

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo do efeito da densidade de corrente no processo de obtenção de superfícies nanoestruturadas de Ti

Felipe Wasem Klein¹, Leonardo Marasca Antonini², Leonardo Simoni³, Cláudia Trindade Oliveira⁴, Iduvirges Lourdes Müller⁵, Célia de Fraga Malfatti⁶.

Abstract

Titanium and its alloys have been widely used in implants and prostheses. However, the clinical success of these biomaterials can be compromised due to failures that can occur by loss of cohesion of tissue, fracture or allergic reactions caused by the presence of dissolved metallic ions or detached solid particles by mechanical factors. Some results presented in the literature have shown that the surface roughness of the titanium implants affects the osseointegration rate and biomechanical fixation. The present work aims to study the current density effect on the electropolishing process of Ti to obtain nanostructured surfaces. The samples were mechanically sanded and electropolished in an acid solution. After the electropolishing the samples were characterized by atomic force microscopy, profilometry and wettability tests. Preliminary results showed that it is possible to control the morphology of nanostructured surfaces by electropolishing parameters control.

Keywords: titanium, biomaterials, roughness, osteointegration, electropolishing, nanostructured surface.

Introdução

Metais como titânio e suas ligas estão sendo bastante empregados em implantes, tais como próteses para substituição das articulações, devido às suas propriedades como biocompatibilidade, elevada dureza, baixo módulo de elasticidade e inércia química. [1-2]. Sua elevada compatibilidade *in vitro* e *in vivo* permite o contato direto entre osso e implante. A ligação não ocorre quimicamente, mas sim devido à formação de um contato ósseo. [2-3]

Estudos encontrados na literatura demonstram a relação entre a rugosidade da superfície, taxa de osseointegração e fixação biomecânica. A rugosidade pode ser dividida em três níveis: macro (faixa de milímetros a dezenas de microns e relacionada à geometria do implante); micro (entre um e dez microns); e nano. O perfil nanométrico desempenha um papel importante na adsorção de proteínas, adesão de células osteoplásticas e na taxa de osseointegração. Entretanto, o perfil nanométrico é de difícil reprodução por tratamentos químicos, além de ser desconhecido o perfil nanométrico que favorece a adesão do implante. [4]. Devido às suas propriedades e biocompatibilidade, o titânio é um material ideal para ter sua superfície tratada de modo a melhorar a topografia do implante. [5]

¹ Graduando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/UFRGS.

² Químico, Mestrando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS.

³ Graduando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/UFRGS.

⁴ Doutora, Professora – Universidade FEEVALE

⁵ Doutora, Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS.

⁶ Doutora, Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS.

Estudos de características superficiais morfológicas com liga Ti_6Al_4V tem mostrado que em densidades de correntes mais baixas, as superfícies nanoestruturadas se apresentaram mais regulares; enquanto que em densidade de correntes mais elevadas o diâmetro médio das nanoestruturas diminuiu, apresentando nanoestruturas mais profundas. [6]

Assim esse trabalho busca verificar a influência da densidade de corrente no processo de eletropolimento de titânio, visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas.

Metodologia

Titânio foi usado como substrato (peças com $0,78 \text{ cm}^2$ de área exposta). Para preparar a superfície, as amostras foram polidas anualmente com lixas carbeto de silício até grana 600 e depois disso, elas foram eletropolidas.

No polimento eletroquímico, utilizou-se um fornecimento de energia da fonte (MPC-303DI, Minipa). A solução de eletropolimento era constituída por ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e glicerina. Fios de platina foram usados como cátodo, e as amostras foram usadas como ânodo. Os valores de densidade de corrente utilizados para o processo de eletropolimento estão descritos na Tabela 1. Além disso, foi utilizado o tempo de eletropolimento de 4 minutos e a temperatura do eletrólito foi controlada em $8^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Tabela 1: Descrição das amostras.

Amostra	Densidade de corrente (A/cm^2)
ALt4i15T8	0,15
ALt4i29T8	0,30
ALt4i42T8	0,40
ALt4i54T8	0,55
ALt4i67T8	0,70
ALt4i79T8	0,80
ALt4i90T8	0,90

Após o eletropolimento, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool antes da secagem com ar frio.

A morfologia das amostras eletropolidas foi obtida por microscopia de força atômica. Além disso, a molhabilidade das amostras foi determinada pelo método de ângulo de contato. A microscopia de força atômica é uma ferramenta importante para investigação de nanoestruturas. Esta análise foi utilizada para observar a morfologia e a rugosidade da superfície das amostras. No presente trabalho, foi utilizado um microscópio SHIMADZU SPM - 9500J3 para analisar as amostras. A partir da análise, a rugosidade da superfície foi determinada pela medição de: R_a (rugosidade média da superfície), R_z (rugosidade média absoluta de pontos superiores e inferiores) e R_{ms} (média da raiz quadrada da rugosidade média). A partir dessas imagens 2D obtidas por AFM, as médias dos diâmetros das nanoestruturas foram determinadas utilizando o software para o tratamento de imagem.

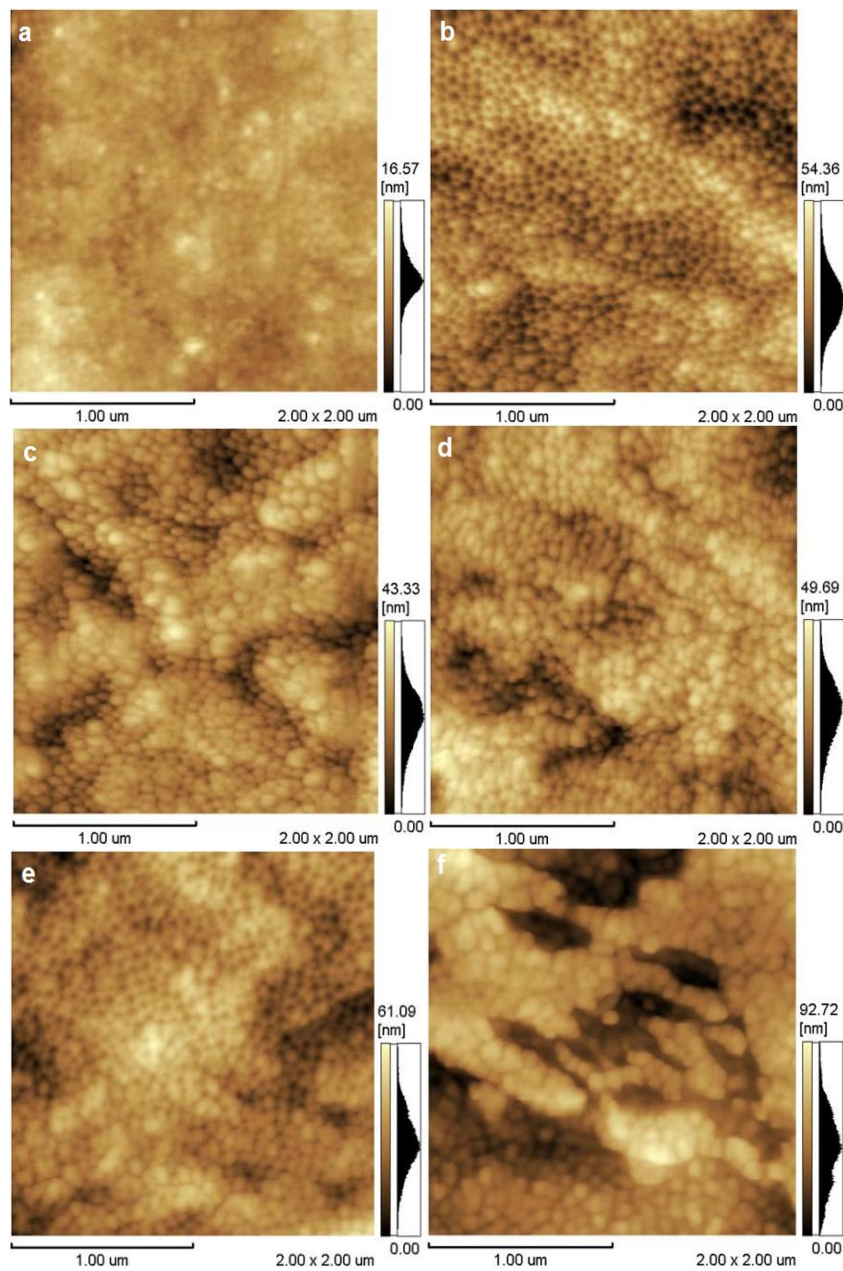
O teste de molhabilidade foi realizado pelo método de gota séssil de um aparelho desenvolvido pelo Laboratório de Corrosão - LAPEC / UFRGS. Com este equipamento, foi possível determinar o ângulo de contato entre uma gota de água e do substrato analisado.

A superfície pode ser considerada com o comportamento hidrofóbico, quando o ângulo medido é superior a 90° . Para valores do ângulo inferior a 90° , a superfície pode ser considerada hidrofílica.

Resultados e discussão

Morfologia

A partir da Figura 1 e da Figura 2 é possível observar a morfologia da superfície das amostras a partir das imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM).



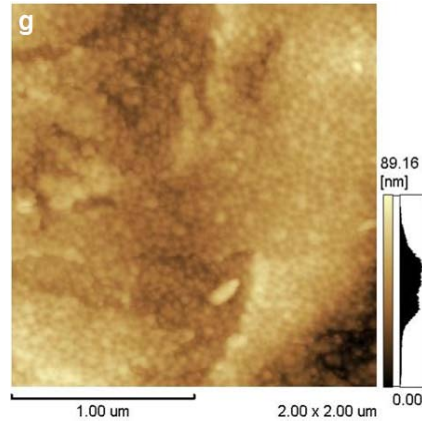
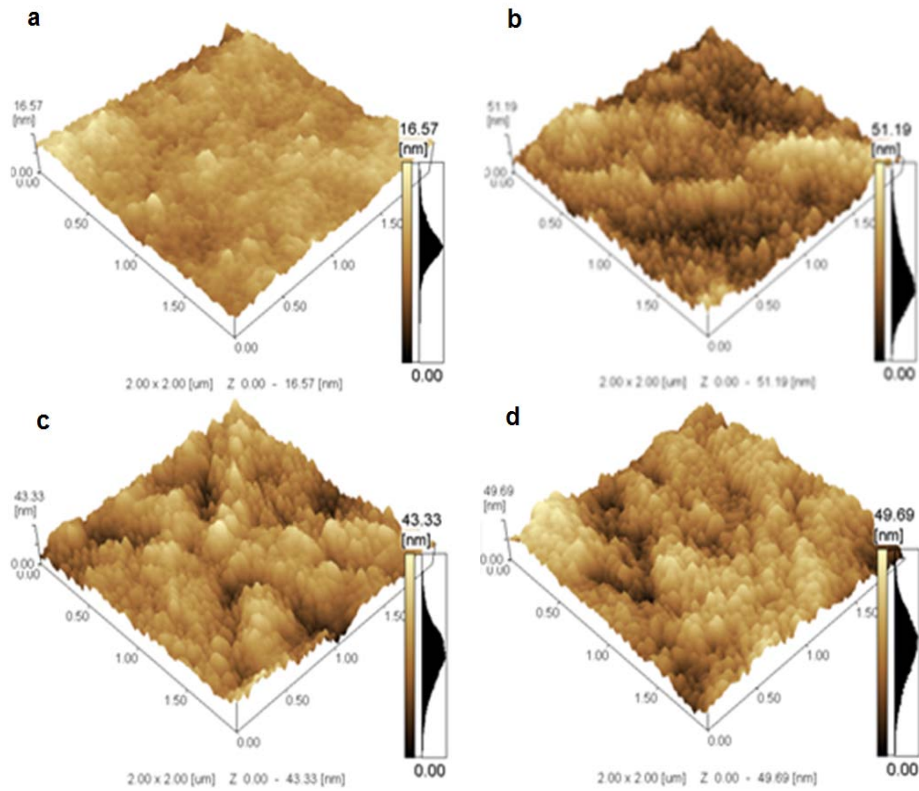


Figura 1 - Imagens de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de $8^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e tempo de 4 minutos (a) ALt4i15T8 (b) ALt4i29T8 (c) ALt4i42T8 (d) ALt4i54T8 (e) ALt4i67T8 (f) ALt4i79T8 (g) ALt4i90T8.



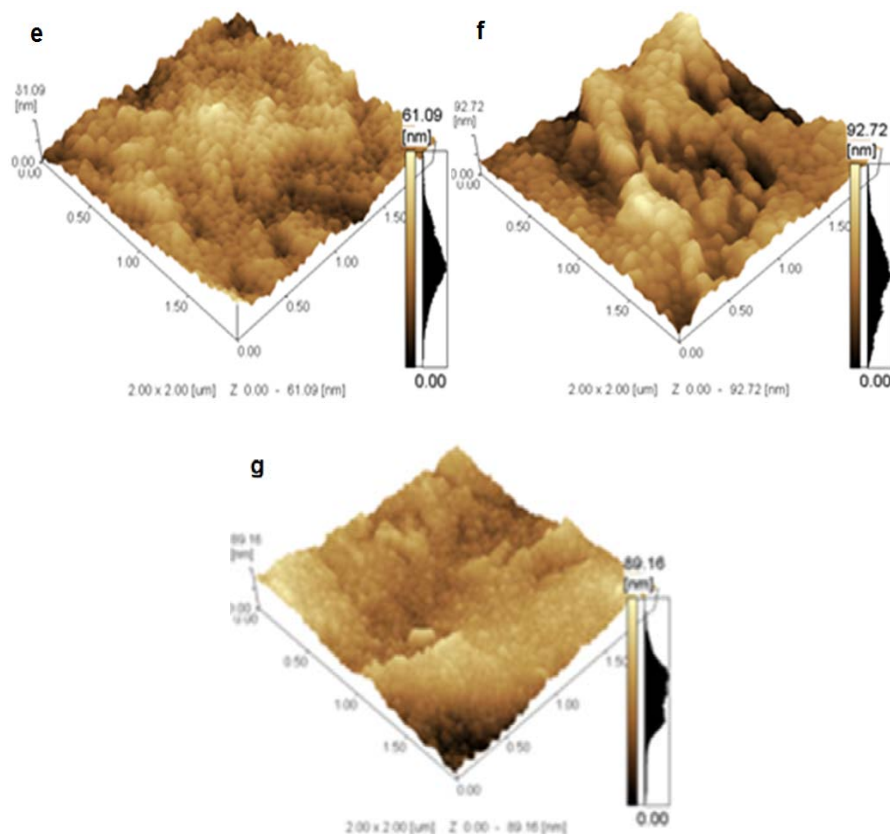


Figura 2 - Imagens tridimensionais de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de $8^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e tempo de 4 minutos (a) ALt4i15T8 (b) ALt4i29T8 (c) ALt4i42T8 (d) ALt454T8 (e) ALt467T8 (f) ALt4i79T8 (g) ALt4i90T8.

A partir das análises por AFM foi possível determinar a rugosidade das amostras obtidas (Tabela 2), bem como, determinar o diâmetro da nanoestrutura obtida (Tabela 3).

É possível observar a tendência do aumento da rugosidade com o aumento da densidade de corrente (Figura 3). Para valores de densidade de corrente entre $0,30$ e $0,80$ A/cm^2 , é possível observar uma tendência à estabilização da rugosidade (R_a), enquanto que a partir de $0,80$ A/cm^2 observa-se a diminuição da rugosidade. É preciso considerar que durante o processo de eletropolimento a remoção de material da superfície da amostra compete com a formação de óxido sobre essa superfície. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o aumento da densidade de corrente acima de $0,80$ A/cm^2 tende a favorecer a formação de óxido sobre a superfície, reduzindo dessa forma a rugosidade, comparativamente aos valores de densidade de corrente menores que $0,80$ A/cm^2 . É possível observar para densidade de corrente na ordem de $0,80$ A/cm^2 a formação de placas sobre a superfície da Figura f, evidenciando o crescimento de um filme.

Tabela 2: Medidas de rugosidade por AFM.

Amostra	Rugosidade (média)		
	R_a (nm)	R_z (nm)	R_{ms} (nm)
ALt4i15T8	$1,9 \pm 1,1$	$11,2 \pm 4,4$	$2,5 \pm 1,3$

ALt4i29T8	6,1 ± 0,1	25,6 ± 1,6	7,6 ± 0,2
ALt4i42T8	5,4 ± 0,9	21,5 ± 0,6	6,7 ± 1,1
ALt4i54T8	5,4 ± 1,1	23,1 ± 1,7	6,8 ± 1,1
ALt4i67T8	7,2 ± 0,4	31,1 ± 2,5	8,9 ± 0,4
ALt4i79T8	10,9 ± 3,5	41,6 ± 6,3	13,8 ± 4,1
ALt4i90T8	8,6 ± 2,6	36,0 ± 9,1	10,6 ± 3,2

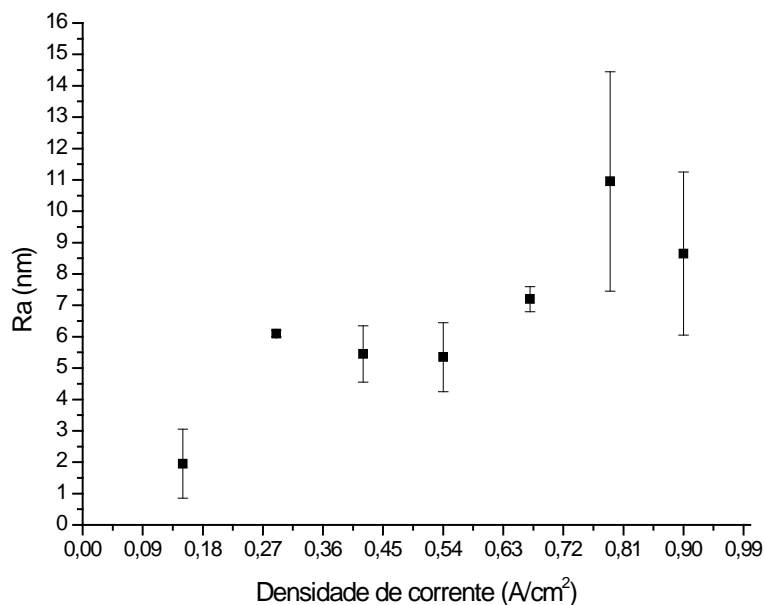


Figura 3 – Variação do Ra com a densidade de corrente.

A partir da Figura 2 é possível observar a tendência do aumento no diâmetro das nanoestruturas com o aumento da densidade de corrente. No entanto para valores de densidade de corrente superiores a 0,80 A/cm², é possível observar a diminuição desse diâmetro, favorecendo a formação de óxido sobre a superfície em relação à dissolução do metal promovendo dessa forma a diminuição do diâmetro da nanoestrutura obtida.

Comparando os diâmetros obtidos com os valores de rugosidade, podem ser notadas certas semelhanças no seu comportamento. Em geral os valores de rugosidade foram maiores com o aumento do diâmetro médio das nanoestruturas, podendo ser notado também um aumento da densidade de corrente para essa relação, isso pode estar diretamente relacionado com a capacidade de dissolução do material a partir do processo de eletropolimento.

Tabela 3: Diâmetro médio das nanoestruturas.

Amostra	Diâmetro médio das nanoestruturas (nm)
ALt4i15T8	Nanoestrutura indefinida
ALt4i29T8	38,0 ± 7,1
ALt4i42T8	38,8 ± 5,9
ALt4i54T8	34,4 ± 7,0

ALt4i67T8	$39,2 \pm 6,8$
ALt4i79T8	$51,4 \pm 12,0$
ALt4i90T8	$25,5 \pm 5,0$

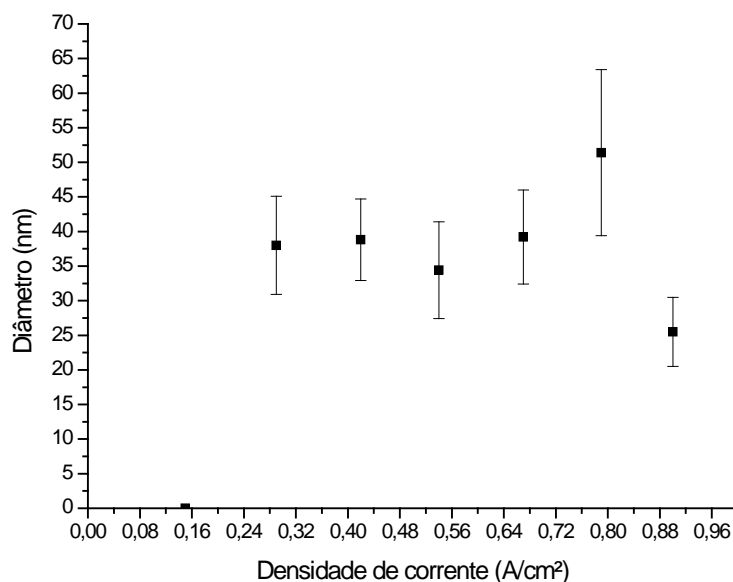


Figura 4 – Relação entre diâmetro médio das nanoestruturas e densidade de corrente aplicada.

Fazendo uma análise das imagens obtidas, podemos observar que, para a amostra ALt4i15T8 (Figura 1a e Figura 2a), as nanoestruturas são bem pouco definidas, mas começam a aparecer. A rugosidade obtida é mínima, tendo-se uma amostra quase plana. As maiores irregularidades são decorrentes provavelmente da influência da etapa de lixamento mecânico.

Para valores densidade de corrente de $0,30 \text{ A/cm}^2$ (amostra ALt4i29T8), foram obtidas nanoestruturas de pequeno e constante diâmetro (Figura 1b), sendo que a profundidade de cada uma delas é bem diferente das demais (Figura 2b). Apesar disso, pode-se notar uma pequena aglomeração de picos e vales, com predomínio de vales no total, indicando o favorecimento da dissolução da superfície metálica durante o processo de eletropolimento.

Para valores de densidade de corrente de $0,40 \text{ A/cm}^2$, houve perda de regularidade na superfície, havendo uma clara distinção nos diâmetros das nanoestruturas encontradas em regiões de picos e de vales. Nas regiões de picos, elas se apresentaram maiores e menos definidas, o que pode ter sido gerado por um ganho de material nas regiões menos profundas. Nas regiões de vales, as nanoestruturas se apresentaram menores e mais bem definidas.

Observou-se também o aumento da irregularidade da superfície para densidade de corrente a partir de $0,80 \text{ A/cm}^2$.

É possível observar que as nanoestruturas são mais bem definidas para valores de densidades de corrente entre $0,30 \text{ A/cm}^2$ até $0,70 \text{ A/cm}^2$, o que indica que para valores de densidade de corrente muito baixos $0,15 \text{ A/cm}^2$, a dissolução da superfície metálica de titânio é muito lenta, enquanto valores de densidade de corrente muito elevados favorecem, possivelmente a formação de óxidos.

Molhabilidade

Na Tabela 4 estão apresentados os dados de ângulos de contato, onde podemos verificar uma tendência de diminuição do ângulo de contato, ou seja, aumento da hidrofiliabilidade, com o aumento da densidade de corrente a partir de 0,40 A/cm²; entre 0,4 e 0,7 A/cm² é possível observar a estabilização do ângulo de contato. Essa estabilização está possivelmente associada à semelhança da morfologia e rugosidade das superfícies obtidas nessa faixa de densidade de corrente. Como foi mostrada anteriormente a rugosidade do material permaneceu estável aproximadamente nesta mesma faixa (Figura 3).

No entanto, o aumento da hidrofobicidade para 0,90 A/cm² comparativamente a 0,80 A/cm² pode estar relacionado não somente com a rugosidade superficial, mas também com a natureza da superfície, que nesse caso pode estar coberta por uma camada de óxido.

Tabela 4: Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Ângulo de contato
ALt4i15T8	76,9° ± 2,9
ALt4i29T8	78,6° ± 1,4
ALt4i42T8	66,1° ± 2,3
ALt4i54T8	66,7° ± 2,7
ALt4i67T8	67,0° ± 3,0
ALt4i79T8	53,1° ± 2,9
ALt4i90T8	59,7° ± 2,7

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que o aumento da densidade de corrente, tende a promover o aumento da rugosidade manométrica da superfície.

As nanoestruturas apresentaram-se mais bem definidas para valores de densidades de corrente entre 0,30 A/cm² até 0,70 A/cm². Valores de densidade de corrente muito baixos (0,15 A/cm²) fazem com que o processo de dissolução da superfície metálica de titânio seja muito lenta, enquanto que valores de densidade de corrente muito altos favorecem possivelmente a formação de óxidos.

Foi verificada a tendência de diminuição do ângulo de contato, ou seja, aumento da hidrofiliabilidade, com o aumento da densidade de corrente a partir da 0,40 A/cm²; entre 0,4 e 0,7 A/cm² é possível observar a estabilização do ângulo de contato. Essa estabilização acredita-se estar associada à semelhança da morfologia e rugosidade das superfícies obtidas nessa faixa de densidade de corrente

Em todos os ensaios, as amostras obtidas com a densidade de corrente de 0,90 A/cm² apresentaram um comportamento um pouco diferenciado do esperado, indicando possivelmente o favorecimento do crescimento de óxido em detrimento a dissolução da superfície metálica, para esse valor de densidade de corrente.

Referências bibliográficas

1. NISHIGUCHI, S.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, M.; KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, v 20, p 491-500, 1999.
2. ISAAC, J.; GALTAYRIES, A.; KIZUKI, T.; KOKUBO, T.; BERDAL, A.; SAUTIER, J. M. Bioengineered titanium surfaces affect the gene-expression and phenotypic response of osteoprogenitor cells derived from mouse calvarial bones. *European Cells and Materials*, v 20, p 178-196, 2010.
3. CARVALHO, D. R.; CARVALHO, P. S. P.; MAGRO FILHO, O.; DE MELLO, J. D. B.; BELOTI, M. M.; ROSA, A. L. Characterization and in vitro cytocompatibility of an acid-etched titanium surface. *Braz Dent J*, v 21(1), p 3-11, 2010.
4. LE GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, v 23, p 844-854, 2007.
5. KLEIN, M. O.; BIJELIC, A.; TOYOSHIMA, T.; GÖTZ, H.; KOPPENFELS, R. L.; AL-NAWAS, B.; DUSCHNER, H. Long-term response of osteogenic cells on micron and submicron-scale-structure hydrophilic titanium surfaces: sequence of cell proliferation and cell differentiation. *Clinical Oral Implants Research*, v 21, p 642-649, 2010.
6. KRISCHER, C. A.; PIGATTO, C.; ANTONINI, L. M.; MANHABOSCO, T. M.; MALFATTI, C. F.; MULLER, I. L. Influência dos parâmetros operacionais de eletropolimento na obtenção de superfícies nanoestruturadas sobre a liga Ti₆Al₄V. In: 66º CONGRESSO BRASILEIRO DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 2011, São Paulo: ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, 2011. p. 10.