

# ESTUDO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS EM TITÂNIO OBTIDAS POR ELETROPOLIMENTO<sup>1</sup>

Leandro Brunholi Ramos<sup>2</sup>  
Karine Parise<sup>2</sup>  
Stephane Nascimento<sup>3</sup>  
Leonardo Marasca Antonini<sup>3</sup>  
Iduvirges Lourdes Muller<sup>4</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>4</sup>

## Resumo

Superfícies metálicas para implantes devem ser adaptadas para uma ótima osseointegração. Propriedades químicas, físicas e mecânicas do material utilizado como implante influenciam diretamente na qualidade da interface osso-implante. As principais características obtidas com implantes de titânio recentemente estão relacionadas com a rugosidade e a porosidade. Sabe-se que os parâmetros do processo de eletropolimento exercem importante influência sobre a formação de materiais nanoestruturados e no controle de propriedades físico-químicas. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência dos parâmetros operacionais de densidade de corrente e tempo de eletropolimento na formação de superfícies nanoestruturadas de Ti. Após o eletropolimento as amostras foram avaliadas por microscopia de força atômica e foi determinado o ângulo de contato (análise da molhabilidade). Resultados preliminares mostraram que a formação e morfologia da superfície nanoestruturada dependem fortemente dos parâmetros operacionais usados.

**Palavras-chave:** Eletropolimento; Microscopia de força atômica; Perfilometria; Ti; Superfície nanoestrutura.

## STUDY OF NANOSTRUCTURED SURFACES OBTAINED BY TITANIUM ELECTROPOLISHING

### Abstract

Metallic surfaces for implants should be modified for optimal osseointegration through of the solicitation of responses of osteogenic cells and surface modifications. Chemical, physical and mechanical properties of the material used as an implant influence in the quality of the implant interface. Roughness and porosity have been mentioned as important characteristics for titanium implants. The surface modification can be achieved by electropolishing, however the parameters play an important influence on the formation of nanostructured materials and in control of physical and chemical properties of the implant. The objective of this study is to evaluate the influence of operating parameters as current density and electropolishing time on the formation of nanostructured surfaces of Ti. After electropolishing, the samples were analyzed by atomic force microscopy and the analysis of the wettability was determined by contact angle measurements. Preliminary results showed that the formation and the morphology of nanostructured surface depend of the operating parameters used.

**Keywords:** Electropolishing, Atomic Force Microscopy, Profilometry, Ti, Nanostructured surface.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/UFRGS.

<sup>3</sup> Mestrando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS.

<sup>4</sup> Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC/PPGEM/UFRGS.

## 1 INTRODUÇÃO

A elevada dureza, baixo módulo de elasticidade, alta resistência a corrosão e excelente biocompatibilidade fazem com que o titânio seja amplamente utilizado em implantes ortopédicos [1-2]. Esse metal apresenta excelentes propriedades mecânicas e alta citocompatibilidade favorecendo o uso do mesmo como biomaterial para implantes [2].

A partir desse interesse em aplicações biomédicas busca-se um tratamento superficial do metal para obter uma maior biocompatibilidade com o meio ao qual estará exposto este biomaterial. Com isso dentro do tratamento superficial desenvolveu o processo de eletropolimento. Este processo eletroquímico busca realizar um polimento superficial de metais como titânio e suas ligas fazendo com que a superfície retenha a estrutura de grão original e apresente propriedades do metal bruto, aliviando tensões superficiais localizadas e expondo a estrutura básica ordenada em sua estrutura característica [3].

Com o eletropolimento as camadas sub-superficiais do metal estarão debilitadas sem qualquer energia adicional, aliviando as tensões existentes. A superfície irá exibir um mínimo de energia potencial e um resultado de alta passividade, não ocasionando a desintegração da estrutura cristalina e da heterogeneidade dos centros para adesão, adsorção, localização de elementos e reações catalíticas [4].

Considerando o eletropolimento como um processo anódico, haverá a liberação de oxigênio simultaneamente com a remoção do metal. Portanto, ocorre a exposição de uma superfície completamente limpa ao oxigênio com elevada atividade química, gerando recobrimento de toda a superfície por uma película passiva de óxidos metálicos, assim pode-se pensar que o eletropolimento consegue aumentar a resistência à corrosão devido a grande redução da área e da energia superficial, obtendo uma superfície hiperpassivada [4].

Dentro desse contexto de tratamento superficial através do eletropolimento busca-se aplicações posteriores dessa superfície em processos de osseointegração, onde novas superfícies estão sendo desenvolvidas, através do estudo das respostas de células osteogênicas, tais como adesão, proliferação e diferenciação celular. A partir disso pesquisas estão sendo desenvolvidas com titânio e suas ligas para esses tipos de modificações, devido às suas propriedades físico-químicas e biocompatibilidade favoráveis [5].

Atualmente estudos com ataques ácidos, podem promover a formação de superfícies rugosas em uma escala de sub-micron [5]. Por outro lado, alguns autores utilizaram a técnica de anodização em soluções eletrolíticas contendo fosfatos para anodizar Ti [6] ou Al [7] como métodos alternativos para a obtenção de materiais biocompatíveis. O tratamento superficial com ácidos fortes como, por exemplo: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e HF tem sido um método bastante empregado para promover a formação de superfícies rugosas em implantes. Poucos estudos têm relatado modificações na rugosidade, bem como, na composição química da superfície, em escala nanométrica de uma forma reprodutível [8].

Há inúmeros relatos na literatura demonstrando que a rugosidade da superfície de implantes de titânio afeta a taxa de osseointegração e fixação biomecânica. A rugosidade da superfície pode ser dividida em três níveis dependendo da escala dos recursos: topologias macro, micro e nanométricas. O nível macro é definido por características topográficas como sendo na faixa de milímetros a dezenas de microns. Esta escala está diretamente relacionada com a geometria do implante, com parafuso de rosca e tratamentos de superfície macroporosa resultando em uma rugosidade da superfície de mais de 10µm. A alta rugosidade implica em bloqueio mecânico en-

tre a superfície do implante e o crescimento ósseo [8]. Perfis de superfície na escala nanométrica desempenham um papel importante na adsorção de proteínas, na adesão de células osteoplásticas e na taxa de osseointegração. No entanto, a rugosidade superficial reproduzível em escala nanométrica é difícil de formar com tratamentos químicos. Além disso, a superfície nanoestruturada adequada para a adsorção seletiva de proteínas conducente à adesão de células osteoblásticas [8].

Levando em consideração estudos já existentes em parâmetros como rugosidade, eletropolimento e taxa de osseointegração, buscou-se nessa pesquisa em específico desenvolver um estudo da influência da variação da densidade de corrente e do tempo de eletropolimento na formação de superfícies nanoestruturadas de Ti com posterior caracterização das estruturas obtidas por microscopia de força atômica e ensaio de molhabilidade.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação Superficial

Utilizou-se como substrato Ti (amostras retangulares com área exposta de 0,78 cm<sup>2</sup>). Como preparação superficial, as amostras foram lixadas manualmente com lixas de carvão de silício, até a lixa 600. Depois disso, as amostras foram eletropolidas.

### 2.2 Polimento Eletroquímico

Para o polimento eletroquímico, foi utilizada uma fonte geradora (MPC-303DI, Minipa). A solução para o eletropolimento foi composta por ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e glicerina. Como cátodo utilizou-se platina e como ânodo a amostra a ser polida. O eletropolimento foi realizado para avaliar a influência dos parâmetros operacionais densidade de corrente e tempo de eletropolimento na formação de superfícies nanoestruturadas de Ti; onde se variou a densidade de corrente para os tempos 2, 4 e 8 minutos (Tabela 1), sendo que o sistema de eletropolimento foi mantido a uma temperatura em torno de 8 °C ± 1 °C. Após o término do processo, a amostra foi colocada em álcool etílico e depois limpa com água destilada.

**Tabela 1.** Descrição das amostras analisadas.

Amostra	Densidade de Corrente (A/cm <sup>2</sup> )	Tempo (min)
ALt2i29T8	0,29	2
ALt4i29T8	0,29	4
ALt8i29T8	0,29	8
ALt2i42T8	0,42	2
ALt4i42T8	0,42	4
ALt8i42T8	0,42	8
ALt2i54T8	0,54	2
ALt4i54T8	0,54	4
ALt8i54T8	0,54	8
ALt2i67T8	0,67	2
ALt4i67T8	0,67	4
ALt8i67T8	0,67	8

## 2.3 Caracterização das Amostras Eletropolidas

Após o eletropolimento as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica e a hidrofobicidade foi determinada pela medida do ângulo de contato.

### 2.3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, é uma importante ferramenta para a investigação de estruturas nanométricas, e foi utilizada para a observação da morfologia e rugosidade. Usou-se um microscópio de varredura por ponta de prova (SPM – scanning probe microscope) da marca SHIMADZU, modelo SPM – 9500J3.

As imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica operando em modo de contato, com sondas de nitreto de silício (NANOSENSORS) e scanner com variação vertical de 8  $\mu\text{m}$  e área de varredura de 125  $\mu\text{m}$  x 125  $\mu\text{m}$ . A avaliação da rugosidade da superfície através do AFM foi realizada através das medidas de  $R_a$  (média entre a rugosidade da superfície em nanômetros),  $R_z$  (média absoluta dos pontos mais altos e dos pontos mais baixos em nanômetros) e  $R_{ms}$  (média da raiz quadrada da rugosidade).

Além disso, as imagens geradas por AFM em 2D, foram utilizadas na determinação do diâmetro das nanoestruturas formadas. Através do uso do software *ImageJ*, o diâmetro dessas nanoestruturas foi medido em vários pontos da imagem até se obterem valores consideráveis para se gerar uma média do diâmetro dessas nanoestruturas formadas de acordo com cada amostra.

### 2.3.2 Molhabilidade

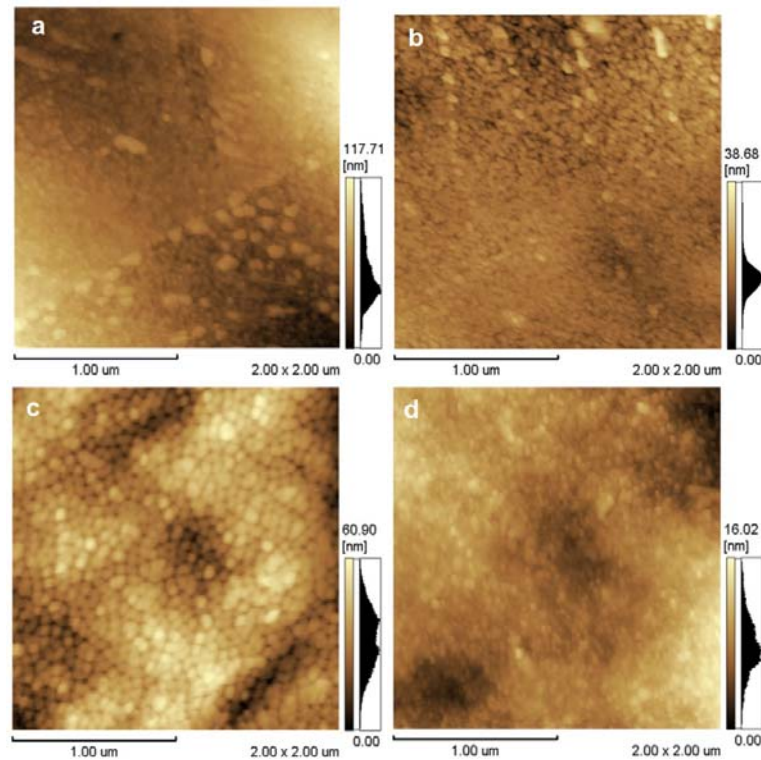
O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Nessa técnica é analisado, através da interação entre a gota de água e o substrato, a maior ou menor capacidade hidrofílica do substrato. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

Quando uma gota líquida é depositada sobre uma superfície horizontal, a molhabilidade está ligada ao comportamento do ângulo de contato entre a linha tangente à superfície do líquido e esta superfície horizontal, sendo que o ângulo acima de 90 graus, a superfície não molha (hidrofóbica), e se o ângulo formado ficar abaixo de 90 graus a superfície molha (hidrofílica).

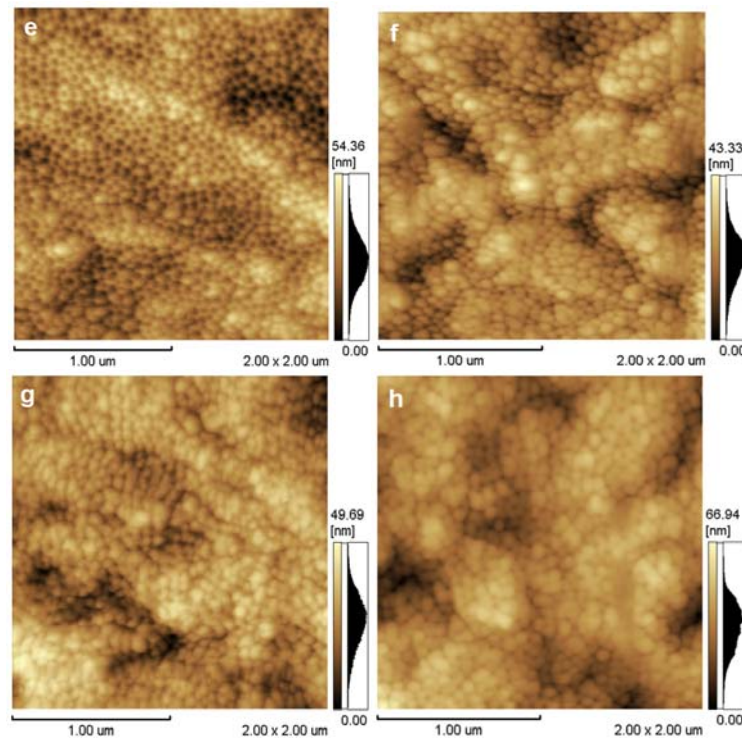
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

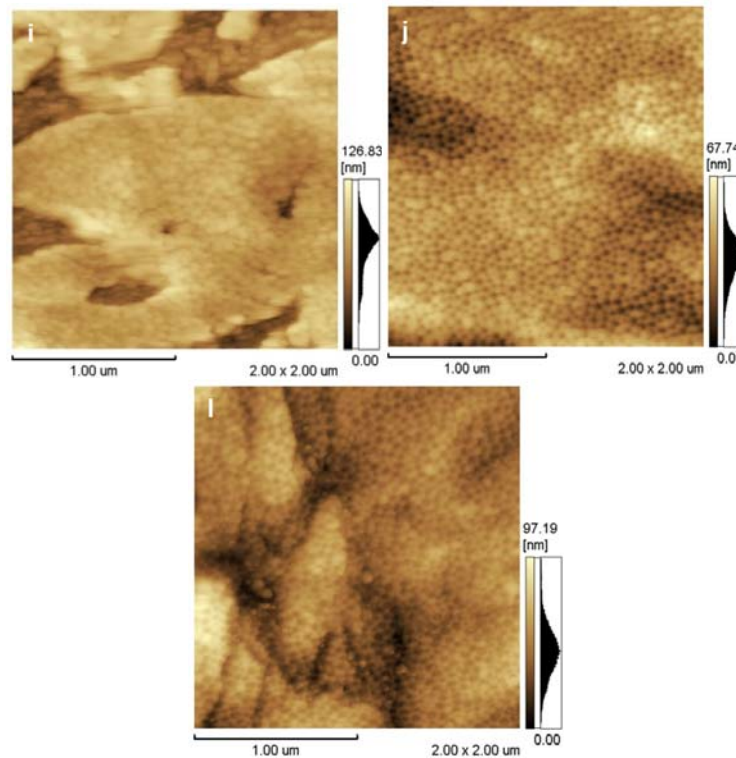
A partir das ~~Erro! Fonte de referência não encontrada.~~, 2 e 3 foi possível observar a morfologia da superfície das amostras a partir das imagens 2D obtidas por microscopia de força atômica (AFM).



**Figura 1:** Imagens bidimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 2 minutos e temperatura de 8  $^{\circ}\text{C}$ : (a) ALt2i29T8 (b) ALt2i42T8 (c) ALt2i54T8 (d) ALt2i67T8.

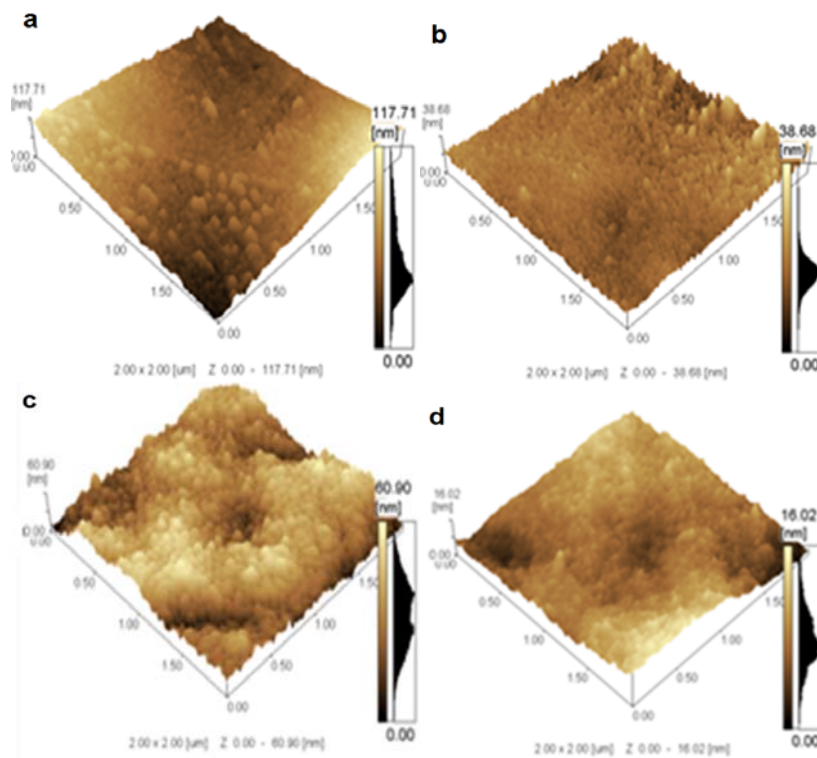


**Figura 2:** Imagens bidimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 4 minutos e temperatura de 8  $^{\circ}\text{C}$ : (e) ALt4i29T8 (f) ALt4i42T8 (g) ALt4i54T8 (h) ALt4i67T8.

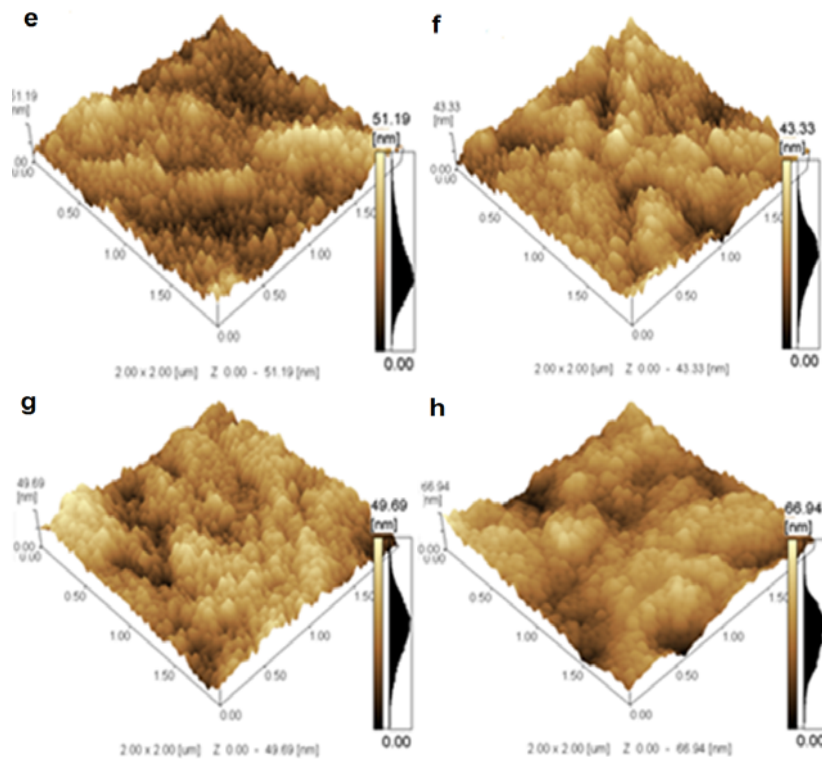


**Figura 3:** Imagens bidimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 8 minutos e temperatura de 8 °C: (i) ALt8i29T8 (j) ALt8i42T8 (l) ALt8i54T8.

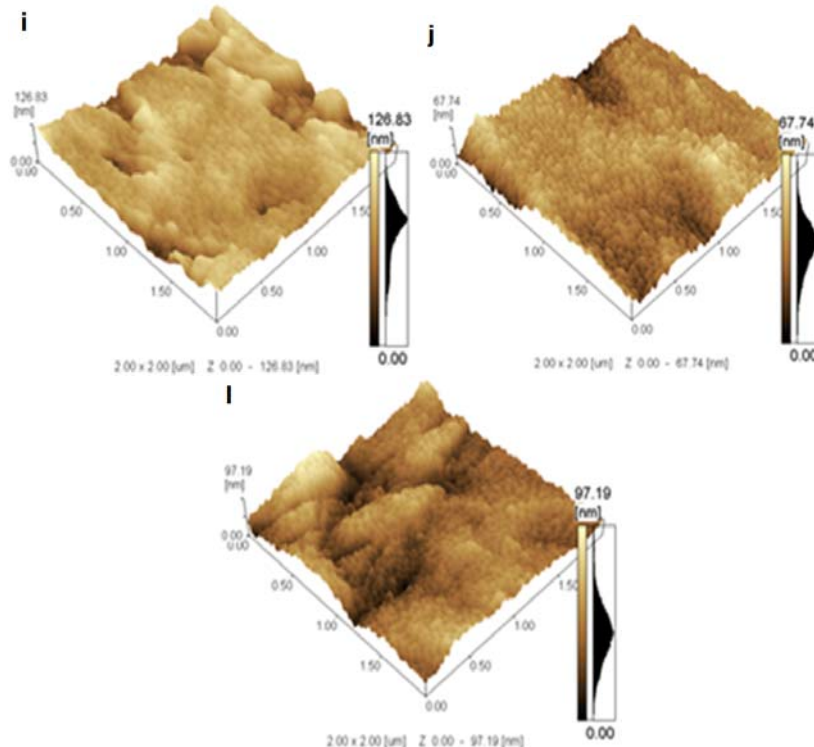
As imagens tridimensionais dos substratos após eletropolimento estão apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6.



**Figura 4:** Imagens tridimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 2 minutos e temperatura de 8 °C: (a) ALt2i29T8 (b) ALt2i42T8 (c) ALt2i54T8 (d) ALt2i67T8.



**Figura 5:** Imagens tridimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 4 minutos e temperatura de 8<sup>o</sup>C: (e) ALt4i29T8 (f) ALt4i42T8 (g) ALt4i54T8 (h) ALt4i67T8.



**Figura 6:** Imagens tridimensionais de AFM para a variação da densidade de corrente no tempo 8 minutos e temperatura de 8<sup>o</sup>C: (i) ALt8i29T8 (j) ALt8i42T8 (l) ALt8i54T8.

Na tabela 2 e no gráfico 1, estão apresentados os valores dos diâmetros médios encontrados para as nanoestruturas avaliadas.

**Tabela 2:** Diâmetro médio das nanoestruturas.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Desvio-padrão (nm)
ALt2i29T8	29,7	± 5,8
ALt2i42T8	28,4	± 6,2
ALt2i54T8	43,9	± 6,5
ALt2i67T8	25,7	± 3,8
ALt4i29T8	38,1	± 7,1
ALt4i42T8	38,8	± 5,9
ALt4i54T8	34,4	± 7,0
ALt4i67T8	39,2	± 6,8
ALt8i29T8	39,5	± 8,5
ALt8i42T8	48,0	± 14,4
ALt8i54T8	44,3	± 11,8
ALt8i67T8	54,1	± 21,2

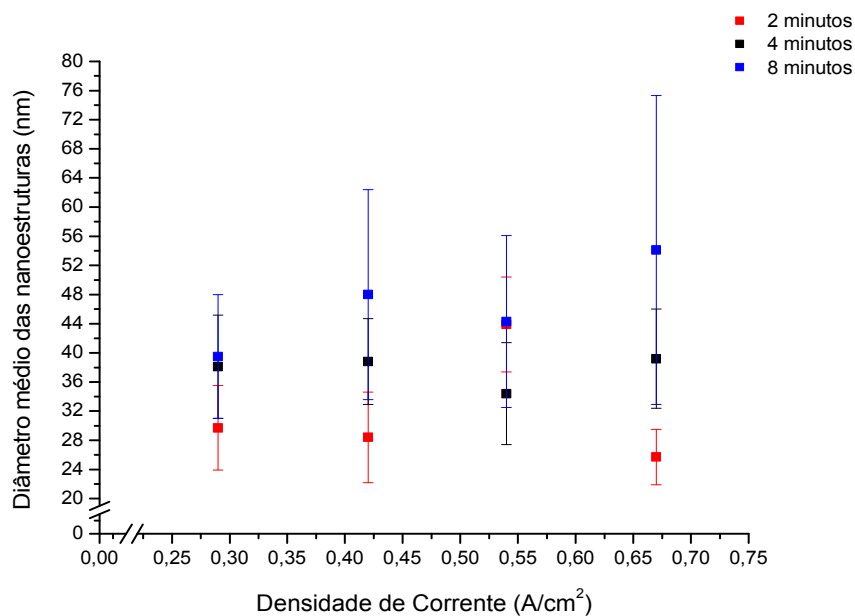


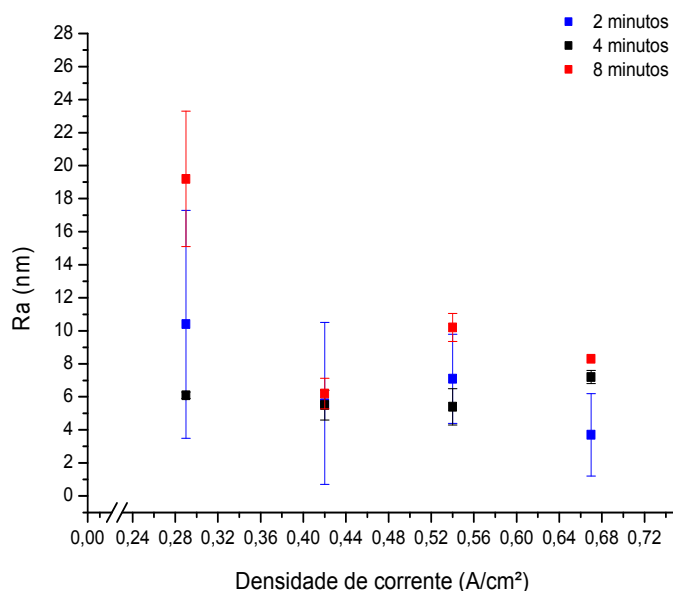
Gráfico 1: Valores dos diâmetros médios das nanoestruturas (nm) versus densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>).

A tabela 3 e o gráfico 2, apresentam os valores médios de rugosidade, medidos a partir das análises de AFM.



**Tabela 3:** Valores médios das rugosidades por AFM.

Amostras	Rugosidades		
	Ra (nm)	Rz (nm)	Rms (nm)
ALt2i29T8	10,4 ± 6,9	41,7 ± 20,6	13,17 ± 8,3
ALt2i42T8	5,6 ± 4,9	27,5 ± 16,2	7,4 ± 6,6
ALt2i54T8	7,1 ± 2,7	31,7 ± 12,5	8,8 ± 3,4
ALt2i67T8	3,7 ± 2,5	16,3 ± 12,1	4,5 ± 3,0
ALt4i29T8	6,1 ± 0,2	25,5 ± 1,6	7,6 ± 0,2
ALt4i42T8	5,4 ± 0,9	21,4 ± 0,4	6,7 ± 1,0
ALt4i54T8	5,3 ± 1,0	23,1 ± 1,7	6,7 ± 1,2
ALt4i67T8	7,2 ± 0,4	31,1 ± 2,5	8,9 ± 0,4
ALt8i29T8	19,2 ± 4,10	61,75 ± 6,6	20,35 ± 4,6
ALt8i42T8	6,2 ± 0,92	30,5 ± 2,83	7,9 ± 1,13
ALt8i54T8	10,2 ± 0,85	45,5 ± 1,70	13,2 ± 0,98
ALt8i67T8	8,3 ± 0,0	39,4 ± 0,0	10,5 ± 0,0



**Gráfico 2:** Valores de Ra (nm) versus densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>).

### 3.2 Molhabilidade

A Tabela 4 apresenta o ângulo de contato médio encontrado para cada substrato após eletropolimento. O substrato antes do eletropolimento apresentou ângulo de contato de 106°.

**Tabela 4:** Valores médios de ângulo de contato.

Amostra	Ângulos de contato
ALt2i29T8	75°
ALt2i42T8	63°
ALt2i54T8	58°
ALt2i67T8	80°
ALt4i29T8	79°
ALt4i42T8	66°
ALt4i54T8	68°
ALt4i67T8	67°
ALt8i29T8	69°
ALt8i42T8	69°
ALt8i54T8	73°
ALt8i67T8	76°

#### 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir das imagens de AFM 2D e 3D (Figura 1 até Figura 6), observa no tempo de 2 minutos a formação de uma superfície texturizada para a densidade de corrente 0,54 A/cm<sup>2</sup>, a qual apresentou uma rugosidade máxima em torno de 61 nm, indicando a irregularidade da superfície. Quanto ao tempo de 4 minutos observa-se para as diferentes densidades de corrente a formação de diferentes texturas, onde há a competição na superfície entre a dissolução de material e a formação de óxido em regiões mais elevadas. No tempo de 8 minutos é possível de ser observada para a densidade de corrente de 0,29 A/cm<sup>2</sup> a formação de uma textura sobre a superfície, identificando a formação de placas sobre a mesma, as quais podem estar associadas à formação de óxidos.

Com referência ao parâmetro do diâmetro médio avaliado, foi verificado que para o tempo de 2 minutos, o diâmetro médio das nanoestruturas foi menor, favorecendo a formação de óxido sobre a superfície. Para o tempo de 4 minutos, nas densidades de correntes de 0,29 A/cm<sup>2</sup> e 0,42 A/cm<sup>2</sup> houve uma dissolução de material a partir das nanoestruturas formadas; mas ao mesmo tempo, foi verificada uma acumulação nos nano-poros de material, observado para as densidades de correntes mais elevadas, tendendo a formação de óxidos sobre a superfície e apresentando menores valores de rugosidade. Porém em 8 minutos de eletropolimento e em maiores densidades de corrente, as nanoestruturas ficam mais bem definidas e o seu diâmetro aumenta devido o favorecimento do processo de dissolução do metal da superfície. Há 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.

Quanto aos valores de Ra (nm) observa-se uma diminuição dos mesmos com o aumento da densidade de corrente, sendo que para um maior tempo de eletropolimento há uma maior confiabilidade nos resultados medidos, isso mostra que em densidade de corrente maiores há o favorecimento de um processo que busca regularizar a superfície no seu todo; e pensando em dispersão de resultados, acredita-se que em maiores tempos de experimento há uma maior estabilização desse processo de regularização da superfície, onde concorre paralelamente a dissolução e formação de óxidos sobre o metal.

A partir da Tabela 4, ângulos de contato maiores são obtidos para maiores tempos de eletropolimento, favorecendo a obtenção de uma superfície mais hidrofóbica, estando relacionado com a natureza da superfície, que nesse caso pode estar coberta por uma camada de óxido. Dessa forma o ensaio de molhabilidade verificou que o processo de eletropolimento tornou a superfície mais hidrofílica, quando comparada com a superfície sem tratamento eletroquímico, isso mostra que a texturização e a nano-morfologia são parâmetros superficiais que influenciam diretamente sobre as propriedades físico-químicas do metal analisado.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que é possível controlar o tamanho e a distribuição das nanoestruturas em superfície de titânio pelo controle do tempo e da densidade de corrente empregada no processo de eletropolimento.

Avaliando as imagens 2D e 3D de AFM observou-se que em tempos de eletropolimento menores o diâmetro médio das nanoestruturas foi menor, favorecendo a formação de óxido sobre a superfície.

É possível observar que as nanoestruturas são mais bem definidas para tempos maiores de eletropolimento, havendo um maior tempo de eletropolimento para ocorrer e favorecendo, possivelmente a formação de óxidos.

Os valores de rugosidade média (Ra) foram muito menores para a variação da densidade de corrente no tempo de 4 minutos, quando comparados para os demais tempos avaliados, isso pode estar relacionado com a capacidade de acumulação de material e formação de uma camada de óxido.

Ângulos de contato maiores são obtidos para maiores tempos de eletropolimento (4 e 8 minutos) com o aumento dos valores de densidade de corrente, favorecendo a obtenção de uma superfície mais hidrofóbica, o que estaria relacionado com a natureza da superfície, que nesse caso poderia estar coberta por uma camada de óxido.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq. Os autores agradecem também o apoio financeiro da CAPES e da FAPERGS.

## REFERÊNCIAS

- 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 RUPP, F.; SCHEIDELER, L.; REHBEIN, D.; AXMANN, D.; GEIS-GERSTORFER. Roughness induced dynamics changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. *Biomaterials*, v. 25, p. 1429-1438, 2004.
- 4 HUANG, C. A; YUNG-HSU, F.; YU, H. C. Electropolishing behavior of pure titanium in sulfuric acid-ethanol electrolytes with an addition of water. *Corrosion Science*, v. 53, p. 589-596, 2011.

- 5 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.
- 6 KLEIN, M. O.; BIJELIC, A.; TOYOSHIMA, T.; GÖTZ, H.; KOPPFELDS, 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.
- 7 FRAUCHIGER, V. M.; SCHLOTTIG, F.; GASSER, B. & TEXTOR, M. Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical application. *Biomaterials*, 25(4): 593, 2004.
- 8 POPAT, K. C.; SWAN, E. E. L.; MUKHATYAR, V.; CHATVANICHKUL, K. I.; MOR, G. K. GRIMES, C. A. & DESAI, T. A. Influence of nanoporous alumina membranes on long-term osteoblast response. *Biomaterials*, 26(22): 4516, 2005.