



INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE ELETROPOLIMENTO NA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS SOBRE A LIGA Ti6Al4V¹

Caroline Pigatto²
Leonardo Marasca Antonini³
César Augusto Krischer⁴
Taíse Matte Manhobosco⁵
Célia de Fraga Malfatti⁶
Iduvirges Lourdes Muller⁶

Resumo

O objetivo do presente trabalho é estudar a influência dos parâmetros operacionais do processo de eletropolimento em ligas de titânio, envolvendo a obtenção de superfícies nanoestruturadas. Sabe-se que os parâmetros do processo de eletropolimento exercem importante influência sobre a formação de materiais nanoestruturados, promovendo a obtenção de propriedades bem específicas. Nesse trabalho foi realizado o eletropolimento em ligas Ti6Al4V, lixadas mecanicamente. Foram avaliadas diferentes densidades de corrente. Após o eletropolimento a morfologia da superfície foi avaliada por microscopia de força atômica e a hidrofobicidade foi determinada pelo monitoramento do ângulo de contato. Resultados preliminares mostraram que o controle sobre o tamanho e a profundidade das nanoestruturas, nessas superfícies, é possível pela variação da densidade de corrente.

Palavras-chave: Eletropolimento; Microscopia de força atômica; Liga Ti6Al4V; Biomateriais; Nanoestrutura.

INFLUENCE OF OPERATIONAL PARAMETERS IN THE OBTAINMENT OF NANOSTRUCTURED SURFACES ON Ti₆Al₄V ALLOY

Abstract

The present research aims to study the influence of operational parameters in the obtainment of nanostructured surfaces by the electropolishing process of titanium alloys. The electropolishing operational parameters influence in the formation of nanostructured materials, promoting the obtainment of specific properties. In this work, current densities were employed to produce nanostructured surfaces by the electropolishing process. The surfaces obtained were evaluated by atomic force microscopy and the surface hydrophobicity was determined by the measurement of the contact angle. Preliminary results showed that the nanostructures size and depth control, in these surfaces, is possible by the electropolishing current densities variation.

Keywords: Electropolishing; Atomic force microscopy; Ti6Al4V alloy; Biomaterials; Nanostructures.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Doutoranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS.

³ Mestrando – LAPEC/PPGEM/UFRGS.

⁴ Graduando – LAPEC/UFRGS.

⁵ Professora – UFOP.

⁶ Professora – LAPEC/PPGEM/UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas são amplamente utilizados em implantes ortopédicos, tais como próteses para substituição de articulações devido da sua elevada dureza, baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade e por serem materiais inertes.^(1,2) O titânio é largamente utilizado como implante biomaterial devido às suas propriedades mecânicas e a alta citocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, permitindo o contato direto entre osso-implante.⁽³⁾ Portanto, estes biomateriais não são ligados quimicamente ao osso, na verdade são incorporados a um contato ósseo, onde o metal precisa ter esta capacidade de se ligar ao tecido ósseo, melhorando a osseointegração dos mesmos, sendo que métodos alternativos ainda estão sendo investigados.⁽²⁾

Superfícies inovadoras para implantes devem ser adaptadas para uma ótima cicatrização do mesmo (osseointegração), através da solicitação de respostas de células osteogênicas relevantes como: adesão, proliferação e diferenciação celular. A modificação da topografia da superfície e química de superfície teve como objetivo melhorar os implantes dentários. Devido à sua biocompatibilidade e propriedades físico-químicas favoráveis, o titânio se destaca como um substrato ideal para esses tipos de modificações.⁽⁴⁾

O jateamento e ataque ácido são métodos bem estabelecidos para promover a formação de superfícies rugosas nos implantes ablativos. Enquanto que o jateamento em substratos de Ti produz uma rugosidade na escala de micron o tratamento ácido ou a combinação dos dois métodos gera uma topografia na escala de submicron.⁽⁴⁾ Por outro lado, alguns autores utilizaram a técnica de anodização em soluções eletrolíticas contendo fosfatos para anodizar Ti⁽⁵⁾ ou Al⁽⁶⁾ como métodos alternativos para a obtenção de materiais biocompatíveis. 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 entre a superfície do implante e o crescimento ósseo.⁽⁷⁾

O perfil microtopográfico de implantes dentários, por exemplo, é definido pela rugosidade da superfície como sendo na faixa de 1 µm –10 µm. Numerosos estudos têm demonstrado que a rugosidade da superfície neste intervalo resultou em maior contato osso-implante e maior resistência à remoção de torque do que outros tipos de topografia da superfície.⁽⁷⁾

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 e a rápida aposição óssea é desconhecida.⁽⁷⁾

O tratamento superficial com ácidos fortes como, por exemplo: HCl, H₂SO₄, HNO₃ e HF tem sido um método empregada para promover a formação de superfícies rugosas em implantes. Outra abordagem envolve o tratamento de implantes dentários de titânio em soluções de fluoretos, sendo que o titânio é muito

reativo aos íons formando espécies solúveis TiF_4 . Este tratamento químico do titânio forma uma rugosidade na superfície e favorece a incorporação dos fluoretos para a osseointegração de implantes dentário.⁽⁷⁾

Poucos estudos têm relatado modificações na rugosidade, bem como, na composição química da superfície, em escala nanométrica, de uma forma reprodutível.⁽⁷⁾ O presente trabalho visa estudar a influência da variação da densidade de corrente, do processo de eletropolimento na obtenção de superfícies nanoestruturadas de ligas de titânio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparação Superficial

Utilizou-se como substrato uma liga Ti6Al4V (discos com diâmetro de 9,55 mm). 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 variando a densidade de corrente em um tempo de 4 minutos (conforme Tabela 1), sendo que o sistema de eletropolimento foi mantido a uma temperatura em torno de $8^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$. Após o término do processo, a amostra foi colocada em álcool etílico e depois limpa com água destilada.

Tabela 1. Relação das amostras e parâmetros estudados

Nome	Densidade de corrente (A/cm^2)	Tempo (min)
AC430	0,30	4
AC440	0,40	4
AC450	0,50	4
AC467	0,67	4
AC480	0,80	4

2.3 Caracterização das Amostras Eletropolidas

Após o eletropolimento as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica e quanto à hidrofobidade pela determinação do ângulo de contato, conforme esta descrito abaixo.

2.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, uma importante ferramenta para a investigação de estruturas nanométricas, a qual permite imagens em três dimensões, 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 μm e área de varredura de 125 μm x 125 μm . 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).

A partir dessas imagens geradas por AFM em 2D, estas imagens foram utilizadas na determinação do diâmetro das nanoestruturas formadas. Através do software *ImageJ*, o diâmetro dessas nanoestruturas foi medido; foram medidos 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 Óptica & Laser do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que determina o ângulo de contato formado através da interação entre a gota de água e o substrato analisado. Nessa técnica é analisado a maior ou menor capacidade hidrofílica do substrato. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens desenvolvido pelo mesmo laboratório citado.

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 60 graus a superfície molha (hidrofílica).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os valores de rugosidade determinados por microscopia de força atômica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Medidas de rugosidade

Amostra	Rugosidade		
	R_a (nm)	R_{ms} (nm)	R_z (nm)
AC430	8,43	10,50	49,89
AC440	7,51	9,39	32,39
AC450	6,53	8,24	28,86
AC467	18,00	21,63	64,31
AC480	15,15	19,45	71,50

As imagens tridimensionais e bidimensionais dos substratos após eletropolimento estão apresentados na Figuras 1-2.

Figura 1. Imagens tridimensionais dos substratos após eletropolimento: (a) AC430; (b) AC440; (c) AC450; (d) AC467; (e) AC480.

Figura 2. Imagens bidimensionais dos substratos após eletropolimento: (a) AC430; (b) AC440; (c) AC450; (d) AC467; (e) AC480.

As Figuras 3-5 apresentam as rugosidades (R_a , R_z e R_{ms}) pelas densidades de corrente estudadas.

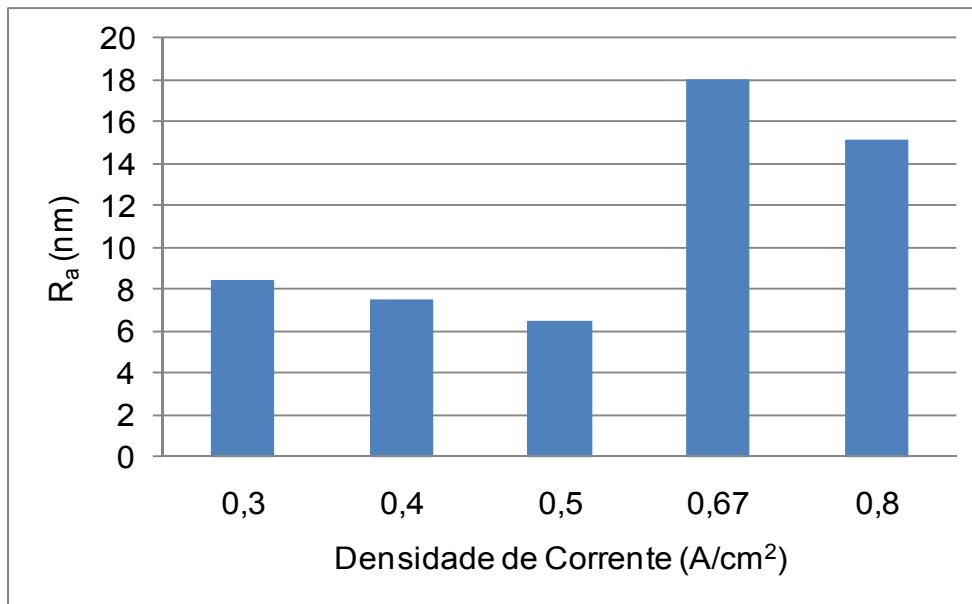


Figura 3. Rugosidade (R_a) X densidade de corrente.

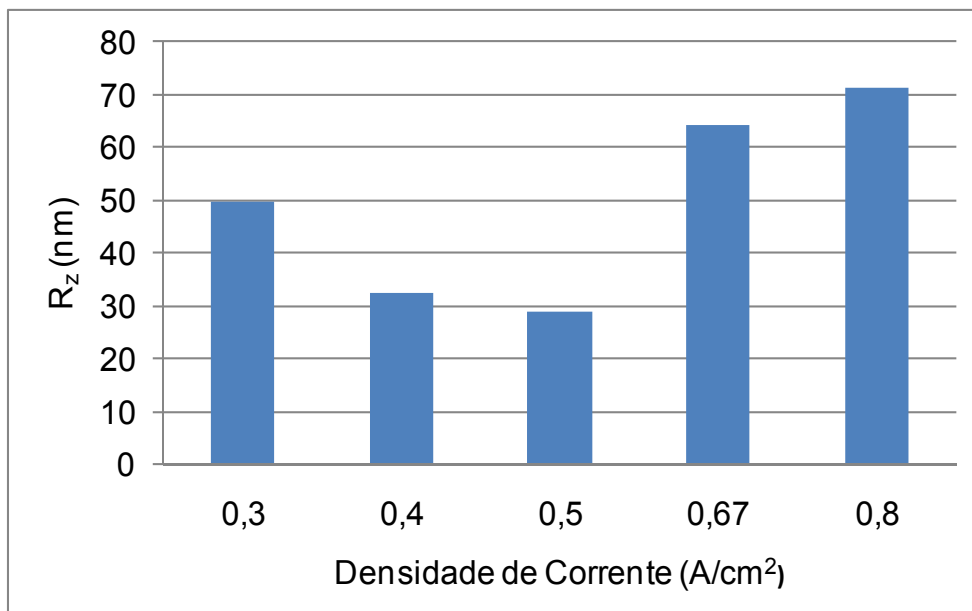


Figura 4. Rugosidade (R_z) X densidade de corrente.

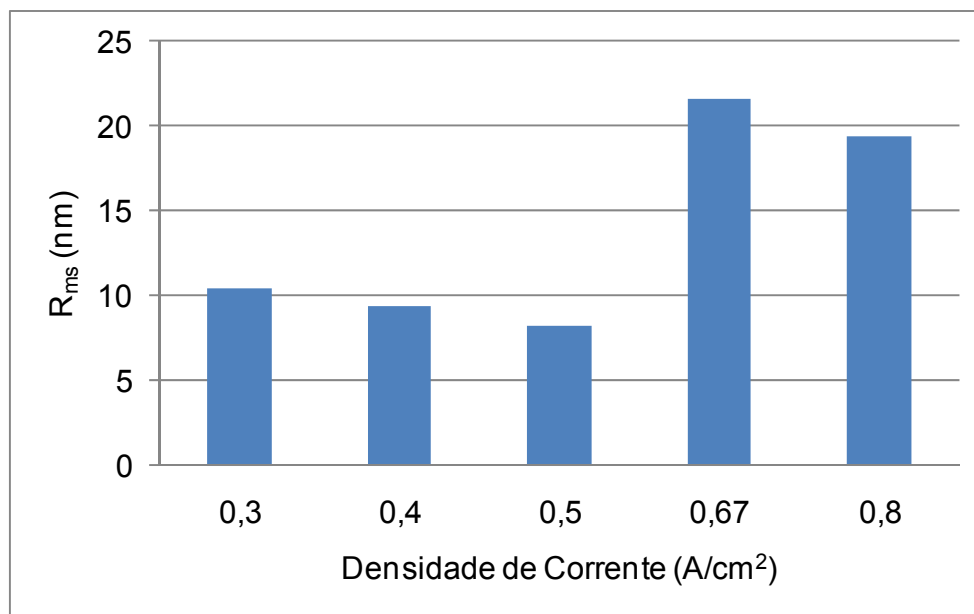


Figura 5. Rugosidade (R_{ms}) X densidade de corrente.

Os valores dos diâmetros das nanoestruturas foram determinados pelo software *ImageJ*, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Diâmetro da nanoestrutura

Amostra	Média do Diâmetro
AC430	13,33
AC440	11,00
AC450	11,75
AC467	11,14
AC480	6,86

3.2 Molhabilidade

A Tabela 4 apresenta o ângulo de contato médio encontrado para cada substrato.

Tabela 4. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Ângulo de contato	Desvio padrão
AC430	71,44	± 2,05
AC440	63,90	± 0,52
AC450	38,25	± 3,07
AC467	70,04	± 1,43
AC480	84,50	± 3,78

As imagens de molhabilidade estão apresentadas na Figura 6.

Figura 6. Imagens de molhabilidade: (a) AC430; (b) AC440; (c) AC450; (d) AC467; (e) AC480.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após a realização do eletropolimento as amostras de liga de titânio foram avaliadas morfologicamente conforme apresentado nas Figuras 1 e 2. Pelas imagens tridimensional e bidimensional pode-se observar que a técnica de eletropolimento é apropriada para a formação de nanoestruturas.

A partir da Figura 1, foi possível verificar que na densidade de corrente de 0,5 A/cm² a morfologia da superfície da superfície apresentou-se mais regular. Isso pode ser verificado pelos valores de rugosidade medidos (Tabela 2). Contudo, mais baixas densidades de corrente, 0,30 A/cm², apresentaram a tendência a formação de uma superfície com valores mais elevados de rugosidade. Foi observado para maiores densidade de corrente a formação de superfícies mais irregulares, como mostra a Figura 1, e com valores mais elevados de rugosidade (Tabela 2), comparativamente as amostras obtidas com menores valores de densidade de corrente.

De modo geral, pode-se observar a partir da Tabela 2 e das Figuras 1 e 3-5, a tendência ao aumento da rugosidade, formando assim estruturas com maior profundidade, com o aumento da densidade de corrente. Conforme alguns autores têm mencionado, quanto maior a rugosidade melhor será o processo de osseointegração, ou seja, a integração de implantes ao tecido ósseo *in vivo* está positivamente correlacionada com o aumento da rugosidade da superfície.

A determinação do diâmetro das nanoestruturas (Tabela 3) pela análise das imagens bidimensionais (Figura 2) revelou a diminuição do diâmetro das nanoestruturas para densidades de corrente muito elevados (0,8 A/cm²). Além disso, pode-se observar a tendência a diminuição do diâmetro das nanoestruturas com o aumento da densidade de corrente, sendo que para uma faixa de densidade de corrente entre 0,40 A/cm² e 0,67 A/cm² não há praticamente uma variação importante do diâmetro da nanoestrutura obtida.

Quanto ao caráter hidrofóbico das superfícies obtidas, pode-se observar (Figura 6 e Tabela 4). Que somente a amostra com densidade de corrente intermediária de 0,50 A/cm² apresentou um ângulo de contato de 38,25 resultando em um comportamento hidrofílico, ou seja, com maior molhabilidade. Para as amostras obtidas com os demais valores de densidades de corrente verificou-se



também um comportamento hidrofílico, porém com maiores ângulos de contato, ou seja, baixa molhabilidade.

5 CONCLUSÃO

Foi possível concluir que o método de eletropolimento empregado para a liga Ti6Al4V possibilitou a obtenção de nanoestruturas com diferentes características morfológicas em função da densidade de corrente empregada.

Verificou-se que para valores menores densidades de corrente, as superfícies obtidas apresentaram mais regulares comparativamente aquelas obtidas com maiores valores de densidades de corrente. Além disso, para densidades de correntes mais elevadas foi possível observar a formação de diâmetros menores e mais profundos.

A menor hidrofobicidade foi observada para amostra eletropolida com densidade de corrente igual de $0,50 \text{ A/cm}^2$. Para essa amostra foi possível observar a formação mais regular das nanoestruturas, ainda que aparentemente apresentem-se menos profundas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

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 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 KLEIN, M. O.; BIJELIC, A.; TOYOSHIMA, T.; GÖTZ, H.; KOPPFELS, 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.

