Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

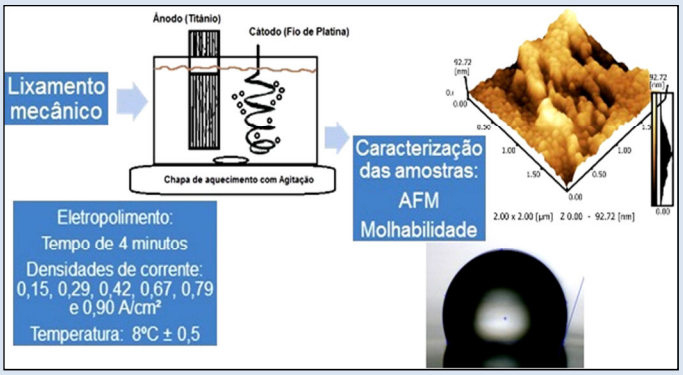
www.rlmm.org

ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS DE TITÂNIO

*Leonardo M. Antonini, José F. Matos, Sandra R. Kunst, Luciane T. Fuhr, Alana R. Schmidt W., Célia F. Malfatti**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Bento Gonçalves 9500, Sector 4, Prédio 75, Porto Alegre – Brasil

* *e-mail: celia.malfatti@ufrgs.br*



RESUMO

O emprego do titânio e outras ligas como implantes e próteses têm tido grande repercussão clínica nos últimos anos. No entanto, apesar do êxito clínico, esses biomateriais têm apresentado problemas devido a falhas que podem ocorrer pelo desgaste, fratura ou por reações alérgicas ocasionadas pela presença de íons metálicos dissolvidos ou partículas sólidas desprendidas do implante por fenômeno mecânico. Há inúmeros relatos na literatura demonstrando que a rugosidade da superfície de implantes de titânio afeta a taxa de osseointegração e fixação biomecânica. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito da densidade de corrente no processo de tratamento eletroquímico do Ti visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas. Para isso as amostras de Ti foram lixadas mecanicamente e submetidas um processo de tratamento eletroquímico em solução ácida. Nessa etapa do estudo variou-se a densidade de corrente, mantendo fixos os demais parâmetros. Após o processo de tratamento eletroquímico as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica, perfilometria e ensaios de molhabilidade. Resultados preliminares mostraram que é possível controlar a morfologia de superfícies nanoestruturadas a partir do controle da densidade de corrente.

Keywords: Titânio, Tratamento Eletroquímico, Biomateriais, Superfícies Nanoestruturadas.

STUDY OF THE EFFECT OF THE CURRENT IN THE PROCESS IN THE OBTAINING NANOSTRUCTURED SURFACE OF TITANIUM

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 occurs by loss 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 on the literature have been showed 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 electrochemical treatment of Ti to obtain nanostructured surfaces. The samples were mechanically sanded and electrochemical treatment on acid solution. After the electrochemical treatment the samples were characterized by atomic force microscopy, profilometry and wettability tests. Preliminary results showed that is possible to control the morphology of nanostructured surfaces by electrochemical treatment parameters control.

Palabras Claves: Titanium, Electrochemical Treatment, Biomaterials, Nanostructured Surfaces.

1. INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas estão sendo bastante empregados como dispositivos para implantes dentários, ortopédicos e cardiovasculares, devido as suas propriedades de baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade [1,2]. Implantes de titânio possuem elevada citocompatibilidade in vitro e in vivo com o osso, porém os mesmos não formam ligação química sendo somente incorporados no contato ósseo [2,3]. Um estudo envolvendo tratamento termo-químico sobre titânio indicou a formação de titanato como óxido predominante na superfície, com espessura de 7,9 ± 0,1 nm; esse óxido favoreceu a atividade biológica do implante, a partir do aumento do crescimento celular observado [2].

Estudos encontrados na literatura demonstram a relação entre a rugosidade da superfície, taxa de osseointegração e fixação biomecânica [4]. A rugosidade pode ser dividida em três níveis: macro (faixa de milímetros a dezenas de mícron e relacionada à geometria do implante); micro (entre um e dez mícron); e nano [4].

O perfil nanométrico desempenha um papel importante na adsorção de proteínas, adesão de células osteoblásticas e na taxa de osseointegração [4]. Entretanto, o perfil nanométrico é de difícil reprodução por tratamentos químicos, além de ser desconhecido o perfil que irá favorecer a adesão das células osteoblásticas [4]. Devido as suas propriedades e biocompatibilidade, o titânio é um material ideal para ter sua superfície tratada de modo a melhorar a topografia do implante [5].

Estudos de características superficiais morfológicas com liga Ti_6Al_4V têm 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.

Um estudo envolvendo mudanças na estrutura e na composição química da superfície depois de vários tempos de exposição de solução ácida frente ao meio biológico mostrou que o óxido TiO2 formado sobre uma superfície de Ti-cp aumentou a adesão de células osteoblásticas [7]. Normalmente esse óxido é denso e de poucos nanômetros, se desenvolve facilmente sobre a superfície de titânio quando este é exposto a soluções aquosas ou ao ar. Esse óxido tem uma estrutura relativamente estável e de baixa atividade química, promovendo dessa forma uma proteção contra a corrosão [8]. O aumento da densidade de corrente também foi observado no eletropolimento com eletrólito etanol:H_2SO_4 1M e etanol:H_2SO_4 3M, esse aumento da densidade corrente ocasionou a formação de um filme sobre a superfície do titânio, implicando na redução da dissolução anódica do metal [8].

Na anodização do titânio, ocorre a adsorção dos ânions da solução sobre a camada de óxido em formação, influenciada por parâmetros operacionais como temperatura, densidade de corrente e velocidade de agitação do eletrólito; a camada de óxido formada é normalmente porosa e está firmemente aderida ao substrato, o que beneficia a resposta biológica do implante [9,10].

Estudos apresentados na literatura já mencionavam a texturização da superfície de titânio marcada pela formação de óxido de titânio e relatavam a dependência da morfologia da superfície em função do eletrólito e dos parâmetros operacionais empregados no processo de eletropolimento [11,12]. Além da morfologia, a composição química da superfície exerce influencia sobre a molhabilidade da superfície, dessa forma a presença de óxidos pode ter contribuído para o aumento do valor do ângulo de contato [13]. Antonini, L. M. [14] identificou por difração de raios-x sobre amostras de titânio eletropolidas a presença de diversos óxidos de titânio, com predominância ao TiO_2, conforme também já mostrado por outros autores [15,16], que identificaram a presença de TiO_2 anatásio, rutilo e bruquita e [17-22] como TiO_2 rutilo e anatásio.

As propriedades dos filmes de óxido que são encontrados em superfícies titânio para implante possuem grande importância e sucesso na etapa de osseointegração. Um estudo que investigou as propriedades da superfície de óxidos anódicos formados sobre titânio comercial através de método galvanostático em ácido acético, mostrou uma espessura do óxido na faixa de 200 – 1000 nm; sendo a estrutura cristalina como amorfo, anatásio e uma mistura de anatásio com rutilo, conforme análise por difração de Raios-X e Espectroscopia

©2014 Universidad Simón Bolívar

Raman. A composição do óxido foi TiO_2 conforme analise por XPS. Estes resultados foram necessários para a elucidar a influencia das propriedades do óxido sobre a reação biológica [23].

Em um estudo de anodização sobre titânio a partir de ácido acético, potenciais foram aplicados respectivamente 100V, 200V, 280V e 380V e obtiveram-se as espessuras de óxidos 203 ± 53 nm, 608 ± 127 nm, 805 ± 112 nm e 998 ± 200 nm. Nesse mesmo estudo a rugosidade média aumentou com o aumento do potencial anódico aplicado; porém a rugosidade diminuiu a partir de 380 V. Mudanças que ocorrem na rugosidade da superfície irão alterar a porosidade do filme anódico [23]. Análise por DRX mostrou que quando o potencial aplicado 100V, 200V obtiveram TiO_2 anatásio ou TiO_2 Rutilo, em 280 V encontraram-se picos característicos de TiO_2 anatásio enquanto que em 380 V apareceu uma mistura de fase de TiO_2 anatásio e rutilo; para este último potencial análise por espectroscopia Raman identificou uma mistura de TiO_2 anatásio e rutilo. Acima do potencial de 380 V, verificou-se que com o aumento do potencial, aumentou a quantidade de TiO_2 rutilo na fase principal anatásio [23].

O ambiente para crescimento do óxido depende fortemente do eletrólito usado, dos parâmetros aplicados para o processo anódico, a densidade de corrente aplicada, a concentração do eletrólito, temperatura do eletrólito, velocidade de agitação e razão área do cátodo/ânodo [24]. As características superficiais de filmes anódicos estão diretamente relacionadas com o aumento da espessura do óxido. Estudos tem mostrado que a morfologia da superfície, composição química, estrutura cristalina e resistência a corrosão interferem sobre as propriedades dos filmes de óxidos anódicos [25].

2. PARTE EXPEREIMENTAL

Titânio foi usado como substrato (peças com 0,78 cm² de área exposta). Para preparar a superfície, as amostras foram polidas mecanicamente com lixas carbeto de silício na grana 240, 320, 400 e 600 e depois disso, elas foram para o tratamento eletroquímico.

No tratamento eletroquímico, utilizou-se um fornecimento de energia da fonte (MPC-303DI, Minipa). A solução de tratamento eletroquímico era constituída por ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e glicerina. Fios de platina foram usados como cátodo, e as amostras foram utilizadas como ânodo. Sendo que a relação de área cátodo/ânodo foi de aproximadamente 1,6:1.

Os valores de densidade de corrente utilizados para o processo de tratamento eletroquímico estão descritos na tabela 1. Além disso, foi utilizado o tempo de tratamento eletroquímico de 4 minutos e a temperatura do eletrólito foi controlada em 8°C ± 0,5.

Tabela 1. Descrição das amostras.

Amostra	*Ti15*	*Ti29*	*Ti42*	*Ti54*	*Ti67*	*Ti79*	*Ti90*
Densidade de corrente (A/cm^2)	0,15	0,30	0,40	0,55	0,70	0,80	0,90

Após o tratamento eletroquímico, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool antes da secagem com ar frio. A morfologia das amostras tratadas eletroquimicamente 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: Ra (rugosidade média da superfície), Rz (rugosidade média absoluta de pontos superiores e inferiores) e Rms (média da raiz quadrada da rugosidade média). A partir dessas imagens 2D obtidas por AFM (Microscopia de Força Atômica), 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

©2014 Universidad Simón Bolívar

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Morfologia

Conforme já mostrado por outros autores, a texturização da superfície do titânio está marcada pela formação de óxido e relataram a dependência da morfologia da superfície em relação ao eletrólito e aos parâmetros operacionais empregados no processo de eletropolimento [11,12].

A partir da figura 1 e da figura 2 é possível observar a morfologia superficial das amostras a partir das análises por AFM.

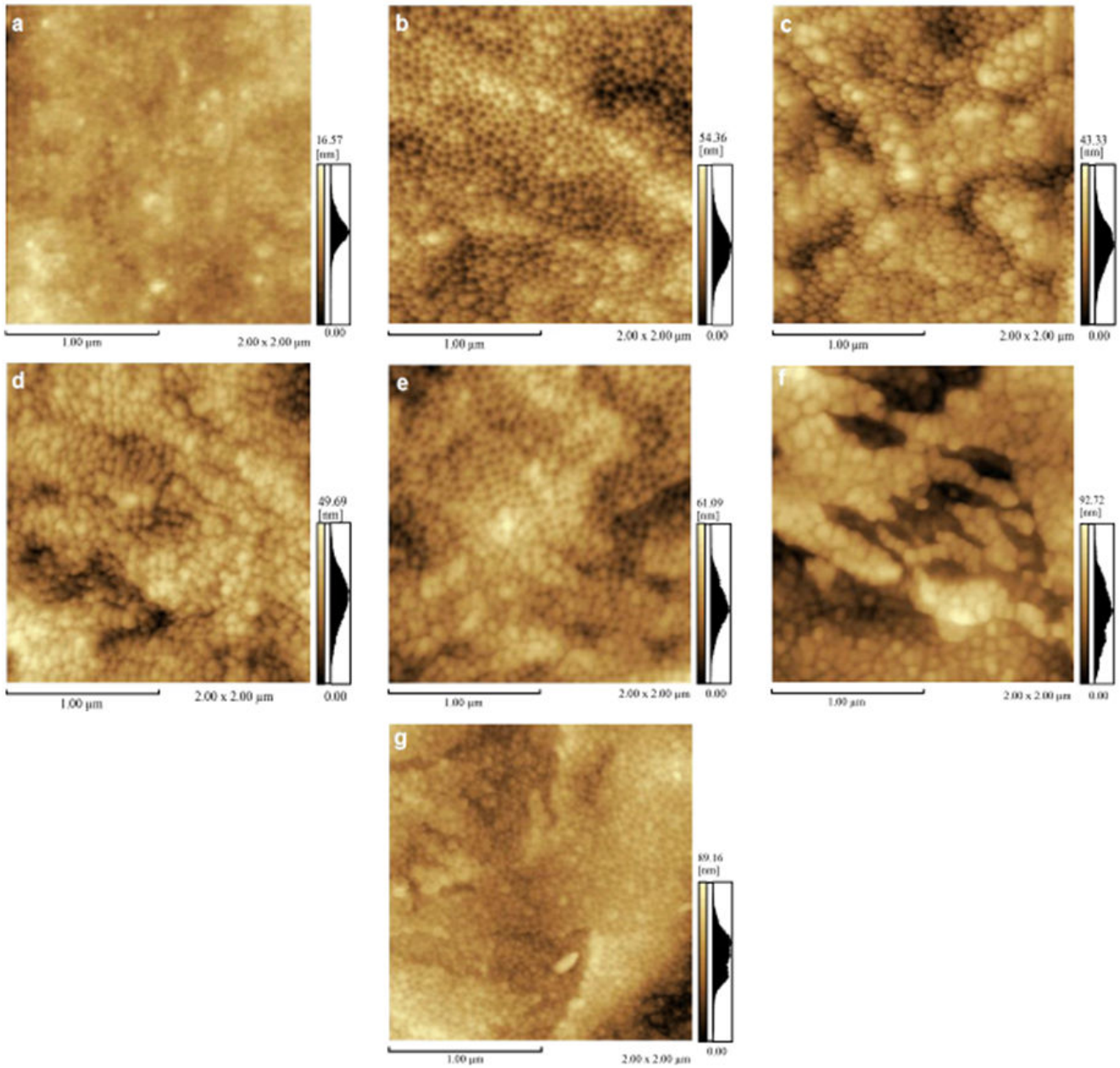


Figura 1. Imagens de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de 8ºC ± 0,5ºC e tempo de 4 minutos (a) Ti15 (b) Ti29 (c) Ti42 (d) Ti54 (e) Ti67 (f) Ti79 (g) Ti90.

©2014 Universidad Simón Bolívar

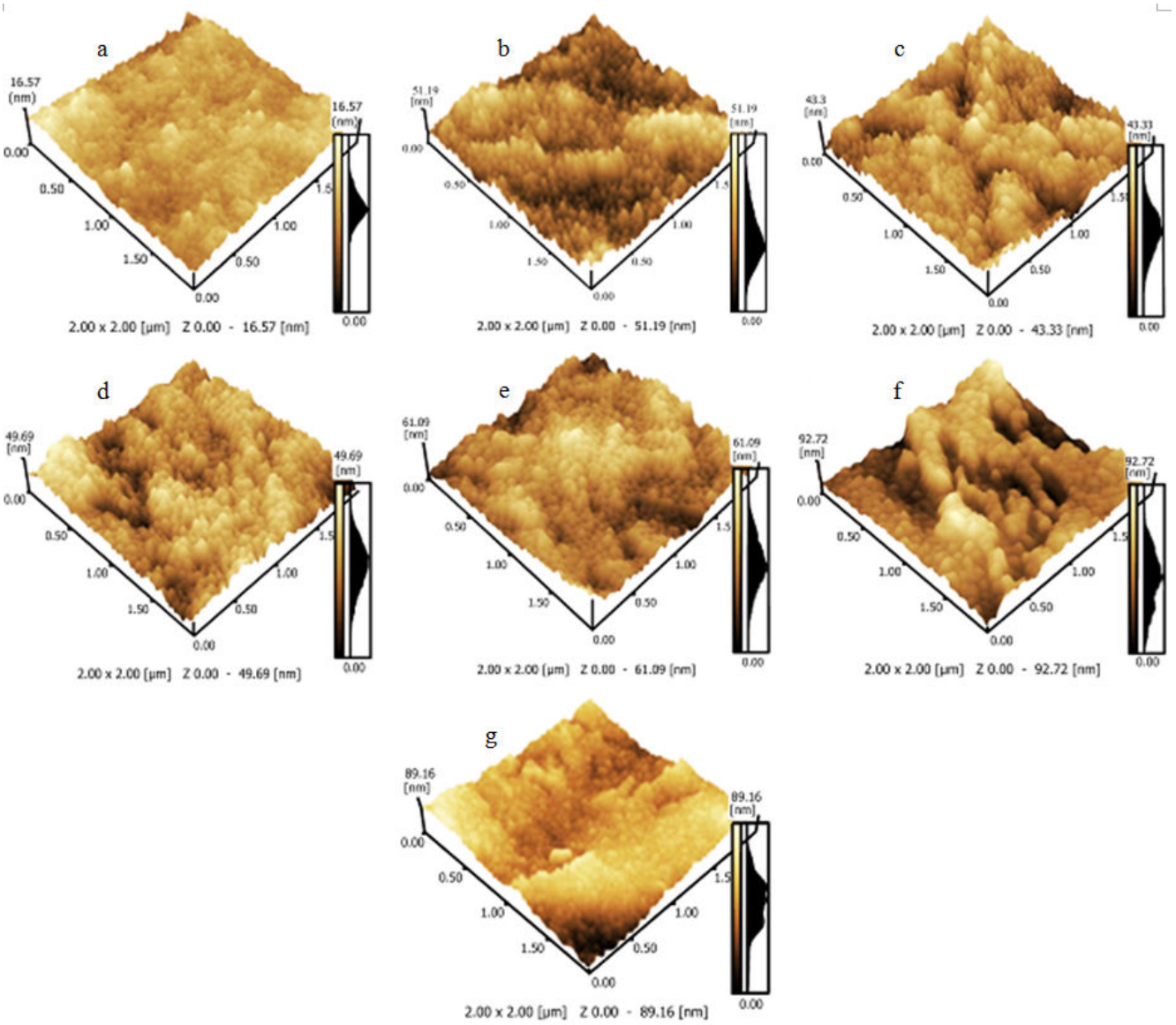


Figura 2. Imagens tridimensionais de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de 8ºC ± 0,5ºC e tempo de 4 minutos (a) Ti15 (b) Ti29 (c) Ti42 (d) Ti54 (e) Ti67 (f) Ti79 (g) Ti90.

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/cm², é possível observar uma tendência à estabilização da rugosidade (Ra), enquanto que a partir de 0,80 A/cm² 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/cm² tende a favorecer a formação de óxido sobre a superfície, reduzindo dessa forma a rugosidade, comparativamente aos valores de densidade de correntes menores que 0,80 A/cm². Conforme mostrado já por outros autores [14] a formação de óxidos em superfícies de titânio eletropolidas mostra a presença de diversos óxidos por meio da análise de DRX, com predominância ao TiO_2. Demais autores [15,16] identificaram esse óxido como TiO_2 anatásio, rutilo e bruquita;

©2014 Universidad Simón Bolívar

enquanto que outros autores relataram que esse óxido era TiO_2 rutilo e anatásio [17-22] tanto por DRX como por Espectroscopia Raman.

É possível observar para densidade de corrente na ordem de 0,80 A/cm² a formação de placas sobre a superfície da Figura 1f e 2f, evidenciando o crescimento de um filme. Um estudo onde encontraram mudanças na estrutura e composição química da superfície frente à exposição de solução ácida identificou a presença de TiO_2 como óxido sobre a superfície de titânio [7].

Tabela 2. Medida de rugosidade media, obtidas por AFM.

Amostra	*Ti15*	*Ti29*	*Ti42*	*Ti54*	*Ti67*	*Ti79*	*Ti90*
R_a (nm)	1,9 ± 1,1	6,1 ± 0,1	5,4 ± 0,9	5,4 ± 1,1	7,2 ± 0,4	10,9 ± 3,5	8,6 ± 2,6
R_z (nm)	11,2 ± 4,4	25,6 ± 1,6	21,5 ± 0,6	23,1 ± 1,7	31,1 ± 2,5	41,6 ± 6,3	36,0 ± 9,1
R_{ms} (nm)	2,5 ± 1,3	7,6 ± 0,2	6,7 ± 1,1	6,8 ± 1,1	8,9 ± 0,4	13,8 ± 4,1	10,6 ± 3,2

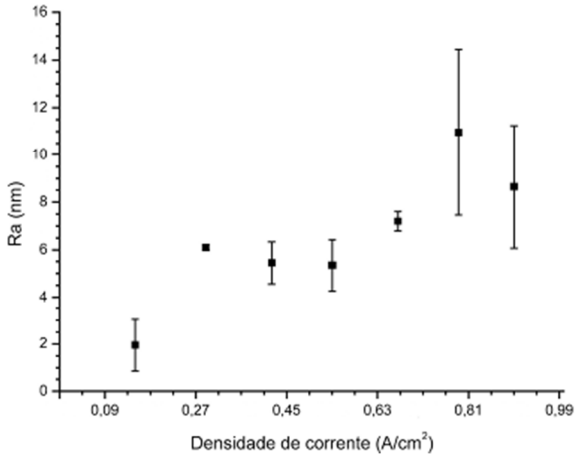


Figura 3. Variação do Ra com a densidade de corrente.

A partir da figura 4 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.

Alguns autores indicam que esse óxido tem espessura em torno de 7,9 ± 0,1 nm [2], enquanto que outros autores apresentam através de um processo potenciostático a formação de um óxido sobre titânio com espessura na faixa de 200 – 1000 nm [23].

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 tratamento eletroquímico. Outros autores [8] mostraram que o aumento da densidade de corrente foi observado no tratamento eletroquímico com etanol:H_2SO_4 1M e etanol:H_2SO_4 3M, sendo que esse aumento ocasionou a formação de um filme sobre a superfície de titânio, na forma de um óxido denso e de pouco nanômetros.

Segundo outros autores [23] em que realizaram um tratamento eletroquímico por meio de potencial anódico aplicado, a rugosidade média aumentou com o aumento do potencial, enquanto que acima de 380 V essa rugosidade diminui.

Analisando-se as imagens obtidas, observa-se para a amostra Ti15 (Figura 1a e Figura 2a), a formação de nanoestruturas mais definidas. A rugosidade obtida é mínima, tendo-se uma amostra quase plana. As maiores irregularidades são decorrentes provavelmente da etapa de lixamento mecânico.

Para valores densidade de corrente de 0,30 A/cm² (amostra Ti29), 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 tratamento eletroquímico.

Para valores de densidade de corrente de 0,40 A/cm², houve perda de regularidade na superfície, havendo uma clara distinção nos diâmetros das nanoestruturas encontradas em regiões de picos e de

©2014 Universidad Simón Bolívar

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.

Tabela 3. Diâmetro médio das nanoestruturas.

Amostra	*Ti15*	*Ti29*	*Ti42*	*Ti54*	*Ti67*	*Ti79*	*Ti90*
Diâmetro médio das nanoestruturas (nm)	Indefinida	38,0 ± 7	38,8 ± 5	34,4 ± 7	39,2 ± 6	51,4 ± 12	25,5 ± 5

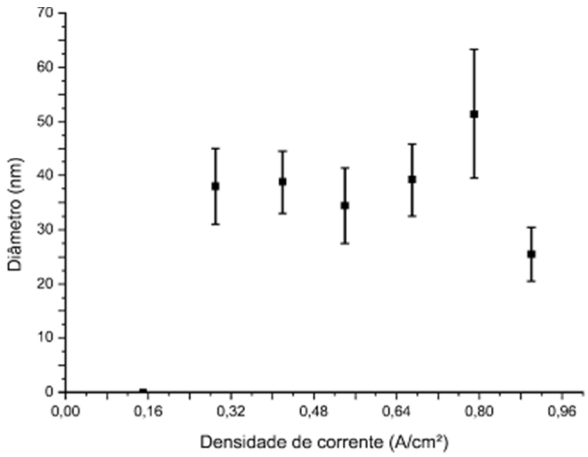


Figura 4. Relação entre diâmetro médio das nanoestruturas e densidade de corrente aplicada.

É possível observar que as nanoestruturas são bem definidas para as densidades de corrente 0,29 A/cm², 0,42A/cm², 0,54 A/cm², 0,67 A/cm² e 0,79 A/cm², o que indica que para valores de densidade de corrente muito baixos 0,15 A/cm², a dissolução da superfície metálica de titânio é muito lenta, enquanto valores de densidade de corrente muito elevados favorecem, possivelmente a formação de óxidos. Alguns autores [9,10] através de processos eletroquímicos salientam a influencia de parâmetros operacionais temperatura, densidade de corrente e velocidade de agitação do eletrólito na formação de uma camada de óxido porosa e firmemente aderida ao substrato.

3.2 Molhabilidade (Ângulo de contato)

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 hidrofilicidade, com o aumento da densidade de corrente. Nas densidades de corrente 0,42 A/cm², 0,54 e 0,67 A/cm² é possível observar a estabilização nos valores de ângulo de contato; essa estabilização está possivelmente associada à semelhança entre as morfologias nanométricas apresentadas por AFM (conforme figura 2c, 2d e 2e) e aos valores de rugosidade que se mostraram próximos. 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. Conforme apresentado por alguns autores, a morfologia e a composição química da superfície exercem influencia sobre a molhabilidade da superfície, sendo que a presença de óxido pode ter contribuído para o aumento no valor do ângulo de contato [13].

Tabela 4. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	*Ti15*	*Ti29*	*Ti42*	*Ti54*	*Ti67*	*Ti79*	*Ti90*
Ângulo de contato	76,9° ± 3	78,6° ± 1	66,1° ± 2	66,7° ± 2	67,0° ± 3	53,1° ± 3	59,7° ± 2

4. CONCLUSIONS

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que o aumento da densidade de corrente, tende a promover o aumento da rugosidade nanométrica 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, conforme pode ser visto pelas análises de AFM 2D e 3D. Valores de densidade de corrente muito baixos (0,15 A/cm²) fazem com que o processo de dissolução da

©2014 Universidad Simón Bolívar

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 com o aumento da densidade de corrente, porém para densidades de correntes intermediárias houve uma aproximação entre os valores de molhabilidade. Em todos os ensaios, a amostra com tratamento eletroquímico de densidade de corrente 0,90 A/cm² apresentou um comportamento diferenciado das demais, indicando possivelmente o favorecimento do crescimento de óxido em detrimento à dissolução da superfície metálica, para esse valor de densidade de corrente.

5. 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 Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

6. 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]. Klokkevold, P. R.; Nishimura, R. D.; Adachi, M.; Caputo, A. Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface. A torque removal study in the rabbits. Clin. Oral Implants Res., v 8, p 442-447, 1997.

[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 superficies 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.

[7]. Lamolle, S. F.; Monjo, M.; Lyngstadaas, S. P.; Ellingsen, J. E.; Haugen, H. J. The effect of hydrofluoric acid titanium surface on nanosctrutural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells. Biomaterials, n. 5, v. 30, pp. 736-742, 2009.

[8]. Huang, C. A.; Hsu, F.; Yu, C. H. Electropolishing behaviour of pure titanium in sulphuric acid-ethanol electrolytes with an addition of water. Corrosion Science, n. 2, v. 53, pp. 589-596, 2011.

[9]. Puippe, J. C. Surface treatments of titanium implants. European Cells and Materials, v. 5, n. 1, pp. 32-33, 2003.

[10]. Velten, D.; Biehl, V.; Aubertin, F.; Valeske, B.; Possart, W.; Breme, J. Preparation of TiO2 layers on cp-Ti and Ti6Al4V by termal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. Journal of Biomedical Materials Research, v. 59, n. 1, pp. 18-28, 2002.

[11]. Santos. A. R. Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio. (Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

[12]. Rosales-Leal, J. I.; Rodríguez-Valverde, M. A.; Mazzaglia, G.; Ramón-Torregrosa, P. J.; Díaz-Rodríguez, L.; García-Martínez, O.; Vallecillo-Capilla, M.; Ruiz, C.; Cabrerizo-Vílchez, M. A. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 365, n. 1-3, pp. 222-229, 2010.

[13]. Ponsonnet, L.; Reybier, K.; Jaffrezic, N.; Comte, V.; Lagneau, C.; Lissac, M.; Martelet, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. Materials Science and Engineering C, n. 4, v. 23, pp. 551-560, 2003.

[14]. Antonini, L. M. Superfícies nanoestruturadas de titânio e tratamento superficial com filmes Diamond Like Carbon (DLC). (Dissertação de

©2014 Universidad Simón Bolívar

Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

[15]. Alves, V. A.; Silva, L. A.; Boodts, J. F. C. Análise por difração de raios-X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO2/TiO2/CeO2. Química Nova, v. 23, n. 5, 2000.

[16]. Rodella, C. B. Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 Suportados em TiO2. (Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.

[17]. Vojtech, D.; Joska, L.; Leitner, J. Influence of a controlled oxidation at moderate temperatures on the surface chemistry of nitinol wire. Applied Surface Science, v. 254, pp. 5664-5669, 2008.

[18]. Vojtech, D.; Novák, P.; Novák, M.; Joska, L.; Fabián, T.; Maixner, J.; Machovic, V. Cyclic and isothermal oxidations of nitinol wire at moderate temperatures. Intermetallics, n. 6, v. 16, pp. 424-431, 2008.

[19]. Vojtech, D.; Voderova, M.; Fojt, J.; Joska, L.; Novák, P. Surface treatment of NiTi shape memory alloy and its influence on corrosion behaviour. Surface & Coatings Technology, v. 204, pp. 3895-3901, 2010.

[20]. Dhage, S. R.; Vandana, D. C.; Samuel, V.; Ravi, V. Synthesis of nanocrystalline TiO2 at 100°C. Materials Letters, n. 58, v. 17, pp. 2310-2313, 2004.

[21]. Firstov, G. S.; Vitchev, R. G.; Kumar, H.; Blanpain, B.; Van Humbeeck, J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. Biomaterials, v. 23, n. 24, pp. 4863-4871, 2002.

[22]. Vojtech, D.; Voderová, M.; Fojt, J.; Novák, P.; Kubásek, T. Surface structure and corrosion resistance of short-time heat-treated NiTi shape memory alloy. Applied Surface Science, n. 5, v. 257, pp. 1573-1582, 2010.

[23]. Taeng Sul, T.; Johansson, B. C.; Petronis, S.; Krozer, A.; Jeong, Y.; Wennerberg, A.; Albrektsson, T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, Crystal structure and chemical composition. Biomaterials, v. 23, pp. 491-501, 2002.

[24]. Sul, Y. T.; Johansson, C. B.; Jeong, Y.; Albrektsson, T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alcaline electrolytes. Medical Engineering and Physics, n. 5, v. 23, pp. 329-346, 2001.

[25]. Lausmaa, J. Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications. PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1991.

©2014 Universidad Simón Bolívar