

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

**Obtenção, via eletroquímica, de nanotubos auto-organizados sobre Ti cp**  
Nilson T.C. Oliveira<sup>a</sup>, Julia F. Vedério<sup>b</sup>, Claudemiro Bolfarini<sup>c</sup>

**Abstract**

It is known that the biological response of an implant and its success depends on the physicochemical and biological properties of its surface, and recently it was found that nanopores or nanotube oxide layers can improve the bioactivity of an implant, and the formation of ordered nanotubes can increase the osseointegration of Ti implants. Therefore, the aim of the present study was to perform surface modifications on Ti samples, using an electrochemical method, in order to obtain self-organized nanotubes on the sample's surface, optimizing the experimental conditions to obtain self-organized nanotubes, with different diameters and geometries for implants applications. The nanotubes were prepared using as electrolyte two different solutions, one with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and another one with etilenoglicol, both with F<sup>-</sup> ions addition, applying different potentials. The results showed that it was possible to obtain self-organized nanotubes, homogeneously distributed on the entire surface of the Ti sample, using both solutions. The nanotube diameters were proportional to the applied potential.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, Surface modification.

**Resumo**

É conhecido que a resposta biológica e o sucesso de um implante dependem das propriedades físico-químicas e biológicas de sua superfície, e recentemente verificou-se que, tanto poros nanométricos como camadas tubulares de óxidos sobre ligas de Ti podem aumentar a bioatividade de um implante, e que a formação de nanotubos ordenados nestas ligas pode aumentar a osseointegração dos implantes. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi a realização de modificação de superfície, via eletroquímica, sobre Ti cp, otimizando as condições experimentais para obtenção de nanotubos com diferentes diâmetros e geometrias para aplicações em implantes. Os nanotubos foram obtidos utilizando-se como eletrólito duas soluções a base de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e de Etilenoglicol, ambas com adição de íons F<sup>-</sup>, com aplicação de diferentes potenciais. Os resultados mostraram que foi possível obter nanotubos auto-organizados e homogeneamente distribuídos por toda a superfície da amostra, em ambas as soluções. Os diâmetros obtidos foram proporcionais aos potenciais aplicados.

**Palavras-chave:** Nanotubos de TiO<sub>2</sub>, modificação de superfície.

<sup>a</sup> PhD, Eletroquímico – Dep. Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>b</sup> Estudante de Graduação – Dep. Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>c</sup> PhD, Professor Titular – Dep. Engenharia de Materiais - UFSCar

## **Introdução**

---

Atualmente, diversos tratamentos de superfícies tem sido aplicados aos implantes de titânio ou de suas ligas, envolvendo desde tratamentos puramente mecânicos que visam o aumento da rugosidade superficial até tratamentos que envolvem mudanças nas propriedades físico-químicas da superfície, tais como formação de uma fase de  $\text{TiO}_2$  anatase, recobrimento por apatitas, tratamentos químicos, e obtenção de superfícies nano estruturadas, como por exemplo Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (1, 2).

Materiais nanoestruturados propiciam interações completamente novas entre superfícies dos implantes e as células, pois a área superficial é notavelmente aumentada além da topografia poder ser nanomodificada para assemelhar ao tecido ósseo nativo (3). Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  têm recebido muita atenção nos últimos anos devido a propriedades de foto-excitação e fortes propriedades catalíticas, além de outras potenciais aplicações técnicas como por exemplo em implantes ortopédicos e odontológicos (2).

Recentemente, verificou-se que tanto poros nanométricos como camadas tubulares de óxidos sobre ligas de Ti podem aumentar a bioatividade de um implante, e que a formação de nanotubos ordenados nestas ligas pode aumentar a osseointegração dos implantes (4-6). O processo de oxidação anódica, que induz a formação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  em solução contendo íons fluoreto, vem sendo intensamente estudado porque pode melhorar o contato entre o osso e o implante. Este tratamento envolve a formação de nanotubos através da deposição e dissolução de  $\text{TiO}_2$  formado na superfície do implante durante um processo de oxidação anódica a baixa voltagem (7).

Segundo a literatura (8), a obtenção via eletroquímica e as características dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (como por exemplo, geometria, comprimento, diâmetro), dependem de vários parâmetros e condições experimentais. Dessa forma, a obtenção dos nanotubos sobre o titânio e suas ligas demanda uma extensiva otimização dos parâmetros eletroquímicos utilizados.

Portanto, o objetivo do presente trabalho foi a realização de modificação de superfície, via eletroquímica, sobre Ti cp, otimizando as condições experimentais para obtenção de nanotubos com diferentes diâmetros e geometrias para aplicações em implantes.

## **Metodologia**

---

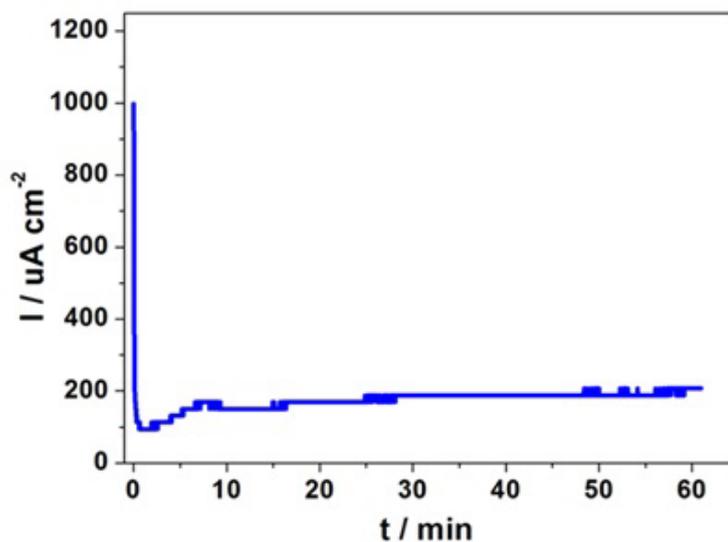
Para a formação de nanotubos sobre as superfícies de amostras de Ti puro grau II (ASTM F67), foi empregado o método de oxidação anódica em solução contendo íons fluoreto (8), com auxílio de uma Fonte de Potência Agilent 6575A-J07DC. Nesta técnica, o potencial escolhido era aplicado diretamente sobre o sistema, e mantido pelo tempo total do experimento, sem interrupção ou alteração em seu valor.

Para a formação dos nanotubos foram utilizadas como eletrólito duas soluções,  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$  e Etilenoglicol +  $\text{NH}_4\text{F}$ , com aplicação de diferentes potenciais.

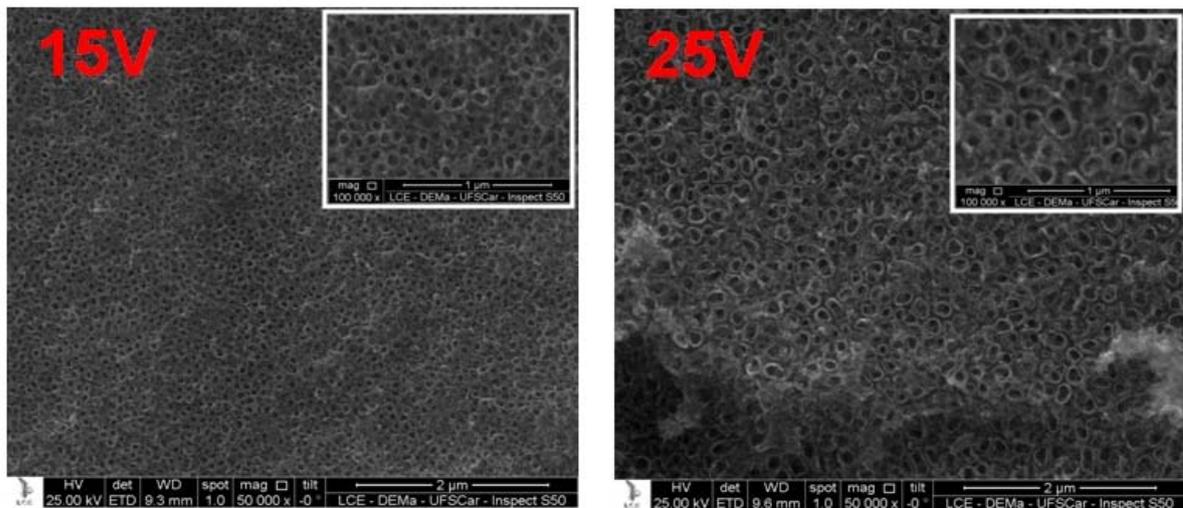
## Resultados e discussão

Na Fig. 1 é apresentada a variação da corrente com tempo para anodização durante 1h em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ . Cerca de 2 minutos após a aplicação do potencial ocorre um aumento da corrente, seguido de estabilização após aproximadamente 10 min., sem maiores alterações em seu valor durante o resto do experimento. A queda inicial da corrente é usualmente associada com a formação de uma camada compacta de óxido na superfície, e então uma dissolução localizada distribuída aleatoriamente começa a ocorrer sobre toda a superfície, levando a formação e crescimento de poros na camada superficial de óxido, causando aumento na densidade de corrente. No estágio final, a morfologia de crescimento dos poros muda gradualmente, chegando a uma morfologia homogênea e auto-organizada. Neste processo, ocorre competição entre a formação e a dissolução de tubos de óxidos. A mudança de crescimento irregular para regular dos poros ocorre gradualmente, onde uma situação de fluxo estacionário de corrente é estabelecida. Neste estado estacionário o crescimento e a dissolução do poro na camada de óxido ocorre na mesma velocidade (9).

Fixando-se o tempo de anodização em 1h, variou-se o potencial de 5V a 25V, e os resultados obtidos são exemplificados na Fig. 2, para 15V e 25V. Nestas micrografias, pode-se verificar nanotubos auto-organizados, distribuído homogeneamente sobre toda superfície e com diâmetro maior para o potencial mais alto.

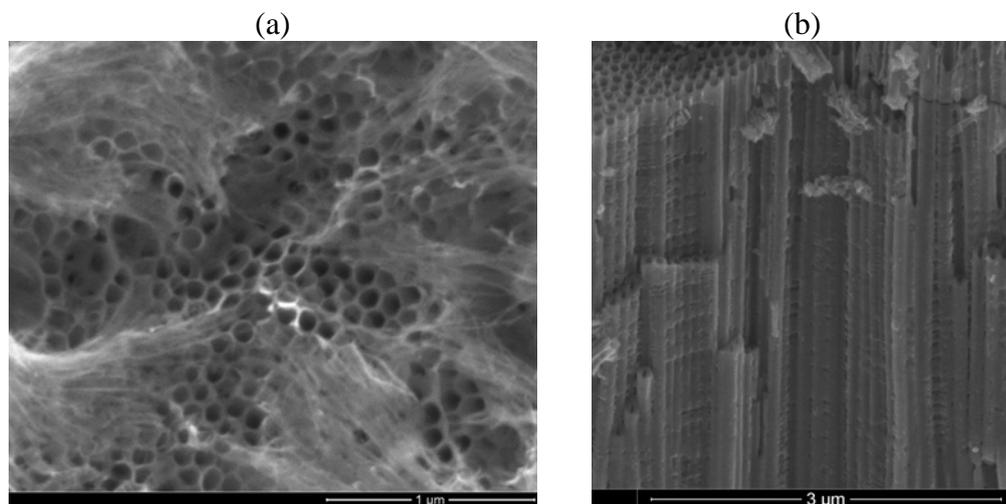


**Figura 1: a) Variação da corrente em função do tempo para anodização de Ti cp, a 20V em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ .**



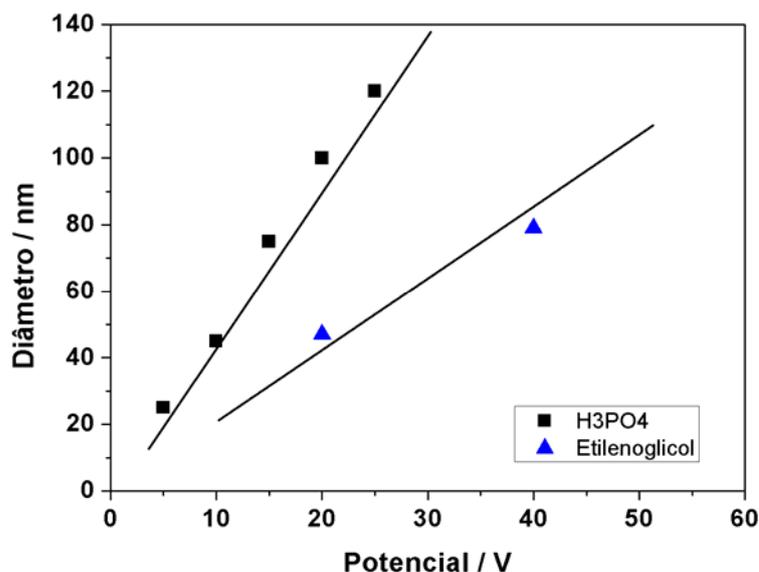
**Figura 2: Micrografias MEV das amostras de Ti cp anodizadas em solução de  $H_3PO_4$  + HF durante 1 h, a (a) 15V e (b) 25V.**

De acordo com a literatura (8), a geometria dos nanotubos pode ser influenciada pela solução eletrolítica utilizada, portanto, utilizando-se agora uma solução de  $NH_4F$  + etilenoglicol (Oliveira *et. al.* 2013), obteve-se nanotubos mais homogêneos do que na solução anterior, com geometria bem definida e circular, mas no entanto, foram necessárias 6h de anodização a 40V (Fig. 3), valores bem maiores do que os utilizados em soluções aquosas.



**Figura 3: Micrografias MEV das amostras Ti cp em solução de Etilenoglicol +  $NH_4F$ , com aplicação de 40V/1h. (a) Vista superior e (b) Vista Lateral.**

Para se analisar a influência do potencial de anodização sobre o diâmetro dos nanotubos, na Fig. 4 representou-se os diferentes potenciais e diâmetros obtidos nas 2 soluções estudadas. Pode-se notar que o diâmetro dos nanotubos varia linearmente com o potencial. É importante verificar também, que além da variação da geometria e homogeneidade dos nanotubos, os diâmetros dos mesmos para um determinado potencial são menores em solução orgânica, quando comparados a um mesmo potencial em solução aquosa.



**Figura 4: Diâmetro dos nanotubos em função do potencial aplicado, para anodização em soluções de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + HF e Etilenoglicol + NH<sub>4</sub>F.**

## Conclusões

Neste trabalho, nanotubos de TiO<sub>2</sub> foram obtidos sobre Ti cp utilizando-se como eletrólito soluções a base de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e de Etilenoglicol. Os resultados mostraram que foi possível obter nanotubos auto-organizados e homogeneamente distribuídos por toda a superfície da amostra, em ambas as soluções, aquosa e orgânica. Os diâmetros obtidos variam linearmente com potencial aplicado. Em solução de etilenoglicol foi possível obter matrizes organizadas de nanotubos, os quais são extremamente organizados e circulares.

## Referências bibliográficas

- (1) OLIVEIRA, N.T.C.; VERDERIO, J.F.; BOLFARINI C. Obtaining self-organized nanotubes on biomedical Ti–Mo alloys. **Electrochemistry Communications**, vol. 35, p. 139–141, Oct. 2013.
- (2) OH S.; FINONES R.R.; DARAIO C.; CHEN L.H.; JIN S. Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes. **Biomaterials**, v.26, n. 24, p. 4938–4943, Aug. 2005.
- (3) BJURSTEN L.M.; RASMUSSEN L.; OH S.; SMITH G.C.; BRAMMER K.S.; JIN S. Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo. **Journal of Biomedical Materials Research A**, vol. 92, n. 3, p.1218–1224, Mar. 2010.

- 
- (4) SAJI V.S.; CHOE H.C.; BRANTLEY W.A. Nanotubular oxide layer formation on Ti-13Nb-13Zr alloy as a function of applied potential. **Journal of Materials Science**, vol. 44, n. 15, p. 3975-3982, Aug. 2009.
  - (5) SAJI V.S.; CHOE H.C. Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti-13Nb-13Zr alloy in Ringer's solution. **Corrosion Science**, vol. 51, n. 8, p. 1658-1663, Aug. 2009.
  - (6) SAJI V.S.; CHOE H.C.; BRANTLEY W.A. An electrochemical study on self-ordered nanoporous and nanotubular oxide on Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, vol. 5, n. 6, p. 2303-2310, Jul. 2009.
  - (7) PARK H.H.; PARK I.S.; KIM K.S.; JEON W.Y.; PARK B.K.; KIM H.S.; BAE T.S.; LEE M.H. Bioactive and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium via anodic oxidation. **Electrochimica Acta**, vol. 55, n. 20, p. 6109-6114, Aug. 2010.
  - (8) MACAK J.M.; TSUCHIYA H.; GHICOV A.; YASUDA K.; HAHN R.; BAUER S.; SCHMUKI P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, vol. 11, n. 1-2, p. 3-18, Feb.-Apr. 2007.
  - (9) MACAK J.M.; TSUCHIYA H.; TAVEIRA L.; GHICOV A.; SCHMUKI P. Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH<sub>4</sub>F solutions. **Journal of Biomedical Materials Research A**, Vol. 75, n. 4, p. 928-933, Dec. 2005.

**Acknowledgments:** The authors are grateful to FAPESP for scholarships (proc. 2012/11350-0, 2012/17944-9) and grants (proc. 2012/01652-9) that made this work possible.