

Síntese eletroquímica verde: Obtenção de de TiO_2 Nanoporoso usando solução organo-aquosa de *Manihot Esculenta*

Green electrochemical synthesis: Obtaining Nanoporous TiO_2 using organo-aqueous *Manihot Esculenta* solution

Isabelli Cristina Baradel¹, Mariana de Souza Sikora²

RESUMO

Estudos para o desenvolvimento em biomateriais, principalmente os constituídos de metais na substituição ou reparação de tecidos duros são importantes para a saúde humana. Em busca de soluções mais sustentáveis para a síntese de revestimentos em implantes de titânio, este trabalho aborda a substituição do eletrólito etilenoglicol, por uma suspensão coloidal de amido extraído da *Manihot esculenta*. Além de sua toxicidade, o etilenoglicol apresenta desafios de segurança aos seres vivos e ao meio ambiente. A abordagem visa eliminar esses problemas e adotar práticas mais ecológicas, já que a *Manihot esculenta* se trata de um polissacarídeo natural com toxicidade nula. Foram estudadas diferentes concentrações de solução de amido na síntese eletroquímica de revestimentos de TiO_2 , investigando também a influência da temperatura e do tratamento térmico no processo de síntese. A investigação foi feita a partir das análises de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo e Espectroscopia Raman. Os resultados indicam que a solução de *Manihot esculenta* foi eficaz para a síntese de coatings de TiO_2 , uma vez que apresentou o crescimento de um filme de TiO_2 nanoporoso, abrindo novas perspectivas para implantes de titânio mais eficazes, seguros e baratos.

PALAVRAS-CHAVE: biomateriais, titânio, Eco-friendly, síntese verde.

ABSTRACT

Studies for the development of biomaterials, especially those made of metals in spare parts or hard tissues, are important for human health. In search of more sustainable solutions for the synthesis of coatings on titanium implants, this work addresses the replacement of the electrolyte ethylene glycol with a colloidal suspension of starch extracted from *Manihot esculenta*. In addition to its toxicity, ethylene glycol presents safety challenges to living beings and the environment. The approach aims to eliminate these problems and adopt more ecological practices, as *Manihot esculenta* is a natural polysaccharide with zero toxicity. Different concentrations of starch solution were studied in the electrochemical synthesis of TiO_2 coatings, also investigating the influence of temperature and heat treatment on the synthesis process. The investigation was carried out using X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy with field emission and Raman Spectroscopy. The results indicate that the *Manihot esculenta* solution was effective for the synthesis of TiO_2 coatings, as it showed the growth of a nanoporous TiO_2 film, opening new perspectives for more effective, safe and cheap titanium implants.

KEYWORDS: biomaterials, titanium, Eco-friendly, green synthesis.

INTRODUÇÃO

A compatibilidade biológica com o local de inserção é a principal exigência para qualquer tipo de implante. Por consequência, estudos para o desenvolvimento ou aprimoramento em biomateriais, principalmente os constituídos de metais como implantes

¹ Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: baradel.2019@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0666516005574175>.

² Docente do Curso de Química/ Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil. E-mail: marianasikora@professores.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0687998062355165>.

na substituição ou reparação de tecidos duros, para aplicações biomédicas são de suma importância para saúde humana (ZANIOLO, 2014).

O titânio e suas ligas são destacados por apresentar propriedades mecânicas e elasticidade semelhantes ao osso humano (FERREIRA *et al.*, 2019), além de apresentar boa biocompatibilidade, baixa toxicidade e resistência à corrosão. São desenvolvidos métodos para tratar a superfície de materiais, visando aprimorar a estabilidade e a osseointegração dos implantes. O método eletroquímico de anodização é um dos processos que envolve a modificação da superfície, formando uma camada de óxido do próprio metal (LISTONE *et al.*, 2019), um exemplo é a formação do TiO₂ sobre o substrato de Titânio.

Ao longo do tempo, a metodologia empregada para a síntese de nanotubos em TiO₂ tem passado por modificações, exemplo é o uso do etilenoglicol, usado como componente orgânico associado a sais de fluoreto de amônio (NH₄F). Apesar da eficiência do uso do etilenoglicol na síntese de TiO₂NT, este não é empregado em aplicações que envolvam contato direto com os seres humanos devido a sua alta toxicidade, conforme descrito na sua ficha FISQP.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo estudar a substituição do etilenoglicol por um polissacarídeo natural na síntese de estruturas nanotexturizadas em Titânio, uma vez que o uso do etilenoglicol se dá por sua viscosidade e pela manutenção dos processos difusionais que acontecem durante o processo de síntese eletroquímica. Como substituinte, estudou-se o polissacarídeo natural, a suspensão coloidal de amido de *Manihot esculenta*. Os resultados indicam que a metodologia desenvolvida se apresenta como uma interessante alternativa para a síntese de coatings de TiO₂NT principalmente para aplicações voltadas à biomateriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

PREPARO DE SOLUÇÕES E AMOSTRA

O estudo levou como base um estudo (BARADEL, 2022) anterior no qual, a viscosidade da *Manihot esculenta* mais próxima ao valor da solução controle foi de 24% (m/v). Diante disso, realizou-se um planejamento fatorial 2³ para investigar o efeito de três variáveis distintas na síntese: temperatura (variável T), concentração em % m/v e tratamento térmico. Foram analisadas 12 condições distintas, descritas no Quadro 1.

Quadro 1 - Identificação das condições das amostras a partir do planejamento fatorial 2³.

		IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS			
		Sem tratamento térmico		Com tratamento térmico	
% m/v \ T(°C)		20	40	20	40
20		T2A20	T4A20	T2A20T	T4A20T
28		T2A28	T4A28	T2A28T	T4A28T
Controle		T2E	T4E	T2ET	T4ET

Fonte: Autoria própria.

Para a síntese eletroquímica do óxido, foram usadas placas comerciais de Titânio (Ti ASTM F67) cortadas a laser onde manteve-se uma área circular de 1,44 cm². Antes de cada anodização, os substratos de titânio passaram por polimento mecânico com lixas de

carbeto de silício (1200 mesh). Em seguida, foram lavadas com água destilada e secas com papel toalha.

SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE TiO_2 E ANÁLISES

Para o método eletroquímico de anodização, no qual, utilizou-se uma fonte de alimentação (DC PowerSupply MPL-3305M), um Multímetro (Fluxe 8845A), um banho termostático (logen, Ultratermostatic Bath) e uma célula eletrolítica. Usou-se um eletrodo de trabalho como ânodo (titânio) e dois eletrodos como contra-eletrodos (platina), ambos imersos em soluções eletrolíticas contendo diferentes proporções de amido com adição de 0,75% de NH_4F (m/v). A amostra controle foi obtida em solução organo-aquosa constituída de 0,75% (m/v) de NH_4F , 10% v/v de água em etilenoglicol, que é a solução tradicionalmente utilizada na síntese desse tipo de óxido.

Todos os eletrodos foram organizados paralelamente e simetricamente e, em seguida, por se tratar de uma anodização potenciostática, aplicou-se uma diferença de potencial de 40 V por 20 minutos, durante este processo a variação de corrente foi monitorada. Os testes foram conduzidos em duas temperaturas distintas: 20 e 40 °C, conforme apresentado no Quadro 1. Após a síntese anódica, realizou-se um tratamento térmico em metade das amostras como descrito no Quadro 1, com as seguintes condições: rampa de aquecimento (2 °C/min) até 450 °C com patamar de duas horas e resfriamento natural das amostras.

Para analisar as possíveis mudanças químicas na estrutura do óxido, todas as amostras foram analisadas por DRX (Rigazu, MiniFlex 600) operando de modo contínuo dentre os ângulos 20° e 100° com velocidade de varredura de 3° por minuto. As amostras obtidas, também foram submetidas as análises de espectroscopia Raman operando em um comprimento de onda de 532 nm, potência de 7 mW em uma ampliação de 100x com taxa de acumulação de 60x1s (Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R).

Por fim, para estudar a morfologia do revestimento, realizou-se a análise Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FE-MEV) (Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de estudar a influência da concentração de amido nas propriedades dos revestimentos, este trabalho selecionou uma concentração 4% m/v abaixo e outra 4% m/v acima da concentração de *Manihot esculenta* do estudo inicial (BARADEL, 2022), além do controle para verificar se alteração da viscosidade do meio juntamente com o componente polímero natural altera a formação de estruturas na superfície do óxido durante a síntese eletroquímica. A Figura 1 mostra curvas de anodização de amostras sob diferentes condições, conforme o Quadro 1.

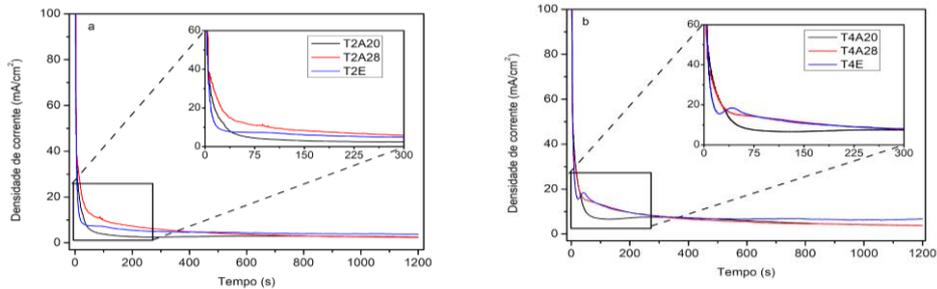
Ao aplicar potencial constante, a densidade de corrente elétrica varia com o tempo (Fig. 1) devido à formação de óxido na superfície metálica. Inicialmente alta, a densidade de corrente diminui à medida que o óxido se forma. Após um tempo, observa-se um estado estacionário, no qual a taxa de formação do óxido, processo eletroquímico, iguala-se à taxa de dissolução que é uma etapa exclusivamente química que envolve a solubilidade do óxido na solução eletroquímica.

A comparação entre as ampliações a e b na Figura 1 revela que a anodização das amostras usando soluções de amido e a amostra controle é semelhante a 20 °C. A 40 °C,



na condição T4E com etilenoglicol, ocorre um pico, sugerindo o início da nucleação de estruturas chamadas de nanotubos, amplamente reconhecidas na literatura.

Figura 1 - Curvas eletroquímicas de anodização em (a) 20 °C e em (b) 40 °C.

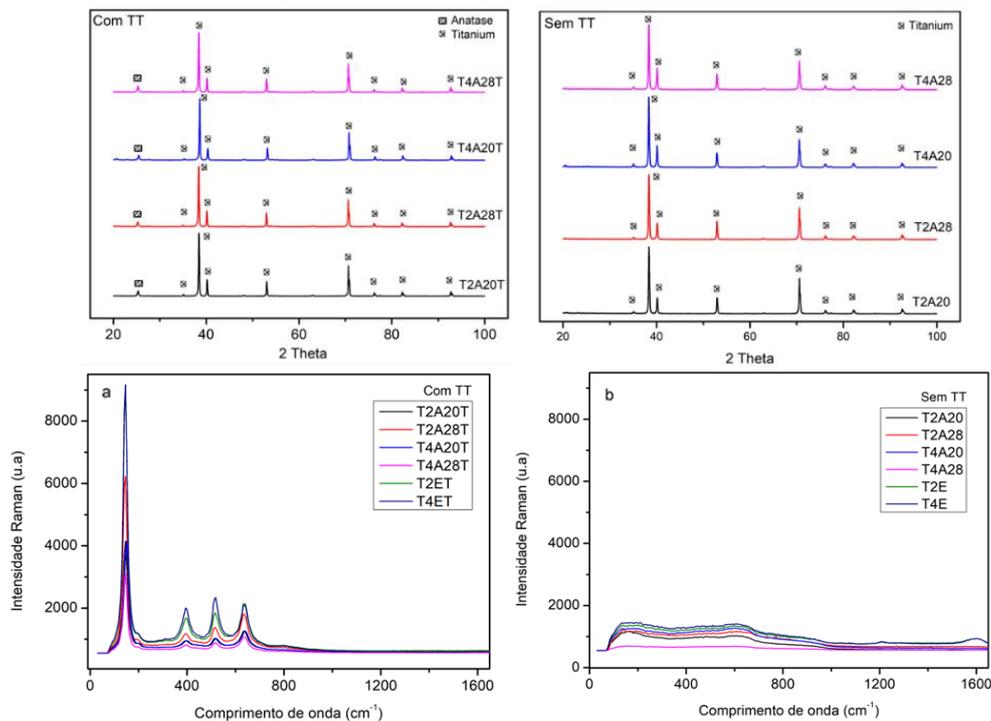


Fonte: Autoria própria.

No geral, as curvas eletroquímicas indicam a formação de óxidos nanoestruturados, indicando que o uso de *Manihot esculenta* como eletrólito pode ser promissor para substituir o etilenoglicol na síntese de TiO₂.

Para verificar a influência do tratamento térmico (TT) na formação da fase cristalina anatase, as amostras foram submetidas a análise Difração de Raios X (DRX). Na Figura 2, a análise de DRX das amostras sem tratamento térmico revela apenas a fase cristalina de titânio hexagonal do substrato metálico. No entanto, após o tratamento térmico, as amostras mostram picos de difração correspondentes às duas fases cristalinas: titânio hexagonal (substrato) e anatase (óxido formado no processo).

Figura 2 - Difractogramas das amostras de *Manihot esculenta* com TT e sem TT e Espectros Raman (a) com TT e (b) sem TT.



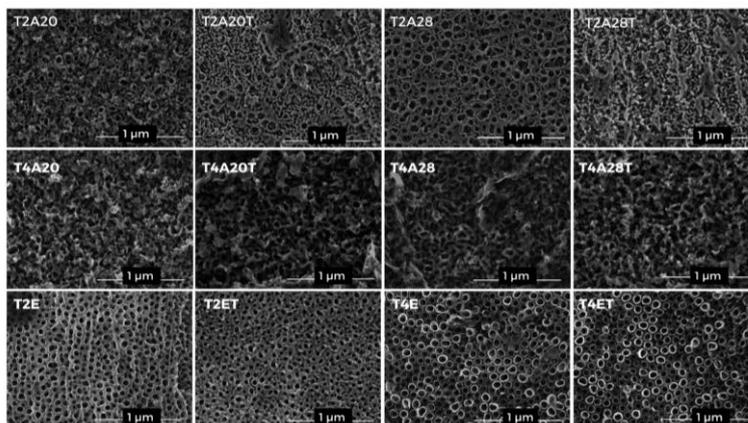
Fonte: Autoria própria.

As técnicas de Espectroscopia Raman e DRX podem ser usadas de forma complementar. Neste trabalho, foi possível usá-las em conjunto para obter uma maior compreensão das características dos materiais obtidos.

O Espectro Raman apresentado na Figura 2, mostra bandas características da fase cristalina do TiO_2 . Para as amostras que passaram por um tratamento térmico, as bandas mais intensas foram localizadas próximas a 144 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 635 cm^{-1} , tais bandas formam o registro espectral da fase anatase do TiO_2 . Comparando-se os espectros Raman das amostras tratadas termicamente (Fig. 2a) com as neo-formadas (Fig. 2b), observa-se que não são observadas vibrações características da fase anatase quando o tratamento térmico não é realizado, o que caracteriza a amorficidade das amostras neoformadas.

As micrografias obtidas por FE-MEV, mostradas na Figura 3, indicam que o uso de *Manihot esculenta* levou à formação de estruturas nanoporosas em todas as condições, enquanto o controle (etilenoglicol) resultou em estruturas nanotubulares. A amostra T2A28 mostrou uma nanoestrutura mais próxima ao controle. De uma forma geral, pode-se observar que as nanoestruturas obtidas exibem uma semelhança com a estrutura observada nos ossos, apresentando alta porosidade e heterogeneidades pontuais. Portanto, pode-se concluir que a morfologia resultante tem potencial para a fabricação de implantes de titânio.

Figura 3 - Micrografias dos revestimentos de TiO_2 NTs anodizados potenciostaticamente ambos a 20 e 40 °C, com e sem TT.



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES

O trabalho proposto realizou um estudo sobre a substituição do etilenoglicol pelo polissacarídeo natural, a suspensão coloidal de amido de *Manihot esculenta* na síntese de coatings de TiO_2 , visando estudar a influência de três variáveis: concentração, temperatura e tratamento térmico. A primeira variável, concentração, apresentou uma significativa influência na viscosidade da solução eletrolítica, o que já era esperado, uma vez que, a viscosidade é um parâmetro que varia conforme a concentração do polissacarídeo na solução.

Por meio das análises de DRX e espectroscopia Raman observou-se que as propriedades dos revestimentos obtidos foram influenciadas primordialmente pela segunda

variável do estudo, o tratamento térmico, visto que, quando as amostras não foram tratadas em ambas as análises não se observou nenhuma fase cristalina do óxido, entretanto quando as amostras foram submetidas a um tratamento térmico apresentaram os picos e as bandas características da fase cristalina anatase.

A partir da análise FE-MEV, notou-se apesar de todas as condições do substituinte formarem uma estrutura nanoestruturada, a amostra T2A28 (condição com 28% m/v, 20 °C e sem TT) foi a que apresentou nanoestruturas mais análogas ao controle. Entretanto, as demais amostras apresentaram estruturas que mimetizam a estrutura óssea natural, o que pode ser uma característica interessante para a funcionalização de superfícies de implante de titânio.

Este estudo revela uma promissora aplicação da suspensão coloidal de amido de *Manihot esculenta* no tratamento de superfícies de implantes de titânio. A utilização deste polissacarídeo natural demonstrou resultados notáveis, incluindo a formação de nanoestruturas, o que sugere seu potencial para substituir o etilenoglicol. Além de ser ambientalmente mais sustentável, o uso do amido de *Manihot esculenta* é vantajoso devido à sua inexistente toxicidade e custo reduzido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem primeiramente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *campus* Pato Branco, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica Fundação Araucária que contribuiu financeiramente para a pesquisa e aos Laboratórios Multiusuários Centro de Microscopia Eletrônica UFPR-CT e Central de Análises UTFPR-PB.

CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BARADEL, I. C. Desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção de TiO₂NT baseado no conceito de síntese verde. In: **Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR XXVII**, Santa Helena, 2022.

FERREIRA, C. H. et al. Nanotexturization of Ti-based implants in simulated body fluid: Influence of synthesis parameters on coating properties and kinetics of drug release. **Journal of Materials Research**, v. 34, n. 16, p. 2828–2836, ago 2019.

LISTONE, P. *et al.* Anodização em ligas de titânio utilizadas para fabricação de componentes para a área da medicina e da odontologia para a empresa Protus. **Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar**, Brusque, 2019.

ZANIOLO, K. M. **Crescimento anódico e caracterização de óxidos coloridos de titânio em eletrólitos alternativos**. Tese (Mestrado Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 131. 2014.