

## **FORMAÇÃO DE ANATASE USANDO ANODIZAÇÃO COM CORRENTE PULSADA EM SUBSTRATOS DE TITÂNIO POLIDOS E ELETROPOLIDOS**

V. C. Marba<sup>1</sup>, N. N. Regone<sup>2</sup>, E. N. Codaro<sup>1</sup>, H. A. Acciari<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 CEP 12516-410 Guaratinguetá SP – Brasil, \*e-mail: heloisa@feg.unesp.br

<sup>2</sup>Campus Experimental de São João da Boa Vista, UNESP, São João da Boa Vista, SP – Brasil

### **RESUMO**

Neste trabalho foram investigadas as características da superfície de filmes anódicos de TiO<sub>2</sub> em substratos de titânio polidos e eletropolidos, obtidos a partir de diferentes condições experimentais, durante a anodização com corrente pulsada. Numa primeira etapa, foi avaliado o tempo de anodização (de 15, 30 e 60 min) utilizando-se um valor de frequência dos pulsos de corrente de 100 Hz. Numa segunda etapa, foi avaliada a variação da frequência dos pulsos de corrente (10, 1 e 0,33 Hz), para um tempo de anodização previamente fixado, de 60 min. A análise das superfícies após as medidas de anodização das duas etapas foi realizada utilizando-se espectroscopia de Raman, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Verificou-se que a fase anatase do TiO<sub>2</sub> foi detectada somente nos substratos polidos e que, os tamanhos dos grãos cristalinos foram sensivelmente afetados pelas variações nas frequências dos pulsos.

Palavras-chave: titânio, anodização, filme anódico, biomaterial.

### **INTRODUÇÃO**

Para melhorar a osseointegração do implante ortopédico várias técnicas de modificações químicas e topográficas do titânio têm sido consideradas. Alguns autores têm observado que as modificações de superfície, tais como polimento, ataque ácido, anodização, entre outros, podem ser capazes de melhorar a velocidade e a qualidade da osseointegração, resultando em um aumento da

deposição óssea e também em uma redução do período de reparação<sup>1-4</sup>. Alguns processos de modificação de superfície exibem características nanoestruturais que podem facilitar o crescimento e a fixação de células mesenquimais e osteoblastos devido ao aumento da área bioativa<sup>4-6</sup>.

Entre os métodos utilizados para melhorar as propriedades superficiais e o tempo de vida dos implantes, a aplicação de altas tensões de anodização tem atraído a atenção dos pesquisadores porque é um processo simples, reprodutível e capaz de influenciar a composição química, a morfologia, a rugosidade e a espessura dos filmes anódicos. Este processo pode transformar um óxido amorfo em cristalino, com uma rugosidade superficial na escala nanométrica, favorecendo assim, o crescimento de células osteoblásticas em orientações diferentes<sup>6, 7</sup>.

De acordo com Yao e colaboradores<sup>8</sup> as características nanométricas podem simular melhor o ambiente celular. Kim e colaboradores<sup>9</sup> indicaram que uma camada relativamente espessa e mais uniforme do que o óxido nativo aumenta a resistência à corrosão e à abrasão, além de aumentar a atividade celular.

Foi demonstrado que a cristalinidade exerce uma influência sobre o espalhamento de osteoblastos e, que uma superfície hidrófila mostra uma adsorção de proteína mais elevada do que uma superfície hidrofóbica, promovendo um efeito positivo sobre o crescimento celular<sup>2, 10</sup>.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi criar uma superfície mais biocompatível através da formação de anatase pelo uso de pulsos de baixa tensão no processo de anodização à temperatura ambiente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Chapas de titânio grau 2 (10 x 10 mm) foram mecanicamente polidas usando lixas de SiC de diferentes granulações, 400, 600 e 1200 *mesh*. Em seguida, estas chapas foram separadas em dois grupos e submetidas a dois tipos de polimento: i) uma parte das amostras foi eletropolida utilizando um equipamento para polimento eletrolítico (Buehler, Electromet 4) contendo uma solução constituída de 940 mL de CH<sub>3</sub>COOH glacial e 60 mL de HClO<sub>4</sub> concentrado<sup>11</sup>; ii) outra parte das amostras foi polida utilizando-se uma politriz rotativa (Allied Met Prep 3), com suspensão de diamante.

Antes da anodização, todas as amostras foram limpas em ultrassom com etanol durante 15 minutos e depois com água deionizada por mais 15 minutos. Uma

célula eletroquímica com dois eletrodos foi utilizada para a anodização. Uma amostra de titânio foi usada como eletrodo de trabalho, uma chapa de cobre foi usada como contra-eletrodo e, uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2,5 mol/L foi utilizada como eletrólito. Para anodizar cada amostra foi aplicada uma densidade de corrente de 0,1 A  $\text{cm}^{-2}$  e 30 V de tensão máxima. Um osciloscópio digital (MO2061 modelo da Minipa), um retificador de onda quadrada (GI21P-10/30) e um multímetro (modelo ET-2615A da Minipa) foram utilizados para este processo.

Os filmes anódicos foram identificados usando o espectrômetro Raman Horiba Scientific T64000, com feixe incidente de radiação laser de 514 nm. A topografia das superfícies anodizadas foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM, ZEISS DSM 940). A estrutura cristalina foi determinada através da utilização da técnica de difratometria de raios X, de baixo ângulo de difração (D8 Advance, Bruker Co.).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de estudar a formação de dióxido de titânio cristalino, o processo de anodização foi executado em duas etapas. Na primeira etapa, foi avaliado o efeito do tempo de anodização (15, 30 e 60 min), usando uma frequência de 100 Hz para um ciclo de trabalho de 40% de eficiência. Na segunda etapa, variou-se a frequência dos pulsos de corrente (10, 1, 0,33 Hz) fixando-se o tempo de anodização em 60 min. Os espectros Raman das amostras eletropolidas e anodizadas (Figura 1a, b) mostraram bandas fracas que se tornaram mais intensas com o aumento do tempo de anodização. A ausência de picos bem definidos é uma indicação de que os filmes sejam predominantemente amorfos, ou este resultado pode também estar relacionado com o fato do filme ser muito fino<sup>12, 13</sup>.

Após 60 minutos de anodização, considerando apenas as amostras polidas, observou-se um pico intenso em  $147 \text{ cm}^{-1}$  e três bandas claramente definidas, consistentes com os valores da literatura para a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ <sup>14</sup>. O aumento da cristalinidade, como resultado de um aumento no tempo de anodização está em concordância com as observações de Xing e colaboradores<sup>15</sup>.

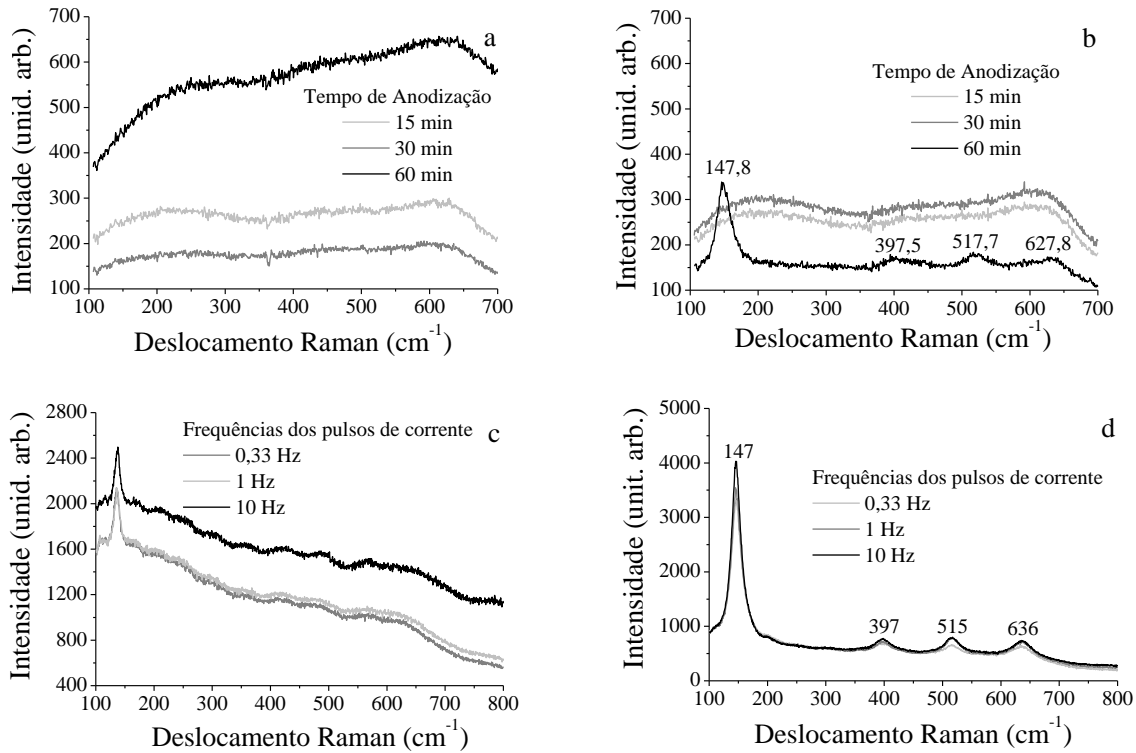


Figura 1: Espectros Raman dos filmes anódicos formados sobre superfícies de titânio: eletropolidas (a, c) e polidas (b, d).

Os espectros de DRX obtidos para as amostras polidas (Figura 2) mostraram que o filme de óxido anódico consistiu principalmente da fase anatase. O pico próximo de 25°, de maior intensidade relativa, pode ser mais um indicativo da presença de anatase, apesar do seu aparecimento ligeiramente deslocado para valores um pouco menores, o que pode ser devido a impurezas no banho eletrolítico durante a anodização, que foram incorporadas para a estrutura do filme, ou mudanças nos tamanhos das partículas.

A Figura 3 descreve as imagens obtidas por microscopia eletrônica dos filmes anódicos crescidos sobre os substratos polidos de titânio a diferentes frequências de pulsos de corrente. A morfologia desses filmes não se alterou significativamente com a diminuição da frequência de 100 para 0,33 Hz, mas um aumento no tamanho dos grãos foi observado com a diminuição da frequência.

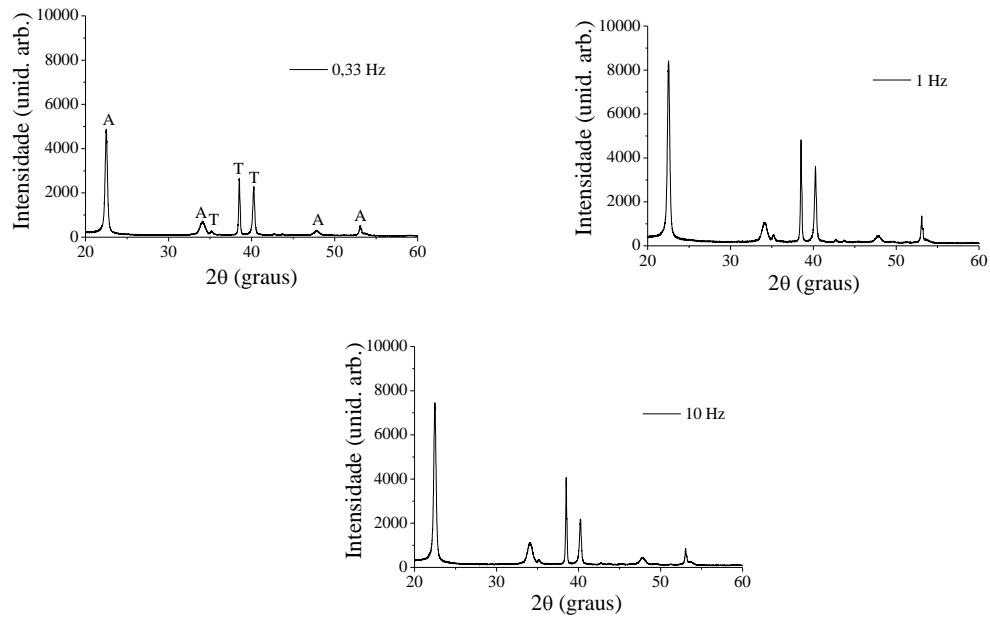


Figura 2: Difratoigramas das superfícies de titânio polidas e anodizadas (A = anatase, T= titânio).

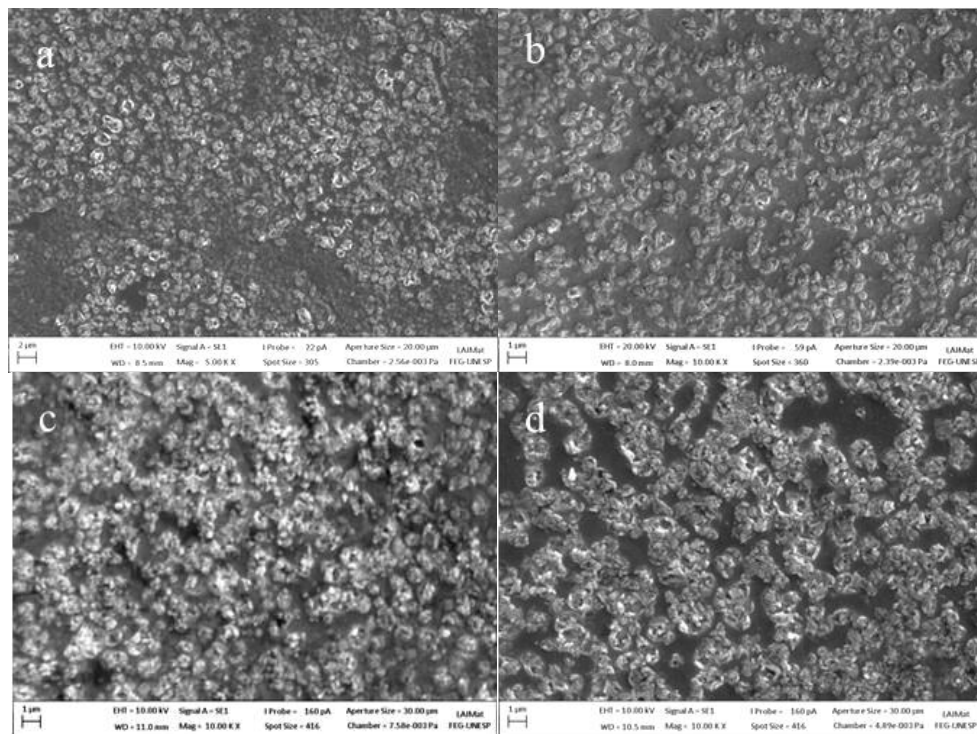


Figura 3: Imagens obtidas por SEM das superfícies de titânio polidas após a anodização em diferentes frequências de pulsos de corrente: 100 Hz (a); 10 Hz (b); 1 Hz (c) e 0,33 Hz (d).

O aumento no tamanho médio dos grãos pode ser entendido de forma semelhante ao crescimento dos cristais, em um processo de precipitação a partir de

uma solução supersaturada. A precipitação é composta de duas ocorrências distintas: a nucleação, ou formação inicial de cristais menores, e o crescimento subsequente destes cristais. Os cristais maiores se formam quando a taxa de crescimento dos cristais menores excede a taxa de nucleação. Há também um aumento do número e tamanho dos poros com a diminuição da frequência. Uma estrutura nodular tem sido sugerida na literatura<sup>15</sup>, constituída principalmente de grãos cristalinos de TiO<sub>2</sub>, que pode ser associada a manifestações de ruptura dielétrica do filme.

## CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho foi estudar a formação de anatase através da anodização com corrente pulsada. Verificou-se que a anatase só foi formada sobre as superfícies de titânio polido e que, a proporção dessa fase parece aumentar com o aumento do tempo de anodização. Os menores cristais foram obtidos a frequências maiores. Houve também um decréscimo no número e tamanho dos poros com o aumento da frequência.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada - UNICAMP pela obtenção dos espectros Raman e ao Dr. L. R. O. Hein pela obtenção das imagens por microscopia e pelos difratogramas.

## REFERÊNCIAS

1. Zuo, J.; Huang, X.; Zhong, X.; Zhu, B.; Sun, Q.; Jin, C. ; Quan, H.; Tang, Z.; Chen, W. J. *Biomed. Mater. Res. Part A*, v.11, p. 3278-3284, 2013.
2. Shokuhfar, T.; Hamlekhan, A.; Chang Jen, Y.; Choi, C. K.; Sukotjo, F. C.: *Int. J. Nanomedicine*, v.9, p. 3737-3748, 2014.
3. Polizzi, G. ; Gualini, F. ; Friberg, B.A. *Int. J. Prosthodont.*, v.26 ; p.350-358, 2013.
4. Rieger, E.; Dupret-Bories, A.; Salou, L.; Metz-Boutigue, M. H.; Layrolle, P.; Debry, C.; Lavallo, P.; Vrana, N. E. *Nanoscale*, v. 7, p. 9908–9918, 2015.
5. Doroudian, G.; Curtis, M. W.; Gang, A.; Russell, B. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, v.3, p.1040–1046, 2013.

6. Mu-Hyon, K.; Kyeongsoon, P.; Kyung-Hee, C.; Soo-Hong, K.; Se Eun, K.; Chang-Mo, J.; Jung-Bo, H. *Int. J. Mol. Sci.*, v.16, p.10324-10336, 2015.
7. Williamson, R. S.; Disegi, J.; Griggs, J. A.; Roach, M. D. *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, v.24, p. 2327-2335, 2013.
8. Yao, C.; Slamovich, E. B.; Webster, T. J. *J. Biomed. Mater. Res. A*, v.1, p. 157–166, 2008.
9. Kim, K.; Lee, B. A.; Piao, X. H.; Chung, H. J.; Kim, Y. J. *J. Periodontal Implant. Sci.*, v.43, p. 198-205, 2013.
10. Williamson, R.S.; Disegi, J.; Janokar, A. V.; Griggs, J. A.; Roach, M. D. *Surface & Coatings Technology*, v.277, p.278-288, 2015.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1558-09: Standard guide for electrolytic polishing of metallographic specimens. United States, 2009. 13p.
12. Alhomoudi, I. A.; Newaz, G. *Thin Solid Films*. v.517, p.4372-4378, 2010.
13. Si, H. Y.; Sun, Z. H.; Kang, X.; Zi, W. W.; Zhang, H. L. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.119, p.75-81, 2009.
14. Nettikaden, V. C.; Skeldon, P.; Thompson G.E. *Corrosion Science*, v.57, p. 49-55. 2012.
15. Xing, J.; Xia, Z.; Hu, J.; Zhang, Y.; Zhong, L. *Corrosion Science*, v.75, p. 212-219, 2013.

#### ANATASE FORMATION USING PULSED CURRENT ANODIZATION: COMPARING BETWEEN ELECTROPOLISHED AND POLISHED TITANIUM SUBSTRATES

In this study it was investigated the surface characteristics of TiO<sub>2</sub> anodic films on polished and electropolished titanium substrates obtained from different experimental conditions during pulsed current anodization. In a first step, it was evaluated the anodization time (15, 30 and 60 min) at a frequency of 100 Hz of current pulses. In a second step, it was evaluated the frequency of current pulses (10, 1 and 0.33 Hz) for an anodization time previously determined. The analysis of surfaces after anodization was performed using Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Anatase phase was detected only on polished substrates and the sizes of crystals were substantially affected by changes in the frequency of the pulses.

Key-words: titanium anodizing, anodic film, biomaterial.