

# INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE LIGA TNZT PROCESSADA POR SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE PULSADA E REVESTIDA COM NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>

**Palavras-Chave:** SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE PULSADA, CORROSÃO, NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>

**Autores(as):**

**CAROLINA BERTANHA PERUCHI, FCA – UNICAMP**

**Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ CONTIERI, FCA - UNICAMP**

**Profa. Dra. ALESSANDRA CREMASCO, FCA – UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO

Com a crescente evolução de aplicações na biomedicina, o desenvolvimento de novas ligas metálicas tem sido impulsionado com a alta demanda em pesquisas por materiais com melhores propriedades mecânicas, químicas e biológicas, que se compatibilizem com os tecidos humanos, ambiente no qual são inseridos. Nesse contexto, as ligas de titânio, como a TNZT (Titânio, Nióbio, Zircônio e Tântalo), têm se destacado devido à sua biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão. Sendo assim, é válido ressaltar que, a escolha de ligas metálicas para implantes biomédicos se mostra mais adequada quando comparada à utilização de polímeros, que originam inflamações quanto aos monômeros inerentes a sua estrutura, ampliando a viabilidade de degradação e, à utilização de cerâmicas e biovidros, que apresentam maior módulo de elasticidade e tenacidade à fratura, se mostrando mais frágeis que o necessário.

Considerando os recentes avanços, a busca por ligas alternativas, para composição de implantes médicos, tem sido fomentada pelos pesquisadores ao redor de todo o mundo, visto que, ligas usualmente utilizadas, como Ti-6Al-4V, composta por titânio, alumínio e vanádio, estão sendo, recorrentemente, associadas a doenças degenerativas, como o Alzheimer, devido à presença de alguns elementos que não possuem boa biocompatibilidade e que, com o tempo, são afetados pela corrosão, o que se torna prejudicial aos implantados.

Diante do exposto, esse projeto de iniciação científica, desenvolvido com o apoio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), possui como objetivo a investigação do comportamento eletroquímico de ligas TNZT (Ti-Nb-Zr-Ta) desenvolvidas por Sinterização por Corrente Pulsada (SPS), processo específico para compactação de elementos que compõem as ligas, que são revestidas de nanotubos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), através da anodização.

## METODOLOGIA

Previamente ao desenvolvimento da pesquisa, as amostras, descritas na Tabela 1, foram obtidas pela técnica de SPS (Sinterização por corrente pulsada) e após o seccionamento em cortadora de precisão, foram submetidas às diversas atividades descritas a seguir. As ligas, compostas por Titânio (Ti), Nióbio (Nb), Zircônio (Zr) e Tântalo (Ta),

foram enumeradas de 1 a 4 conforme as diferenças em suas composições químicas, de modo que, as ligas 1 e 2 são compostas por diferentes proporções dos elementos de liga Nb e Ti, enquanto que as ligas 3 e 4 apresentam a mesma composição química, mas diferem-se quanto ao pó utilizado, sendo que na liga 4 utilizou-se pós pré-ligados da liga. Esta etapa do trabalho foi realizada através de uma colaboração com a Cleveland State University – USA.

	Ti (%p)	Nb (%p)	Zr (%p)	Ta (%p)
<b>Liga 1</b>	45	30	5	20
<b>Liga 2</b>	40	35	5	20
<b>Liga 3</b>	53	35	7	5
<b>Liga 4</b>	53	35	7	5
<b>Ti-CP</b>	100	0	0	0

**Tabela 1.** Composições das Ligas TNTZ processadas por SPS

Para o início das atividades, foi necessária uma revisão bibliográfica, a partir da leitura dos artigos de MAVROS et al. (2019) e WALUNJ et al. (2023) para melhor entendimento da técnica empregada no processamento (SPS) e início das atividades experimentais que envolveu a caracterização dos substratos e modificação superficial por anodização. Esses artigos apresentam as características microestruturais, mecânicas e biológicas das respectivas ligas de titânio mencionadas e sinterizadas por corrente pulsada (SPS), podendo ser utilizadas para implantes médicos. O presente projeto visa expandir a caracterização destas ligas, a partir da análise da viabilidade de formação de nanotubos de TiO<sub>2</sub> em suas superfícies.

A obtenção dessas ligas, a partir do processo de sinterização por corrente pulsada (SPS), ocorre pela imposição de uma corrente elétrica em um sistema à vácuo, onde se encontra o pó a ser sinterizado. O material é comprimido entre duas prensas de Grafite, que o compactam, partindo de condições específicas de pressão, temperatura, tempo e intensidade da corrente. A tabela 2 mostra as condições utilizadas para a formação das amostras TNZT utilizadas para esse estudo.

Temperatura (K)	Tempo (s)	Pressão (MPa)
1373	300	50

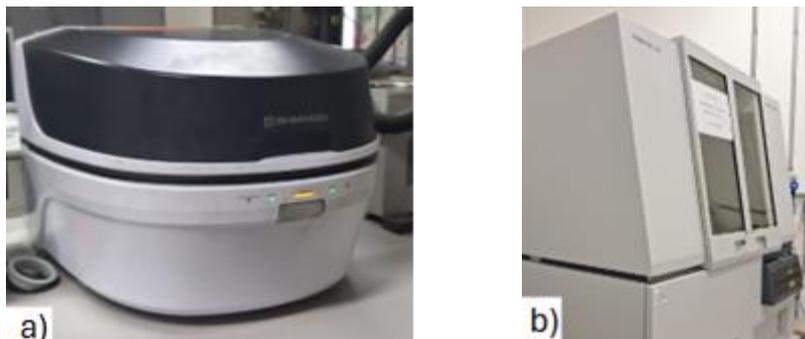
**Tabela 2.** Condições das Ligas TNTZ processadas por SPS

A análise da composição química das amostras foi aferida pelo uso da técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, em equipamento modelo EDX-7200 (Shimadzu) (Figura 1a). Parte das amostras foram embutidas em baquelite em Prensa de Embutimento para realização da análise microestrutural por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto outras amostras permaneceram sem embutimento para realização das análises de difração de raios-X (DRX) e modificação superficial por anodização.

As amostras embutidas foram submetidas ao lixamento, utilizando as lixas de granulação #100, #220, #600 e #1200, lubrificada com água, e polimento em pasta diamantada de 6 µm lubrificada com álcool. O polimento final se deu pelo polimento em politriz automática por 2 h em sílica coloidal 0,03 µm lubrificada com água. Para revelar a microestrutura, foi utilizado ataque químico Kroll composto de 5 mL de ácido nítrico, 3 mL de ácido fluorídrico e 92 mL de água. Para análise de difração de raios-X foram utilizadas amostras preparadas metalograficamente, conforme descrito acima, sem o ataque químico, em difratômetro de raios-X (XPERT PRO – Panalytical) (Figura 1b).

O processo de obtenção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se deu a partir da anodização das amostras previamente lixadas em lixas com granulometria #400 e #1200, seguido da limpeza em ultrassom com álcool isopropílico e posteriormente água deionizada, e secas com fluxo de N<sub>2</sub>. Para tanto, foi utilizada uma célula de 2 eletrodos, onde as amostras de Ti e suas ligas corresponde o anodo e foi ligado ao terminal positivo de uma fonte de potencial (Potenciostato PGSTAT 302N) e um eletrodo de platina, que corresponde o cátodo, foi ligado ao terminal negativo da mesma fonte.

Os parâmetros de anodização envolveu potencial de 20 V, aplicado com uma rampa de 2V/min, tempo de anodização de 1 h e solução eletrolítica composta de 0,5%NH<sub>4</sub>F, 10%H<sub>2</sub>O em etilenoglicol. Após a anodização, as amostras foram limpas em ultrassom com água destilada e secas em fluxo de N<sub>2</sub>, para posteriormente serem analisadas por MEV quanto a formação dos nanotubos, homogeneidade, morfologia e posteriormente obtidas as dimensões através do uso de software de análise de imagem (imageJ®).



**Figura 1.** Espectrômetro de fluorescência de raios-X (Shimadzu) e (b) Difratorômetro de raio-x (Panalytical).

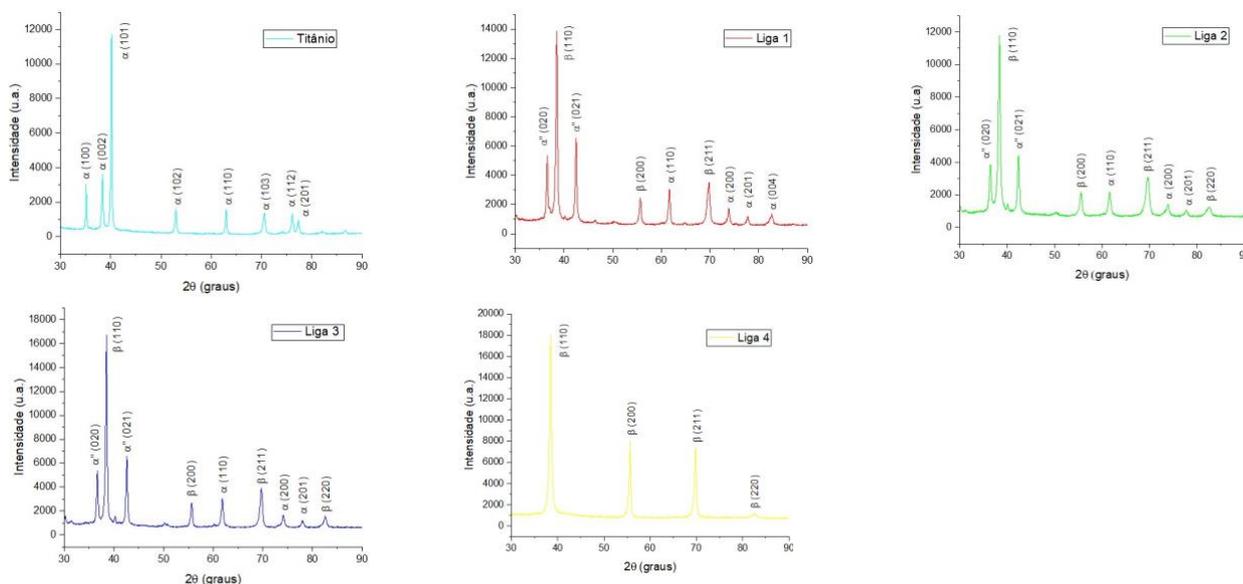
## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A análise de composição química das amostras por FRX permitiu avaliar a presença dos elementos Ti, Zr, Nb e Ta apresentados na Tabela 3, com a porcentagem média de cada elemento presente, indicando que a composição aferida foi próxima da composição nominal das ligas.

	Ti (%)	Zr (%)	Nb (%)	Ta (%)
<b>Amostra 01</b>	Balanço	3,97 ± 0,31	28,23 ± 0,19	20,11 ± 0,13
<b>Amostra 02</b>	Balanço	4,05 ± 0,16	31,69 ± 0,38	20,15 ± 0,36
<b>Amostra 03</b>	Balanço	5,88 ± 0,46	33,38 ± 0,19	9,91 ± 0,20
<b>Amostra 04</b>	Balanço	5,32 ± 0,15	34,45 ± 0,12	5,34 ± 0,16

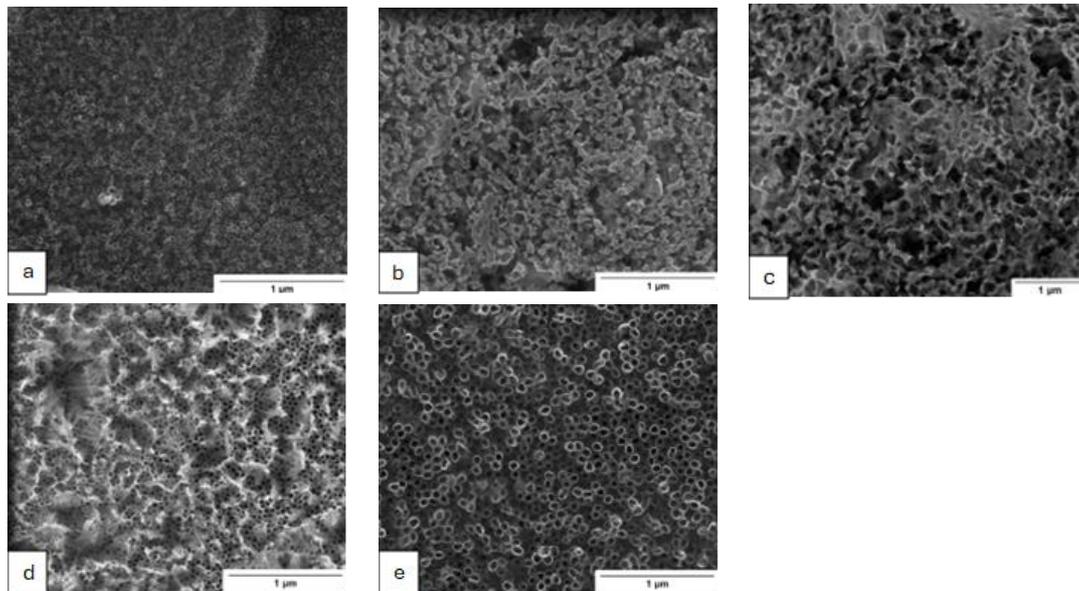
**Tabela 3.** Composições médias das amostras e, seus respectivos desvios, na análise de FRX.

Análises de MO, MEV e DRX (Figura 2) foram realizadas para caracterizar a microestrutura das ligas e revelou a presença da fase  $\alpha$  no Ti, as fases  $\alpha$ ,  $\alpha''$  e  $\beta$  nas ligas 1, 2 e 3 e somente a presença da fase  $\beta$  na liga 4.



**Figura 2.** Padrão de difração de raios-X das ligas 1 a 4 e do Ti-CP

Após a anodização em solução a base de fluoreto, as superfícies das ligas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicando a formação de camadas óxidas com diferentes morfologias, de acordo com a composição química da liga e característica do pó utilizado.



**Figura 3.** Microscopia eletrônica de varredura da superfície das ligas processadas por SPS e anodizadas a 20 V por 1 h (a) liga 1, (b) liga 2, (c) liga 3, (d) liga 4, (e) Ti-CP.

As dimensões de diâmetros interno e externo das nanoestruturas e comprimentos da camada óxida foi aferida mediante o uso de software de análise de imagem com valores apresentados na Tabela 4.

	<b>Diâmetro interno (nm)</b>	<b>Diâmetro externo (nm)</b>	<b>Espessura (µm)</b>
<b>LIGA 1</b>	30,1 ± 5,2	51,6 ± 8,0	---
<b>LIGA 2</b>	NP	NP	0,57 ± 0,02
<b>LIGA 3</b>	NP	NP	---
<b>LIGA 4</b>	30,6 ± 2,6	57,7 ± 6,0	3,02 ± 0,04
<b>LIGA Ti-CP</b>	51,0 ± 6,2	79,0 ± 7,0	1,15 ± 0,03

**Tabela 4.** Parâmetros dimensionais dos tubos obtidos a partir da análise das imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## CONCLUSÕES:

Análise de difração de raios-X, microscopia ótica e a microscopia eletrônica de varredura permitiram observar que o uso de pós microligados resultaram em maior homogeneidade microestrutural comparados às ligas obtidas a partir de pós ligados mecanicamente. Além disso, a formação dos nanotubos por anodização nesta liga foi mais eficiente comparado às ligas formadas com pós ligados mecanicamente, as quais resultaram em nanoporos.

## BIBLIOGRAFIA

- MAVROS, Nicholas, et al. Spark plasma sintering of low modulus titanium-niobium-tantalum-zirconium (TNTZ) alloy for biomedical applications. *Materials and design*, v. 183, p. 108163, dez. 2019.
- WALUNJ, Ganesh, et al. Light weight- low modulus biocompatible titanium alloys processed via spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, v. 3, p. 100018, set. 2023.