmo não se aplica quando a agitação do eletrólito passa para 25 kHz, onde a agitação passa a exercer influência maior no processo.

Também pode ser observado que as amostras anodizadas com agitação de 25 KHz apresentaram nanotubos com diâmetros maiores que as amostras anodizadas com agitação de 40 kHz (exceto a amostra anodizada a 50 V, a qual apresentou valores de diâmetro equivalentes para ambas as condições). Esta discreta diferença de valores nos diâmetros em função da frequência de ultrassom é mais bem observada à medida que se aumenta a tensão de anodização.

Além disto, é possível observar que as amostras anodizadas em banho de ultrassom de 25 kHz apresentaram os valores de diâmetro interno na superfície dos NTT (d_s) acima dos encontrados na literatura [148] e próximos aos valores teóricos para os raios na base dos tubos. Pela análise de microscopia de transmissão, Figura 5.9, foi possível calcular os valores aproximados dos diâmetros externos na base dos tubos (D). Como pode ser visto, o valor obtido para a amostra de 20 V foi quase duas vezes superior ao teórico esperado ($D = 2f_c \times U$). Já para as amostras de 40 e 60 V, os diâmetros externos obtidos se aproximam dos valores teóricos.

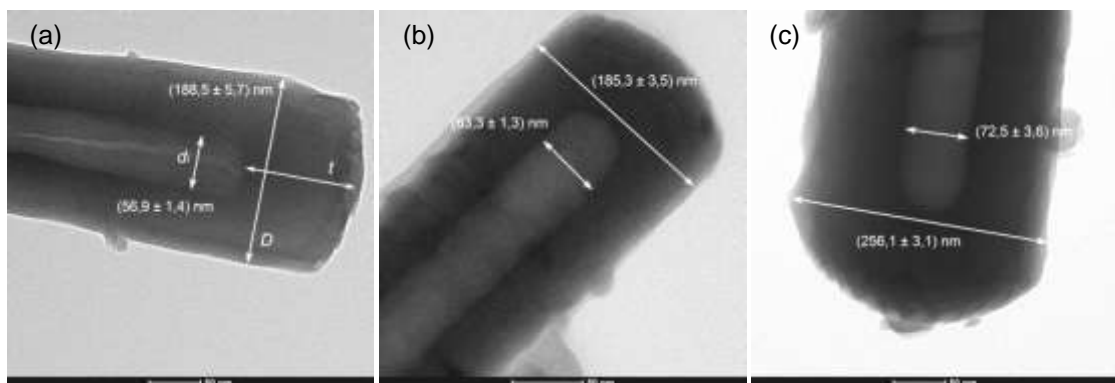


Figura 5.9. Imagem de MET da base de NTT formados em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O por 90 minutos com agitação de 40 kHz a (a) 20 V, (b) 40 V e (c) 60 V.

Diferentemente do mostrado na literatura, onde a espessura da camada óxida do fundo dos tubos (t) aumenta com o aumento de tensão ($t \approx 2,2 \times U$) [85], para as amostras analisadas por microscopia de transmissão, não houve diferença significativa nas espessuras das amostras anodizadas em 20 e 60 V ($103,6 \pm 4,4$ nm e $96,6 \pm 3,2$ nm, respectivamente) e as amostras de 40 V apresentaram a menor espessura ($71,5 \pm 3,1$ nm). Além disto, os valores encontrados divergiram dos valores estimados na teoria, não apresentando um padrão de comportamento.

Também foi possível observar que os diâmetros internos na base apresentam valores inferiores aos diâmetros encontrados no topo dos tubos, como mostrado na Figura 5.10. Esta diferença nos diâmetros é devido à dissolução química do TiO_2 ocorrer ao longo de todo o comprimento do tubo (paredes) devido à elevada concentração de íons de flúor nesta região, formando um gradiente de tamanho (conicidade) ao longo do seu comprimento [76, 86]. Além disto, pela análise das Figuras 9 e 10, é possível afirmar que, para as amostras anodizadas a 25 kHz, o diâmetro interno na superfície dos tubos (d_s) é equivalente ao raio do diâmetro externo da sua base (D).

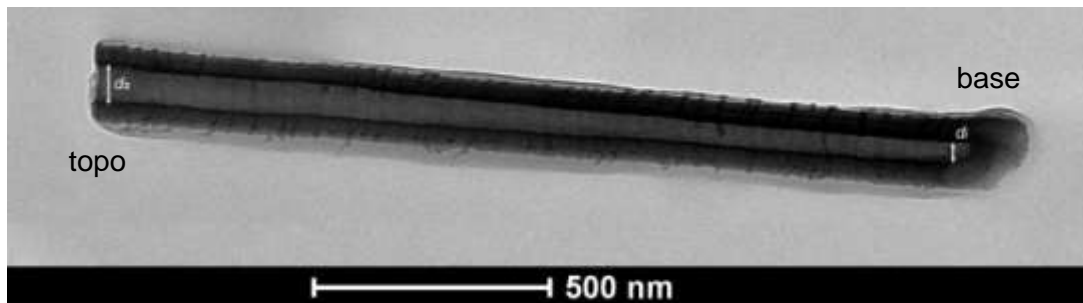


Figura 5.10. Imagem de MET mostrando a variação no diâmetro interno do NTT ao longo do seu comprimento (amostra anodizada em $\text{ETG}+0,5\% \text{NH}_4\text{F}+10\% \text{H}_2\text{O}$ por 90 minutos com agitação de 40 kHz a 40 V).

De acordo com alguns pesquisadores, em eletrólitos orgânicos contendo água, ao se utilizar uma tensão suficientemente elevada para assegurar a formação de bolhas de oxigênio no ânodo (20 – 40 V, de acordo com o eletrólito), se induz a formação de anéis óxidos ao longo do comprimento dos tubos [112]. Ao analisar as microscopias de transmissão, é possível identificar a presença de anéis ao longo do comprimento dos NTT das amostras anodizadas a 20 V, Figura 5.11, corroborando a literatura.

Na Figura 5.12 é mostrada a relação do comprimento dos NTT em função da tensão de anodização. Conforme pode ser visto, as amostras anodizadas em banho ultrassônico apresentaram um aumento significativo no comprimento dos tubos com o aumento da tensão. Comparando-se as frequências de agitação, pode-se observar que enquanto que as amostras anodizadas com frequência de 40 kHz apresentaram

um pico de crescimento máximo em 50 V, seguido de decaimento com o aumento da tensão, as amostras anodizadas com frequência de 25 kHz apresentaram comportamento de crescimento contínuo.

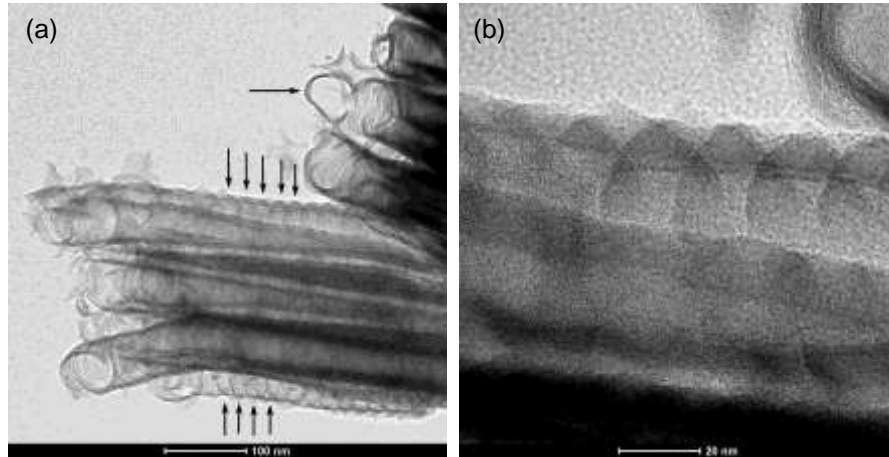


Figura 5.11. Imagem de MET dos NTT da amostra anodizada em ETG+0,5% NH₄F+10% H₂O por 90 minutos a 20 V, onde são vistos anéis óxidos ao longo do comprimento do tubo, indicados pelas setas pretas (a) e uma região de anéis em maior aumento (b).

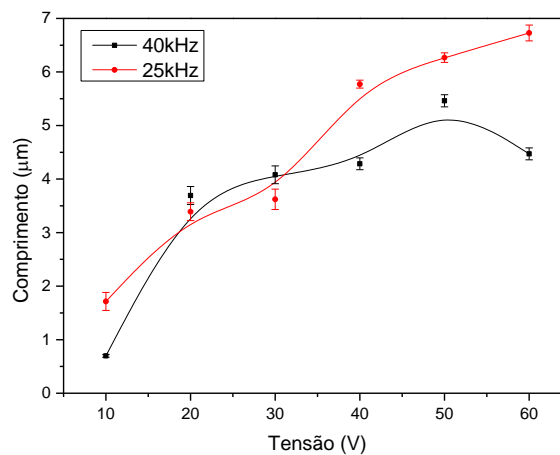


Figura 5.12. Relação entre o comprimento dos tubos e a tensão aplicada. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH₄F+10% H₂O por 60 minutos.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores da taxa de crescimento, calculados a partir das micrografias obtidas, seguindo a relação $R = h/t$ [86], onde h é a espessura da camada de NTT e t é o tempo de anodização. Como pode ser visto, em baixas tensões (até 30 V) não há diferenças significativas entre as taxas de crescimento. Porém, em 40 V a taxa de crescimento na frequência de 25 kHz passa

a ser maior. Comparando-se as taxas de crescimento em relação às frequências de ultrassom para cada tensão de anodização, observa-se que a influência da frequência de agitação no crescimento é mais evidenciada em 60 e 40 V, cujas taxas de crescimento apresentaram maiores diferenças entre si.

Tabela 5.1. Comparação entre as taxas de crescimento calculadas para cada tensão. Valores em nm/min.

V	R - 40kHz	R - 25kHz
10	11,61	28,56
20	61,55	56,50
30	67,98	60,36
40	71,41	96,21
50	91,02	104,48
60	74,52	112,15

Além disto, ao se comparar as amostras anodizadas em agitação em banho de ultrassom com as amostras anodizadas em agitação magnética, nota-se que o tipo de agitação também influencia diretamente no comprimento dos nanotubos obtidos, como pode ser visto na Figura 5.13. Ao se alterar o tipo de agitação utilizada, mantendo-se fixos os demais parâmetros do processo, é possível obter nanotubos com comprimentos que variam de ~0,6 a ~6,8 μm , o que corresponde a uma diferença de quase 11 vezes.

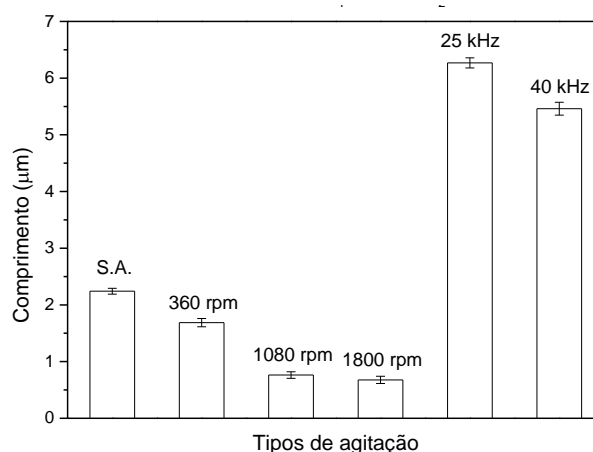


Figura 5.13. Relação entre o comprimento dos tubos e o tipo de agitação do eletrólito. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 50 V por 60 minutos.

Comparando-se apenas as anodizações feitas com agitação magnética, pode-se perceber que com o aumento da rotação houve uma diminuição no comprimento dos tubos. Isto significa que com o aumento da energia mecânica (energia cinética) fornecida ao eletrólito através da agitação, houve uma transição da predominância do processo de quase equilíbrio de oxidação/formação e dissolução (na ausência de agitação), para a predominância do processo de dissolução dos tubos com o aumento da rotação da agitação magnética.

A influência da agitação do eletrólito na formação dos NTT têm sido estudada nos últimos anos [41, 42, 151, 163-165]. Em um estudo similar [165], onde a agitação utilizada foi a rotação da amostra, pesquisadores mostraram que a condição otimizada de formação é sem agitação, só sendo possível obter nanotubos com baixa rotação (228 rpm), pois com agitações maiores a estrutura tubular colapsa, formando uma estrutura de nanoesponjas. Em contrapartida, alguns pesquisadores afirmam que em eletrólitos a base de glicerol, a agitação favorece tanto no crescimento quanto em manter a camada tubular [42]. Entretanto, dependendo da concentração de F^- presente, a anodização pode tornar-se dependente de efeitos de difusão, ou seja, da viscosidade e da temperatura do eletrólito, bem como da agitação mecânica da solução [71, 151, 158]. Porém, de acordo com alguns pesquisadores, apenas quando a concentração de F^- é muito baixa a agitação do eletrólito contribui significativamente para o crescimento dos tubos [151]. Uma vez que não houve alterações na temperatura e na viscosidade do eletrólito, é possível afirmar que, embora a concentração de F^- presente nos eletrólitos estudados neste trabalho tenha sido superior ao referenciado na literatura [151], o comprimento dos NTT foi influenciado pela agitação mecânica.

Em relação ao diâmetro dos NTT, ao se comparar as anodizações realizadas com e sem agitação, Figura 5.14, fica evidente a diferença nos diâmetros em função do tipo de agitação utilizada. Como pode ser observado, mantendo os demais parâmetros do processo iguais, alterando-se apenas o tipo de agitação do eletrólito, é possível obter NTT com diâmetros internos médios variando de ~55 a ~125 nm, o que corresponde a uma diferença de aproximadamente 2,3 vezes. Estes resultados corroboram resultados similares encontrados na literatura, que afirmam que o uso de

ultrassom como agitação do eletrólito resulta em um aumento da cinética de formação dos nanotubos, resultando em nanotubos com diâmetros e comprimentos maiores [163, 166, 167].

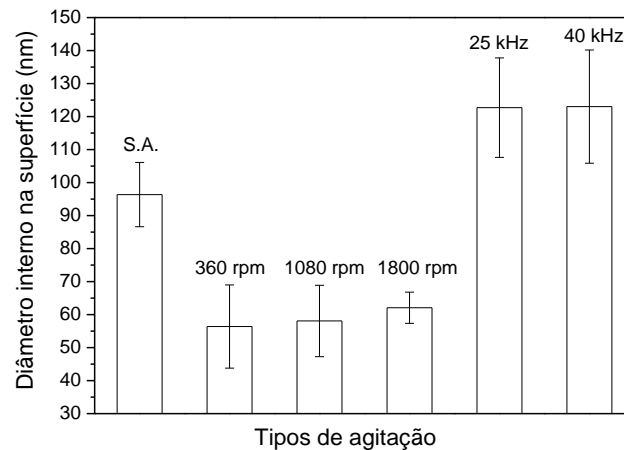


Figura 5.14. Relação entre o diâmetro dos nanotubos e o tipo de agitação do eletrólito. Anodizações realizadas em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O a 50 V por 60 minutos.

Convém ressaltar que a pequena margem de erro obtida para a amostra com agitação de 1800 rpm é decorrente da pequena amostragem obtida para o cálculo dos diâmetros, uma vez que os NTT formados estavam recobertos por uma camada de óxido poroso em toda a extensão da superfície das amostras. As amostras anodizadas em 25 e 40 kHz não apresentaram a mesma dificuldade, pois a camada óxida sobre os NTT foi encontrada apenas em algumas regiões das superfícies, não comprometendo o cálculo dos diâmetros. Porém, na frequência de 25 kHz o surgimento desta camada ocorreu nas amostras anodizadas a partir de 20 V e na frequência de 40 kHz, a partir de 30 V.

Esta camada nanoporosa também foi observada com o uso da agitação ultrassônica, bem como nas amostras anodizadas sem agitação. Porém, na frequência de 25 kHz o surgimento ocorreu nas amostras anodizadas a partir de 20 V e na frequência de 40 kHz, a partir de 30 V. Em ambas as frequências, o aumento da tensão aplicada resultou no aumento da área da camada óxida sobre a superfície das amostras. Uma vez que esta camada foi observada nas amostras

anodizadas por 30, 60 e 90 minutos, acredita-se que a formação desta estrutura não esteja diretamente associada ao tempo de anodização.

Conforme mencionado no Capítulo 3 (seção 3.3.1), existem diversas teorias e explicações para a origem e obtenção desta camada porosa presente na superfície dos NTT [13, 83, 97, 126-128]. Para supor uma explicação para formação desta camada nanoporosa, nestas condições analisadas, é preciso levar em consideração que:

- (i) a formação da camada nanoporosa foi observada mesmo sem a realização de pós-tratamento ou alternância de ciclo de tensão, diferente do sugerido por alguns pesquisadores [13, 97];
- (ii) em tensões baixas (< 20 V) não foi observada a formação desta camada, sugerindo que a camada nanoporosa não está relacionada à camada remanescente de óxido de barreira inicial, diferentemente do que relatam pesquisadores [83, 128];
- (iii) o tempo de anodização não influenciou no aparecimento da camada nanoporosa, uma vez que foi possível observar o seu surgimento nas amostras anodizadas por diferentes tempos para os mesmos valores de tensão, sugerindo que a esta camada não seria oriunda da curvatura e colapso do topo dos nanotubos devido ao prolongado tempo de anodização (ou seja, a camada nanoporosa não seria oriunda da estrutura de “*nanograss*” formada nesta condição de anodização prolongada), diferentemente do mostrado na literatura [97];
- (iv) o aumento da tensão resultou no aumento da área da camada nanoporosa sobre a superfície das amostras;
- (v) a presença de anéis óxidos ao longo do comprimento dos tubos (evidenciados por microscopia de transmissão).

Assim sendo, a teoria de que as nervuras se formam a partir dos anéis óxidos [112] aliada com a teoria do ataque ácido permanente da estrutura de nanotubos pelos íons de flúor, onde a parede do topo tubo (parte mais fina) apresenta maior taxa de dissolução que as camadas de óxido compacto reforçado [13] aparentam ser

a explicação mais adequada para a estrutura nanoporosa encontrada neste trabalho. Porém, neste caso, ao invés da camada de óxido reforçado ser formada pela alternância cíclica das tensões [13], ela seria oriunda das pontes formadas entre as nervuras [112]. Apesar de que esta teoria afirme que os anéis óxidos apresentam uma taxa de dissolução maior que as paredes dos tubos, pela análise de microscopia transmissão é possível observar que os anéis se mantêm “intactos” mesmo quando as paredes dos tubos foram dissolvidas (Figura 5.11). Outra evidência obtida por esta técnica é que a estrutura de ponte formada entre as nervuras, ligando os nanotubos, se mantém coesa, formando uma camada compacta ao se desconectarem dos tubos, como mostrado na Figura 5.15. Desta forma, seria coerente sugerir que as nervuras formadas pelos anéis óxidos formariam uma camada de óxido reforçado, apresentando propriedades similares à camada formada nos processos de anodização com tensão cíclica.

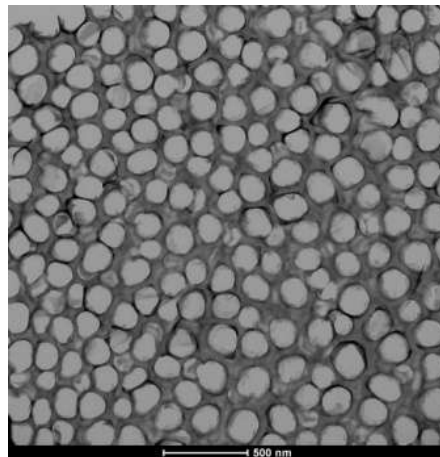


Figura 5.15. Imagem de MET da camada nanoporosa formada na superfície dos nanotubos. Amostra realizada em ETG+0,5% NH_4F +10% H_2O por 90 minutos e 20 V.

5.1.1.2. Efeito do teor de água no eletrólito e a formação de nervuras

Apesar das amostras anodizadas a 10 V apresentarem estrutura de nanotubos em 10% de água, não foi possível observar a formação de uma nanoestrutura tubular bem definida para os teores de 1% e 15%, sendo então desconsideradas.

Na Figura 5.16 é mostrada a influência do teor de água no comprimento e diâmetro dos tubos, sendo possível observar que as amostras apresentaram comportamento similar ao encontrado na literatura, onde o aumento do teor de água resulta no aumento do comprimento e do diâmetro dos tubos até um valor máximo, decaindo abruptamente com adições maiores de água [148]. Este decaimento é decorrente do aumento da condutividade do eletrólito com o aumento na adição de água presente, tornando dominante o processo de dissolução química (em comparação com o processo de formação dos tubos – oxidação).

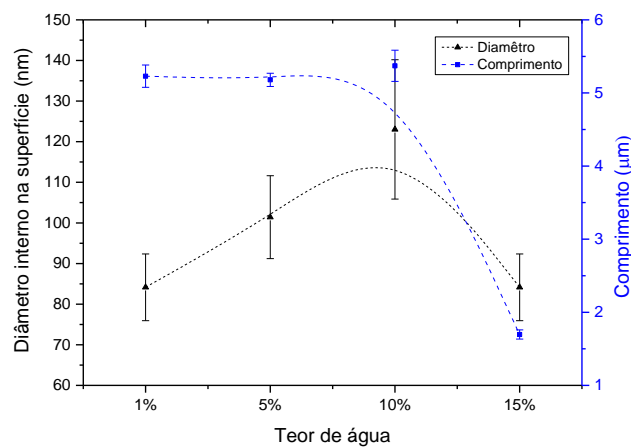


Figura 5.16. Relação entre a alteração do teor de água no eletrólito com o diâmetro e o comprimento dos NTT. Amostras anodizadas em ETG + 0,44% NH_4F por 60 minutos.

As micrografias de topo e lateral das amostras anodizadas a 50 V são mostradas na Figura 5.17. Como pode ser visto, com baixo teor de água (1%) e em tensão elevada, é possível se obter nanotubos recobertos com uma camada de “nanograss” e o início do processo de formação de nanorendas. Com o aumento do teor de água, surge uma camada nanoporosa recobrindo os tubos. Também pode ser visto que com o aumento do teor de água, houve uma diminuição no diâmetro dos poros da camada nanoporosa, o que sugere uma compactação da camada. Com 15% de água, os tubos começam a ter sua forma alterada.

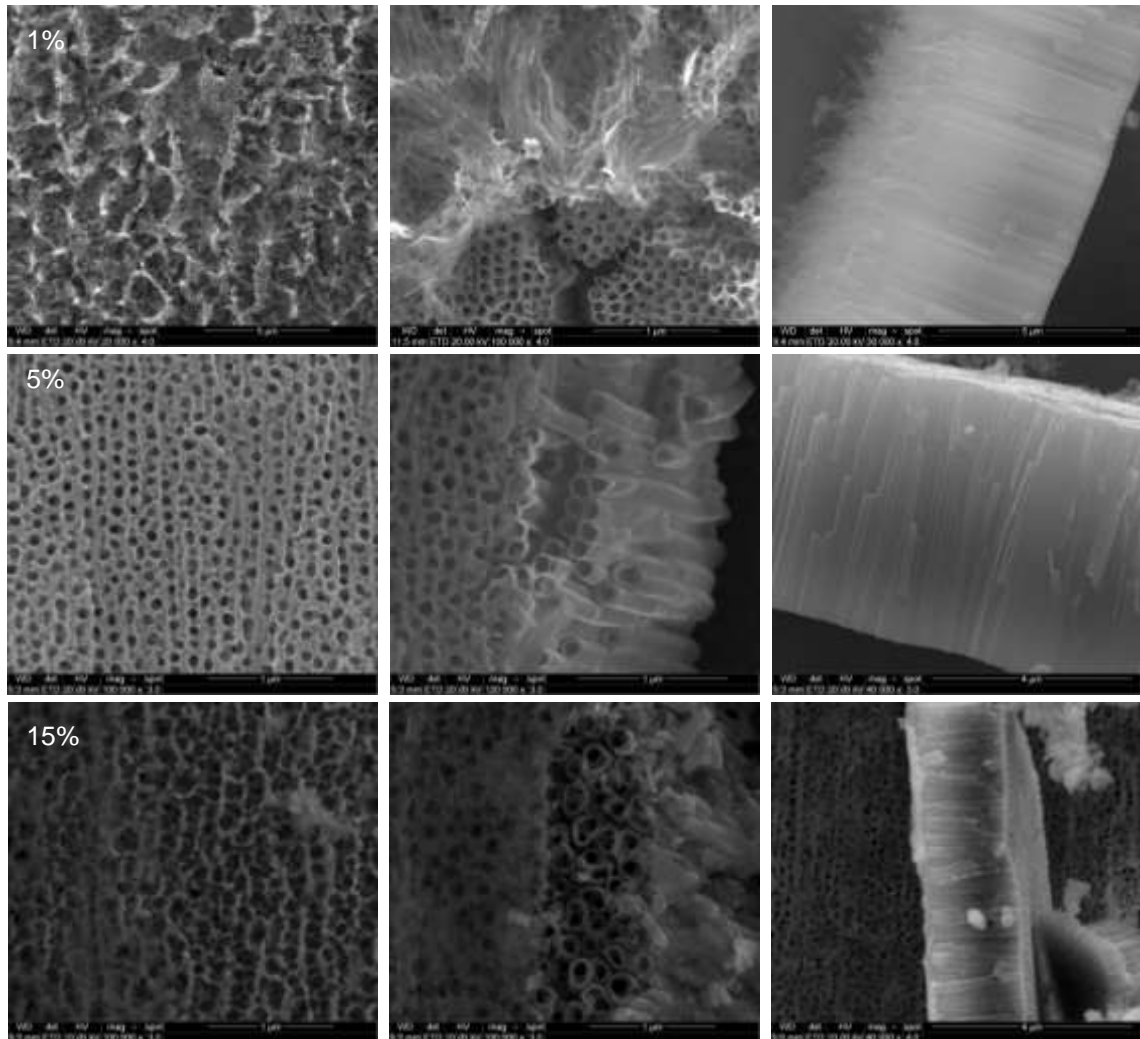


Figura 5.17 Imagem de FEG mostrando a diferença do teor de água no eletrólito na morfologia dos tubos. Amostras anodizadas em ETG+0,5% NH_4F a 50 V por 60 minutos.

Aumentos maiores nas laterais dos tubos possibilitaram a análise das nervuras formadas, Figura 5.18. É possível observar que as nervuras se formaram de forma periódica ao longo de todo o comprimento dos tubos. Também nota-se um leve aumento tanto na espessura das nervuras, como no espaçamento entre elas, com o aumento do teor de água.

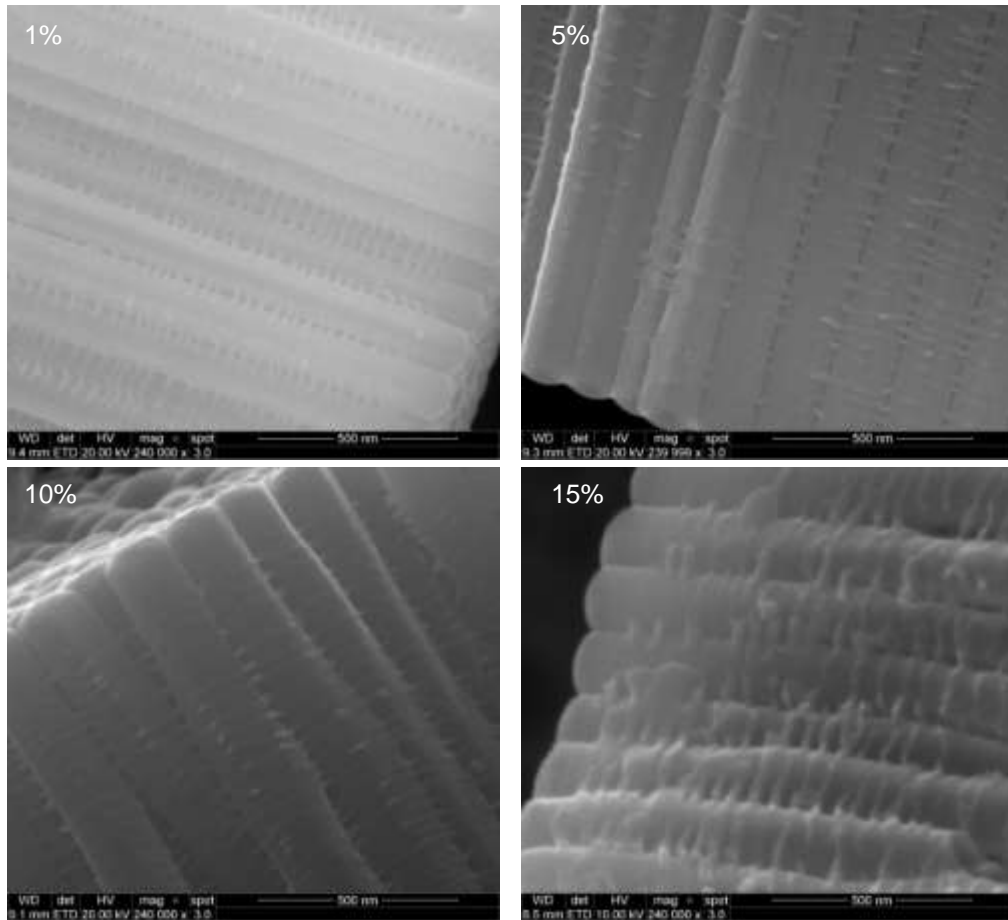


Figura 5.18. Imagem de FEG das laterais do tubo mostrando as nervuras formadas. Amostras anodizadas em ETG+0,5% NH_4F a 50 V em 40 kHz por 60 minutos.

5.1.1.3. RBS e Modelamento por RUMP

Partindo-se do suposto que o processo de anodização tenha entrado no estado de equilíbrio, onde a taxa de formação/crescimento da camada de NTT é igual à taxa de dissolução da camada de óxido gerando a camada porosa, foi criado um modelo estrutural (3D) para os substratos de titânio anodizados, mostrado na Figura 5.19.

A partir desta proposta, foi construído um modelo para descrever a variação das densidades ao longo da trajetória das partículas alfa no interior da camada de NTT até atingir o substrato de titânio. Para tanto, propôs-se uma densidade reduzida para a camada mais superficial, representando a camada porosa, seguida de uma pequena camada de densidade mais elevada, representando a interface entre a

camada porosa e os nanotubos de TiO_2 . Ao longo do comprimento dos tubos ocorre um gradiente de aumento da densidade da camada, correspondendo ao aumento da espessura das paredes e conseqüente diminuição do diâmetro interno. No final, ocorre um aumento significativo na densidade superficial de titânio, correspondendo ao final do tubo e, logo após, um gradiente elevado até atingir a concentração do titânio metálico, o qual corresponde ao substrato não oxidado. Esta proposta foi simulada no programa RUMP apenas pela alteração dos valores de densidade superficial de titânio e oxigênio na camada de NTT, mantendo a razão O:Ti igual a 2:1 em toda a extensão da camada, permitindo obter um ajuste das espessuras das camadas estudadas.

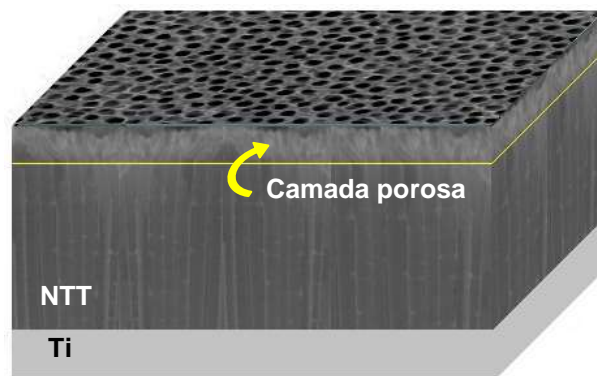


Figura 5.19. Imagem do modelo estrutural (3D) de uma amostra anodizada.

A Figura 5.20 mostra os gráficos de RBS para as tensões aplicadas de 20 V, 40 V e 60 V, onde os pontos representam os dados experimentais e a curva contínua sobre os pontos mostra o ajuste com a aproximação descrita acima. Também está representada nos gráficos a simulação de um filme denso de TiO_2 para mostrar a redução na densidade do titânio devido aos tubos. Para melhorar a precisão desta medida, foram avaliados apenas os gráficos com as linhas contínuas das simulações pelo RUMP para os nanotubos e para o filme de TiO_2 denso. É possível observar um ajuste muito bom entre os pontos experimentais e a curva teórica, com a qual podemos observar um aparente aumento do efeito de *channeling* à medida que a tensão de trabalho aumenta.

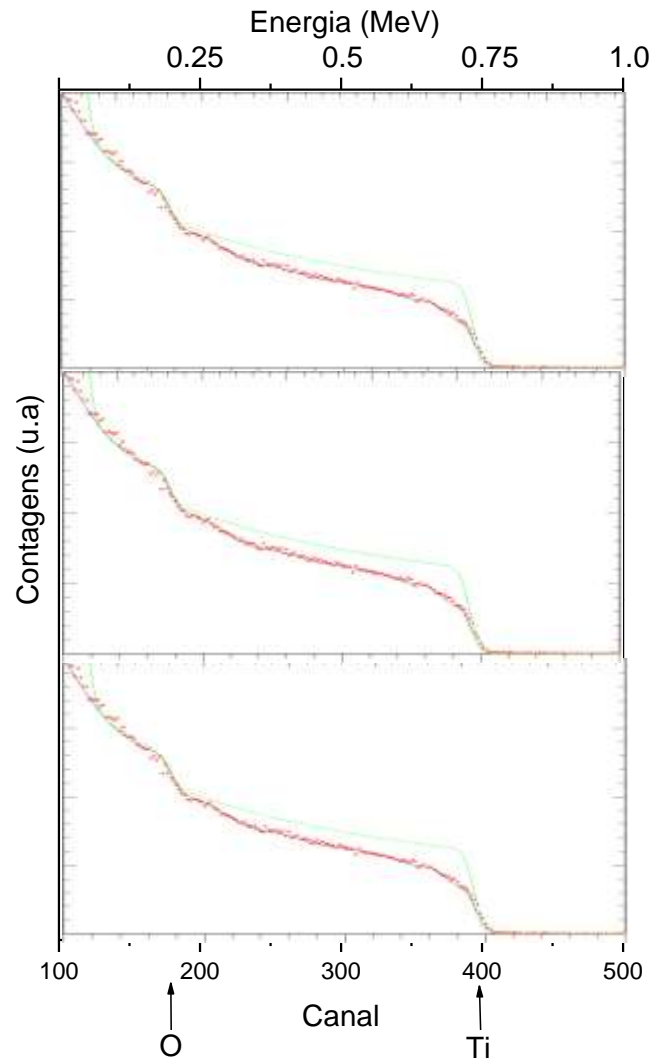


Figura 5.20. Espectro de RBS das amostras anodizadas em tensões de 20 V, 40 V e 60 V, onde os pontos vermelhos são referentes à curva experimental e as curvas sólidas representam os espectros simulados da camada de nanotubos (curva preta) e de uma camada de TiO₂ compacto (curva verde).

A Figura 5.21(a) mostra uma comparação das simulações de RBS para as amostras de 20, 40 e 60 V e a Figura 5.21(b) mostra um zoom desta mesma simulação dando ênfase para a superfície dos filmes. Este resultado permite observar que depois de certa profundidade o comportamento dos tubos frente ao RBS é equivalente ao encontrado na literatura, correspondendo aos espectros obtidos a partir de partículas alfa com energias elevadas. Contudo, para a parte bem superficial do espectro ($E > 640$ keV) é possível observar diferenças bem significativas referentes às camadas porosas, podendo ser observado inclusive que a camada da amostra anodizada com tensão de 40 V, por apresentar trincas e

rachaduras, obteve uma densidade menor que a camada porosa da amostra anodizada em 60 V, contudo nas camadas mais internas prevalece o efeito do diâmetro do tubo maior com densidade menor.

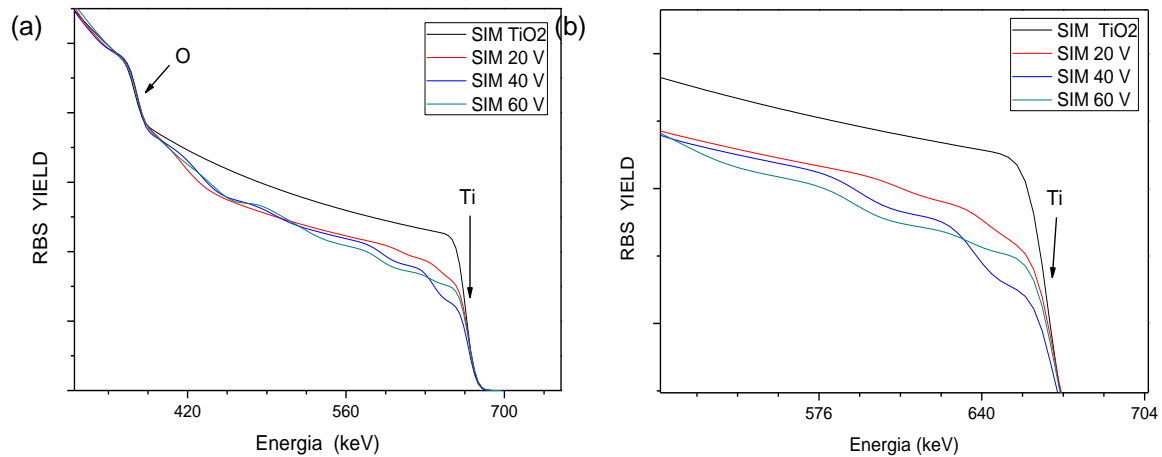


Figura 5.21. Em (a) comparação das simulações de RBS para as amostras anodizadas em 20 V, 40 V e 60 V e em (b) ampliação do espectro referente à região da superfície das amostras.

5.1.2. Eletrólito aquoso ácido

Na Figura 5.22 é mostrada a relação entre o tipo de agitação e o diâmetro dos nanotubos formados no eletrólito ácido. Como pode ser visto, diferentemente do comportamento das amostras anodizadas no eletrólito orgânico, os maiores valores de diâmetro obtidos foram para as amostras anodizadas com agitação magnética em 1080 rpm. Porém, não foram observadas diferenças significativas entre os valores de diâmetro para os diferentes tipos de agitação. Na literatura é possível encontrar valores de diâmetro inferiores aos obtidos neste trabalho para a mesma tensão aplicada, porém com menor concentração de HF no eletrólito [130]. Apesar dos diâmetros obtidos apresentarem valores similares, a morfologia foi bastante heterogênea, o que justifica a elevada margem de erro obtida.

A relação do comprimento dos nanotubos com o tipo de agitação utilizada é mostrada na Figura 5.23. Diferente do comportamento para os diâmetros, o comprimento dos tubos apresentou grande variação de valores, indicando não haver relação direta entre o tipo de agitação do eletrólito com o comprimento dos NTT.

Entretanto, é possível observar que a agitação do eletrólito influencia no comprimento dos tubos, pois como todas as soluções ácidas apresentaram o mesmo valor de pH (2,7), era esperado que as amostras apresentassem valores de comprimento similares, caso apenas o pH fosse o fator determinante para o processo de dissolução química e hidrólise da camada de óxido de titânio. Porém, pode-se observar que com o aumento da energia cinética presente no eletrólito (1800 rpm e 25 kHz), menor os valores de comprimento obtidos.

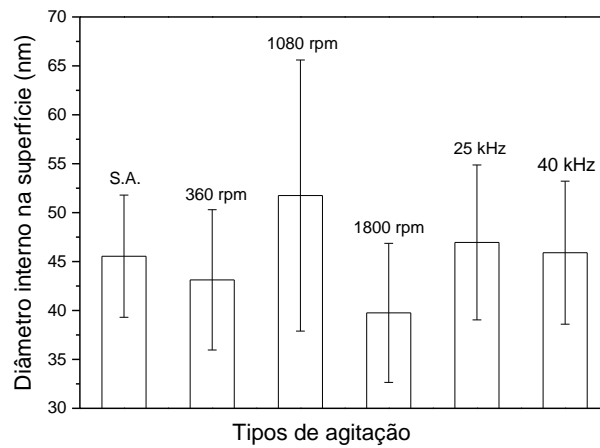


Figura 5.22. Relação entre o tipo de agitação do eletrólito e o diâmetro dos nanotubos formados. Anodizações realizadas em 0,6% H F + 1M H₃PO₄ a 14 V por 60 minutos.

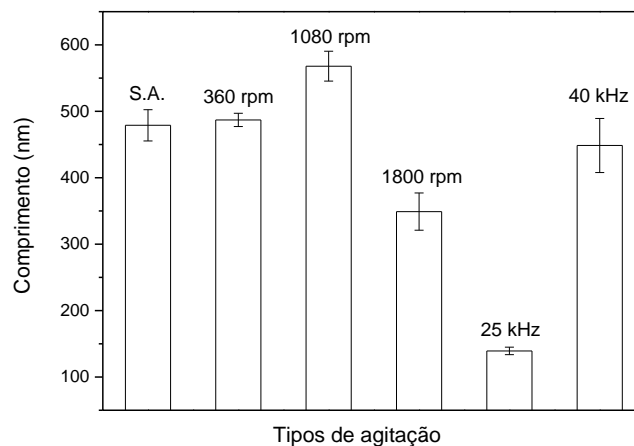


Figura 5.23. Relação entre o tipo de agitação do eletrólito e o comprimento dos nanotubos formados. Anodizações realizadas em 0,6% H F + 1M H₃PO₄ a 14 V por 60 minutos.

Através da análise das micrografias de topo foi possível observar que parte da camada de nanotubos das amostras anodizadas em banho ultrassônico de 25 kHz e

com agitação magnética de 1800 rpm se desprenderam dos substratos, Figura 5.24(a). Uma vez que as amostras anodizadas sem agitação também apresentaram regiões de desprendimento da camada, presume-se que a energia cinética associada à agitação (e, conseqüentemente, o transporte iônico) não é o fator chave para a ocorrência deste fenômeno. Também pode ser observado que a parte desprendida apresenta uma camada de óxido compacto sobre os nanotubos, Figura 5.24(b).

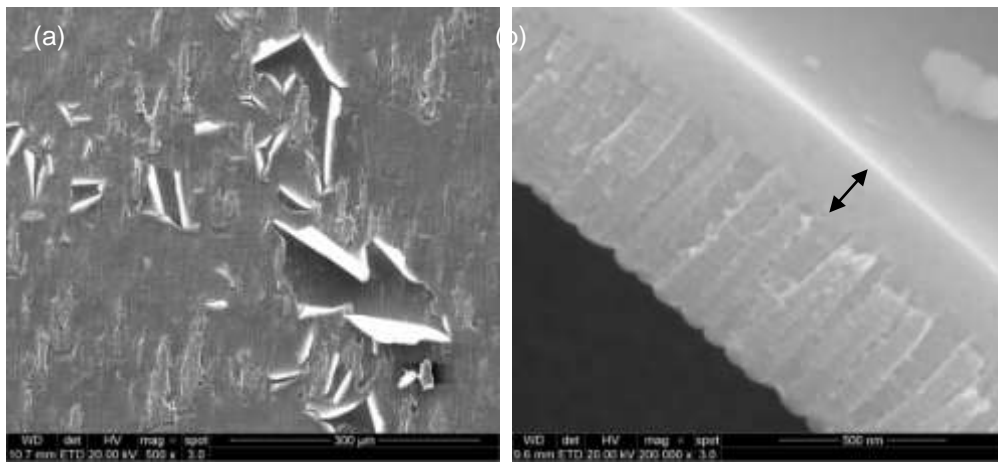


Figura 5.24. Imagem de FEG da amostra anodizada sem agitação do eletrólito. Em (a) vista superior, em (b) camada de nanotubos na região desprendida juntamente com a camada de óxido compacta na superfície (seta preta). Anodizações realizadas em 0,6% H F + 1M H₃PO₄ a 14 V por 60 minutos.

Outro fator que pode ser observado é a dissolução das paredes do tubo em função da agitação do eletrólito, bastante evidenciado nas amostras anodizadas com agitação magnética, Figura 5.25. Como era esperado, o aumento da velocidade de rotação acarretou em uma maior energia cinética presente no eletrólito, o que resultou em uma maior dissolução dos tubos para as amostras anodizadas com agitação de 1800 rpm.

Além disto, as amostras anodizadas no eletrólito aquoso ácido apresentaram sais de fósforo adsorvidos na superfície, com maior evidência nas amostras anodizadas sem agitação, conforme pode ser visto na Figura 5.26.

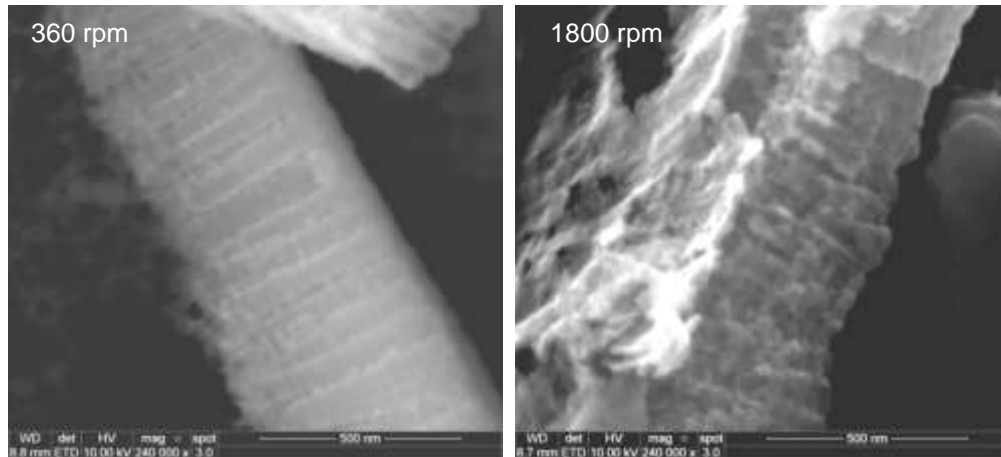


Figura 5.25. Imagem de FEG das laterais dos tubos mostrando as nervuras formadas/dissolvidas. Amostras anodizadas em 0,6%HF + 1M H₃PO₄ a 14 V por 60 minutos.

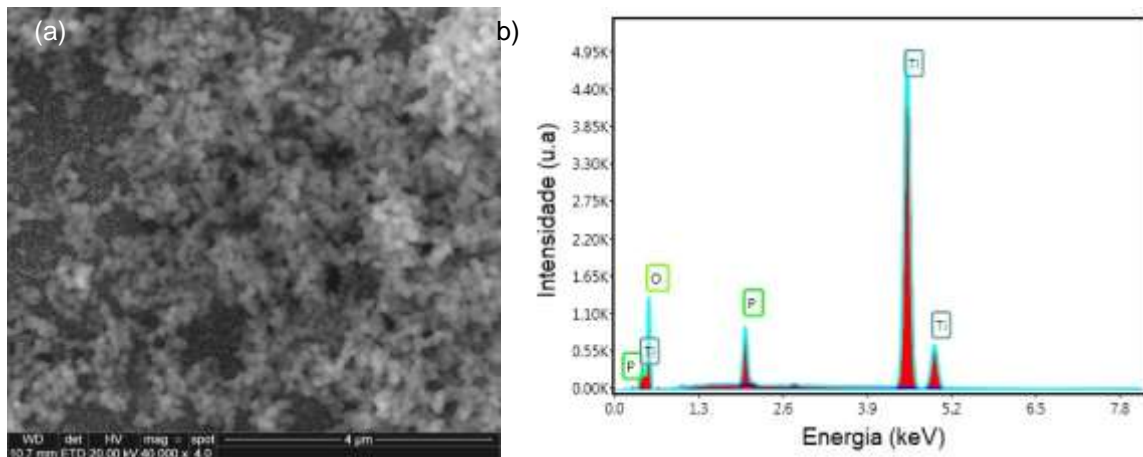


Figura 5.26. Em (a) imagem de FEG da superfície da amostra anodizada sem agitação ultrassônica a 25 kHz em eletrólito ácido e em (b) espectro de EDS evidenciando a presença de fósforo na superfície.

Para ambos os eletrólitos, pelas microscopias laterais também pode ser visto que as marcas deixadas pelos nanotubos no substrato de titânio (“*dimples*”) se encontram, em sua maioria, na forma de hexágonos (“*honeycomb structure*”), Figura 5.27(a). Esta forma se mantém na base dos nanotubos formados e se transforma ao longo do comprimento até atingirem as formas (quase) circulares no topo dos tubos. Isto porque a parede do tubo (região rica em íons de flúor) sofre alteração em sua forma ao longo do seu comprimento em função da dissolução química do TiO₂ [71, 96, 97]. Na Figura 5.27(b) é mostrado o espectro de EDS na região da borda dos *dimples*, onde fica evidenciada a presença de flúor.

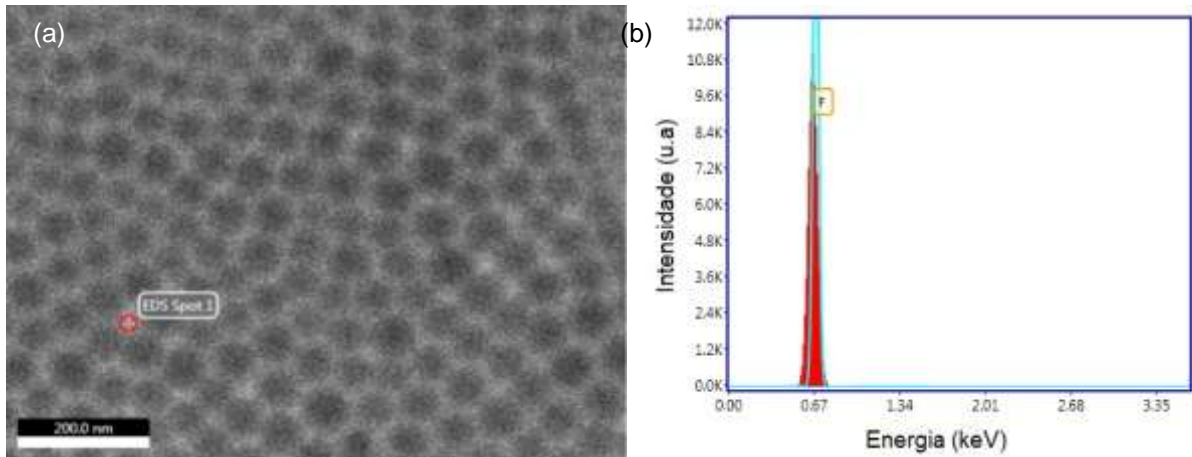


Figura 5.27. Imagem de FEG da amostra anodizada em eletrólito ácido evidenciando a presença de flúor na superfície. Em (a) marcas (*dimples*) deixadas pelos NTT na superfície da amostra e em (b) espectro de EDS evidenciando a presença de flúor na superfície.

5.1. Segunda etapa: Avaliação da adesão dos nanotubos ao substrato

Convém ressaltar para a avaliação da adesão da camada de NTT ao substrato de titânio foi necessário adaptar as especificações da norma ASTM C633 com relação aos corpos de prova a fim de possibilitar uma padronização dos ensaios. Porém, algumas amostras romperam na resina tanto do parafuso inferior (de fixação) como no parafuso superior (de arrancamento), mantendo aderida toda a camada de NTT, evidenciando que os NTT apresentaram uma adesão superior à adesão da resina ao substrato. Os valores de tensão de ruptura para cada amostra são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores de força e tensão de ruptura para as amostras.

GRUPO	Força de ruptura (N) Amostras				Tensão de ruptura (MPa) Amostras			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1%	222	264	266	229	2,784	3,196	2,541	2,789
5%	290	173	269	346*	3,162	1,945	3,076	4,268
10%	320*	212	254*	131	3,898	3,051	2,658	10,394
15%	239	116	307	94	3,380	1,149	9,242	6,960
HF	509*	146	485*	107*	5,985	2,115	4,530	1,907

* Amostras que romperam na resina do parafuso inferior, mantendo aderida a superfície com os nanotubos.

Na Figura 5.28 é mostrado o gráfico de tensão de ruptura para os grupos de amostras levando-se em consideração as amostras que romperam na resina do parafuso inferior.

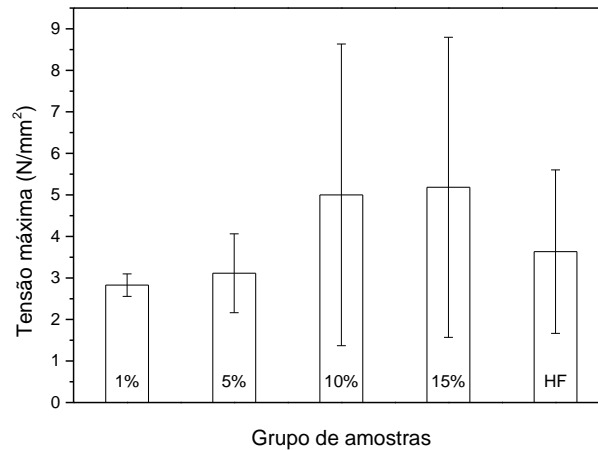


Figura 5.28. Gráfico da tensão de ruptura para os grupos de amostras.

As amostras do grupo de 1% e de 5% não sofreram de adesão da camada de nanotubos, apresentando ruptura na camada de resina do parafuso superior. Desta forma, devido à elevada área de contato em comparação às amostras que sofreram ruptura na camada de NTT, estes grupos de amostras obtiveram os menores valores de tensão. O mesmo ocorreu com as amostras do grupo HF (com exceção da amostra HF 2).

É importante salientar que durante o processo de formação e crescimento dos NTT por anodização, são geradas tensões internas de natureza compressiva entre a camada de nanotubos e o substrato metálico [56, 76, 105, 106], influenciando diretamente nas propriedades mecânicas da camada óxida, incluindo a sua adesão ao substrato [168, 169]. Para reduzir a influência das tensões internas, se faz necessário um tratamento térmico para alívio de tensões (recozimento ou recristalização), o que não foi realizado neste trabalho. Desta forma, os valores de tensão de ruptura encontrados também podem estar subestimados devido às tensões internas presentes nas amostras.

No que diz respeito aos valores de adesão encontrados na literatura, onde é relacionado o tempo de anodização com a adesão dos NTT ao substrato de Ti (glicerol + 0,5% NH_4F , 30 V), as amostras deste trabalho apresentaram melhor desempenho, uma vez que valores de tensão máxima obtidos para as amostras que romperam na camada de NTT foram superiores aos descritos na literatura (valor máximo de $4,1 \pm 0,2$ MPa). Segundo os pesquisadores, não houve influência do tempo de anodização com a adesão dos NTT [42]. Porém, as amostras anodizadas em eletrólito orgânico de 1M Na_2SO_4 + 0,5% NaF a 20 V em diferentes tempos de anodização, quanto menor o tempo de anodização, maior a adesão dos nanotubos ao substrato, não havendo diferença se as amostras foram anodizadas com agitação magnética ou em banho ultrassônico [41]. Comparando-se os valores de adesão das amostras anodizadas durante o mesmo período de tempo, as amostras deste trabalho apresentaram valores inferiores aos da literatura ($9,8 \pm 0,8$ MPa para agitação magnética e $7,9 \pm 0,5$ MPa para banho ultrassônico). Porém, convém ressaltar, novamente, que os valores de tensão obtidos neste trabalho estão subestimados.

As amostras que sofreram ruptura no parafuso inferior foram novamente tensionadas até a total ruptura, porém, para o cálculo da tensão de ruptura foram levados em consideração os dados iniciais de força de ruptura do parafuso inferior e a área total da resina do parafuso superior. Na Figura 5.29 são mostradas as superfícies das amostras após a realização do teste de *pull out*. Na Figura 5.30 é mostrada a microscopia de uma amostra do grupo de 10%, podendo ser vista a região de adesão, bem como os NTT remanescentes.



Figura 5.29. Imagem das amostras após os testes de *pull out*.

Levando-se em consideração a morfologia dos tubos formados, uma vez que as amostras anodizadas em solução com 1% de água obtiveram valores de diâmetro e comprimento próximos aos valores das amostras anodizadas em 15%, é possível dizer que estes parâmetros isoladamente não são os fatores determinantes para a adesão dos NTT ao substrato de titânio. Entretanto, as amostras do grupo 15% apresentaram nervuras mais espessas que as do grupo 1% (Figura 5.18), sendo possível dizer que, diferentemente do esperado [96], o aumento da espessura das nervuras poderia estar influenciando de forma negativa na adesão dos NTT.

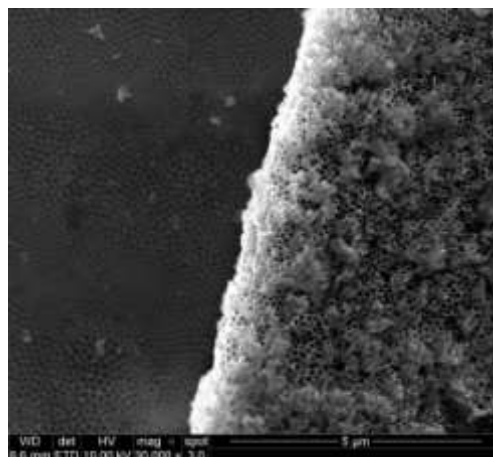


Figura 5.30. Imagem de FEG de uma amostra do grupo 10% após o teste de *pull out*, onde pode ser vista a região de desprendimento dos NTT.

Ao se comparar a adesão das amostras anodizadas em eletrólito orgânicos com as anodizadas em eletrólito aquoso ácido não foi possível observar diferença significativa nos valores de tensão de adesão entre os diferentes eletrólitos. Isto pode ser devido aos valores de tensão de ruptura terem sido subestimados devido à ruptura ter ocorrido na resina e não na camada de nanotubos.

6. CONCLUSÕES

Respondendo à proposição inicial deste trabalho, a partir dos resultados expostos, é possível concluir que através do método experimental proposto, foi possível obter nanotubos de dióxido de titânio com diferentes morfologias (diâmetro interno e comprimento dos tubos) por meio da alteração dos parâmetros do processo de anodização (tensão, tempo e agitação do eletrólito). Com relação à influência das morfologias obtidas na adesão da camada de nanotubos ao substrato, não foi possível observar uma relação entre eles.

Ao se alterar o teor de água no eletrólito orgânico, não foi possível obter nanotubos para todas as concentrações e tensões estudadas, confirmando a importância deste parâmetro no processo de formação dos tubos. Com relação à adesão dos nanotubos ao substrato, o aumento do teor de água no eletrólito orgânico resultou na diminuição da força de adesão. Também não foi possível observar diferença significativa nos valores de tensão de ruptura das amostras anodizadas nos diferentes eletrólitos, uma vez que os valores estão subestimados devido à ruptura da maioria das amostras ter ocorrido na resina e não na camada de nanotubos.

A agitação do eletrólito se mostrou um fator importante no processo de formação dos nanotubos, influenciando tanto no diâmetro como no comprimento dos tubos. No caso do eletrólito aquoso ácido, a agitação do eletrólito teve influência não apenas no diâmetro e comprimento dos tubos, como também na remoção dos sais de fósforo adsorvidos na superfície.

Com relação às técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, pode-se concluir que elas se mostraram satisfatórias em relação à avaliação da morfologia

das nanoestruturas formadas. Porém, no que diz respeito aos testes de *pull out*, a resina utilizada nos corpos de prova não foi eficaz, uma vez que não suportou as forças trativas aplicadas para a remoção da camada de nanotubos.

A norma ASTM C633 não especifica valores mínimos de tensão (força de adesão) para as amostras, o que torna o processo de qualificação/aprovação um fator aberto. Porém, de acordo com a norma ISO 13779-4:2002 [166], a tensão de adesão de uma camada de hidroxiapatita depositada na superfície de um implante deve ser igual ou superior a 18 MPa. Seguindo esta recomendação, todas as amostras que romperam no filme de NTT falharam. Convém ressaltar que a maioria das amostras não apresentou ruptura no filme devido à falha da resina, não sendo possível avaliá-las quanto à recomendação da norma ISO.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo deste trabalho, diversas questões foram levantadas, porém nem todas foram passíveis de serem respondidas. Desta forma, abre-se novas possibilidades para continuidade deste trabalho, dentre as quais pode-se citar:

- Ampliar as frequências de ultrassom e as velocidades de rotação magnética para agitação do eletrólito (ou até mesmo outras formas de agitação) e avaliar a influência na morfologia dos NTT formados;

- Avaliar a influência do tipo de agitação e, conseqüentemente, da morfologia resultante, nas propriedades físico-químicas dos NTT, como molhabilidade, rugosidade e resistência à corrosão.

- Avaliar a adesão da camada de NTT após tratamento térmico de cristalização;

- Reformular os corpos de prova para teste de *pull out*, bem como estudar uma nova resina, capaz de resistir a maiores esforços trativos.

REFERÊNCIAS

- [1] MINAGAR, S.; et al. Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 101, n. 9, p. 2726-39, 2013.
- [2] DAS, K.; Bose, S.; Bandyopadhyay, A. TiO₂ nanotubes on Ti: influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 90, n. 1, p. 225-37, 2009.
- [3] LIU, X.; Chu, P.K.; Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R**, v. 47, n. 3–4, p. 49-121, 2004.
- [4] ANSELME, K.; Bigerelle, M. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. **Acta Biomaterialia**, v. 1, n. 2, p. 211-22, 2005.
- [5] ALOIA GAMES, L.; et al. Chemical and mechanical properties of anodized cp-titanium in NH₄ H₂PO₄/NH₄F media for biomedical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 23, p. 4791-4798, 2012.
- [6] LEE, Y.H.; et al. Bone regeneration around N-acetyl cysteine-loaded nanotube titanium dental implant in rat mandible. **Biomaterials**, v. 34, n. 38, p. 10199-208, 2013.
- [7] SUL, Y.-T. 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. 3893-3907, 2003.
- [8] TAN, A.W.; et al. Review of titania nanotubes: fabrication and cellular response. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4421-35, 2012.
- [9] GEETHA, M.; 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.
- [10] BAUER, S.; et al. Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 3, p. 261-326, 2013.
- [11] GHICOV, A.; Schmuki, P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO(x) structures. **Chemical Communications (Camb)**, n. 20, p. 2791-808, 2009.

- [12] ZHANG, F.; *et al.* Anodic formation of ordered and bamboo-type TiO₂ anotubes arrays with different electrolytes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, n.1-2, p. 247-252, 2010.
- [13] ALBU, S.P.; Kim, D.; Schmuki, P. Growth of aligned TiO₂ bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 47, n. 10, p. 1916-9, 2008.
- [14] OH, S.; *et al.* Stem cell fate dictated solely by altered nanotube dimension. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 7, p. 2130-5, 2009.
- [15] CRAWFORD, G.A.; Chawla, N.; Houston, J.E. Nanomechanics of biocompatible TiO₂ nanotubes by Interfacial Force Microscopy (IFM). **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 2, n. 6, p. 580-587, 2009.
- [16] PARK, J.; *et al.* Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate. **Nano Letters**, v. 7, n. 6, p. 1686-91, 2007.
- [17] PARK, J.; *et al.* TiO₂ nanotube surfaces: 15 nm - an optimal length scale of surface topography for cell adhesion and differentiation. **Small**, v. 5, n. 6, p. 666-71, 2009.
- [18] YU, W.Q.; *et al.* The effect of anatase TiO₂ nanotube layers on MC3T3-E1 preosteoblast adhesion, proliferation and differentiation. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 94, n. 4, p. 1012-22, 2010.
- [19] BRAMMER, K.S.; *et al.* Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 8, p. 3215-23, 2009.
- [20] OH, S.; *et al.* Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 78, n. 1, p. 97-103, 2006.
- [21] CHOE, H.-C. Nanotubular surface and morphology of Ti-binary and Ti-ternary alloys for biocompatibility. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 15, p. 4652-57, 2011.
- [22] BRAMMER, K.S.; Frandsen, C.J.; Jin, S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 6, p. 315-22, 2012.
- [23] VON WILMOWSKY, C.; *et al.* The diameter of anodic TiO₂ nanotubes affects bone formation and correlates with the bone morphogenetic protein-2 expression in vivo. **Clinical Oral Implants Research**, v. 23, n. 3, p. 359-66, 2012.
- [24] SUL, YT. Electrochemical growth behavior, surface properties and enhanced in vivo bone response of TiO₂ nanotubes on microstructured surfaces of blasted, screw-shaped titanium implants. **International Journal of Nanomedicine**, v. 15, n. 5, p. 87-100, 2010.
- [25] POPAT, K.C.; *et al.* Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. **Biomaterials**, v. 28, n. 21, p. 3188-97, 2007.

- [26] BJURSTEN, L.M.; *et al.* Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 92, n. 3, p. 1218-24, 2010.
- [27] XIAO, J.; *et al.* The effect of hierarchical micro/nanosurface titanium implant on osseointegration in ovariectomized sheep. **Osteoporosis International**, v. 22, n. 6, p. 1907-13, 2011.
- [28] VON WILMOWSKY, C.; *et al.* In vivo evaluation of anodic TiO₂ nanotubes: an experimental study in the pig. **Journal of Biomedical Materials Research Part B**, v. 89, n. 1, p. 165-71, 2009.
- [29] WANG, N.; *et al.* Effects of TiO₂ nanotubes with different diameters on gene expression and osseointegration of implants in minipigs. **Biomaterials**, v. 32, n. 29, p. 6900-11, 2011.
- [30] LI, D.; *et al.* Effects of a modified sandblasting surface treatment on topographic and chemical properties of titanium surface. **Implant Dentistry**, v. 10, n. 1, p. 59-64, 2001.
- [31] MOHSENI, E.; Zalnezhad, E.; Bushroa, A.R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: a review paper. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 238-57, 2014.
- [32] ZHANG, L.; Wang, S.; Han, Y. Interfacial structure and enhanced adhesion between anodized ZrO₂ nanotube films and Zr substrates by sedimentation of fluoride ions. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 192-8, 2012.
- [33] CRAWFORD, G.A.; *et al.* Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 3, p. 359-67, 2007.
- [34] CHANG, W.-Y.; *et al.* Nanomechanical properties of array TiO₂ nanotubes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 1-3, p. 87-92, 2011.
- [35] TANG, X.; Li, D. Fabrication, geometry, and mechanical properties of highly ordered TiO₂ nanotubular arrays. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 17, p. 7107-13, 2009.
- [36] ZALNEZHAD, E.; *et al.* TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, Part B, p. 2785-93, 2015.
- [37] KAR, A.; Raja, K.S.; Misra, M. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3723-31, 2006.
- [38] FENG, B.; *et al.* Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 4, p. 453-8, 2009.
- [39] RAJA, K.S.; Misra, M.; Paramguru, K. Deposition of calcium phosphate coating on nanotubular anodized titanium. **Materials Letters**, v. 59, n. 17, p. 2137-41, 2005.

- [40] WANG, Y.-q.; *et al.* HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO₂ intermediate layer via electrochemical deposition. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 18, n. 3, p. 631-5, 2008.
- [41] NARAYANAN, R.; *et al.* Structure and Properties of Self-Organized TiO₂ Nanotubes from Stirred Baths. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 39, n. 3, p. 493-9, 2008.
- [42] NARAYANAN, R.; Kwon, T.-Y.; Kim, K.-H. TiO₂ nanotubes from stirred glycerol/NH₄F electrolyte: roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, n. 2-3, p. 460-4, 2009.
- [43] KANECO, S.; *et al.* Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 5, p. 373-6, 2007.
- [44] ZHAO, J.; *et al.* Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434-435, p. 792-5, 2007.
- [45] MOR, G.K.; *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011-75, 2006.
- [46] NA, S.-I.; *et al.* Fabrication of TiO₂ nanotubes by using electrodeposited ZnO nanorod template and their application to hybrid solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2560-6, 2008.
- [47] FUJISHIMA, A.; Zhang, X.; Tryk, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-82, 2008.
- [48] ZHOU, Q.; *et al.* Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: a review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 22-35, 2015.
- [49] VARGHESE, O.K.; *et al.* Hydrogen sensing using titania nanotubes. **Sensors and Actuators B**, v. 93, n. 1-3, p. 338-44, 2003.
- [50] MOR, G.K.; *et al.* Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. **Thin Solid Films**, v. 496, n.1, p. 42-8, 2006.
- [51] ZHANG, Y.; *et al.* Synthesis and characterization of TiO₂ nanotubes for humidity sensing. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 17, p. 5545-7, 2008.
- [52] OH, S.; Jin, S. Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 8, p. 1301-6, 2006.
- [53] YAN, Y.; *et al.* Antibacterial and bioactivity of silver substituted hydroxyapatite/TiO₂ nanotube composite coatings on titanium. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 348-57, 2014.
- [54] GULATI, K.; *et al.* Biocompatible polymer coating of titania nanotube arrays for improved drug elution and osteoblast adhesion. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 449-56, 2012.

- [55] SONG, Y.-Y.; *et al.* Amphiphilic TiO₂ nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4230-2, 2009.
- [56] ZHOU, X.; *et al.* Anodic TiO₂ nanotube layers: why does self-organized growth occur — a mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 46, p. 157-62, 2014.
- [57] PANG, Y.L.; *et al.* A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A**, v. 481, p. 127-42, 2014.
- [58] WONG, C.L.; Tan, Y.N.; Mohamed, A.R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p. 1669-80, 2011.
- [59] LIU, N.; *et al.* A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34-51, 2014.
- [60] ZWILLING, V.; *et al.* Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, n. 7, p. 629-37, 1999.
- [61] GONG, D.; *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, p. 3331-4, 2001.
- [62] YU, X.; *et al.* Fabrication of nanostructured TiO₂ by anodization: a comparison between electrolytes and substrates. **Sensors and Actuators B**, v. 130, n. 1, p. 25-31, 2008.
- [63] ALBU, S.P.; Schmuki, P. Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 91, p. 90-5, 2013.
- [64] OU, H.; Lo, S. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 179-91, 2007.
- [65] DIAMANTI, M.V.; *et al.* Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances. **Surface and Coatings Technology**, v. 227, p. 19-27, 2013.
- [66] MATYKINA, E.; *et al.* Growth of TiO₂-based nanotubes on Ti-6Al-4V alloy. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 25, p. 9209-18, 2011.
- [67] MACAK, J.M.; *et al.* On wafer TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. **Chemical Physics Letters**, v. 428, n. 4-6, p. 421-5, 2006.
- [68] LIU, Z.; Subramania; V.; Misra, M. Vertically oriented TiO₂ nanotube arrays grown on Ti meshes for flexible dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p. 14028-33, 2009.
- [69] SMITH, Y.; *et al.* Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications. **Materials**, v. 6, n. 7, p. 2892-2957, 2013.

- [70] KAR, A.; Smith, Y.R.; Subramanian, V. Improved photocatalytic degradation of textile dye using titanium dioxide nanotubes formed over titanium wires. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 9, p. 3260-65, 2009.
- [71] MACAK, J.M.; *et al.* TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, n. 1-2, p. 3-18, 2007.
- [72] CAI, Q.; *et al.* The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 230-6, 2011.
- [73] KANG, S.H.; *et al.* Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 52-9, 2008.
- [74] SCHULTZE, J.W.; Lohrengel, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2499-2513, 2000.
- [75] MAZZAROLO, A.; *et al.* Anodic growth of titanium oxide: electrochemical behaviour and morphological evolution. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 288-95, 2012.
- [76] ROY, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904-39, 2011.
- [77] TAVEIRA, L.V.; *et al.* Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 10, p. B405, 2005.
- [78] REGONINI, D.; *et al.* Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. **Surface and Interface Analysis**, v. 42, n. 3, p. 139-44, 2010.
- [79] REGONINI, D.; *et al.* A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 74, n. 12, p. 377-406, 2013.
- [80] MINAGAR, S.; *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.
- [81] MOR, G.K.; *et al.* Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. **Nano Letters**, v. 5, n. 1, p. 191-5, 2004.
- [82] SHANKAR, K.; *et al.* Cation effect on the electrochemical formation of very high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays in formamide-water mixtures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n.1, p. 21-6, 2006.
- [83] PAULOSE, M.; *et al.* Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16179-84, 2006.
- [84] WANG, M.; Jia, L.; Deng, S. Influence of anode area and electrode gap on the morphology of TiO₂ nanotubes arrays. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1-7, 2013.

- [85] MACAK, J.M.; *et al.* Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 621, n. 2, p. 254-66, 2008.
- [86] YUAN, X.; *et al.* High-speed growth of TiO₂ nanotube arrays with gradient pore diameter and ultrathin tube wall under high-field anodization. **Nanotechnology**, v. 21, n. 40, p. 405302, 2010.
- [87] RAJA, K.S.; Misra, M.; Paramguru, K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 154-65, 2005.
- [88] MOR, G.K.; *et al.* Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 11, p. 2588-93, 2003.
- [89] BERANEK, R.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. Self-Organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 3, p. B12-B14, 2003.
- [90] MACAK, J.M.; *et al.* Smooth anodic TiO₂ nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 45, p. 7463-5, 2005.
- [91] BERGER, S.; *et al.* A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5942-8, 2009.
- [92] ALBU, S.P.; *et al.* Formation of Double-Walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. **Advanced Materials**, v. 20, p. 4135-39, 2008.
- [93] YORIYA, S.; *et al.* Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 28, p. 3332, 2008.
- [94] XIAO, X.; *et al.* Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 6, p. 3659-63, 2009.
- [95] KUNZE, J.; Seyeux, A.; Schmuki, P. Anodic TiO₂ layer conversion: fluoride-Induced rutile formation at room temperature. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, n.2, p. K11-K13, 2008.
- [96] KOWALSKI, D.; Kim, D.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. **Nano Today**, v. 8, n. 3, p. 235-64, 2013.
- [97] BERGER, S.; *et al.* Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. **Physica Status Solidi (B)**, v. 247, n. 10, p. 2424-35, 2010.
- [98] GHICOV, A.; *et al.* Annealing effects on the photoresponse of TiO₂ nanotubes. **Physica Status Solidi (A)**, v. 203, n. 4, p. R28-R30, 2006.
- [99] ALBU, S.P.; *et al.* TiO₂ Nanotubes - Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 27, p. 4351-6, 2010.

- [100] SHIVARAM, A.; Bose, S.; Bandyopadhyay, A. Thermal degradation of TiO₂ nanotubes on titanium. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 573-80, 2014.
- [101] MAZARE, A.; *et al.*, Flame annealing effects on self-organized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 12-21, 2012.
- [102] JI, Y.; *et al.* Fabrication of double-walled TiO₂ nanotubes with bamboo morphology via one-step alternating voltage anodization. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 9, p. 1013-5, 2011.
- [103] MIRABOLGHASEMI, H.; *et al.* Formation of 'single walled' TiO₂ nanotubes with significantly enhanced electronic properties for higher efficiency dye-sensitized solar cells. **Chemical Communications (Camb)**, v. 49, n. 20, p. 2067-9, 2013.
- [104] LIU, N.; *et al.* Anodic TiO₂ nanotubes: double walled vs. single walled. **Faraday Discussions**, v. 164, p. 107, 2013.
- [105] AÏNOUCHE, L.; *et al.* Interfacial barrier layer properties of three generations of TiO₂ nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 597-609, 2014.
- [106] VANHUMBEECK, J.F.; Proost, J. On the contribution of electrostriction to charge-induced stresses in anodic oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 21, p. 6165-72, 2008.
- [107] BERGER, S.; *et al.* The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: a fluoride rich layer between tube-walls. **Surface Science**, v. 605, n. 19-20, p. L57-L60, 2011.
- [108] HABAZAKI, H.; *et al.* Fast migration of fluoride ions in growing anodic titanium oxide. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 1222-7, 2007.
- [109] YASUDA, K.; *et al.* Mechanistic aspects of the self-organization process for oxide nanotube formation on valve metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 9, p. C472, 2007.
- [110] WEI, W.; *et al.* Transition of TiO₂ nanotubes to nanopores for electrolytes with very low water contents. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 9, p. 1184-6, 2010.
- [111] LIU, G.; *et al.* Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 24-38, 2012.
- [112] REGONINI, D.; *et al.* Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 74, p. 244-53, 2012.
- [113] REGONINI, D.; *et al.* Anodised titania nanotubes prepared in a glycerol/NaF electrolyte. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 7, p. 4410-6, 2009.
- [114] ENDUT, Z.; Hamdi, M.; Basirun, W.J. Supercapacitance of bamboo-type anodic titania nanotube arrays. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 75-8, 2013.
- [115] YE, M.; *et al.* High efficiency dye-sensitized solar cells based on hierarchically structured nanotubes. **Nano Letters**, v. 11, n.8, p. 3214-20, 2011.

- [116] ZHANG, Z.; Hossain, M.F.; Takahashi, T. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 6, p. 8528-35, 2010.
- [117] SMITH, Y.R.; *et al.* Single-step anodization for synthesis of hierarchical TiO₂ nanotube arrays on foil and wire substrate for enhanced photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2062-9, 2013.
- [118] LIN, C.; Chen, S.; Cao, L. Anodic formation of aligned and bamboo-type TiO₂ nanotubes at constant low voltages. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 1, p. 154-9, 2013.
- [119] NISHANTHI, S.T.; *et al.* Enhancement in hydrogen generation using bamboo like TiO₂ nanotubes fabricated by a modified two-step anodization technique. **Renewable Energy**, v. 77, p. 300-307, 2015.
- [120] MACAK, J.M.; *et al.* Multilayer TiO₂-nanotube formation by two-step anodization. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 7, p. K28-K31, 2007.
- [121] YANG, Y.; Wang, X.; Li, L. Synthesis and growth mechanism of graded TiO₂ nanotube arrays by two-step anodization. **Materials Science and Engineering: B**, v. 149, n. 1, p. 58-62, 2008.
- [122] SONG, Y.-Y.; Schmuki, P. Modulated TiO₂ nanotube stacks and their use in interference sensors. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 4, p. 579-82, 2010.
- [123] MOHAMMADPOUR, A.; *et al.* Anodic growth of large-diameter multipodal TiO₂ nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7421-30, 2010.
- [124] MOHAPATRA, S.K.; *et al.* Synthesis of Y-branched TiO₂ nanotubes. **Materials Letters**, v. 62, n. 12-13, p. 1772-1774, 2008.
- [125] CHEN, B.; Lu, K. Hierarchically branched titania nanotubes with tailored diameters and branch numbers. **Langmuir**, v. 28, n. 5, p. 2937-43, 2011.
- [126] WANG, D.; *et al.* Spontaneous phase and morphology transformations of anodized titania nanotubes induced by water at room temperature. **Nano Letters**, v. 11, n. 9, p. 3649-55, 2011.
- [127] WANG, D.; *et al.* TiO₂ nanotubes with tunable morphology, diameter, and length: synthesis and photo-electrical/catalytic performance. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1198-1206, 2009.
- [128] KIM, D.; Ghicov, A.; Schmuki, P. *TiO₂ nanotube arrays: elimination of disordered top layers "nanograss" for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells.* **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1835-38, 2008.
- [129] ZHAO, J.; *et al.* Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Solid State Communications**, v. 134, n. 10, p. 705-10, 2005.
- [130] BAUER, S.; Kleber, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1321-25, 2006.

- [131] NI, J.; *et al.* Preparation of near micrometer-sized TiO₂ nanotube arrays by high voltage anodization. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 259-64, 2013.
- [132] GHICOV, A.; *et al.* Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 5, p. 505-9, 2005.
- [133] MACAK, J.M.; Sirotna, K.; Schmuki, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n.18, p. 3679-3684, 2005.
- [134] MACAK, J.M.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 14, p. 2100-2, 2005.
- [135] LIU, R.; *et al.* Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 19, p. 6459-6466, 2011.
- [136] JAROENWORALUCK, A.; *et al.* Macro, micro and nanostructure of TiO₂ anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 16, p. 6729-6734, 2007.
- [137] MACAK, J.M.; *et al.* Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization. **Journal of Electroceramics**, v. 16, n. 1, p. 29-34, 2006.
- [138] VEGA, V.; *et al.* Electrolyte influence on the anodic synthesis of TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2008. **354**(47-51): p. 5233-5235.
- [139] WANG, H.; *et al.* High aspect-ratio transparent highly ordered titanium dioxide nanotube arrays and their performance in dye sensitized solar cells. **Materials Letters**, v. 80, p. 99-102, 2012.
- [140] MACAK, J.M.; S.P. Albu, Schmuki, P. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. **Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, v. 1, n. 5, p. 181-183, 2007.
- [141] ALBU, S.P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization single vs. double-walled tubes, and giant diameters. **Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, v. 4, n. 8-9, p. 215-217, 2010.
- [142] CHEN, X.; *et al.* Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24, p. 8511-8514, 2007.
- [143] ALLAM, N.K.; Grimes, C.A. Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 35, p. 13028-13032, 2007.
- [144] FAHIM, N.F.; Sekino, T. A Novel Method for Synthesis of Titania Nanotube Powders using Rapid Breakdown Anodization. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1967-1979, 2009.

- [145] ANTONY, R.P.; *et al.* Rapid breakdown anodization technique for the synthesis of high aspect ratio and high surface area anatase TiO₂ nanotube powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 3, p. 624-632, 2011.
- [146] NGUYEN, Q.A.; Bhargava, Y.V.; Devine, T.M. Titania nanotube formation in chloride and bromide containing electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 3, p. 471-475, 2008.
- [147] WEI, W.; *et al.* Nitrates: a new class of electrolytes for the rapid anodic growth of self-ordered oxide nanopore layers on Ti and Ta. **Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters**, v. 5, n.10-11, p. 394-396, 2011.
- [148] PRAKASAM, H.E.; *et al.*, A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 20, p. 7235-7241, 2007.
- [149] VALOTA, A., *et al.*; Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 18, p. 4321-4327, 2009.
- [150] SHANKAR, K.; *et al.* Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6327-6359, 2009.
- [151] SÁNCHEZ-TOVAR, R.; *et al.* Influence of hydrodynamic conditions on growth and geometry of anodic TiO₂ nanotubes and their use towards optimized DSSCs. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 25, p. 12792, 2012.
- [152] WANG, L.N., *et al.* Nanotubular surface modification of metallic implants via electrochemical anodization technique. **International Journal of Nanomedicine**, v.9, p. 4421-35, 2014.
- [153] CAI, Q.; Yang, L.; Yu, Y. Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidization. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, p. 1802-1806, 2006.
- [154] PRIDA, V.M.; *et al.* Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 2, p. 110-113, 2007.
- [155] MACAK, J.M.; Schmuki, P Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 1258-1264, 2006.
- [156] WANG, J.; Lin, Z. Anodic formation of ordered TiO₂ nanotube arrays: effects of electrolyte temperature and anodization potential. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 10, p. 4026-4030, 2009.
- [157] PAULOSE, M.; *et al.* TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 41, p. 14992-14997, 2007.
- [158] LIU, H.; Tao, L.; Shen, W. Controllable current oscillation and pore morphology evolution in the anodic growth of TiO₂ nanotubes. **Nanotechnology**, v. 22, n. 15, p. 155603-15, 2011.

- [159] KRASICKA-CYDZIK, E. Anodic layer formation on titanium and its alloys for biomedical applications, titanium alloys - towards achieving enhanced properties for diversified applications. Dr. A.K.M. Nurul Amin (Ed.), ISBN: 978-953-51-0354-7, InTech, DOI: 10.5772/34395. Disponível em <<http://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications/anodic-layer-formation-on-titanium-and-its-alloys-for-biomedical-applications>>. Acesso em: 07 de janeiro de 2015.
- [160] DOOLITTLE, L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 9, n. 3, p. 344-351, 1985.
- [161] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings, C-633. ASTM International, 2013, 8p.
- [162] Su, Z.; Zhou, W. Formation, microstructures and crystallization of anodic titanium oxide tubular arrays. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 16, p. 2301-09.
- [163] MOHAPATRA, S.; *et al.* A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water. **Journal of Catalysis**, v. 246, n. 2, p. 362-369, 2007.
- [164] PERILLO, P.M.; Rodriguez, D.F. Growth control of TiO₂ nanotubes in different physical environments. **Nanoscience Methods**, v. 1, n. 1, p. 194-200, 2012.
- [165] SANCHEZ-TOVAR, R.; *et al.* Formation of anodic TiO₂ nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions. **Electrochemistry Communications**, v.26, p. 1-4, 2013.
- [166] MOHAPATRA, S.K.; *et al.* Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti-8Mn alloy. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 590-597, 2007.
- [167] HUANG, L.; *et al.* The influence of ultrasound on the formation of TiO₂ nanotube arrays. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 2, p. 200-204, 2010.
- [168] VEPREK, S. The search for novel, superhard materials. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 17, n. 5, p. 2401-20, 1999.
- [169] Fernandes, J.A.; *et al.* Avaliação do stress residual em filmes finos metálicos: influência da energia de deposição no processo de dc magnetron sputtering. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo** v. 27, n. 3, p. 113-18, 2008.

APÊNDICES

Trabalho (resumo estendido) enviado para XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica - CBEB 2010.

THE EFFECT OF LOW FREQUENCIES ULTRASOUND ON THE MORPHOLOGY OF TiO₂ NANOTUBE ARRAYS

R. P. Renz*, L. H Bessauer* e R. Hübler**

*Faculdade de Engenharia – GEPSI-LMN /PUCRS, Porto Alegre, Brasil

**Faculdade de Física – GEPSI-LMN /PUCRS, Porto Alegre, Brasil

e-mail: renata.renz@acad.pucr.br

Abstract: Self-ordered TiO₂ nanotubes arrays on Ti foils can be synthesized by electrochemical anodization of Ti foil under ultrasound agitation (frequencies of 25 and 40 kHz) and applied potential of 14 V for 2 h. Ultrasound contributes to the increase of etch pit density by prohibiting anodic oxide film formation by enhancing the mass transport in the electrolyte. The results indicate that ultrasound can significantly alter the morphology of the TiO₂ nanotubes arrays. Compared to 25 kHz, smaller and higher density of cavitation bubbles at 40 kHz induces higher pit density, resulting in higher density of nanotubes formed. This process resulted in an increase in the diameter of the nanotubes from 37 to 51 nm.

Keywords: titanium nanotubes, anodization, ultrasound

Introdução

Titanium oxide nanotubes (TiO₂ NT) arrays produced by self-ordering processes using electrochemical anodization have attracted much attention due to TiO₂ possesses a variety of functional properties resulting in a wide applications. In recent years, have been extensively explored as a new biomaterial for implants, drug delivery systems, cell growth, biosensors, immunisolations, bioartificial organs and tissue engineering. Additionally, by electrochemical deposition into the tubes, magnetic behaviour of the nanotubes could be activated. The geometry of the TiO₂ NT such as the tube length, tube diameter, wall thickness and surface morphology is affected by the electrochemical conditions used [1]-[3].

The growth of a self organization TiO₂ NT arrays prepared by anodic oxidation of a pure titanium foil is determined by the balance between electrochemical etching of Ti and chemical dissolution of the formed nanotube. Therefore, any alteration that changes the equilibrium of those reactions could affect the morphologies of the TiO₂ NT arrays [4]-[5].

It has been recognized that the ultrasound effect through liquid media induces strong mechanical, physical and chemical changes, of which can lead to the activation of chemical and electrochemical reactions.

Ultrasound contributes to the increase of etch pit density by prohibiting anodic oxide film formation and induces uniform tube length distribution by enhancing the transport of corrosion product in solution due to cavitation phenomenon which causes high speed impinging liquid jets and strong hydrodynamic shear-forces. This effect increases mass flow through the nanotubular surface and thus increases the rate of formation of the nanotubes [6]-[8]. Therefore, the alteration of the diffusion process in electrolyte by the application of ultrasound can also have great influence on the geometry of the formed nanotubes.

However, the effect of different ultrasound frequencies on the morphology of TiO₂ NT has not been extensively or systematically studied. Since the growth and collapse of cavitation bubbles can also influence the mass transfer at the electrode/electrolyte, it can be expected that the imposition of different ultrasound frequencies during electrochemical etching of Ti may induce in differences on the surface morphology. Thus, the aim of this study was to investigate the effect of ultrasound on the morphology of TiO₂ NT arrays in the aqueous F-containing electrolyte.

Materials e Métodos

The surface of Ti foils (grade 1, 1 mm thick) were mechanically ground, lapped and finally polished, afterwards the samples were degreased by sonicating in acetone, isopropanol, rinsed with deionized water (DI) and dried in a nitrogen stream. The samples were anodized in an electrolyte solution containing 1M H₃PO₄ + 0.2 % HF under ultrasound agitation with two different frequencies 25 and 40 kHz (*n* = 3 in each case). To compare the effect of the frequencies in the morphology, one group was made following the same anodization conditions without agitation by ultrasound.

For applying the ultrasonic agitation, the electrolytic cell was set in the trough of ultrasonic equipment (Unique, USC-1450A; USC-1660), as shown in Figure 1. The temperature of the ultrasound bath was 5 C. The electrolyte was selected because of their successful use in the formation of nanotubular oxide surface on the pure Ti substrate [9],[10] and was prepared from reagent grade chemical and DI water.

Trabalho enviado para a 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials - IBMM 2014.



Use of ion-assisted techniques for determining the structure of TiO₂ nanotubes

Renata P. Renz, André L. M. Vargas, Roberto Hübler*
 Physics Faculty, Materials and Nanostructures Laboratory, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul,
 Av. Ipiranga 6681, Porto Alegre-RS, 91619-900, Brazil.
 * Corresponding author: Tel +55 51 33547822 hubler@pucrs.br (R. Hübler)



Abstract

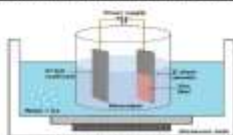
In recent years, several investigators have reported obtaining titanium dioxide nanotubes presenting a variety of advanced and functional properties for high-performance applications, e.g., for solar and fuel cells, gas sensors, self-cleaning and biomedical devices. Electrochemical oxidation of titanium has been widely used as a method for fabrication of self-organized titanium oxide nanotubes (TiO₂ NT). Since it is a simple and inexpensive process, which allows a great control over the size and configuration of the formed structure. Normally the morphological and structural characterizations are based on images from scanning or transmission electron microscopy. The use of characterization techniques assisted by energetic ion beams, such as RBS or MSIS, can simultaneously evaluate the composition and structural properties of the nanotubes. In this work TiO₂ nanotubes were grown on plates of commercially pure titanium varying the growth time and the potential applied in order to obtain nanostructures with different diameters and lengths. The characterizations made by RBS were compared by analysis of SEM-FEG demonstrating a good compromise between them.

Objectives

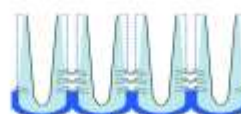
- Describe the dynamics of growth of TiO₂-NTs
- Adjust the RBS parameters to assess the growth profile of the films
- Compare the experimental adjustments with the microscopic analysis

Materials and Methods

- Substrate:** Titanium (CP # 1)
- Electrolyte:** NH₄F (0.5 wt%): ETG + 10% H₂O
- Power:** From 10V to 60 V DC
- Deposition Time:** 30 min, 60 min and 90min
- Electrolytic Cell:** 2 electrodes (sample x Pt)
- Sonication:** 40 kHz
- Temperature:** 0 °C (Solution H₂O + Ice)

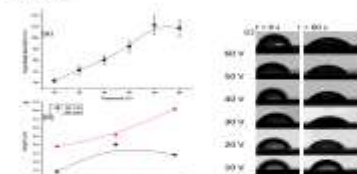


Experimental Procedure

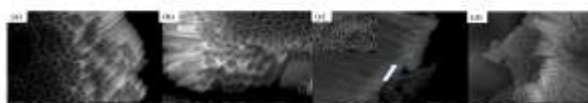


Scheme of the nanotubes formation

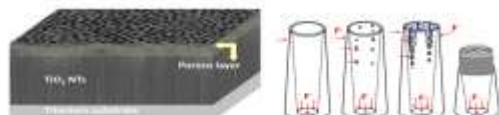
Results



(a) NT Diameter vs potential, (b) NT length vs potential and (c) contact angle vs potential for two times: 30 and 60 seconds.



Details on the TiO₂-NT growth showing: (a) the increase in diameter and flaking of the NT walls as the nanotube grows; (b) the same effect and the formation of the porous layer on the surface; (c) cross-sectional view indicating the presence and thickness of the porous layer (white arrow) and the surface in its detail; (d) 3D general view of the surface.

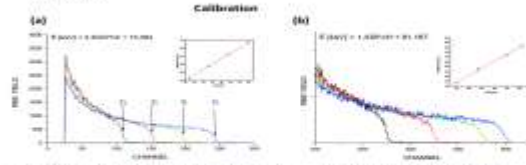


The titanium substrate is attacked suffering attack of ions of fluor forming nanotubes. Over time the electrolyte also attacks the walls of the tubes resulting in a thickening of the inner and outer walls. From a certain point the thickness becomes critical and results in the formation of a porous layer of the tube.

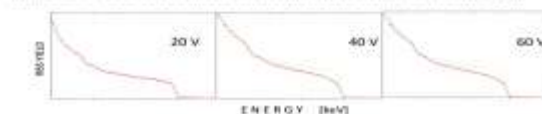
Final Considerations

For the experimental setup used in this research, we observed a linear growth behavior of the diameter of the tubes with the applied potential, tending to a limit from 50V. The length of the tubes does not follow a linear behavior with time of deposition. We observe that the attack of fluoride ions in the presence of water also exerts an attack at the top of the tubes, which ultimately decrease the internal and external wall thickness of the tubes. For potential from 30 V we observed degradation and formation of a porous structure, which can be interesting for biomedical applications (as can be seen in changes of wettability). The differential adjustment in the gain of the detectors allowed us to observe small changes in the films densities, allowing us to construct a theoretic model for the growing dynamics of these nanotubes. These analyzes would be impossible with the use of energies between 3 MeV and 5 MeV which are commonly used by researchers in this area.

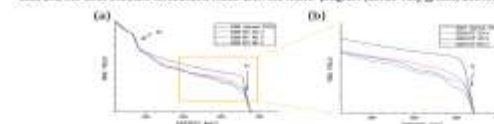
RBS Analysis



The graph (a) shows a standard calibration using Au as a reference, while graph (b) shows the same calibration based on titanium, which was used in the work. With this special arrangement we're revealing more useful spectrum details. The energies used were 600 keV, 800 keV, 1000 keV and 1200 keV (a) and 1300 keV (b).



RBS spectra for samples deposited with 20 V, 40 V and 60 V for 90 min. The exponential data appear in red axis and the solid lines are simulations made with the RUMP program (Dreier TCD, Spronk) and NT-TiO₂ (0440).



It is possible to observe the spectra of RBS a slight change in film densities within the titanium peak. The simulation for a dense TiO₂ RBS serves as a reference to observe the changes in the layers of nanotubes. It is possible to observe a decrease in density with increasing applied potential, but there is a reversal between the films 40 V and 60 V. This fact should be related to the formation of a thicker porous layer in 60 V, which reduces the phenomenon of shearing. It was also observed that the surface changed 40 V between the nanotubes small areas which may be responsible for the decrease in intensity of the RBS in these samples.

Acknowledgements

- *to CAPES and CNPq for financial support.
- **to nan instrumentation laboratory of UF-RGS for the RBS analysis.
- †to LABEMM for the microscopic analysis.
- ‡to Materials and Nanostructures Laboratory of FURG for the other analysis.



Artigo submetido à revista *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* – NIMB

Elsevier Editorial System(tm) for NIMB Proceedings
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: USE OF ION-ASSISTED TECHNIQUES FOR DETERMINING THE STRUCTURE OF TiO₂ NANOTUBES

Article Type: SI: IBMM 2014

Section/Category: SI: IBMM 2014

Keywords: Titanium dioxide nanotube; electrochemical anodization; Rutherford Backscattering Spectrometry

Corresponding Author: Prof. Roberto Hubler, PhD

Corresponding Author's Institution: Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul

First Author: RENATA P RENZ, MSc

Order of Authors: RENATA P RENZ, MSc; ANDRE LUIS M VARGAS, PhD; Roberto Hubler, PhD

Abstract: In recent years, several investigators have reported obtaining titanium dioxide nanotubes presenting a variety of advanced and functional properties for high-performance applications, e.g., for solar and fuel cells, gas sensor, self-cleaning and biomedical devices. Electrochemical oxidation of titanium has been widely used as a method for fabrication of self-organized titanium oxide nanotubes (TiO₂ NTs), since it is a simple and inexpensive process, which allows a great control over the size and configuration of the formed structure. Normally, the morphological and structural characterizations are based on images from scanning or transmission electron microscopy. The use of characterization techniques assisted by energetic ion beams, such as RBS or MEIS, can simultaneously evaluate the composition and structural properties of the nanotubes. In this work, titanium oxide nanotubes were obtained by electrochemical oxidation of commercially pure titanium via constant-voltage experiments varying the growth time and the potential applied in order to access the formation dynamics of the NTs, including inner and outer diameters as function of the length, and the formation of the end face type porous layer. The characterizations made by RBS were compared by analysis of top and cross-sectional SEM-FEG images demonstrating a good compromise between them.

Suggested Reviewers: Wolfgang Ensinger
ensinger@ca.tu-darmstadt.de

Dr. Ensinger was in Congress and is an expert in the area of interaction of ions with matter

Pedro Grande
grande@if.ufrgs.br

Dr. Grande is a specialist in ion implantation, ion interaction with matter and RBS.