

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

Superfícies nanoestruturas de titânio e tratamento superficial com filmes *Diamond Like Carbon (DLC)*

Leonardo Marasca Antonini

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais

PPGE3M

Superfícies nanoestruturas de titânio e tratamento superficial com filmes *Diamond Like Carbon (DLC)*

Leonardo Marasca Antonini

Químico Industrial

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2012

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider - Universidade Feevale

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Aos meus pais Eva Terezinha Marasca
Antonini e Dirceu da Silva Antonini, à
minha vó Helena Ninfa de Oliveira
Marasca e demais familiares mais
próximos, pela compreensão, apoio,
amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa durante o período de mestrado.

À Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, experiência, dedicação, paciência e amizade.

À Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller e ao Dr. Roberto Schroeder pelo aprendizado, apoio e amizade.

A Caroline Antunes pelo apoio e colaboração em análises de microscopia de força atômica (AFM).

Ao Químico Tiago de Abreu Siqueira pela indicação à bolsa de mestrado.

Ao Msc. Matias Korb pela ajuda com a formatação desta dissertação.

À Msc. Sandra Raquel Kunst e à Msc. Elen Leal da Silva com a etapa de caracterização eletroquímica das minhas amostras.

Ao Engenheiro Mecânico Gustavo Ludwig com as análises de MEV.

Aos alunos de iniciação científica Felipe Klein, Karine Parise, Leandro Brunholi, Leonardo Simoni, Rafael Gomes Mielczarski, Matheus Espindola de Souza, Juliana Lucca e Arthur Korbes pelo apoio, colaboração para realização deste trabalho e amizade durante todo o período do mestrado.

A todos meus amigos e profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio e contribuição neste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Titânio como biomaterial	4
3.2 Tratamentos de superfícies	4
3.2.1 Tratamentos químico-eletrquímicos	5
3.2.1.1 Ataque Ácido	5
3.2.1.2 Eletropolimento	5
3.2.1.3 Anodização	8
3.2.1.4 Rugosidade <i>versus</i> tratamentos químico-eletrquímicos	8
3.3 Revestimentos de DLC (<i>Diamond Like-Carbon</i>)	9
3.4 Interação célula-substrato	10
3.4.1 Adesão Celular	10
3.4.1.1 Fatores que afetam a adesão celular	11
3.4.1.2 Rugosidade <i>versus</i> adesão celular	12
3.4.1.3 Energia de superfície <i>versus</i> adesão celular	13
3.4.1.4 Composição química da superfície do implante	14
3.5 Resistência ao desgaste: tribologia	15
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1. Materiais empregados	19
4.2. Preparação do substrato metálico	22
4.3. Eletropolimento (polimento eletrquímico)	22
4.4. Eletrodeposição de filmes de DLC	24
4.5. Caracterização das amostras eletropolidas e das amostras eletropolidas com revestimento de DLC	24
4.5.1. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)	25
4.5.2. AFM (Microscopia de Força Atômica)	25
4.5.3. Perfilometria de contato	26
4.5.4. Molhabilidade	26
4.5.5. Polarização potenciodinâmica	27
4.5.6. Ensaio de desgaste	28
4.5.7. Espectroscopia Raman	28

4.5.8 Difração de raios - X com incidência de ângulo rasante.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Influência dos parâmetros operacionais no processo de eletropolimento.....	30
5.1.1 Influência do tempo e das densidades de correntes de eletropolimento	30
5.1.1.1 Morfologia.....	30
5.1.1.2 Molhabilidade.....	40
5.1.1.3 Conclusões Parciais	41
5.1.2 Influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de eletropolimento de 2 min.....	42
5.1.2.1 Morfologia.....	42
5.1.2.2 Molhabilidade.....	50
5.1.2.3 Conclusões Parciais	50
5.1.3 Influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de eletropolimento de 8 min.....	52
5.1.3.1 Morfologia.....	52
5.1.3.2 Molhabilidade.....	60
5.1.3.3 Conclusões Parciais	61
5.2 Elaboração dos filmes de DLC.....	62
5.2.1 Morfologia das amostras circulares inicialmente eletropolidas	62
5.2.2 Molhabilidade das amostras ALt8i19T8C e ALt8i42T8C	67
5.2.3 Difração de raios - X com incidência de ângulo rasante da amostra eletropolida	67
5.2.4 Morfologia da amostra DLCALt8i42T8C.....	68
5.2.5 Molhabilidade da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.....	69
5.2.6 Espectroscopia Raman.....	70
5.2.7 Caracterização eletroquímica do substrato eletropolido e com DLC	72
5.2.8 MEV das amostras antes e após ensaio eletroquímico de polarização	73
5.2.9 Ensaio de resistência ao desgaste.....	77
5.2.10 Conclusões Parciais	79
6. CONCLUSÕES.....	80
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8. TRABALHOS PUBLICADOS.....	84
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.	18
Figura 2: Imagens por microscopia óptica das amostras de Ti-cp retangulares (a) e circulares (b).	20
Figura 3: Imagens de MEV (a,c) e EDS (b,d) para as amostras retangulares (a,b) e circulares (c, d) de Ti-cp.	21
Figura 4: Eletropolimento.	22
Figura 5: Definição de ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido [adaptada de 13]...	26
Figura 6: Representação do ângulo formado entre a gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica (b) Superfície hidrofílica [adaptada de 13].	27
Figura 7: Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de OCP e polarização potenciodinâmica.	28
Figura 8: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de 2 minutos: (a) ALt2i29T8, (b) ALt2i42T8, (c) ALt2i54T8, (d) ALt2i67T8, (e) ALt2i79T8 e (f) ALt2i90T8.	32
Figura 9: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de 4 minutos: (a) ALt4i29T8, (b) ALt4i42T8, (c) ALt4i54T8, (d) ALt4i67T8, (e) ALt4i79T8 e (f) ALt4i90T8.	32
Figura 10: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de 8 minutos: (a) ALt8i29T8, (b) ALt8i42T8, (c) ALt8i54T8, (d) ALt8i67T8, (e) ALt8i79T8 e (f) ALt8i90T8.	33
Figura 11: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de 2 minutos: (a) ALt2i29T8, (b) ALt2i42T8, (c) ALt2i54T8, (d) ALt2i67T8, (e) ALt2i79T8 e (f) ALt2i90T8.	33
Figura 12: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de tempo de 4 minutos: (a) ALt4i29T8, (b) ALt4i42T8, (c) ALt4i54T8, (d) ALt4i67T8, (e) ALt4i79T8, (f) ALt4i90T8.	34
Figura 13: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C e no tempo de 8 minutos: (c) ALt8i29T8, (f) ALt8i42T8, (i) ALt8i54T8, (m) ALt8i67T8, (p) ALt8i79T8 e (s) ALt8i90T8.	34
Figura 14: Relação entre o diâmetro médio e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.	36

Figura 15: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.	37
Figura 16: Relação entre os valores (µm) de Ra, Rt e Rms e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.	39
Figura 17: Relação entre o ângulo de contato e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.	41
Figura 18: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.	44
Figura 19: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.	45
Figura 20: Relação entre o diâmetro médio e variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.	46
Figura 21: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: (a) 0,10 A/cm ² e (b) 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.	47
Figura 22: Relação entre os valores (µm) de Ra, Rt e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.	49
Figura 23: Relação entre o ângulo de contato e a variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.	50
Figura 24: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.	54
Figura 25: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.	55
Figura 26: Relação entre o diâmetro médio e variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.	56
Figura 27: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: (a) 0,10 A/cm ² e (b) 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.	57
Figura 28: Relação entre os valores (µm) de Ra, Rt e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.	59
Figura 29: Relação entre o ângulo de contato e a variação da temperatura para as densidades de corrente 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.	60
Figura 30: Imagens bidimensionais de AFM para as amostras circulares inicialmente eletropolidas.	63
Figura 31: Imagens tridimensionais de AFM para as amostras circulares inicialmente eletropolidas.	64
Figura 32: Imagens bidimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.	65
Figura 33: Imagens tridimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.	65

Figura 34: Imagens ópticas de perfilometria de contato para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.	66
Figura 35: Resultado da Difração de Raios X com Incidência de Ângulo Rasante (5°) sobre a amostra eletropolida (ALt8i42T8CR11).....	68
Figura 36: Imagens bidimensionais de AFM da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.....	69
Figura 37: Imagens tridimensionais de AFM da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.....	69
Figura 38: Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras eletropolida e eletropolida com DLC.	71
Figura 39: Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras eletropolida e eletropolida com DLC até 800 cm^{-1}	71
Figura 40: Curvas de potencial de circuito aberto para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (ALCB1); Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (DLCALt8i42T8CR6).....	72
Figura 41: Curvas de polarização para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (ALCB1); Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (DLCALt8i42T8CR6).	73
Figura 42: Imagens obtidas no MEV da região não polarizada para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (a,b); Ti-cp eletropolido (c,d) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (e,f).	75
Figura 43: Imagens obtidas no MEV da região polarizada para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (a,b); Ti-cp eletropolido (c,d) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (e,f).	76
Figura 44: Resultados dos ensaios de desgaste para os três tipos de sistemas estudados a 0,5 N.	78
Figura 45: Imagens obtidas no MEV das trilhas resultantes dos ensaios de desgastes.	78
Figura 46: Perfil das trilhas da amostra eletropolida e eletropolida com revestimentos DLC.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da chapa e barra de Ti-cp grau 2 utilizada na pesquisa [adaptada de 47].....	19
Tabela 2: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência do tempo de eletropolimento para as densidades de correntes de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² , na temperatura de 8°C.....	23
Tabela 3: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² com tempo de eletropolimento de 2 minutos.....	23
Tabela 4: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² com tempo de eletropolimento de 8 minutos.....	24
Tabela 5: Parâmetros de desgaste utilizados para os três tipos de sistemas avaliados.....	28
Tabela 6: Diâmetros médios das nanoestruturas com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C.....	35
Tabela 7: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C.....	36
Tabela 8: Medidas de rugosidade (µm) das amostras com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C.....	38
Tabela 9: Ângulos de contato das amostras com variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm ² na temperatura de 8°C.....	40
Tabela 10: Diâmetros médios das nanoestruturas com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.....	46
Tabela 11: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.....	47
Tabela 12: Medidas de rugosidade (µm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.....	48
Tabela 13: Ângulos de contato das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 2 minutos.....	50
Tabela 14: Diâmetros médios das nanoestruturas com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.....	56
Tabela 15: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.....	57
Tabela 16: Medidas de rugosidade (µm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.....	58

Tabela 17: Ângulos de contato das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm ² no tempo de 8 minutos.....	60
Tabela 18: Parâmetros operacionais das amostras circulares inicialmente eletropolidas. ..	62
Tabela 19: Medidas de rugosidade (nm) para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.....	66
Tabela 20: Diâmetros médios das nanoestruturas para as amostras ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.	66
Tabela 21: Medidas de rugosidade (µm) para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.....	67
Tabela 22: Ângulos de contato para as amostras eletropolidas com 0,19 A/cm ² e 0,42 A/cm ²	67
Tabela 23: Valores rugosidade para a amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.	69
Tabela 24: Medidas de ângulo de contato dos filmes eletrodepositados para as amostras DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM Microscopia de Força Atômica

ASTM American Society for Testing and Materials

COF Coeficiente de Fricção

DLC Diamond Like Carbon

DMF Dimetilformamida

ECS Eletrodo de Calomelano Saturado

FIB-HR-TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução com Feixe de Íons

GI-XRD Difração de Raios-X com Incidência Rasante

LAPEC Laboratório de Pesquisa em Corrosão

Máx. Máximo

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP Potencial de Circuito Aberto

PACVD Deposição Química por Vapor Assistido por Plasma

PBS Phosphate Buffered Saline

PIB Produto Interno Bruto

SPM Scanning Probe Microscope

vol. Volume

XPS Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
°	Ângulo
"	Polegada
#	Grana
θ	Ângulo teta
γ_{LV}	Tensão Superficial do Líquido em Equilíbrio com o Vapor
γ_S	Energia de Superfície do Sólido
γ_{SL}	Energia de Interface Sólido-Líquido
μm	Micrometro
A	Ampére
A/cm^2	Ampére por Centímetro Quadrado
Al	Alumínio
C	Carbono
cm^{-1}	Por Centímetro
E_{corr}	Potencial de corrosão
F^-	Íon Fluoreto
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
HF	Ácido Fluorídrico
H_3PO_4	Ácido Fosfórico
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_2O	Água
Hz	Hertz
i	Densidade de Corrente
KCl	Cloreto de Potássio
KHPO_4	Hidrogenofosfato de Potássio
Kv	Kilovolts
O	Oxigênio

Mo	Molibdênio
M	Molaridade
min	Minutos
mm	Milímetro
mN	Milnewton
mV	Milivolts
mV.s ⁻¹	Milivolts por segundos
N	Newton
NaCl	Cloreto de Sódio
Na ₂ HPO ₄	Hidrogenofosfato de Sódio
Ni	Níquel
nm	Nanometro
O ₂	Oxigênio
Pd	Paládio
Ra	Rugosidade Média
Rms	Rugosidade Média Quadrática
Rt	Rugosidade entre Pico Mais Alto e Vale Mais Baixo
Rz	Média Aritmética dos Cinco Maiores Valores de Rugosidade
Ry	Rugosidade Máxima
s	Segundos
sp ²	Hibridização
sp ³	Hibridização
t	Tempo
Ti	Titânio
Ti-cp	Titânio Comercialmente Puro
TiO ₂	Dióxido de Titânio
u.a.	Unidade Alternativa
V	Vanádio

RESUMO

As propriedades físicas, químicas e mecânicas de superfícies de titânio e suas ligas têm sido estudadas buscando uma melhor osseointegração para aplicação em implantes biomédicos. Tais propriedades do material a ser utilizado em implantes têm apresentado influência direta na qualidade da interface osso-implante e uma relação direta com a rugosidade em escala nanométrica e micrométrica, porosidade e molhabilidade (energia de superfície) da superfície. Nesse contexto, estudos relacionados com o processo de eletropolimento de superfícies metálicas de titânio e suas ligas têm sido desenvolvidos visando controlar a morfologia da superfície através da escolha de parâmetros experimentais adequados, para a obtenção de superfícies com diferentes texturas. Dessa forma o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência dos parâmetros operacionais no processo de eletropolimento de Ti-cp, visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas com controle morfológico. Foi avaliado o efeito de filmes de DLC (*Diamond Like Carbon*) eletrodepositados a partir de uma solução orgânica de Dimetilformamida sobre a superfície eletropolida. A etapa de caracterização morfológica das superfícies eletropolidas e eletropolidas revestidas com DLC se deram por meio de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria de contato. Além disso, as superfícies obtidas foram caracterizadas quanto à molhabilidade (ensaio da gota séssil), comportamento eletroquímico (monitoramento do potencial de circuito aberto e curvas de polarização potencioestáticas) e resistência ao desgaste (ensaio tribológico do tipo *ball-on-plate*). Os filmes de DLC também foram caracterizados por espectroscopia Raman. Os resultados obtidos evidenciaram o efeito dos parâmetros operacionais sobre o controle da morfologia das superfícies de Ti-cp eletropolidas. A obtenção dos filmes DLC foi favorecida em superfícies eletropolidas com a presença de óxidos de titânio. As amostras eletropolidas e revestidas com DLC apresentaram valor do potencial de circuito aberto menos ativo comparativamente ao titânio sem revestimento. Contudo, apenas a presença do óxido formado durante o processo de eletropolimento também contribuiu para o aumento da resistência à corrosão. Ensaio de desgaste mostraram que a superfície eletropolida sofreu um processo de deformação, enquanto que a amostra eletropolida com revestimento de DLC apresentou melhor resistência ao desgaste.

ABSTRACT

The physical, chemical and mechanical properties of surface titanium and its alloys have been studied, searching better osseointegration for use in biomedical implants. Such properties of the material used as implants has shown direct influence on the quality of the bone-implant interface and a direct relationship with the roughness in nanometric and micrometric scale, porosity and wettability (surface energy) of the surface. In this context, studies associated to the electropolishing process of metal surfaces of titanium and its alloys have been developed to control the morphology of the surface by choice of the adequate experimental parameters to obtain surfaces with different textures. Therefore the present work aims evaluating the influence of operating parameters in the process of Ti-cp, electropolishing to obtain nanostructured surfaces with controlled morphology. The effect of DLC (*Diamond Like Carbon*) films electrodeposited was evaluated from an organic solution of Dimethylformamide (DMF) on the electropolished surface. The morphological characterization of electropolished surfaces and electropolished coated with DLC surfaces was made by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and contact profilometry. Moreover, the surfaces obtained were characterized as wettability test (sessile drop test), electrochemical behaviour (monitoring the open circuit potential and potentiodynamic polarization curves) and wear (tribological test of type *ball-on-plate*). The DLC films were also characterized by Raman spectroscopy. The results showed the effect of operating parameters about control of morphology of the electropolished titanium surfaces. The obtaining of DLC films was favored in electropolished surfaces. The samples electropolished and coated with DLC showed open circuit potential less active compared to titanium without coating, at the same time, the presence of the oxide formed during the electropolishing process also contributes to the corrosion resistance increase. Wear tests shown that the electropolished sample with a DLC coating showed better wear resistance.

1. INTRODUÇÃO

Em uma crescente demanda de metais e suas ligas em aplicações como biomateriais, verificou-se a importância do estudo e controle sobre as propriedades desses materiais, tais como resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, resistência mecânica e resistência à fadiga. Embora exista uma variedade de materiais com diversas propriedades, é importante salientar que metais utilizados em implantes venham a ser altamente resistentes a tensões mecânicas e à corrosão, considerando que os produtos de corrosão são sais do metal, os quais estando no meio extracelular poderão ser nocivos aos tecidos, causando sua inflamação e conseqüentemente a necrose.

Dentre esses metais destaca-se o titânio como sendo um material de elevada resistência mecânica e térmica, baixa massa específica, alta resistência à corrosão e boa biocompatibilidade [1,2]. A partir do interesse em aplicações biomédicas e na melhora do processo de osseointegração osso-implante, processos de tratamentos superficiais como o eletropolimento vêm sendo propostos.

Estudos do processo de eletropolimento têm sido desenvolvidos visando à modificação da textura da superfície de titânio e suas ligas [3]. Através do processo de eletropolimento busca-se realizar um polimento superficial mantendo a estrutura de grão original [4]. O eletropolimento pode ser considerado um processo anódico em que ocorre a liberação de oxigênio simultaneamente com a remoção do material da superfície. Essa exposição do oxigênio à superfície poderá fazer com que ocorra a passivação da mesma por óxidos metálicos, aumentando desta forma a resistência à corrosão [5].

Estudos recentes têm mostrado que o ataque com ácidos, podem promover a formação de superfícies mais rugosas em uma escala micrométrica [3]. Essa rugosidade tem sido mencionada como um fator que diminui a taxa de osseointegração e a fixação biomecânica do material [3]. No entanto, outros autores [6, 7] têm mostrado que a rugosidade influencia diretamente e de forma positiva sobre o processo de osseointegração.

A utilização de revestimentos de DLC (*Diamond like carbon*) tem atraído grande interesse tanto de pesquisadores quanto no meio industrial e tecnológico devido a importantes propriedades como hemocompatibilidade, biocompatibilidade, alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistividade elétrica e condutividade térmica elevada, inércia química, excelente resistência à corrosão e ao desgaste.

Filmes DLC sobre Ti-cp e suas ligas são elaborados por meio de várias técnicas, conforme já citado por alguns autores, dentre elas deposição por feixe de íons [8], deposição química por vapor assistido por plasma (PACVD) [9], deposição física por vapor [10]; e mais recentemente pela técnica de eletrodeposição [11]. Esses filmes eletrodepositados sobre Ti-cp ou suas ligas a partir de uma solução orgânica, têm apresentado grande potencial para aplicação como revestimentos protetores à base de carbono.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos parâmetros operacionais no processo de eletropolimento de Ti-cp, visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas com controle da morfologia. Além disso, pretende-se avaliar o efeito da aplicação de filmes de DLC (*Diamond Like Carbon*) eletrodepositado sobre a superfície eletropolida de Ti-cp.

Objetivos específicos:

- eletropolir superfícies de Ti-cp variando os parâmetros operacionais (temperatura do eletrólito, tempo de eletropolimento e densidade de corrente aplicada);
- eletrodepositar filmes DLC sobre superfície após eletropolimento;
- caracterizar as superfícies eletropolidas e eletropolidas revestidas com DLC, quanto à morfologia e composição;
- caracterizar as superfícies eletropolidas e eletropolidas revestidas com DLC, quanto à resistência ao desgaste;
- caracterizar as superfícies eletropolidas e eletropolidas revestidas com DLC quanto à resistência à corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio como biomaterial

Os biomateriais podem ser usados para implantação permanente no corpo humano ou como um suporte temporário de células e tecidos. A superfície desses materiais deve fornecer sinais químicos e físicos que guiem a diferenciação e agrupamento de células para formarem tecidos biofuncionais [12].

Um biomaterial precisa apresentar algumas características importantes, tais como: biocompatibilidade; biofuncionalidade; textura de superfície compatível com a adesão celular; resistência à corrosão, para manter as propriedades mecânicas e impedir a degradação do material frente aos fluídos corporais, entre outras propriedades [13].

Um bom biomaterial precisa estimular o ambiente biológico a responder de modo positivo. O titânio é o metal que reúne o maior número de requisitos para uso em cirurgias, se enquadrando dentro do grupo de metais chamados “metais especiais” [14].

O titânio pode corroer rápido ou lentamente, dependendo das condições do meio. Pode ocorrer em duas condições: em anaerobiose, onde a água é o agente de oxidação e em aerobiose, onde o oxigênio é o agente de oxidação [12]. O titânio e suas ligas de nióbio, tântalo, zircônio e ródio são conhecidos por possuírem excelente resistência à corrosão na água. Quando implantados, esses metais são protegidos por uma camada de óxido densa e passiva com baixa solubilidade e baixa reatividade a moléculas orgânicas [15].

Há uma tendência de se considerar o titânio como sendo ideal para implantes, pois é inerte, ou seja, não libera íons que possam reagir com moléculas orgânicas, e apresenta boas propriedades mecânicas [16].

3.2 Tratamentos de superfícies

Para implantes ósseos de titânio, têm sido utilizados tratamentos simples de jateamento e imersões em ácidos [17], tratamento termoquímico [4], tratamentos eletroquímicos e anodização de superfícies [4,18].

3.2.1 Tratamentos químico-eletroquímicos

Os tratamentos químicos com ácidos, anodização e eletropolimento criam uma determinada rugosidade e ativam a superfície por meio de alteração estrutural da camada de óxido [13].

3.2.1.1 Ataque Ácido

O tratamento superficial de Ti e suas ligas pode ser realizado por meio do ataque com ácidos. Os ácidos mais utilizados tem sido ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico. Após o ataque ácido, realiza-se a imersão em soluções de ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio, a fim de se obter uma camada estável de óxido [13].

Um estudo envolvendo mudanças na estrutura e na composição química da superfície depois de vários tempos de exposição da solução de ácido fluorídrico frente ao meio biológico mostrou que o óxido TiO_2 formado sobre uma superfície de Ti-cp tratado com HF aumentou a adesão de células osteoblásticas [19].

Resultados apresentados na literatura [20] propõe um mecanismo de ação do fluoreto (F) no tratamento de implantes com HF. De acordo com esse estudo o fluoreto acelera a regeneração do osso e estimula o crescimento de células ósseas; outra hipótese é que o fluoreto forme uma ligação química direcional com o osso.

Em um estudo relacionando o tempo de tratamento da superfície de titânio com HF evidenciou um importante efeito do tempo de tratamento sobre a morfologia da superfície em escala micrométrica e nanométrica [19].

3.2.1.2 Eletropolimento

Ti-cp é frequentemente usado em estudos de engenharia química e biomédica devido a sua superior capacidade de resistência à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas apropriadas. Normalmente um óxido denso de poucos nanômetros é desenvolvido facilmente e rapidamente sobre a superfície de titânio quando este é exposto a soluções aquosas ou ar. Este óxido denso, normalmente TiO_2 , tem uma estrutura relativamente estável e de baixa atividade química, promovendo dessa forma uma proteção contra a corrosão do Ti [2].

Normalmente o eletropolimento revela a estrutura cristalina do metal a ser eletropolido [11]. Apesar de diferentes fases, diferentes orientações dos grãos e várias

imperfeições cristalinas nos materiais metálicos, uma superfície nivelada e brilhante pode ser obtida por eletropolimento através da dissolução anódica em um eletrólito adequado. Espécies químicas que governam o mecanismo de controle da transferência de massa são fortemente dependentes do tipo de eletrodo e do eletrólito [21].

Muitos pesquisadores têm mostrado que superfícies de titânio e ligas de titânio podem ser eletropolidas em eletrólitos tais como: a) ácido acético:ácido perclórico, b) ácido fluorídrico:ácido nítrico:ácido sulfúrico (H_2SO_4), c) ácido sulfúrico:ácido fosfórico e d) ácido sulfúrico:metanol [22].

Estudos de eletropolimento com superfícies de titânio e ligas de titânio em eletrólito de ácido sulfúrico:metanol apresentaram baixo potencial de polarização requerido para o eletropolimento ocorrer. Esse eletrólito é mais sustentável e conveniente para eletropolimento de titânio e ligas de titânio; no entanto o metanol possui baixo ponto de ebulição e é tóxico. Eletropolimento de titânio e ligas com adição de pequenas quantidades de água ao eletrólito tem mostrado um eletropolimento pobre, isso pode estar atribuído à formação de um óxido denso e estável sobre a superfície do metal [22].

Um estudo de eletropolimento com Ti-cp em eletrólito ácido sulfúrico:etanol a $25^\circ C$ sem adição de água, mostrou um aumento da densidade de corrente anódica com a diminuição da concentração de H_2SO_4 de 5 M para 1 M do eletrólito. Porém para uma diminuição da concentração de H_2SO_4 de 1 M para 0,5 M, houve uma diminuição da densidade de corrente anódica [2].

Tanto para o eletrólito etanol: H_2SO_4 5 M e etanol: H_2SO_4 1 M a polarização anódica do titânio seguiu a relação de Tafel; a densidade de corrente anódica aumentou com o aumento do sobrepotencial e isto implica que a dissolução anódica depende da resistência à transferência de carga entre a amostra e o eletrólito, logo o eletropolimento não ocorre nas condições de etanol: H_2SO_4 0,5 M e etanol: H_2SO_4 1 M [2].

Um elevado aumento da densidade de corrente também foi possível de ser observado no eletropolimento com o eletrólito etanol: H_2SO_4 1 M e etanol: H_2SO_4 3 M. Esse aumento da densidade de corrente ocasionou a formação de um filme sobre a superfície do titânio, implicando na redução da dissolução anódica do metal [2].

Uma superfície nivelada e brilhante foi encontrada sobre o titânio, quando este foi eletropolido em eletrólito de etanol: H_2SO_4 3 M. Uma rugosidade superficial somente foi

encontrada quando o eletropolimento ocorreu em eletrólito de etanol:H₂SO₄ 0,5 M e 1 M [2].

Huang et al. [2] também mostrou um estudo de eletropolimento em etanol:H₂SO₄ com adição de água, sendo que houve uma diminuição na densidade de corrente limite quando 0,5 vol.% H₂O foi adicionada ao eletrólito. Enquanto que com a adição de 0,3 vol.% H₂O em etanol:H₂SO₄ 3 M foi observada uma diminuição da densidade de corrente anódica com o aumento no tempo de eletropolimento. No entanto, a adição de 0,3 vol.% ou mais de H₂O em metanol:H₂SO₄ 3 M promoveu a formação de uma camada densa e estável de óxido sobre a superfície de titânio, dificultando o processo de dissolução anódica e o eletropolimento. O eletropolimento de titânio em etanol:H₂SO₄ 1 M foi realizado com a adição de água entre 0,5 e 3 vol.%. Uma superfície regular e brilhante foi observada depois do eletropolimento em etanol:H₂SO₄ 1 M com 1 vol.% H₂O.

Uma superfície opaca e rugosa de titânio foi obtida durante o eletropolimento com a adição de 5 vol.% H₂O ou mais no eletrólito 1-5 vol.% etanol:H₂SO₄ 0,5 M. Um filme cinza formou-se sobre a superfície do titânio. Esse filme tem sido observado em eletropolimentos com adição de água ao eletrólito. Isso mostra que a formação do filme cinza depende fortemente da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito de eletropolimento [2].

Um melhor eletropolimento foi obtido sobre a superfície do titânio com adição de 1-3 vol.% de água no eletrólito 1 M H₂SO₄:etanol. A superfície do titânio com uma rugosidade superficial de poucos nanômetros foi alcançada em um eletropolimento com 3 M H₂SO₄:etanol com ~ 0,1 vol.% ou em 1M H₂SO₄:etanol com 1 vol.% de água.

Estudos de morfologia superficial confirmaram que o eletrólito etanol:H₂SO₄ pode ser usado para eletropolimento de Ti-cp no lugar de eletrólitos a base de metanol. No entanto, observou-se ainda que a adição de pequenas quantidades de água no eletrólito 0,5 e 1 M H₂SO₄:etanol pode aumentar o brilho e o nivelamento da superfície do titânio. Porém, alguns pesquisadores não encontraram efeitos significativos do eletropolimento sobre a superfície de Ti-cp após a adição de ~ 0,1 vol.% de água ao eletrólito [23].

Por outro lado, alguns autores também mostraram que a adição de água ao eletrólito, para a realização do eletropolimento, pode causar um resultado negativo, pois o eletropolimento do Ti-cp é muito sensível à adição de pequenas quantidades de água, o qual é controlado pela dissolução passiva [24].

3.2.1.3 Anodização

Na anodização do titânio, realizada com o objetivo de produzir uma camada de óxido estável e biocompatível sobre a superfície do substrato ocorrerá 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 da solução [25, 26].

A camada de óxido formada é normalmente porosa e está firmemente aderida ao substrato, o que beneficia a resposta biológica do implante.

Estudos recentes sobre a resposta biológica dos implantes de titânio demonstram que o processo de anodização constitui um bom método de otimização biológica da superfície do metal [27].

A anodização feita com o eletrólito de ácido fosfórico em um alto potencial produz estruturas microporosas baseadas na quebra dielétrica do óxido anódico. Abaixo da quebra do potencial, aproximadamente 60 V, não há evidências de formação de microporosidades, mas apenas fendas na superfície [28]. A avaliação da nano-dureza, módulo de elasticidade e tenacidade dos filmes de óxido de titânio produzidos por oxidação anódica mostrou que o filme possui uma nano-dureza maior que o titânio comercialmente puro. Esses resultados sugerem que com o aumento do potencial aplicado e da espessura dos filmes, a dureza aumente. Além disso, esses resultados indicam que os filmes anódicos de titânio comercialmente puro podem ter aplicações biomédicas quando submetidos à baixa sollicitação mecânica (cargas menores que 200 mN) [13].

3.2.1.4 Rugosidade *versus* tratamentos químico-eletróquímicos

Estudos do processo de anodização do titânio (H_3PO_4 1,4 M, 60 s e tensão de 50 V) mostraram a obtenção de uma superfície irregular, porém com pouca porosidade. A morfologia superficial não apresentou diferenças importantes quando comparada à morfologia do titânio sem tratamento superficial, revelando ao mesmo tempo a formação de pequenos vulcões na superfície, evidenciando a liberação de O_2 dentro do filme formado [13]. A formação de poucos poros na superfície dentro dessas condições indica que a formação do óxido é muito rápida sendo dissolvido na solução posteriormente. Porém para esse mesmo estudo, em tensão maior aplicada (200 V), houve a formação de poros na superfície com características irregulares, circulares e ovalados. O aumento do

potencial aplicado para uma mesma concentração de eletrólito aumentou o tamanho médio dos poros, a porosidade da superfície e a rugosidade da superfície. O número de poros foi diretamente proporcional ao aumento do potencial, já o tamanho dos poros foi inversamente proporcional ao aumento do potencial aplicado, diminuindo quando a voltagem era aumentada [13].

No tratamento com polimento mecânico a superfície de Ti-cp apresentou-se lisa; porém com o tratamento ácido mostrou uma rugosidade com microporos na ordem de 1,5 µm para 2,5 µm. No tratamento com ácido e jateamento obteve-se uma morfologia menos caótica, mas com microporos. A texturização da superfície foi marcada pela formação de óxido de titânio, com alguma percentagem de titânio metálico. A morfologia das amostras de titânio tratadas com ácido destacou o contorno de grão, sendo que as mesmas apresentaram-se menos rugosa comparativamente à superfície jateada [29].

Para o tratamento de uma superfície de titânio com HF em diferentes tempos de exposição, observou-se o aumento do Ra com o aumento do tempo de exposição [19].

3.3 Revestimentos de DLC (*Diamond Like-Carbon*)

Os recobrimentos normalmente aumentam a resistência mecânica na interface osso-implante e previnem a liberação de íons, evitando contaminações na superfície causadas pelos processos de fabricação [13].

A prevenção de danos superficiais aos implantes, associada à alta capacidade de carga, baixo atrito e alta resistência ao desgaste representa um grande desafio técnico-científico sendo escassos os exemplos práticos de componentes revestidos, que atendam a esses requisitos [30].

Para a obtenção destas características, tem-se preconizado o uso de processos multifuncionais de engenharia de superfície combinando camadas com objetivos específicos de aumento da capacidade de carga, aumento da resistência ao desgaste, e diminuição do coeficiente de atrito [30].

Na categoria dos lubrificantes sólidos enquadram-se vários materiais como os dicalcogênios, o grafite, os metais moles, os polímeros e, mais recentemente os DLCs (*diamond like carbon*) e os fulerenos, dentre outros. Esses materiais podem ser aplicados nas superfícies funcionais como filmes, compósitos e nano partículas de lubrificantes sólidos (aditivos) [30].

Devido à sua grande versatilidade, um grande volume de trabalho tem sido dedicado aos materiais carbonosos, em particular aos DLCs. Estas estruturas amorfas contêm hibridações sp^2 e sp^3 e teores de hidrogênio variáveis de 1 a 50 %. Dentre os lubrificantes sólidos, os filmes de DLC exibem a maior versatilidade e faixa de comportamento tribológicos. Filmes com grandes proporções de ligações do tipo sp^2 comportam-se mais como grafite durante fenômenos tribológicos ao passo que aqueles contendo maiores proporções de ligações sp^3 têm tendência a se comportar como diamante. Porém a vida de muitos filmes lubrificantes sólidos ainda é bastante limitada devido à espessura finita e pequena, limitada pelas tensões residuais e pela qualidade das técnicas de deposição do filme [30].

3.4 Interação célula-substrato

A biocompatibilidade de um material está estreitamente relacionada com a resposta fisiológica da célula em contato com a sua superfície. Os fenômenos de interação entre células e substratos podem ser definidos de forma bastante abrangente, como mecanismos pelos quais as células são capazes de responder a estímulos do ambiente externo e como estes influenciam sua adesão, proliferação e diferenciação [31]. Entender os mecanismos que influenciam o comportamento celular na microestrutura da superfície pode ajudar a otimizar o desenvolvimento das superfícies de implantes com melhor desempenho [14].

A adsorção, a adesão e o espraiamento pertencem à primeira fase da interação célula/material e engloba vários fenômenos até que a célula esteja adsorvida sobre o material. A qualidade desta fase influenciará a capacidade da célula de proliferar e se diferenciar quando em contato com o implante [32].

Os fluidos corporais são altamente corrosivos e muitos metais são atacados após sua inserção no corpo humano [13]. Além disso, durante o procedimento cirúrgico o valor do pH do fluido corpóreo pode diminuir, aumentando a agressividade do meio e favorecendo a corrosão do metal. Os produtos da corrosão podem ser tóxicos ao corpo humano, alterando as funções dos órgãos [11].

3.4.1 Adesão Celular

As células aderem menos a superfícies de titânio com irregularidades de dimensão maior que o tamanho da própria célula, devido a sua inability de estabelecer área de contato suficiente com o substrato [11].

Às vezes a adesão sobre uma superfície está diretamente relacionada com a afinidade química entre esses elementos químicos que entrarão em contato [11].

Um estudo da influencia da anodização na topografia e composição química de superfícies de titânio mostrou que as células osteoblásticas humanas se espalharam melhor sobre superfícies anodizadas indicando a compatibilidade dessas superfícies com osteoblastos humanos [13]. Contudo, superfícies de titânio tratadas com H_2SO_4 0,5 M e 150 V mostraram uma porcentagem de adesão celular crescente ao longo do tempo, enquanto que superfícies tratadas com H_3PO_4 1,4 M a 50 V e 200 V tiveram uma diminuição no total de células osteoblásticas humanas aderidas após 120 minutos [13]. Isso evidencia a influencia do eletrólito empregado no eletropolimento e dos parâmetros operacionais sobre a morfologia da superfície e conseqüentemente, sobre a compatibilidade celular.

Outros autores investigaram quatro tratamentos superficiais sobre Ti-cp: polimento; ataque com ácido fluorídrico; jateamento com alumina e por último jateamento com alumina + ataque com ácido fluorídrico, e se mostrou que a adesão celular foi melhor em titânio jateado e em titânio jateado + ataque ácido [29].

3.4.1.1 Fatores que afetam a adesão celular

Algumas propriedades celulares como adesão, alterações morfológicas, proliferação e diferenciação são afetadas pela composição, a rugosidade, a tensão superficial e a carga eletrostática do titânio [33].

A superfície do material pode influenciar na resposta biológica do hospedeiro, dessa forma a etapa de caracterização é considerada um componente importante nos protocolos de fabricação e na avaliação do desempenho dos biomateriais [13].

Sabe-se que as características superficiais para implantes são importantes na etapa de adaptação do tecido ósseo depois da implantação. Propriedades superficiais controlam a quantidade e a qualidade da adesão celular sobre o implante e conseqüentemente, sobre o crescimento do tecido. As propriedades superficiais mais determinantes sobre a adesão celular são a topografia e a reatividade química da superfície [34].

3.4.1.2 Rugosidade *versus* adesão celular

A integração de implantes ao tecido ósseo “*in vivo*” está fortemente relacionada com um aumento da rugosidade da superfície do implante. Osteoblastos humanos aderem melhor a superfícies rugosas que lisas e a adesão é geralmente aumentada em superfícies com rugosidade média (Ra) em torno de 1 μm [33].

Osteoblastos espraíam mais nas superfícies com baixa amplitude de rugosidade (reentrâncias mais rasas). No entanto mostraram uma alta força de adesão nas superfícies mais rugosas [33].

Além disso, a rugosidade da superfície deve ser considerada não apenas em termos de amplitude, mas também de organização. Superfícies de titânio caóticas tem promovido uma baixa adesão celular ao substrato e baixa proliferação. Isso pode estar relacionado com a menor adesão das células às superfícies que apresentem muitas irregularidades devido a sua inabilidade de estabelecer área de contato suficiente com o substrato [35]. Superfícies com mesma amplitude organizadas são definidas como isotrópicas, superfícies desorganizadas são chamadas de anisotrópicas [36].

Dessa forma a topografia deve ser considerada em várias escalas: a escala acima do tamanho da célula (microrugosidade) e abaixo do tamanho da célula (nanorugosidade). Quando a topografia está abaixo do seu tamanho, as células apreciam a superfície com menor rugosidade. Quando a topografia está acima do tamanho das células, uma rugosidade isotrópica formada por “ninhos” (*bowl-like nests*) favorece a adesão [36].

Além do efeito da topografia em escala nanométrica sobre a adesão celular, observou-se também, que a orientação do crescimento celular é influenciado pela topografia da superfície. Testes de migração celular em biomateriais com ranhuras na superfície demonstraram que células migram mais rapidamente em materiais com ranhuras mais profundas. Porém trabalhos mais recentes mostraram que ranhuras superficiais de baixa amplitude, induzem a orientação de grupos ou células individuais ao longo do seu eixo, levando os autores a acreditarem que o melhor parâmetro para a orientação da célula é a largura dos sulcos e não a sua profundidade [37]. Osteoblastos orientados tendem a mineralizar mais rapidamente, possibilitando assim osseointegrações tecido/implante mais eficientes [38].

O processo de texturização de superfícies é um fator importante dentro da engenharia de biomateriais e tem influência direta sobre a adesão e proliferação celular [29]. O tratamento de texturização busca alcançar um melhor contato osso-implante, reduzindo o tempo de cura e acelerando a integração do implante com o tecido ósseo [39]. A evolução em pesquisas da topografia da superfície de um biomaterial é importante para promover a análise de respostas biológicas encontradas durante a osseointegração e respostas do tempo de cura da interface osso-implante. A maior dificuldade surge na escolha de parâmetros topográficos, ou seja, na identificação dos parâmetros topográficos que serão relevantes na interação entre a superfície do biomaterial e o meio biológico [40].

Contudo, estudos mostraram que superfícies rugosas em escala nanométrica e micrométrica podem promover uma melhor osseointegração em implantes com titânio [41]; influenciando na diferenciação dos osteoblastos, proliferação e produção da matriz sobre a superfície metálica [42].

Outro estudo mostrou que a superfície de Ti-cp tratada com HF teve maior rugosidade, ao mesmo tempo apresentou um menor nível de citotoxicidade e uma melhor biocompatibilidade. Células ósseas interagem com a superfície do titânio através de ligações químicas e mecânicas; as primeiras ligações que ocorrem incluem ligações iônicas e covalentes entre o ambiente biológico e a área exposta do metal [20].

3.4.1.3 Energia de superfície *versus* adesão celular

A energia de superfície pode influenciar a adsorção de proteínas e seu rearranjo estrutural sobre o material [35]. Esses sítios superficiais disponíveis para a adsorção de proteínas são formados por afinidades químicas que irão se refletir na energia de superfície. Dessa forma, a aproximação celular também é dirigida, pela energia de superfície por meio dessas afinidades químicas [13].

Considerando que os átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial; é observada uma relação direta entre rugosidade e energia superficial, fazendo com que o componente apolar da energia superficial aumente com a rugosidade [13].

A energia de superfície está intimamente relacionada com a molhabilidade superficial, a qual está fortemente relacionada com a interação biológica. Dessa forma, a molhabilidade superficial do implante se torna determinante para a adsorção de proteínas e

para a adesão celular [33]. Células aderem em maior quantidade sobre superfícies hidrofílicas [43].

Uma superfície hidrofílica possui alta energia superficial, enquanto que uma superfície hidrofóbica possui baixa energia superficial [11].

Em trabalhos relatados na literatura, superfícies de titânio tratadas com H_2SO_4 0,5 M e 150 V apresentaram-se mais hidrofílicas do que superfícies tratadas com H_3PO_4 1,4 M a 200 V [13]. Após 90 minutos, as células osteoblásticas mantiveram-se aderidas na superfície de titânio tratada com H_2SO_4 0,5 M a 150 V, enquanto que na superfície tratada com H_3PO_4 1,4 M a 200 V, ocorreu o desprendimento das mesmas [13]. Esses resultados evidenciam o favorecimento da adesão celular sobre superfícies hidrofílicas.

Um estudo avaliando o efeito de quatro tratamentos superficiais para texturização de superfícies de titânio mostrou que a molhabilidade é fortemente influenciada pela rugosidade superficial. Uma superfície mais hidrofílica foi encontrada no titânio tratado com ácido, jateamento e ácido + jateamento [29].

Em um tratamento da superfície de titânio com solução de HF comparativamente com outros ácidos mostrou que a superfície torna-se mais hidrofóbica com o aumento do tempo no eletrólito, passando de 70° aos 40 segundos para 82° aos 150 segundos de imersão no ácido [19].

3.4.1.4 Composição química da superfície do implante

Variações na composição química da superfície do implante irão afetar na adesão e proliferação celular [13].

Um estudo buscando encontrar as alterações químicas na superfície do titânio com vários tempos de exposição em solução de HF mostrou que uma elevada quantidade de óxido de titânio (TiO_2) e íons fluoretos foram detectados em tempos de 120 – 150 segundos. Íons fluoretos foram também detectados na superfície do titânio aos 90 segundos, porém em menor quantidade quando comparado para tempos maiores de exposição [19].

Ainda nesse estudo foi observado por análise de XPS que a concentração de titânio e oxigênio aumentou gradualmente para tempos de exposição maiores. Sendo que para as

superfícies de titânio tratadas com ácido foi identificado por GI-XRD a presença de titânio hexagonal e hidreto de titânio [19].

3.5 Resistência ao desgaste: tribologia

A tribologia é uma área de pesquisa que estuda o desgaste, fricção e lubrificação de superfícies em movimento relativo [44], e no caso da biotribologia, um dos objetivos é aumentar a vida útil de implantes e produtos similares [45]. Os ensaios tribológicos são essenciais para a avaliação da durabilidade dos modelos de próteses de quadril e joelho em processo de desenvolvimento ou incorporação tecnológica no país.

A tribologia apresenta um caráter nocivo, associado tanto à degradação de sistemas mecânicos pela ação do desgaste em suas diversas formas, quanto à dissipação de energia pelo atrito [46].

As perdas econômicas e o impacto ambiental gerado pelo efeito negativo dos fenômenos tribológicos têm sido constantemente analisados na literatura. Estatísticas realizadas em países desenvolvidos mostram que cerca de 1 a 6% do PIB são gastos com desgaste. Em paralelo estima-se que 20% destas perdas podem ser evitadas com aplicação do conhecimento já existente sobre desgaste, atrito e lubrificação [46].

Aplicações tribológicas de materiais devem ser analisadas em um espectro mais amplo devido ao fato de que resistência ao atrito e ao desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas são características dos sistemas tribológicos considerados. Portanto, as características tribométricas, atrito e desgaste, dependem não apenas dos materiais em si, mas também do ambiente e dos parâmetros operacionais e de interação justificando, desta forma, a inclusão deste tema como um dos mais relevantes para o desenvolvimento de materiais avançados [46].

Adicionalmente, fenômenos tribológicos são fenômenos superficiais. O substrato também exerce papel importante, pois é ele que fornece a sustentação à camada superficial do material. Porém, é na superfície que os fenômenos de interesse em tribologia têm sua gênese [46].

Do ponto de vista da engenharia, o sistema tribológico tem de ser considerado como um todo. Por exemplo, o coeficiente de atrito medido em um dado sistema incluindo suas restrições somente poderá ser efetivamente modelado se os níveis de interação forem considerados adequadamente. Há, no entanto, três níveis de interação. No nível I, assume-

se que o cisalhamento induzido pelo atrito é acomodado na interface entre corpo e contra-corpo, como é o caso de sistemas eficientemente lubrificados. O comportamento de camadas moleculares e filmes interfaciais ditará a escala adequada (sub-nanométrico até dezenas de nanômetros) [46].

No nível II de interação, se o cisalhamento for transmitido entre as superfícies interagindo em movimento relativo, ou seja, corpo e contra-corpo, as propriedades destes, em particular superficiais e sub-superficiais, deverão ser incluídas em um modelo realista da interação. As propriedades do meio ambiente e suas interações com os outros componentes do tribo-sistema também deverão ser consideradas. As dimensões das asperidades em contato acrescidas das dimensões das camadas modificadas sub-superficialmente balizarão as dimensões a serem modelizadas (micrometros) [46].

Finalmente, no nível III, caso corpo e contra-corpo não consigam, via fluxo plástico, acomodar completamente o cisalhamento induzido pelo atrito, forças serão transmitidas para o dispositivo, que necessariamente deverá ser incluído, juntamente com o sistema mecânico, no modelo. Neste caso, as dimensões necessárias para modelizar satisfatoriamente o sistema poderão ser ordens de grandeza maiores do que as necessárias no nível II (micrometros até centímetros) [46].

Para estudar esta interface, os tribologistas tradicionalmente têm que separar corpo e contra-corpo antes de analisá-los. Esta abordagem *ex-situ* pode se beneficiar das mais diversas técnicas analíticas. Esta técnica, a mais tradicional e largamente utilizada internacionalmente, tem permitido o estudo dos mecanismos de desgaste, formação, estrutura e composição química da interface, etc. Bem mais poderosa, a abordagem *in situ*, ainda que limitada a algumas técnicas, tem sido utilizada com bastante sucesso na caracterização tribológica [46].

Dentre outras, têm sido monitorados *in situ* a resistência elétrica do contato, emissões de infravermelho (saídas do sistema), espectroscopia Raman e de infravermelho, microscopia ótica e eletrônica de varredura etc. (técnicas analíticas). Pela combinação de alguma técnica espectroscópica com microscopia ótica chega-se à abordagem tribométrica *in situ*, a qual é uma poderosa ferramenta moderna que permite a determinação da composição química da tribocamada na interface e correlacioná-la com outros fenômenos tribológicos [46].

Tendência recente no cenário mundial é a busca de uma abordagem multi-escalar, passando, necessariamente, pelo acoplamento de análises na escala atômica com modelos do contínuo através de abordagens híbridas hierarquizadas, em que tanto experimental (AFM, nano-indentação, FIB-HR-TEM) quanto teoricamente (Dinâmica molecular) procura-se explicar aspectos macro-tribológicos com base na compreensão dos fenômenos dissipativos de energia na interface entre sólidos bem como os mecanismos de desgaste [46].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada neste trabalho está representada no fluxograma abaixo (Figura 1) e detalhada posteriormente.

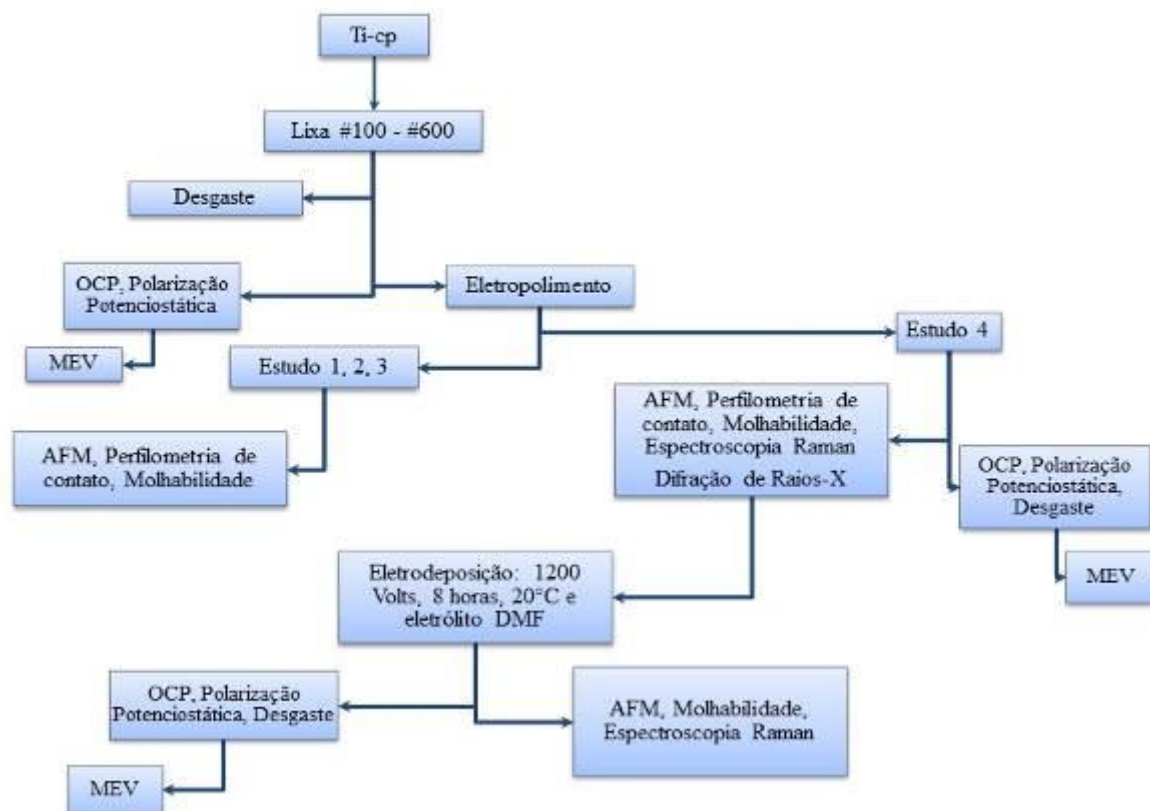


Figura 1: Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

A partir da Figura 1 é possível de ser observado os estudos de 1 até 5, estes estudos se referem aos parâmetros de eletropolimento e são explicados a seguir:

Estudo 1: Variação das densidades de corrente (0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm²) nos tempos de 2, 4 e 8 minutos à 8°C.

Estudo 2: Variação das temperaturas 7, 13, 18 e 25°C para as densidades de correntes 0,10 A/cm² e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos.

Estudo 3: Variação das temperaturas 7, 13, 18 e 25°C para as densidades de correntes 0,10 A/cm² e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos.

Estudo 4: Elaboração dos filmes DLC.

4.1. Materiais empregados

Os substratos utilizados foram obtidos a partir de uma chapa com espessura de 3/16" (4,763 mm) por 1000 mm de largura e 1300 mm de comprimento) e de uma barra de Ti-cp grau 2 ASTM B348-11, cujo diâmetro 5/8" por 1000 mm de comprimento. As amostras circulares foram usinadas para 15 mm de diâmetro por 1 mm de espessura.

Conforme especificações disponibilizadas pela empresa fornecedora da chapa e da barra de Ti-cp grau 2, abaixo na Tabela 1 segue apresentada a composição química do material, segundo a norma ASTM B348-11.

Tabela 1: Composição química da chapa e barra de Ti-cp grau 2 utilizada na pesquisa [47].

Elemento	%
N	0,03
C	Máx. 0,08
H	0,015
Cr	0,0
Co	0,0
Ti	0,3
O	0,0
Pd	0,0
Ru	0,0
Al	0,0
Nb	0,0
V	0,0
Mo	0,0
Zr	0,0
Ni	0,0
Outros Elementos	0,1

O ataque metalográfico realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC/UFRGS, teve como propósito revelar a microestrutura do substrato Ti-cp grau 2 das amostras retangulares e das amostras circulares, utilizando-se do Reagente Kroll na concentração (10 ml HF + 5 ml HNO₃ + 85 ml H₂O), durante 15 segundos.

Na Figura 2 são mostradas as imagens por microscopia óptica da microestrutura revelada para ambas às amostras. Verificou-se que nas amostras retangulares a microestrutura apresentou grãos bem menores, mas bem definidos, identificando os contornos de grãos, essa microestrutura já era esperada, estando associada ao processo de fabricação utilizado para produção da chapa de titânio. A microestrutura das amostras circulares apresentou grãos maiores, isso poderia estar associado com a obtenção das amostras a partir de uma barra de titânio trefilada, e não mais de uma chapa.

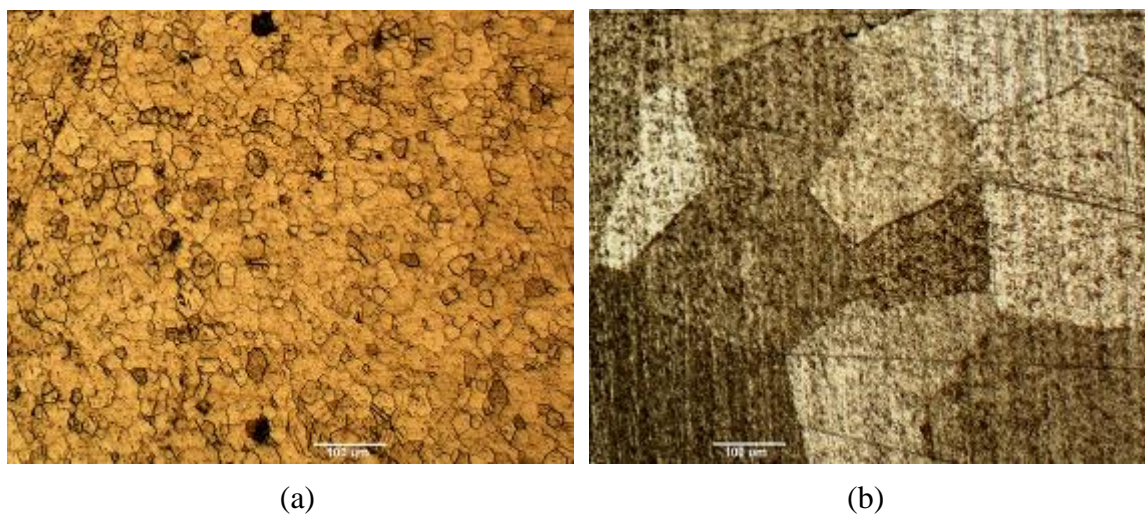


Figura 2: Imagens por microscopia óptica das amostras de Ti-cp retangulares (a) e circulares (b).

Na Figura 3 estão apresentados os dados de MEV-EDS para as amostras de Ti-cp retangulares (a, b) e circulares (c, d). Sendo verificado pelas imagens de EDS que tanto as amostras retangulares como as amostras circulares utilizadas nessa pesquisa foram de titânio puro, e não de liga de titânio.

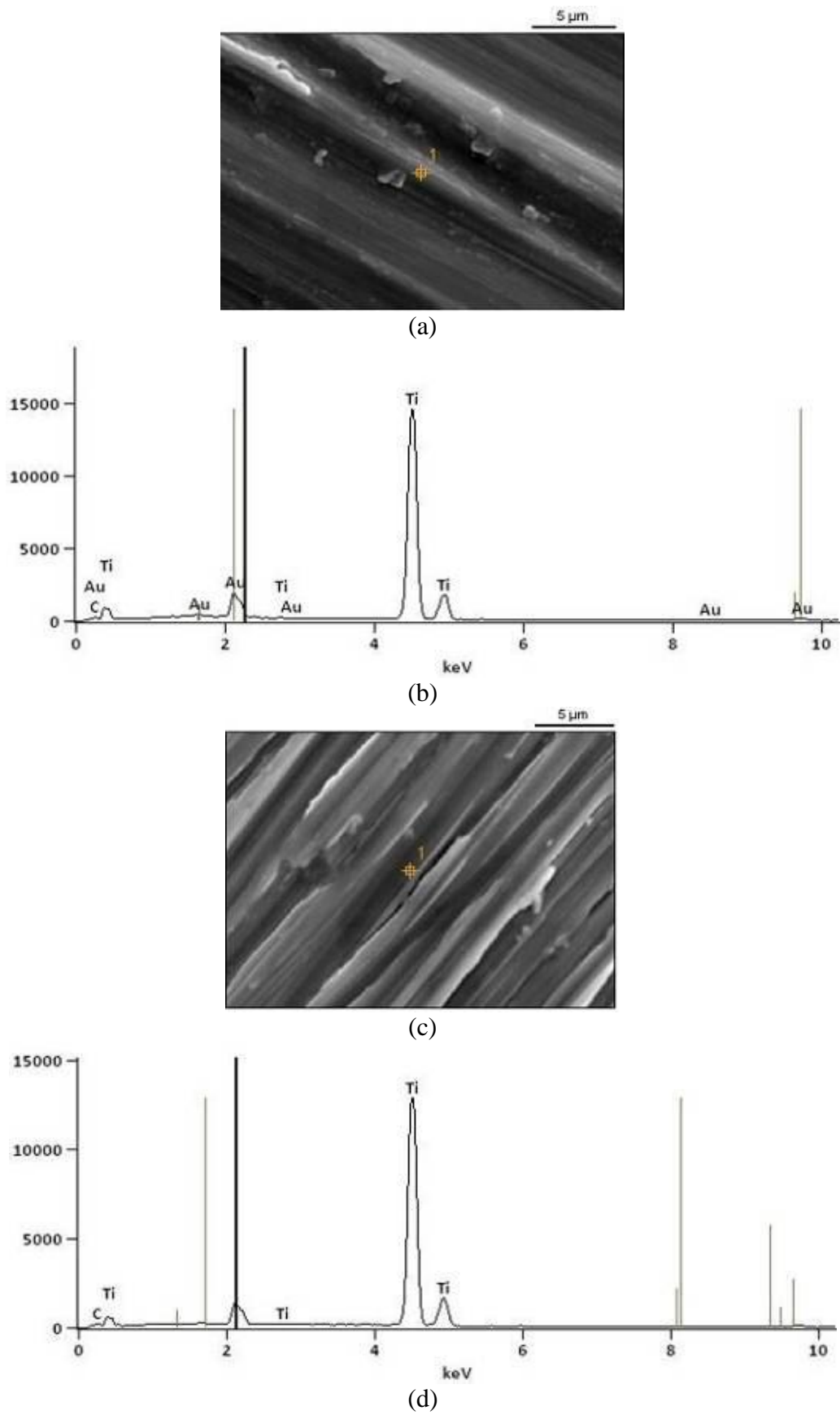


Figura 3: Imagens de MEV (a,c) e EDS (b,d) para as amostras retangulares (a,b) e circulares (c, d) de Ti-cp.

4.2. Preparação do substrato metálico

Os substratos de titânio (placas com área exposta de $0,80 \text{ cm}^2$) foram lixados manualmente com lixas de carbetto de silício grana 120 até 600; sabão neutro e água. Depois disso, as amostras foram submetidas ao processo de eletropolimento.

4.3. Eletropolimento (polimento eletroquímico)

Para o polimento eletroquímico, foi utilizada uma fonte geradora (MPC-303DI, Minipa). A solução para o eletropolimento foi composta por 60% ácido sulfúrico, 30% ácido fluorídrico e 10% glicerina. Como cátodo utilizou-se dois fios de platina, pois haviam dois lados da amostra que deveriam ser eletropolidos e como ânodo a amostra a ser eletropolida, conforme pode ser visto pela Figura 4.



Figura 4: Eletropolimento.

Foram realizados eletropolimentos com diferentes parâmetros: variação do tempo (2, 4 e 8 minutos) para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm^2 na temperatura de 8°C (conforme Tabela 2) e variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm^2 nos tempos de 2 e 8 minutos (conforme Tabela 3 e Tabela 4). Após a finalização de cada eletropolimento, as amostras foram limpas com água deionizada.

Conforme Tabela 2, as amostras estão apresentadas pela legenda: letra A (Amostra), L (nome do autor do trabalho = Leonardo), t (tempo de eletropolimento), i (densidade de corrente) e T (temperatura do eletrólito).

Tabela 2: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência do tempo de eletropolimento para as densidades de correntes de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm², na temperatura de 8°C.

Amostra	Densidade de Corrente (A/cm ²)	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
ALt2i79T8	0,79	2
ALt4i79T8	0,79	4
ALt8i79T8	0,79	8
ALt2i90T8	0,90	2
ALt4i90T8	0,90	4
ALt8i90T8	0,90	8

Tabela 3: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² com tempo de eletropolimento de 2 minutos.

Amostra	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Temperatura (°C)
ALt2i10T7	0,10	7,0 ± 0,5
ALt2i19T7	0,19	7,0 ± 0,5
ALt2i10T13	0,10	13,0 ± 0,5
ALt2i19T13	0,19	13,0 ± 0,5
ALt2i10T18	0,10	18,0 ± 0,5
ALt2i19T18	0,19	18,0 ± 0,5
ALt2i10T25	0,10	25,0 ± 0,5
ALt2i19T25	0,19	25,0 ± 0,5

Tabela 4: Descrição das amostras usadas para avaliação da influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² com tempo de eletropolimento de 8 minutos.

Amostra	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Temperatura (°C)
ALt8i10T7	0,10	7,0 ± 0,5
ALt8i19T7	0,19	7,0 ± 0,5
ALt8i10T13	0,10	13,0 ± 0,5
ALt8i19T13	0,19	13,0 ± 0,5
ALt8i10T18	0,10	18,0 ± 0,5
ALt8i19T18	0,19	18,0 ± 0,5
ALt8i10T25	0,10	25,0 ± 0,5
ALt8i19T25	0,19	25,0 ± 0,5

4.4. Eletrodeposição de filmes de DLC

Para a elaboração dos filmes de DLC foram empregadas amostras circulares com diâmetro de 15 mm as quais foram previamente eletropolidas com densidades de corrente de 0,19 A.cm⁻² (ALt8i19T8C), e 0,42 A.cm⁻² (ALt8i42T8C) à temperatura de 8°C por 8 minutos; a escolha dessas amostras se deve ao fato das mesmas terem apresentado uma maior nanorugosidade após o eletropolimento. Para a obtenção dos filmes, utilizou-se uma fonte de tensão com capacidade de 2 kV/1A, aplicando como parâmetros 1200 Volts, temperatura do eletrólito 20 °C controlado por um banho termostático com circulação externa de água. Os filmes de DLC foram obtidos após 8 horas de eletrodeposição.

Para a eletrodeposição dos filmes de DLC empregou-se uma célula eletroquímica composta pela amostra de Ti-cp eletropolida (cátodo), fixada em um suporte de polipropileno e distante 7,0 mm do contra-eletródo de grafite (ânodo). O eletrólito utilizado como fonte de carbono foi Dimetilformamida (DMF), da marca Nuclear.

4.5. Caracterização das amostras eletropolidas e das amostras eletropolidas com revestimento de DLC

Após o eletropolimento as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM); perfilometria de contato e pelo método gota séssil para determinação do ângulo de contato com solução PBS (para determinar a molhabilidade da superfície).

Ensaio de desgaste foram realizados em três sistemas: Ti-cp (ALCB7), Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR7) e Ti-cp eletropolido com DLC (DLCALt8i42T8C). As amostras foram, posteriormente, analisadas por microscopia eletrônica de varredura

(MEV) e por perfilometria de contato a fim de obter a morfologia e o perfil de cada trilha, após o ensaio de desgaste.

A caracterização eletroquímica desses três sistemas foi realizada a partir do monitoramento do potencial de circuito aberto por uma hora em PBS e por meio dos ensaios de polarização potenciodinâmica em PBS, a fim de identificar e determinar variáveis como potencial de corrosão e corrente de corrosão para melhor explicar o comportamento eletroquímico de cada sistema frente à resistência a corrosão.

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar o filme de carbono (supostamente DLC) eletrodepositado sobre as amostras eletropolidas.

4.5.1. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A caracterização morfológica das amostras antes e após ensaios de polarização potenciodinâmica e das trilhas obtidas sobre os revestimentos após ensaios de desgaste foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio modelo JSM 6510LV – marca JEOL aplicando 20 kV.

4.5.2. AFM (Microscopia de Força Atômica)

As imagens foram obtidas com o microscópio de força atômica SPM-9500J3 SHIMADZU 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 aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição), R_z (média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial, considerando os pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média) e R_{ms} (rugosidade quadrática média).

A partir dessas imagens geradas por AFM em 2D, realizou-se a determinação do diâmetro das nanoestruturas formadas. Estas medidas foram obtidas através do software Image J, através da média de vários pontos superficiais medidos para cada amostra.

4.5.3. Perfilometria de contato

A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material. Há o registro dos movimentos de uma sonda que se move sobre a superfície do material, gerando sinais elétricos que são representados graficamente.

A rugosidade micrométrica é analisada em três dimensões. A rugosidade média R_a (μm); R_z (μm), sendo a média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial, considerando os pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média e do R_t (μm) como sendo a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo [48].

As análises de perfilometria de contato das amostras eletropolidas e das trilhas de desgaste foi realizada por um perfilômetro CETR-PRO5003D.

4.5.4. Molhabilidade

É uma técnica que envolve a medida do ângulo formado na interface líquido-ar-superfície; sendo em específico o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme Figura 5.



Figura 5: Definição de ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor; γ_{SL} é a energia da interface sólido-líquido [adaptada de 13].

A molhabilidade é um parâmetro que indica o quanto um líquido pode se espalhar sobre uma superfície. Quando uma gota líquida é depositada sobre uma superfície horizontal a molhabilidade estará ligada ao comportamento do ângulo de contato entre a linha tangente à superfície do líquido e esta superfície horizontal. Quando este ângulo de contato estiver acima de 90° , a superfície não molha, ou seja, é considerada hidrofóbica; se o ângulo estiver abaixo de 90° , a superfície molha e será chamada de hidrofílica. Logo, quanto menor o ângulo formado entre a gota e o substrato, mais hidrofílica será a superfície [49].

Uma única superfície pode se comportar de maneira diversa quando em contato com diferentes líquidos; assim para um mesmo fluido pode este apresentar também um comportamento distinto ao estar em contato com diferentes superfícies [50].

Abaixo está representada a Figura 6, mostrando a diferença em termos de uma superfície hidrofóbica e hidrofílica.

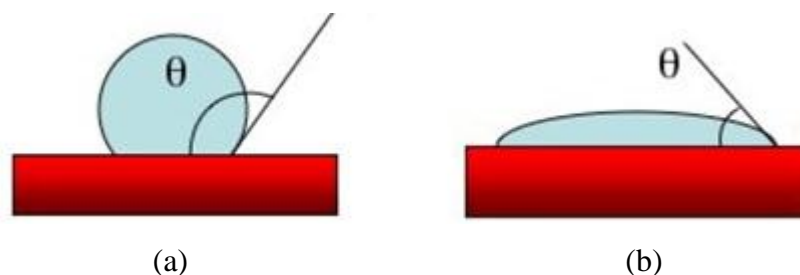


Figura 6: Representação do ângulo formado entre a gota e a superfície: (a) Superfície hidrofóbica (b) Superfície hidrofílica [adaptada de 13].

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 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 adquirido pelo mesmo laboratório citado.

4.5.5. Polarização potenciodinâmica

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foi realizado com um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N no laboratório LAPEC/UFRGS e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina, conforme Figura 7. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, sendo que o eletrólito empregado foi PBS, o qual se encontrava numa proporção molar 91,3:1,8:2,8:1 de NaCl:KCl:Na₂HPO₄:KHPO₄. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto até 800 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

Os dados obtidos das medidas de polarização potenciodinâmica foram tratados com o software Corrview para a obtenção da taxa de corrosão, potencial de corrosão, corrente de corrosão e resistência à polarização.

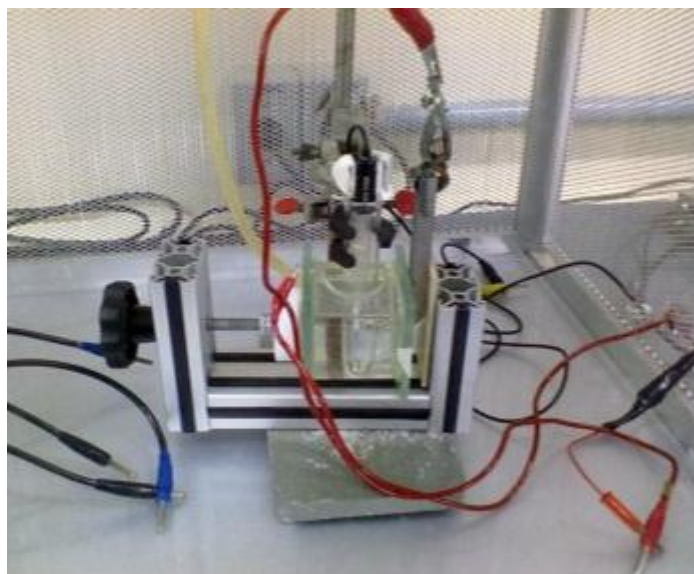


Figura 7: Célula convencional empregada para o ensaio eletroquímico de OCP e polarização potenciodinâmica.

4.5.6. Ensaio de desgaste

Os ensaios tribológicos de desgaste foram realizados com um tribômetro - CETR, controlado computacional, com uma configuração do tipo *ball on plate*. O desgaste foi realizado por uma esfera de alumina em movimento linear e recíproco com um diâmetro de 7,75 mm. Os ensaios foram realizados com carga de 0,5 N numa frequência de 1 Hz e comprimento da trilha de 1,5 mm. Os testes foram realizados em diferentes tempos para os três tipos de sistemas: Ti-cp lixado até grana 600 (ALCB7), Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR7) e Ti-cp eletropolido com DLC eletrodepositado (DLCALt8i42T8C), conforme pode ser visto na Tabela 5 abaixo:

Tabela 5: Parâmetros de desgaste utilizados para os três tipos de sistemas avaliados.

Sistemas	Força	Tempos
Ti-cp até # 600	0,5 N	20 min
Ti-cp eletropolido	0,5 N	20 min
Ti-cp eletropolido + DLC	0,5 N	40 min
Ti-cp eletropolido + DLC	0,5 N	50 min

4.5.7. Espectroscopia Raman

Para análise de Espectroscopia de Raman utilizou-se o equipamento Renishaw inVia Spectrometer System for Raman spectral analysis, com laser de 514 nm. A aquisição e tratamento dos dados foi realizada com o software Wire.

4.5.8 Difração de raios - X com incidência de ângulo rasante

A análise de difração de raios-X com incidência de ângulo rasante foi realizada com ângulo de inclinação de 5°, ânodo de cobre, potencial aplicado 40 Kv e corrente de 20 mA. O software utilizado para análise dos resultados e comparativo com o banco de dados de espectros padrões foi X'Pert HighScore.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Influência dos parâmetros operacionais no processo de eletropolimento

5.1.1 Influência do tempo e das densidades de correntes de eletropolimento

5.1.1.1 Morfologia

Nessa etapa do trabalho avaliou-se o efeito da variação da densidade de corrente (0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm²) nos tempos de 2, 4 e 8 minutos à temperatura de 8°C.

A partir das imagens de AFM 2D e 3D (Figura 8 e Figura 11) é possível observar que o tempo e a densidade de corrente empregadas no processo de eletropolimento apresentam influencia direta sobre a morfologia e topografia da superfície eletropolida. Observou-se que o aumento do tempo de eletropolimento, para a mesma densidade de corrente, promove a modificação da morfologia superficial (Figura 8, Figura 11) com a tendência à diminuição do diâmetro da nanoestrutura (Figura 14 e Tabela 6), aumento da rugosidade em escala nanométrica (Figura 15 e Tabela 7) e diminuição da rugosidade em escala micrométrica (Figura 16 e Tabela 8).

Além disso, foi possível observar que com o aumento do tempo de eletropolimento de 2 minutos para 8 minutos (Figura 8 e Figura 11) houve a formação de placas sobre a superfície nanoestruturada evidenciando o crescimento, possivelmente, de óxido de titânio sobre a superfície. Isso indica que, com o aumento do tempo de eletropolimento, ocorre um processo de competição entre a dissolução anódica e a formação de óxidos sobre a superfície. Para as densidades de corrente entre 0,29 A/cm² e 0,79 A/cm² e tempo de eletropolimento de 8 minutos, prevaleceu à formação de placas de óxidos sobre a superfície nanoestruturada, destacando a texturização da superfície quando comparado com os demais parâmetros avaliados. As superfícies texturizadas apresentaram valores de rugosidade R_y (nm) mais elevados, na faixa de 90 – 135 nm, quando comparados com os demais valores de rugosidade para tempos menores de eletropolimento e diferentes densidade de correntes e isso pode estar diretamente relacionado com a formação desses óxidos gerando consequentemente a heterogeneidade da morfologia.

Para as densidades de corrente 0,29 A/cm² e 4 minutos e 0,42 A/cm² e 8 minutos, ou seja, em densidades de correntes menores e tempos de eletropolimento maiores houve

uma tendência de ocorrer o processo de dissolução anódica, sendo predominante a remoção de material da superfície metálica para o eletrólito. Porém em densidades de correntes maiores, de $0,54 \text{ A/cm}^2$ até $0,90 \text{ A/cm}^2$ predominou a formação de óxidos na superfície.

Analisando a variação do tempo de eletropolimento para a mesma densidade de corrente $0,79 \text{ A/cm}^2$ é possível verificar que no tempo de 2 minutos parece iniciar em algumas regiões da superfície a formação de nanoestruturas mais agregadas, não tão bem definidas ou delimitadas, indo no sentido da formação de óxidos em certas regiões da superfície. Essa agregação fica mais evidente para os maiores tempos de eletropolimento, quando é possível observar a formação dessas placas de óxidos sobre a superfície metálica. Isso também pode ser visto para a densidade de corrente $0,29 \text{ A/cm}^2$ e tempo de 8 minutos. Fazendo uma relação entre o tempo de 4 minutos e 8 minutos ainda para a densidade de corrente $0,79 \text{ A/cm}^2$, é possível observar que para o tempo de 8 minutos a superfície sob as placas de óxido apresentou nanoestruturas não tão bem definidas com diâmetros maiores, formando uma textura diferente entre as regiões fora e dentro das placas; isso não ocorre no tempo de 4 minutos, no qual se mostra uma maior semelhança da textura entre as duas superfícies. Assim pode-se verificar que o tempo de eletropolimento é um fator determinante para a formação dessas placas de óxidos e alteração da morfologia superficial.

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 [13, 29].

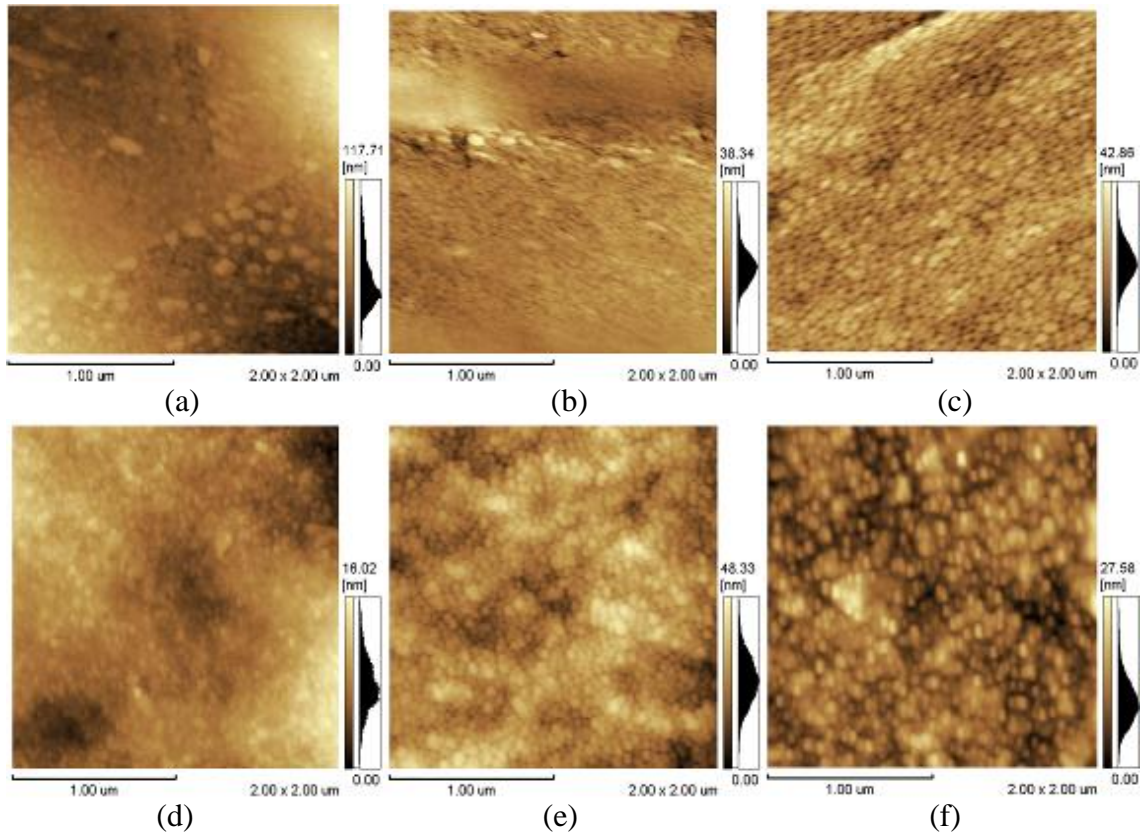


Figura 8: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de 2 minutos: (a) ALt2i29T8, (b) ALt2i42T8, (c) ALt2i54T8, (d) ALt2i67T8, (e) ALt2i79T8 e (f) ALt2i90T8.

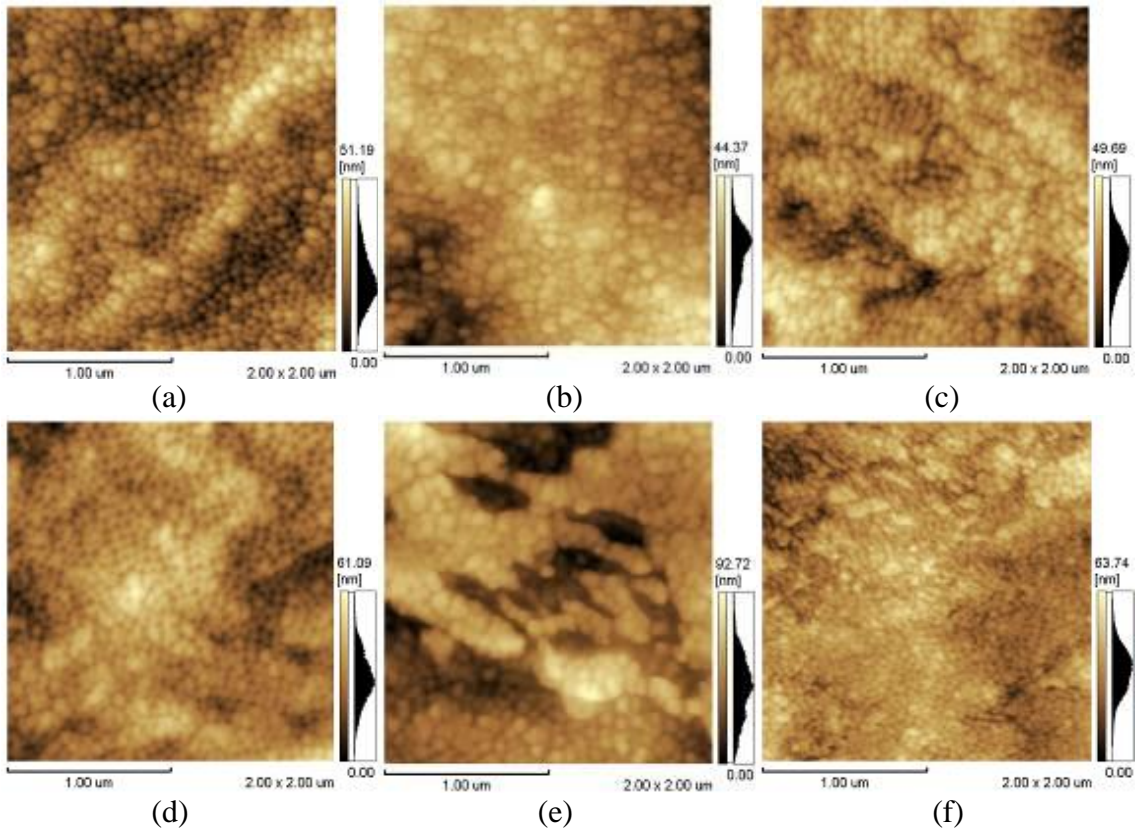


Figura 9: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de 4 minutos: (a) ALt4i29T8, (b) ALt4i42T8, (c) ALt4i54T8, (d) ALt4i67T8, (e) ALt4i79T8 e (f) ALt4i90T8.

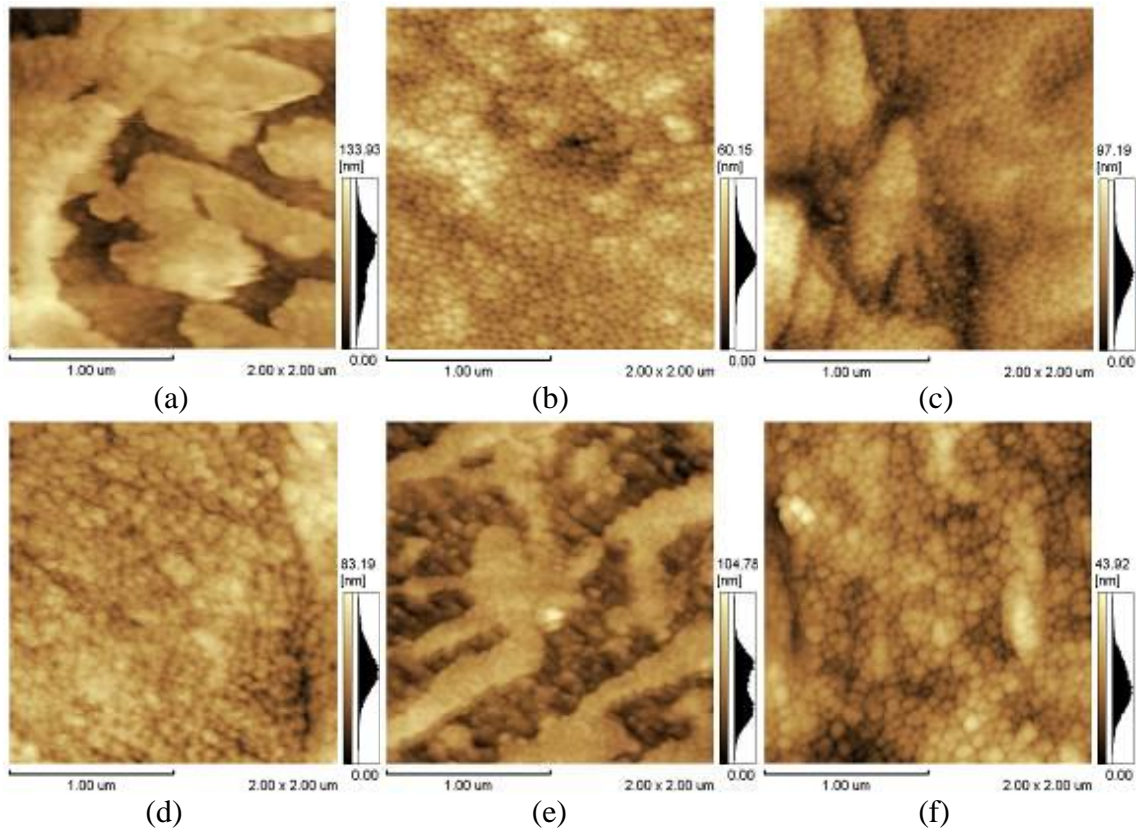


Figura 10: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de 8 minutos: (a) ALt8i29T8, (b) ALt8i42T8, (c) ALt8i54T8, (d) ALt8i67T8, (e) ALt8i79T8 e (f) ALt8i90T8.

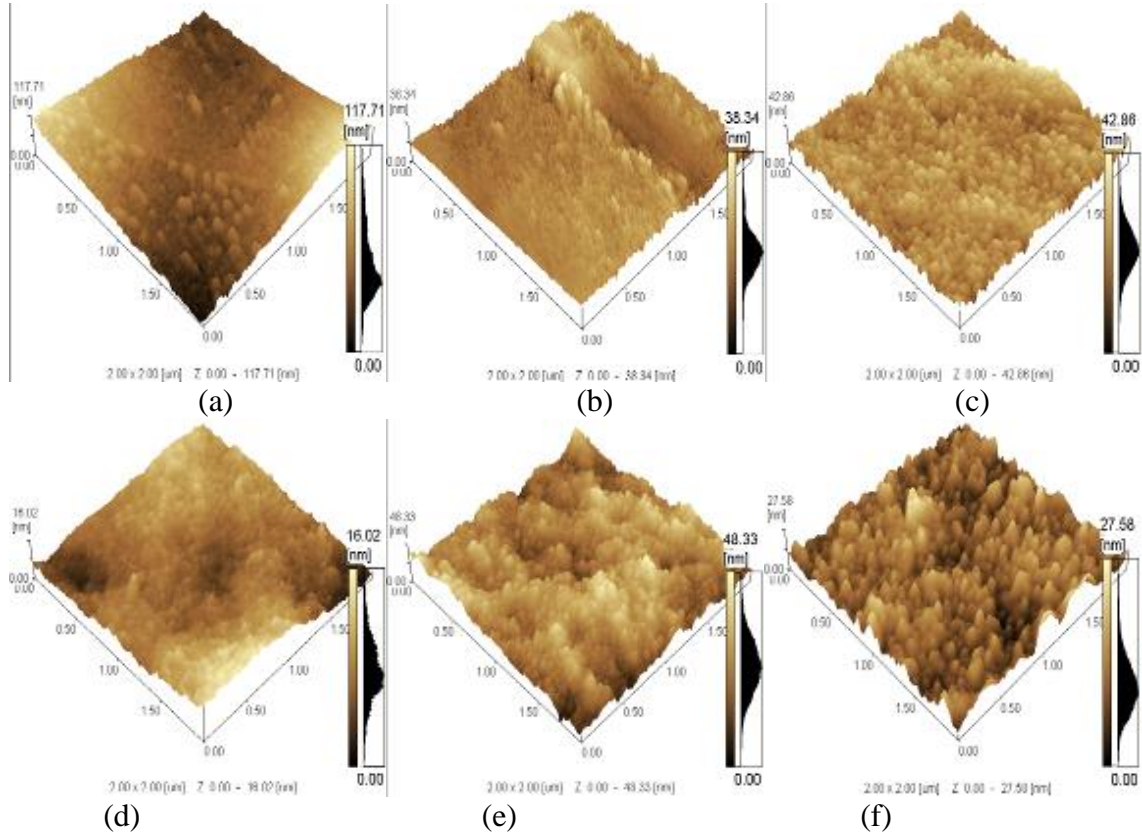


Figura 11: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de 2 minutos: (a) ALt2i29T8, (b) ALt2i42T8, (c) ALt2i54T8, (d) ALt2i67T8, (e) ALt2i79T8 e (f) ALt2i90T8.

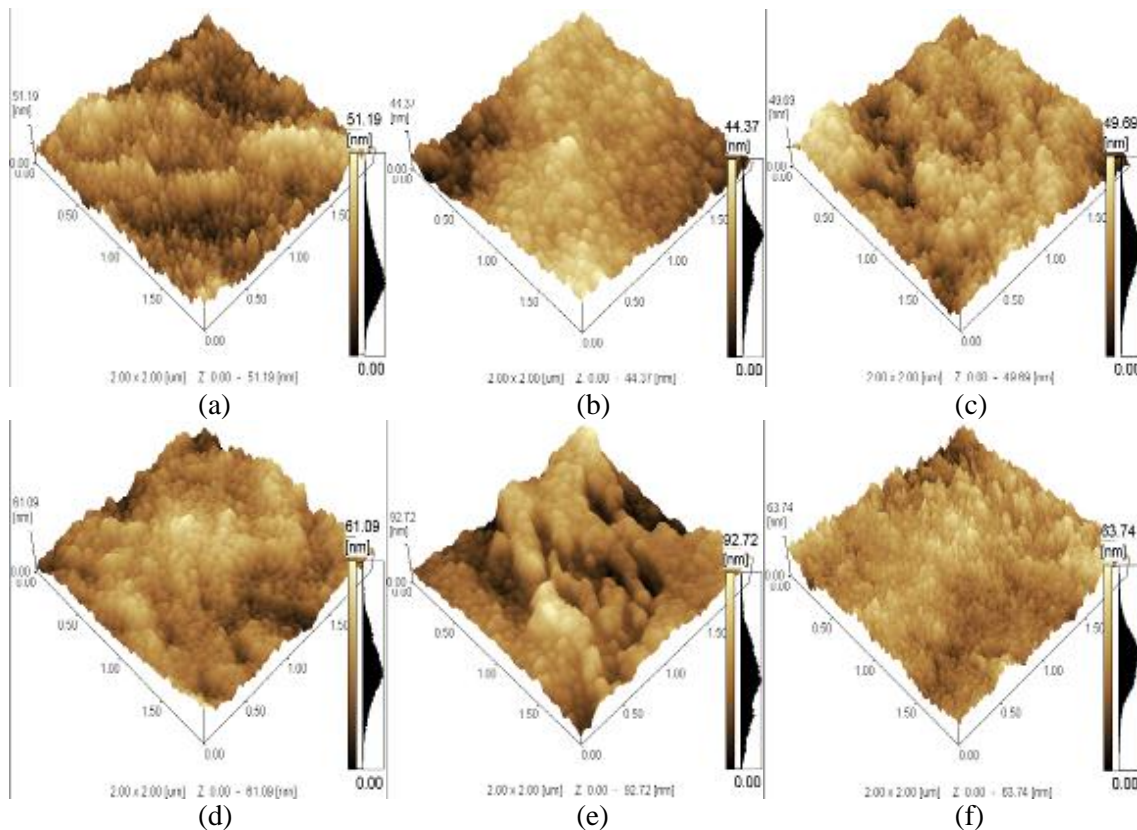


Figura 12: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de tempo de 4 minutos: (a) ALt4i29T8, (b) ALt4i42T8, (c) ALt4i54T8, (d) ALt4i67T8, (e) ALt4i79T8, (f) ALt4i90T8.

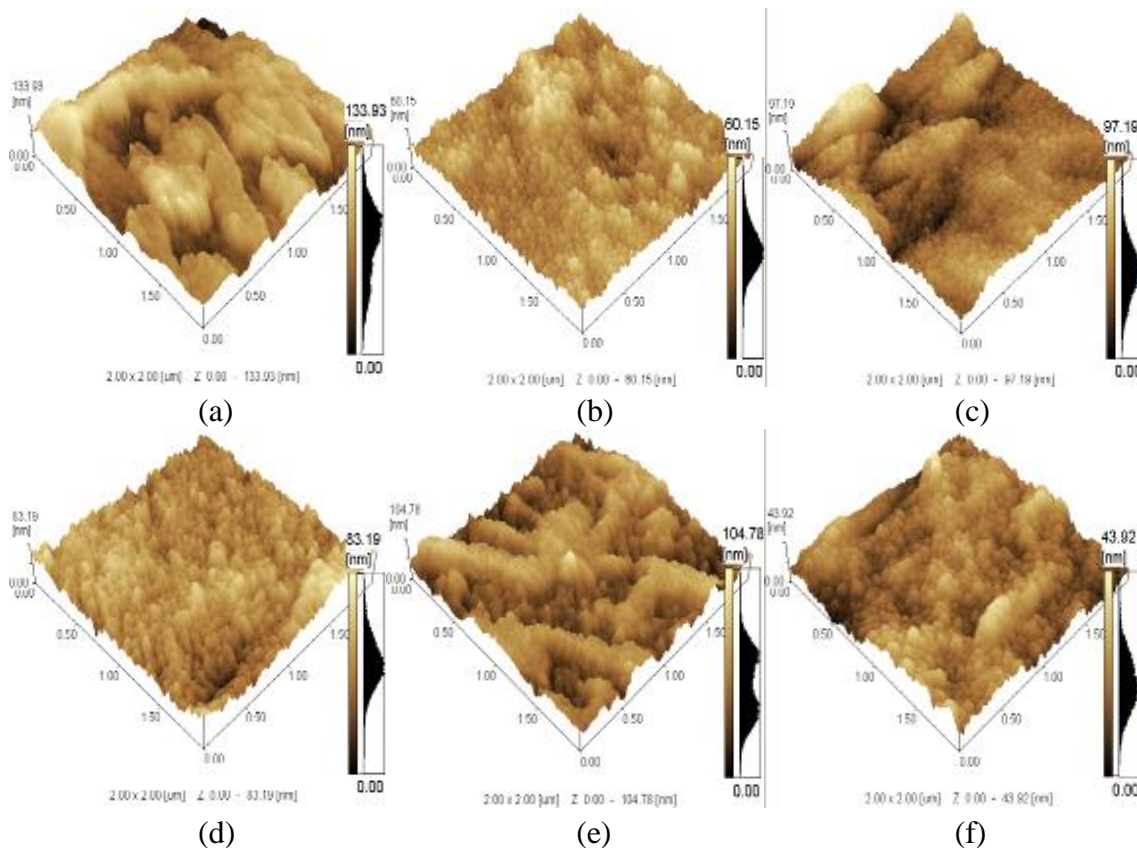


Figura 13: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de corrente de 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C e no tempo de tempo de 8 minutos: (c) ALt8i29T8, (f) ALt8i42T8, (i) ALt8i54T8, (m) ALt8i67T8, (p) ALt8i79T8 e (s) ALt8i90T8.

Avaliando-se a variação do tempo de eletropolimento para as diferentes densidades de corrente, é possível observar que os menores diâmetro das nanoestruturas são observados para o tempo de 2 minutos, independentemente da densidade de corrente empregada (Tabela 6 e Figura 14). Da mesma forma para o tempo de eletropolimento de 2 minutos não foi observada a formação de camadas de óxido. Esse resultado indica que o menor tempo de eletropolimento favorece a dissolução anódica e, nesse caso o processo da formação de óxidos na superfície é menos intenso.

Tabela 6: Diâmetros médios das nanoestruturas com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
ALt2i29T8	30,0 ± 4,8
ALt4i29T8	34,0 ± 0,2
ALt8i29T8	40,0 ± 6,0
ALt2i42T8	28,4 ± 0,5
ALt4i42T8	39,0 ± 4,4
ALt8i42T8	48,0 ± 9,3
ALt2i54T8	44,0 ± 8,5
ALt4i54T8	34,4 ± 1,4
ALt8i54T8	44,3 ± 12,2
ALt2i67T8	26,0 ± 3,8
ALt4i67T8	39,3 ± 12,9
ALt8i67T8	54,1 ± 21,1
ALt2i79T8	38,2 ± 1,1
ALt4i79T8	51,4 ± 8,1
ALt8i79T8	48,4 ± 12,8
ALt2i90T8	32,3 ± 1,3
ALt4i90T8	25,5 ± 1,3
ALt8i90T8	40,0 ± 3,0

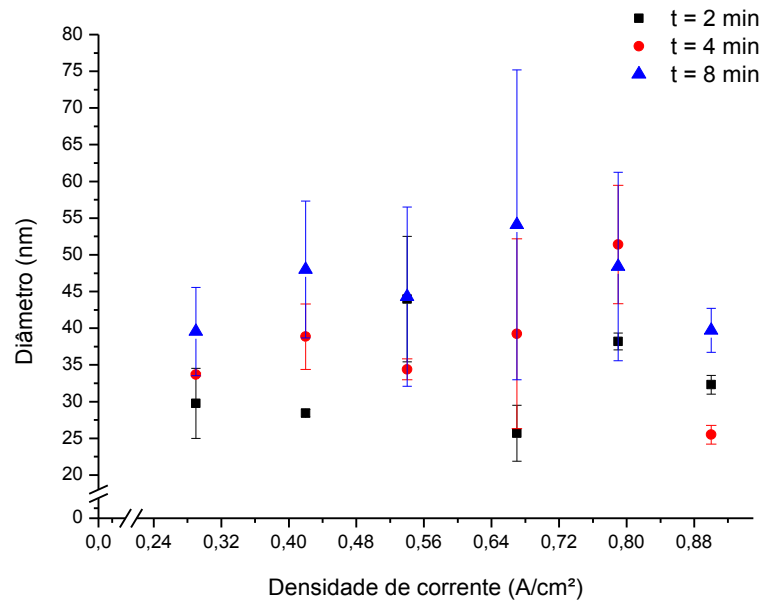


Figura 14: Relação entre o diâmetro médio e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.

Tabela 7: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C.

Amostras	Rugosidade		
	R _a (nm)	R _z (nm)	R _{ms} (nm)
ALt2i29T8	10,4 ± 6,8	41,7 ± 20,6	13,2 ± 8,3
ALt4i29T8	6,1 ± 0,1	25,6 ± 1,6	7,6 ± 0,2
ALt8i29T8	16,3 ± 4,1	61,7 ± 6,6	20,4 ± 4,6
ALt2i42T8	5,6 ± 4,9	27,5 ± 16,2	7,4 ± 6,6
ALt4i42T8	5,4 ± 0,9	21,5 ± 0,6	6,8 ± 1,1
ALt8i42T8	6,2 ± 0,9	30,6 ± 2,7	7,8 ± 1,2
ALt2i54T8	7,1 ± 2,7	31,7 ± 12,5	8,8 ± 3,4
ALt4i54T8	5,4 ± 1,1	23,0 ± 1,8	6,8 ± 1,1
ALt8i54T8	10,2 ± 0,8	45,5 ± 1,7	12,9 ± 1,3
ALt2i67T8	3,7 ± 2,5	16,4 ± 12,1	4,5 ± 3,0
ALt4i67T8	7,2 ± 0,4	31,1 ± 2,5	8,9 ± 0,4
ALt8i67T8	8,3 ± 0,0	39,4 ± 0,0	10,5 ± 0,0
ALt2i79T8	4,6 ± 1,2	19,6 ± 4,7	5,7 ± 1,4
ALt4i79T8	10,9 ± 3,5	41,6 ± 6,3	13,8 ± 4,1
ALt8i79T8	12,7 ± 1,9	51,8 ± 3,5	15,7 ± 0,8
ALt2i90T8	2,7 ± 0,3	13,3 ± 0,3	3,4 ± 0,3
ALt4i90T8	8,6 ± 2,6	36,0 ± 9,1	10,7 ± 3,2
ALt8i90T8	7,3 ± 2,0	33,5 ± 11,4	9,1 ± 2,6

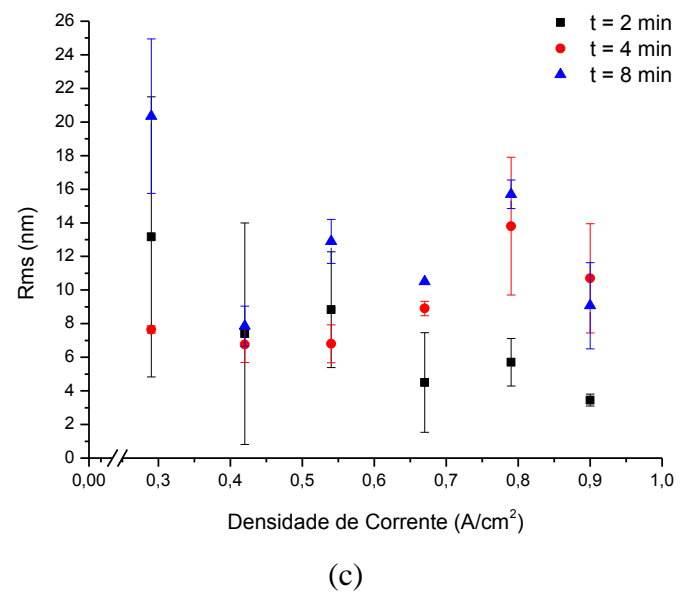
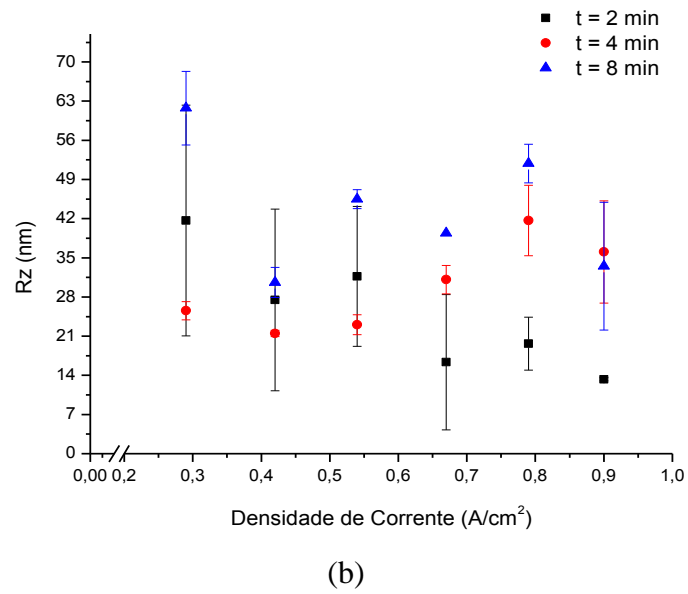
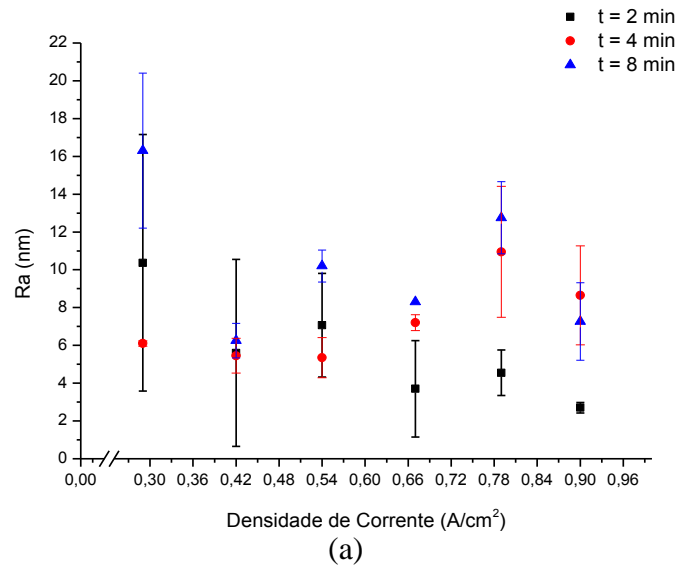
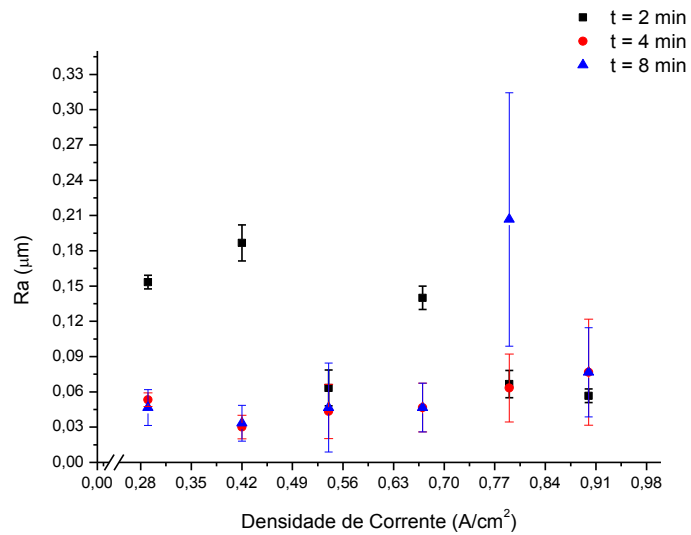


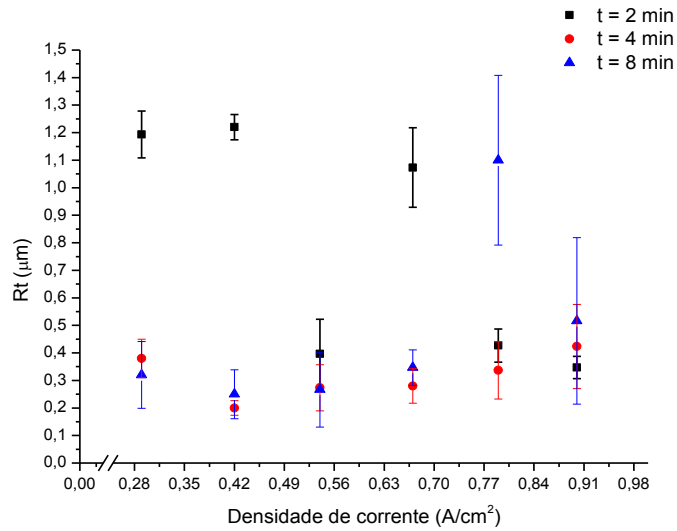
Figura 15: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.

Tabela 8: Medidas de rugosidade (μm) das amostras com a variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm^2 na temperatura de 8°C .

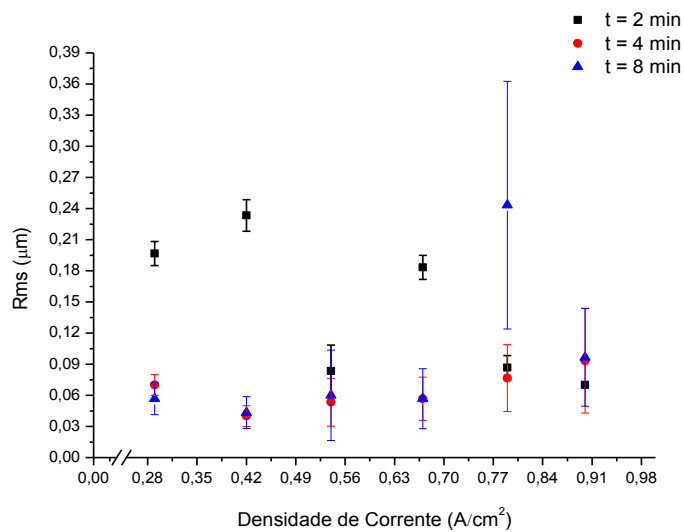
Amostras	Rugosidade		
	R_a (μm)	R_t (μm)	R_{ms} (μm)
ALt2i29T8	$0,15 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,08$	$0,20 \pm 0,01$
ALt4i29T8	$0,05 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,01$
ALt8i29T8	$0,05 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,12$	$0,06 \pm 0,02$
ALt2i42T8	$0,19 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,02$
ALt4i42T8	$0,03 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$
ALt8i42T8	$0,03 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,09$	$0,04 \pm 0,02$
ALt2i54T8	$0,06 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,13$	$0,08 \pm 0,02$
ALt4i54T8	$0,04 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,08$	$0,05 \pm 0,02$
ALt8i54T8	$0,05 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,14$	$0,06 \pm 0,04$
ALt2i67T8	$0,14 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,14$	$0,18 \pm 0,01$
ALt4i67T8	$0,05 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,02$
ALt8i67T8	$0,05 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,03$
ALt2i79T8	$0,07 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,01$
ALt4i79T8	$0,06 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,10$	$0,08 \pm 0,03$
ALt8i79T8	$0,21 \pm 0,11$	$1,10 \pm 0,31$	$0,24 \pm 0,12$
ALt2i90T8	$0,06 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,00$
ALt4i90T8	$0,08 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,15$	$0,09 \pm 0,05$
ALt8i90T8	$0,08 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,30$	$0,10 \pm 0,05$



(a)



(b)



(c)

Figura 16: Relação entre os valores (μm) de Ra, Rt e Rms e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.

5.1.1.2 Molhabilidade

Independentemente dos parâmetros empregados para eletropolimento, todas as superfícies apresentaram comportamento hidrofílico, isto é, apresentaram ângulo de contato entre a gota e a superfície menores que 90° (Tabela 9 e Figura 17). Para os diferentes valores de densidade de corrente nos três tempos estudados observa-se que não há uma tendência de aumento ou de diminuição do ângulo de contato em função do tempo de eletropolimento. Observa-se apenas uma oscilação dos valores de ângulo de contato para determinadas faixas de densidade de corrente, o que está provavelmente associado à variação da morfologia da superfície. Os maiores valores de ângulos de contato foram observados para a densidade de corrente de 0,79 A.cm². A partir da Figura 8 é possível observar para a densidade de corrente 0,79 A/cm², a predominância da formação das placas de óxidos sobre a superfície em relação à dissolução superficial. Além da morfologia, a composição da superfície exerce influencia sobre a molhabilidade da superfície, conforme já mostrado por outros autores [43], dessa forma a presença de óxidos pode ter contribuído para o aumento do valor do ângulo de contato, ou seja, para a diminuição da molhabilidade da superfície. No entanto, esse efeito não é observado para a densidade de corrente maior 0,90 A/cm².

Tabela 9: Ângulos de contato das amostras com variação do tempo para as densidades de correntes: 0,29; 0,42; 0,54; 0,67; 0,79 e 0,90 A/cm² na temperatura de 8°C.

Amostra	Ângulo de contato	Amostra	Ângulo de contato
ALt2i29T8	69,8° ± 1,1	ALt2i67T8	68,9° ± 17,2
ALt4i29T8	68,6° ± 10,8	ALt4i67T8	54,9° ± 11,3
ALt8i29T8	75,3° ± 10,7	ALt8i67T8	68,4° ± 15,7
ALt2i42T8	69,7° ± 12,9	ALt2i79T8	72,6° ± 8,8
ALt4i42T8	74,5° ± 5,7	ALt4i79T8	72,9° ± 9,4
ALt8i42T8	67,1° ± 6,7	ALt8i79T8	75,0° ± 8,3
ALt2i54T8	65,1° ± 8,8	ALt2i90T8	65,5° ± 11,8
ALt4i54T8	69,4° ± 23,9	ALt4i90T8	71,8° ± 22,3
ALt8i54T8	71,9° ± 8,6	ALt8i90T8	60,4° ± 13,1

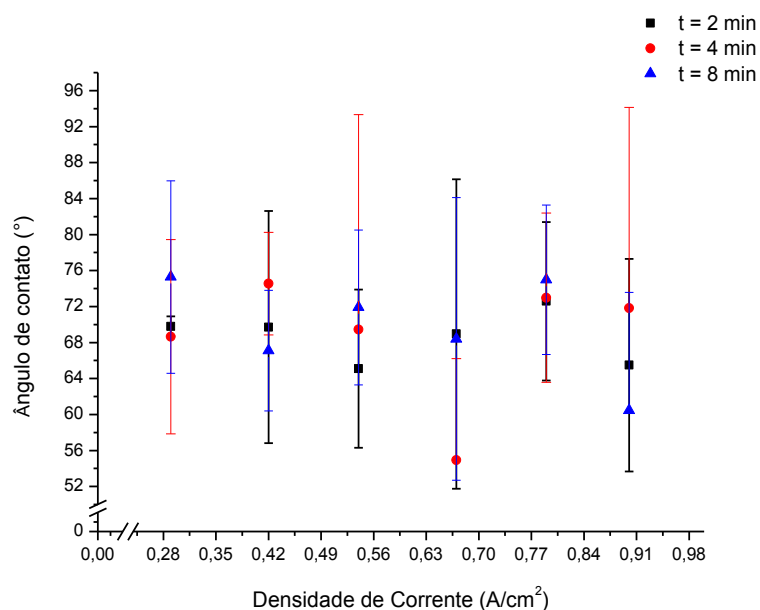


Figura 17: Relação entre o ângulo de contato e a variação da densidade de corrente na temperatura de 8°C e nos tempos de 2, 4 e 8 minutos.

5.1.1.3 Conclusões Parciais

O aumento do tempo de eletropolimento para a mesma densidade de corrente promoveu a diminuição do diâmetro da nanoestrutura, o aumento da rugosidade nanométrica e a diminuição da rugosidade micrométrica; evidenciando a competição entre o processo de dissolução anódica e a formação de óxidos sobre a superfície de titânio.

Para densidades de correntes menores e tempos de eletropolimento maiores predominou a dissolução anódica. Enquanto, para densidades de corrente mais altas, o aumento do tempo de eletropolimento favoreceu a formação de óxidos.

Contudo, não se observa um efeito do tempo de eletropolimento sobre a molhabilidade da superfície, a qual apresentou comportamento hidrofílico para todas as superfícies.

5.1.2 Influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de eletropolimento de 2 min

5.1.2.1 Morfologia

Como foi mencionado no item anterior, densidade de corrente e tempo de eletropolimento elevados favorecem o crescimento de óxidos na superfície. Nesse sentido, realizou-se o estudo do efeito da temperatura para o processo de eletropolimento empregando baixos valores de densidade de corrente (0,10 A/cm² e 0,19 A/cm²) e tempo de 2 minutos.

A partir da Figura 18 e da Figura 19 é possível observar que a morfologia da superfície obtida pelo eletropolimento sofre alterações a partir da variação da temperatura. Para todas as temperaturas avaliadas foram obtidas superfícies com nanoestruturas bem definidas (Figura 18), porém de diferentes tamanhos (diâmetros). Para todas as temperaturas fica claro que o processo de dissolução anódica é o que predomina na obtenção de superfícies nanoestruturadas independentemente da temperatura empregada. Para a densidade de corrente de 0,10 A/cm² (Tabela 10 e Figura 20) observou-se inicialmente o aumento do diâmetro da nanoestrutura que sofreu diminuição novamente para temperatura de 25 °C. Já para a densidade de corrente de 0,19 A/cm² (Tabela 10 e Figura 20) observou-se que o aumento da temperatura promoveu a diminuição do diâmetro da nanoestrutura.

Para a densidade de corrente de 0,10 A/cm² observou-se o aumento da rugosidade, em escala nanométrica, com o aumento da temperatura (Tabela 11 e Figura 21). Contudo para a 0,19 A/cm² não foi observada variação da rugosidade em função da temperatura empregada no processo de eletropolimento (Tabela 11 e Figura 21).

A rugosidade em escala micrométrica praticamente não sofreu alteração para o parâmetro Ra e Rms, para os sistemas estudados (Tabela 12 e Figura 22). Contudo, para as duas densidades de corrente avaliadas, foi possível observar que os valores de Rt (parâmetro de rugosidade micrométrica relacionada com a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo) aumentaram para temperaturas menores que 18°C com posterior diminuição para a temperatura de 25°C. Acredita-se que essa diminuição de Rt para a temperatura de 25°C esteja relacionada com as alterações ocorridas na superfície, como a presença de um diâmetro médio das nanoestruturas menor e mais regular.

Fazendo um comparativo entre a Figura 21 e Figura 22, percebe-se que o comportamento morfológico esperado para uma escala micrométrica será diferente do comportamento em escala nanométrica quando se avalia a influência da variação da temperatura, e essa diferença poderá alterar a resposta da superfície frente à adesão celular, conforme indicam os resultados obtidos por alguns autores [19, 36, 41].

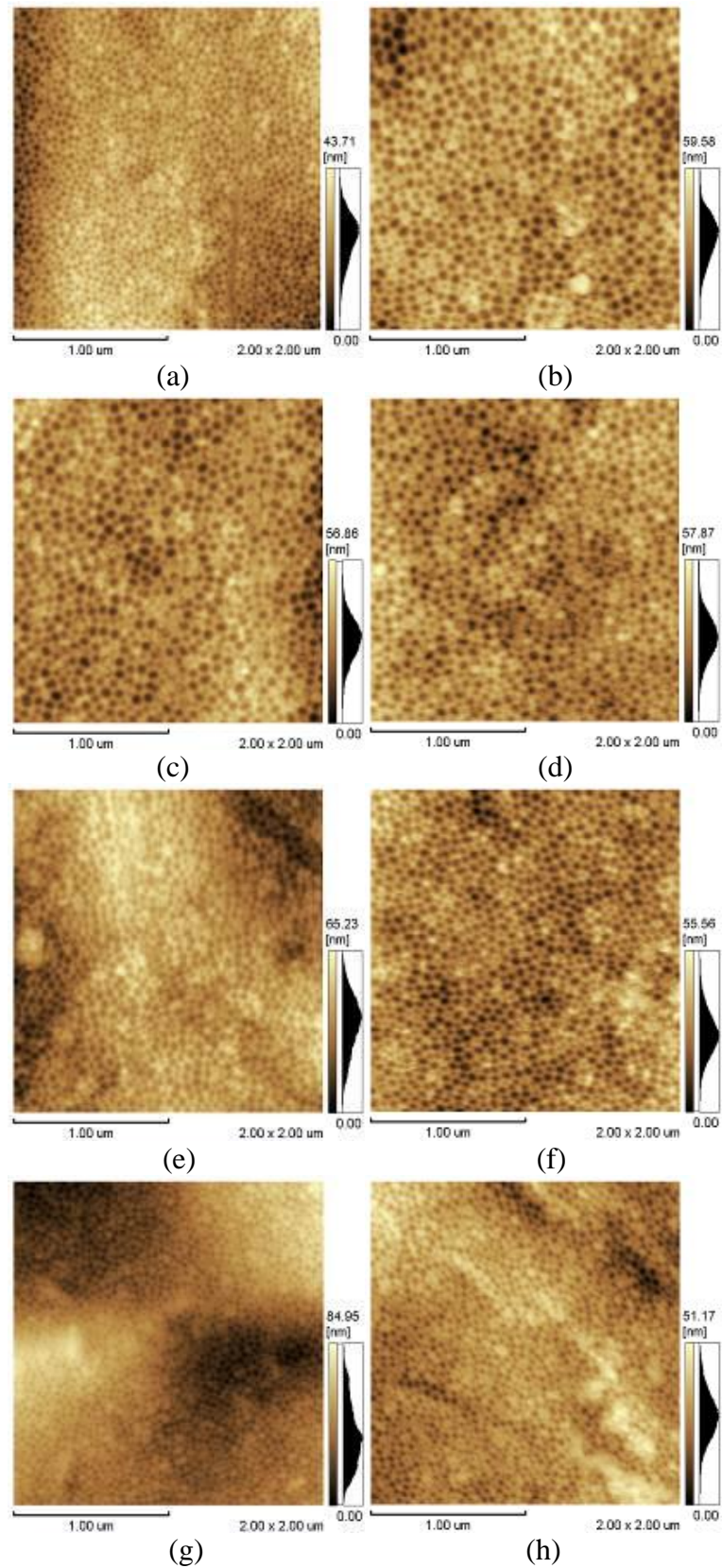


Figura 18: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.

T=7°C: (a) ALt2i10T7 (b) ALt2i19T7
T=13°C: (c) ALt2i10T13 (d) ALt2i19T13
T=18°C: (e) ALt2i10T18 (f) ALt2i19T18
T=25°C: (g) ALt2i10T25 (h) ALt2i19T25

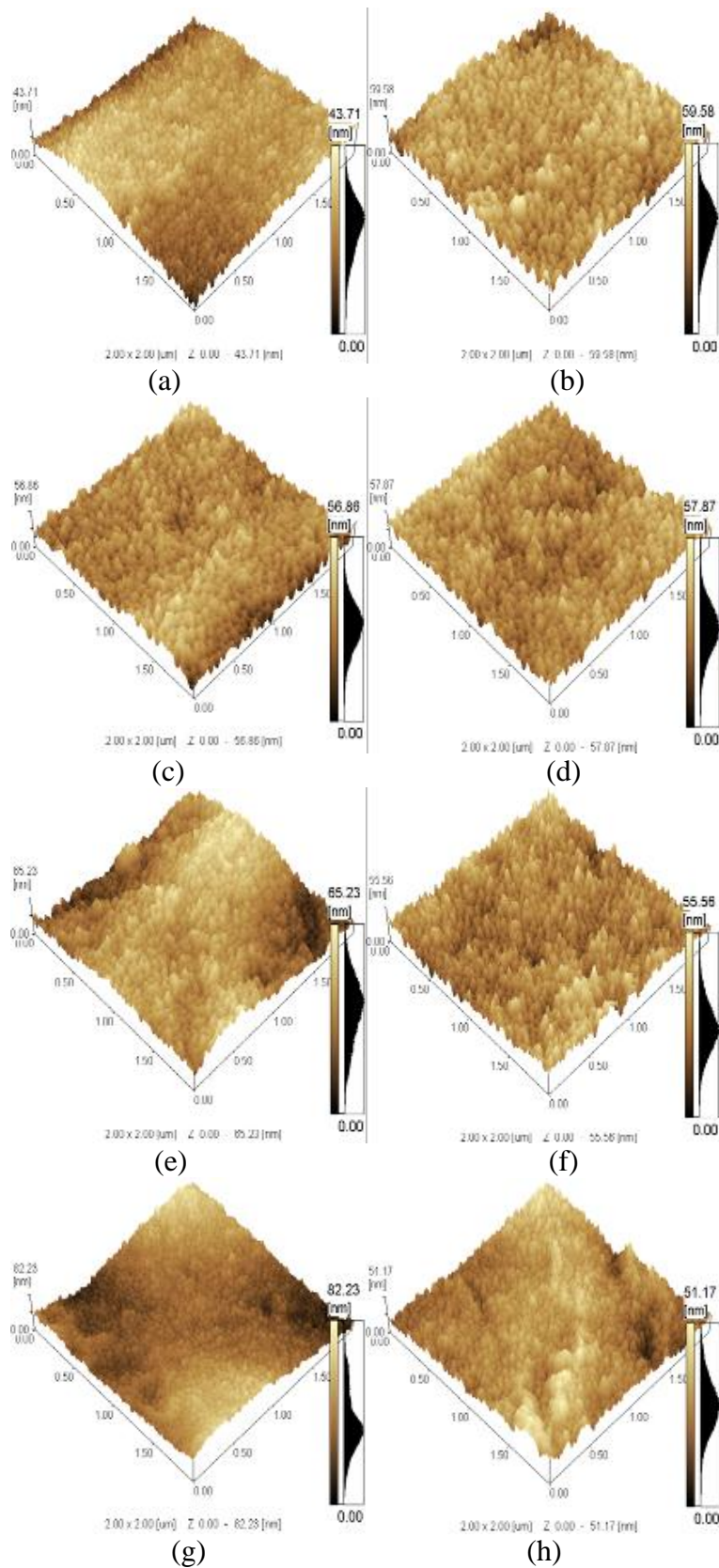


Figura 19: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.

- (a) T=7°C: (a) ALt2i10T7 (b) ALt2i19T7
 (b) T=13°C: (c) ALt2i10T13 (d) ALt2i19T13
 (c) T=18°C: (e) ALt2i10T18 (f) ALt2i19T18
 (d) T=25°C: (g) ALt2i10T25 (h) ALt2i19T25.

Conforme Tabela 10 e Figura 20 se verificou que o diâmetro médio das nanoestruturas tende a aumentar com o aumento da temperatura (para $T < 25^\circ\text{C}$), para a densidade de corrente $0,10 \text{ A/cm}^2$, enquanto o comportamento inverso é observado para a densidade de corrente de $0,19 \text{ A/cm}^2$. Isso mostra que dependendo da densidade de corrente, a temperatura pode exercer efeito importante sobre a texturização da superfície em escala nanométrica.

Tabela 10: Diâmetros médios das nanoestruturas com variação da temperatura para as densidades de correntes: $0,10$ e $0,19 \text{ A/cm}^2$ no tempo de 2 minutos.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
ALt2i10T7	$29,8 \pm 8,4$
ALt2i10T13	$51,1 \pm 11,4$
ALt2i10T18	$43,9 \pm 11,0$
ALt2i10T25	$31,4 \pm 8,9$
ALt2i19T7	$52,3 \pm 13,4$
ALt2i19T13	$46,1 \pm 12,8$
ALt2i19T18	$43,1 \pm 9,3$
ALt2i19T25	$32,8 \pm 8,7$

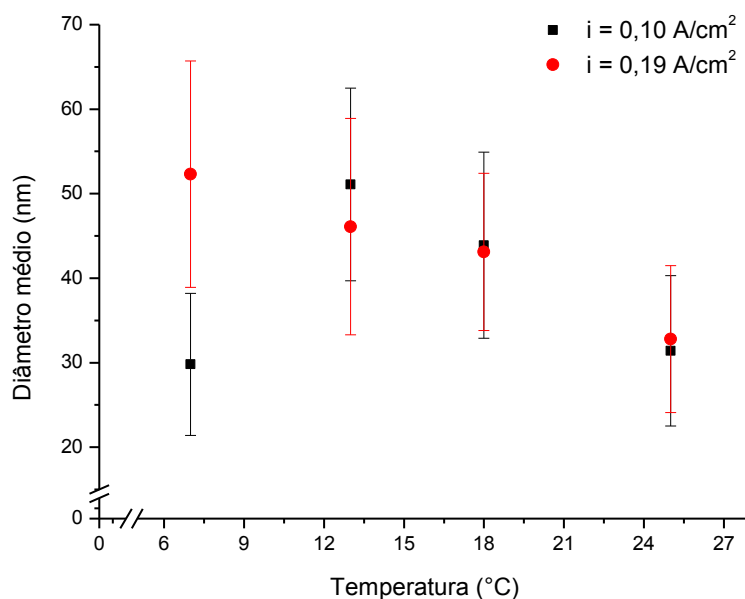


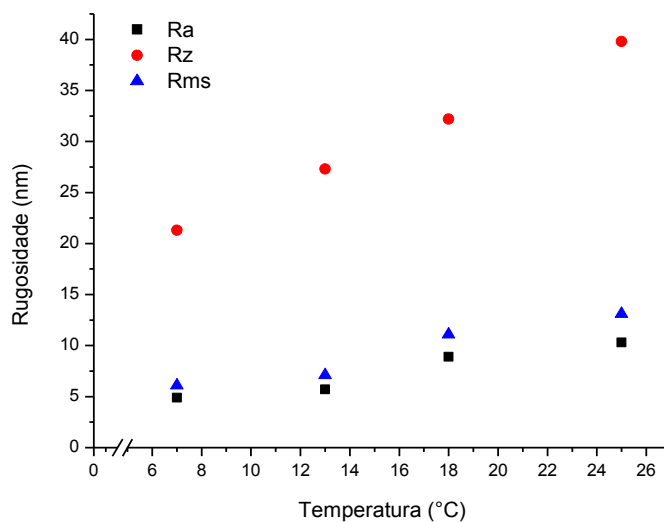
Figura 20: Relação entre o diâmetro médio e variação da temperatura para as densidades de correntes: $0,10$ e $0,19 \text{ A/cm}^2$ no tempo de 2 minutos.

Além disso, é possível observar a partir dos valores de rugosidade em escala nanométrica (Tabela 11 e Figura 21), que para a densidade de corrente $0,10 \text{ A/cm}^2$ os valores de R_a , R_z e R_{ms} aumentaram com o aumento da temperatura do eletrólito. Enquanto que, para a densidade de corrente $0,19 \text{ A/cm}^2$ esses valores não sofreram variação importante. Também verificou-se que nessas condições estudadas o processo de

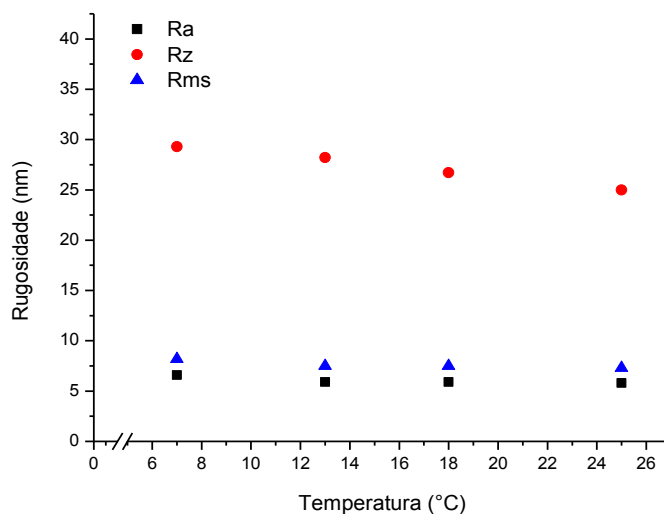
dissolução anódica da superfície de titânio foi predominante e a rugosidade da superfície em escala micrométrica aumentou para temperatura intermediárias (13 e 18 C) para as duas densidades de corrente empregadas (Tabela 12 e Figura 22).

Tabela 11: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos.

Amostras	Rugosidade		
	R _a (nm)	R _z (nm)	R _{ms} (nm)
ALt2i10T7	4,9	21,3	6,1
ALt2i10T13	5,7	27,3	7,1
ALt2i10T18	8,9	32,2	11,1
ALt2i10T25	10,3	39,8	13,1
ALt2i19T7	6,6	29,3	8,2
ALt2i19T13	5,9	28,2	7,5
ALt2i19T18	5,9	26,7	7,5
ALt2i19T25	5,8	25	7,3



(a)

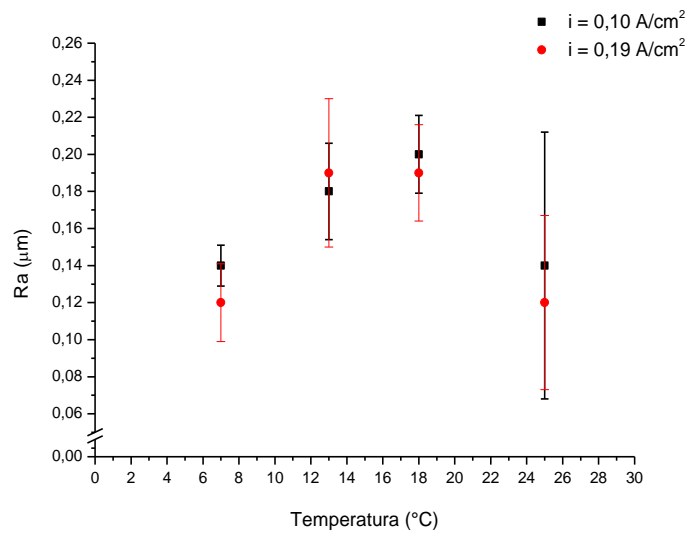


(b)

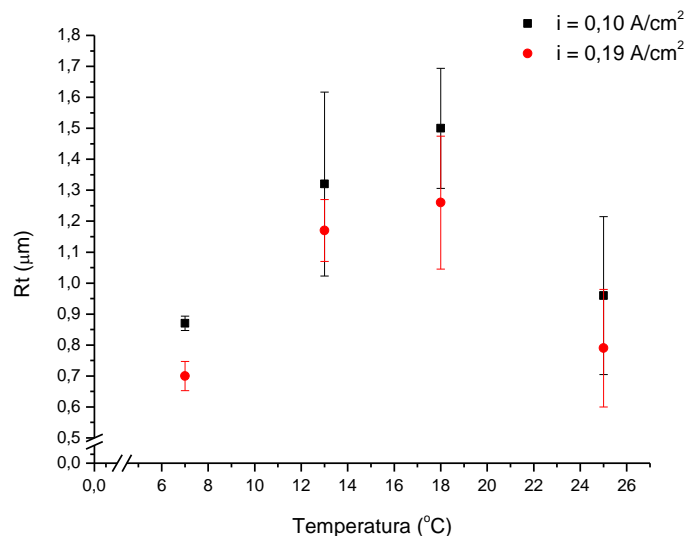
Figura 21: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: (a) 0,10 A/cm² e (b) 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos.

Tabela 12: Medidas de rugosidade (μm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm^2 no tempo de 2 minutos.

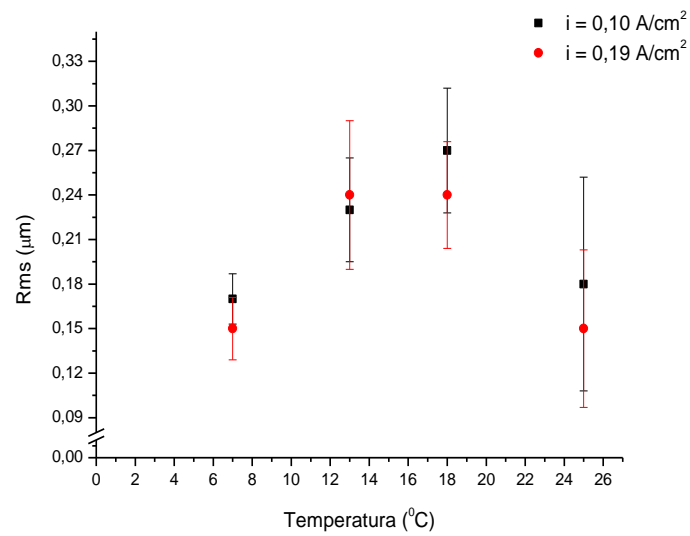
Amostras	Rugosidade		
	R_a (μm)	R_t (μm)	R_{ms} (μm)
ALt2i10T7	$0,14 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,02$
ALt2i10T13	$0,18 \pm 0,03$	$1,32 \pm 0,30$	$0,23 \pm 0,04$
ALt2i10T18	$0,20 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,19$	$0,27 \pm 0,04$
ALt2i10T25	$0,14 \pm 0,07$	$0,96 \pm 0,26$	$0,18 \pm 0,07$
ALt2i19T7	$0,12 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,02$
ALt2i19T13	$0,19 \pm 0,04$	$1,17 \pm 0,10$	$0,24 \pm 0,05$
ALt2i19T18	$0,19 \pm 0,03$	$1,26 \pm 0,22$	$0,24 \pm 0,04$
ALt2i19T25	$0,12 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,19$	$0,15 \pm 0,05$



(a)



(b)



(c)

Figura 22: Relação entre os valores (μm) de Ra, Rt e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm^2 no tempo de 2 minutos.

5.1.2.2 Molhabilidade

Quanto aos testes de molhabilidade (Tabela 13 e Figura 23), é possível observar que todas as superfícies obtidas apresentaram comportamento hidrofílico e não fica evidenciado um efeito importante da temperatura sobre a molhabilidade da superfície.

Tabela 13: Ângulos de contato das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos.

Amostra	Ângulo de contato
ALt2i10T7	86,4° ± 2,9
ALt2i10T13	79,4° ± 3,9
ALt2i10T18	78,8° ± 13,1
ALt2i10T25	75,3° ± 11,1
ALt2i19T7	73,8° ± 10,4
ALt2i19T13	65,2° ± 7,2
ALt2i19T18	76,7° ± 5,0
ALt2i19T25	76,8° ± 2,5

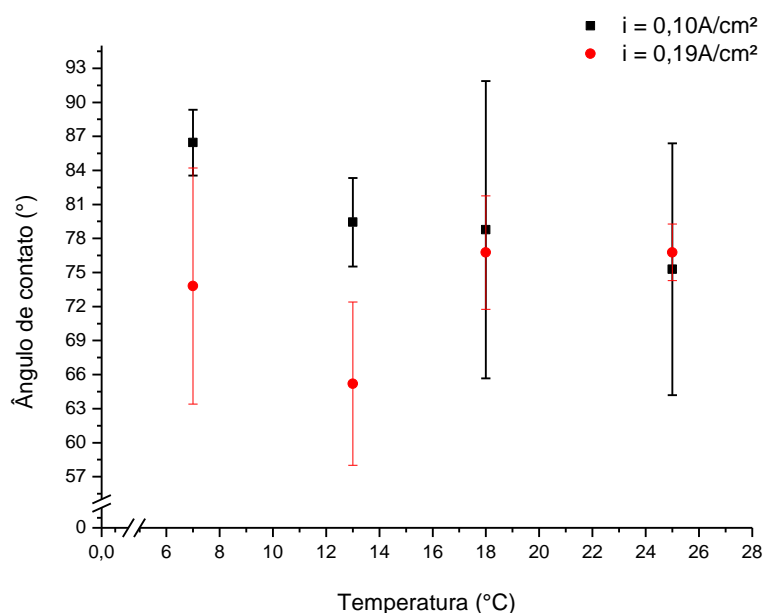


Figura 23: Relação entre o ângulo de contato e a variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 2 minutos.

5.1.2.3 Conclusões Parciais

Para a densidade de corrente 0,10 A/cm² ocorreu o aumento da rugosidade nanométrica, com o aumento da temperatura do eletrólito. Enquanto que para a densidade de corrente 0,19 A/cm² esses valores não sofreram variação importante.

Isso evidencia que dependendo da densidade de corrente a temperatura pode exercer efeito importante sobre a texturização da superfície em escala nanométrica.

A rugosidade da superfície em escala micrométrica aumentou em temperaturas intermediárias (13 e 18 °C) e o processo de dissolução anódica do titânio predominou nas duas densidades de corrente estudadas.

Todas as superfícies apresentaram comportamento hidrofílico, não ficando evidente um efeito importante da temperatura sobre a molhabilidade da superfície.

5.1.3 Influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de eletropolimento de 8 min.

5.1.3.1 Morfologia

Como foi mencionado no item 5.1.1, a densidade de corrente e tempo de eletropolimento elevados favorecem o crescimento de óxidos na superfície. De um modo geral, o tempo de eletropolimento de 8 minutos favoreceu a formação de óxidos na superfície, contudo densidades de corrente mais baixas favoreceram o processo de dissolução da superfície metálica. Nesse sentido, realizou-se o estudo do efeito da temperatura para o processo de eletropolimento empregando baixos valores de densidade de corrente (0,10 A/cm² e 0,19 A/cm²) e tempo de 8 minutos, visando a obtenção de superfícies nanoestruturadas.

Observando a Figura 24, a Figura 25 e a Tabela 14, é possível verificar que para a densidade de corrente de 0,10 A/cm², a morfologia da superfície apresentou-se muito semelhante para as três primeiras temperaturas, variando somente para temperatura de 25°C, onde pode-se observar que não houve a formação de uma superfície nanoestruturada. Para as três primeiras temperaturas fica clara a presença da competição entre o processo de dissolução anódica ao fundo da textura e acima desta o surgimento de regiões (picos) tendendo a formação de óxidos, as quais estariam aumentando consequentemente os valores de rugosidade da superfície. Porém também fica em evidência que dentre a competição o que prevalece é a dissolução anódica, com o surgimento de nanoestruturas mais bem definidas. Contudo, fica claro que o aumento do tempo de eletropolimento favorece o crescimento do óxido. Para as superfícies eletropolidas com densidade de corrente de 0,10 A/cm² e tempo de 2 minutos (Figura 18 e Figura 19) a temperatura de 25°C causava o refinamento da nanoestrutura. Esse refinamento associado ao crescimento de uma camada de óxido pode ter impedido a obtenção de uma superfície nanoestruturada quando o tempo empregado para o eletropolimento foi igual a 8 minutos.

Para a densidade de corrente 0,19 A/cm² foi observado que a textura da superfície se apresentou semelhante com nanoestruturas mais bem definidas e com valores de diâmetro médios muito próximos para as diferentes temperaturas empregadas, tendo sido favorecido o processo de dissolução anódica.

Fazendo um comparativo com os resultados de eletropolimento encontrados na Figura 18 e na Figura 19, para o tempo de eletropolimento de 2 minutos, pode-se constatar que um tempo menor de eletropolimento parece favorecer o processo de dissolução anódica e formação das nanoestruturas. Enquanto tempos maiores (8 minutos) contribuem para o crescimento de óxidos na superfície.

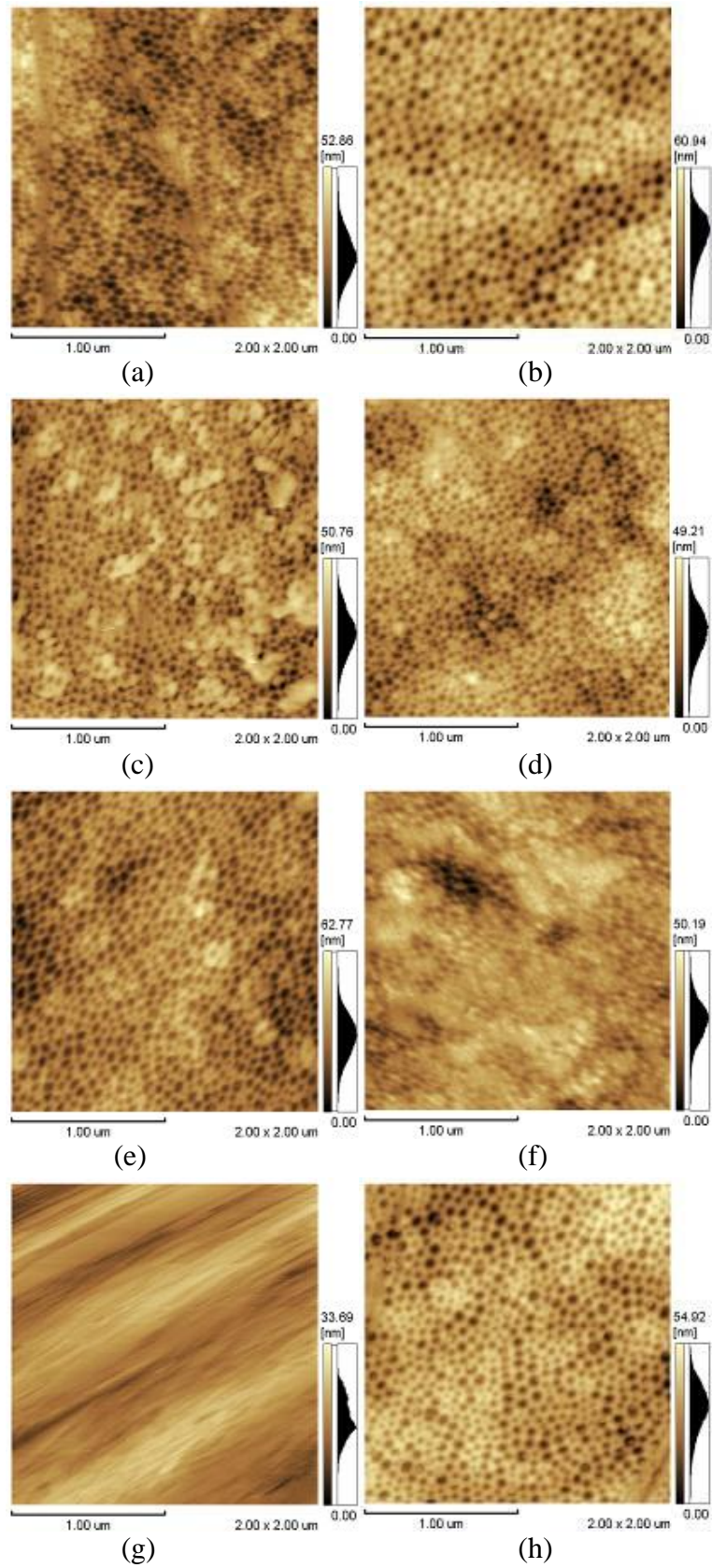


Figura 24: Imagens bidimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.

T=7°C: (a) ALt8i10T7 (b) ALt8i19T7
T=13°C: (c) ALt8i10T13 (d) ALt8i19T13
T=18°C: (e) ALt8i10T18 (f) ALt8i19T18
T=25°C: (g) ALt8i10T25 (h) ALt8i19T25

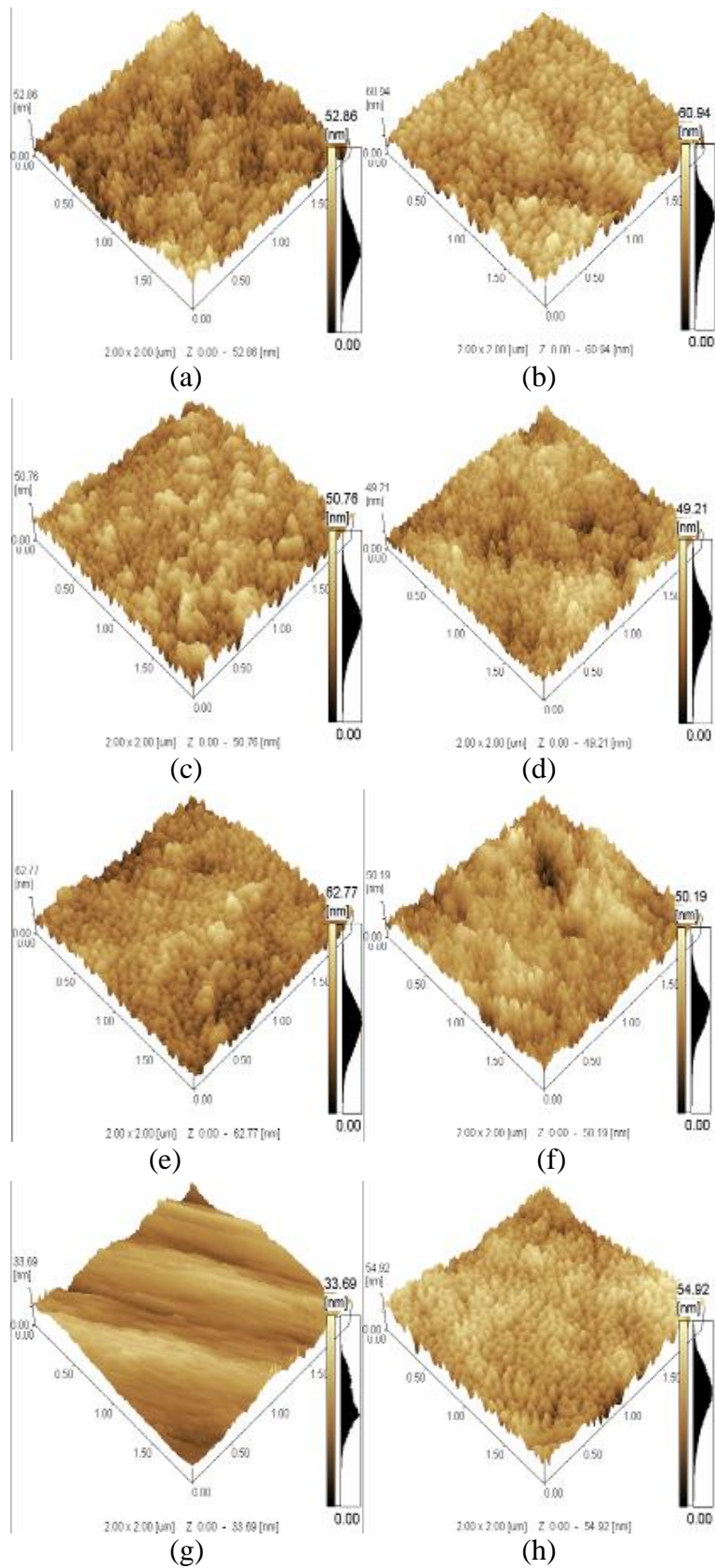


Figura 25: Imagens tridimensionais de AFM para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos e nas temperaturas de 7, 13, 18 e 25°C.

$T=7^\circ\text{C}$: (a) ALt8i10T7 (b) ALt8i19T7
 $T=13^\circ\text{C}$: (c) ALt8i10T13 (d) ALt8i19T13
 $T=18^\circ\text{C}$: (e) ALt8i10T18 (f) ALt8i19T18
 $T=25^\circ\text{C}$: (g) ALt8i10T25 (h) ALt8i19T25.

Tabela 14: Diâmetros médios das nanoestruturas com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
ALt8i10T7	44,5 ± 12,1
ALt8i10T13	39,9 ± 12,2
ALt8i10T18	51,3 ± 11,7
ALt8i10T25	-
ALt8i19T7	46,8 ± 17,7
ALt8i19T13	37,5 ± 13,1
ALt8i19T18	47,9 ± 12,9
ALt8i19T25	49,7 ± 13,6

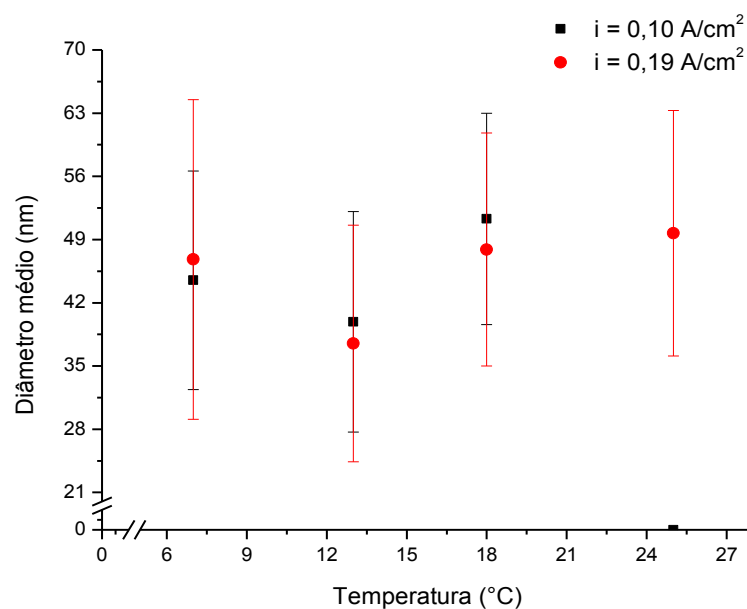
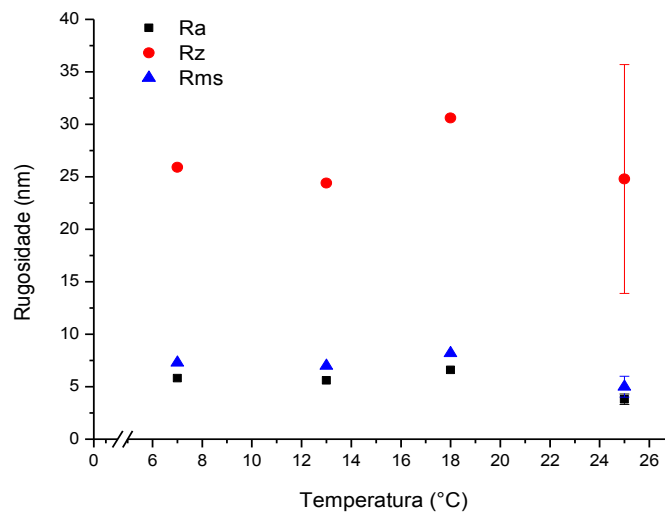


Figura 26: Relação entre o diâmetro médio e variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos.

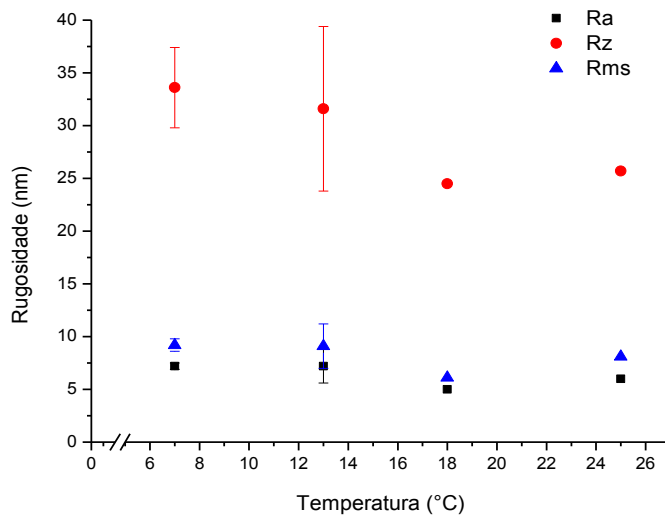
A partir da Tabela 15 e da Figura 27 verifica-se que para a densidade de corrente 0,10 A/cm² e 0,19 A/cm² os valores de rugosidade em escala nanométrica praticamente não sofrem influência da temperatura ou da densidade de corrente. Com exceção da superfície eletropolida com 0,10 A/cm² e temperatura de 25°C, a qual não apresentou a formação de nanoestruturas.

Tabela 15: Medidas de rugosidade (nm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos.

Amostras	Rugosidade		
	R _a (nm)	R _z (nm)	R _{ms} (nm)
ALt8i10T7	5,8	25,9	7,3
ALt8i10T13	5,6	24,4	7,0
ALt8i10T18	6,6	30,6	8,2
ALt8i10T25	3,8 ± 0,5	24,8 ± 10,9	5,0 ± 1,0
ALt8i19T7	7,2 ± 0,3	33,6 ± 3,8	9,2 ± 0,6
ALt8i19T13	7,2 ± 1,6	31,6 ± 7,8	9,1 ± 2,1
ALt8i19T18	5,0	24,5	6,1
ALt8i19T25	6,0	25,7	8,1



(a)



(b)

Figura 27: Relação entre os valores (nm) de Ra, Rz e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes: (a) 0,10 A/cm² e (b) 0,19 A/cm² no tempo de 8 minutos.

Os valores de rugosidade em escala micrométrica (Tabela 16 e Figura 28) são principalmente influenciados pela densidade de corrente, tendo sido observada a

diminuição da rugosidade com o aumento da densidade de corrente. O aumento da temperatura, aparentemente, não exerce influência sobre esse parâmetro independentemente da densidade de corrente empregada para o processo de eletropolimento.

Tabela 16: Medidas de rugosidade (μm) das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm^2 no tempo de 8 minutos.

Amostras	Rugosidade		
	R_a (μm)	R_t (μm)	R_{ms} (μm)
ALt8i10T7	$0,12 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,23$	$0,15 \pm 0,05$
ALt8i10T13	$0,13 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,11$	$0,16 \pm 0,01$
ALt8i10T18	$0,11 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$
ALt8i10T25	$0,13 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,12$	$0,16 \pm 0,03$
ALt8i19T7	$0,06 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
ALt8i19T13	$0,07 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,09$	$0,09 \pm 0,02$
ALt8i19T18	$0,09 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,03$
ALt8i19T25	$0,10 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,18$	$0,12 \pm 0,05$

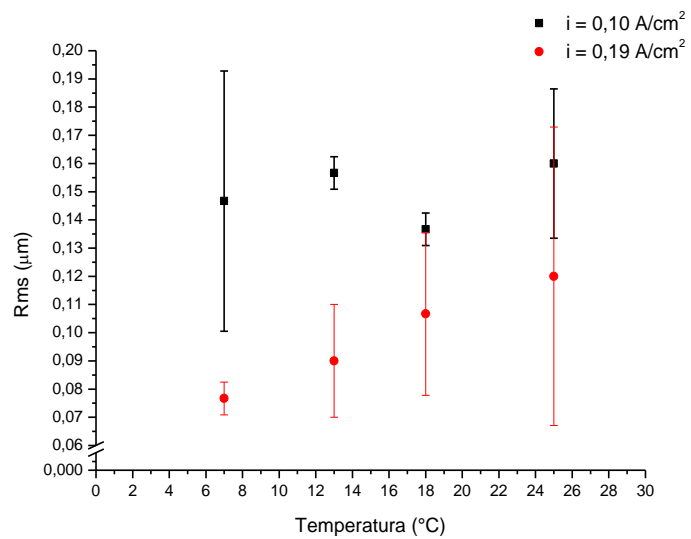
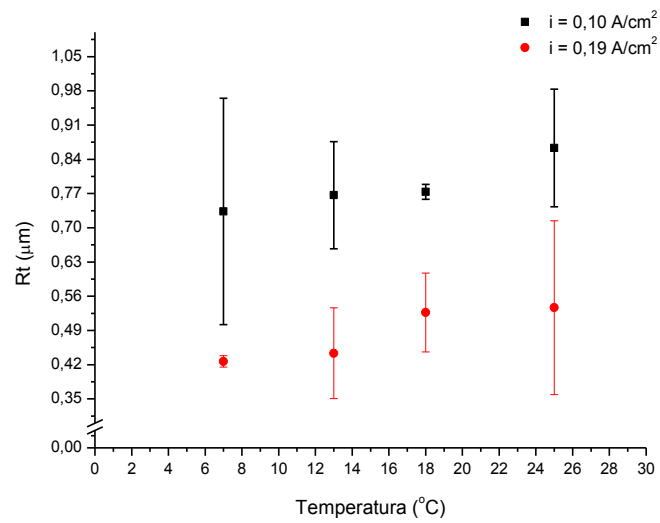
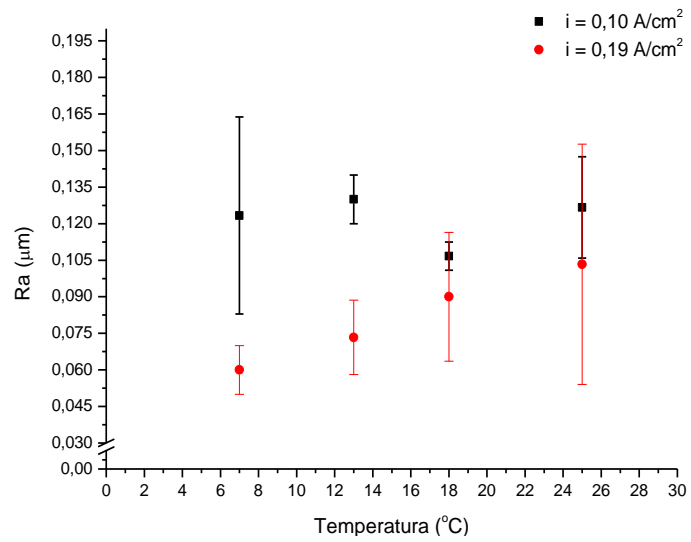


Figura 28: Relação entre os valores (μm) de Ra, Rt e Rms e a variação da temperatura para as densidades de correntes 0,10 e 0,19 A/cm^2 no tempo de 8 minutos.

5.1.3.2 Molhabilidade

Analisando a Tabela 17 e a Figura 29 percebe-se que para a densidade de corrente $0,10 \text{ A/cm}^2$ os valores de ângulo de contato são em geral menores do que aqueles observados para a densidade de corrente de $0,19 \text{ A/cm}^2$, indicando portanto que as superfícies eletropolidas com $0,10 \text{ A/cm}^2$ apresentam maior molhabilidade. Isso pode estar relacionado com os valores de rugosidade em escala micrométrica (Tabela 16 e Figura 28) que foram principalmente influenciados pela densidade de corrente, tendo sido observada a diminuição da rugosidade com o aumento da densidade de corrente. Já em escala nanométrica (Tabela 15 e da Figura 27) não foi possível observar uma variação significativa da rugosidade.

Tabela 17: Ângulos de contato das amostras com variação da temperatura para as densidades de correntes $0,10$ e $0,19 \text{ A/cm}^2$ no tempo de 8 minutos.

Amostra	Ângulo de contato
ALt8i10T7	$79,4^\circ \pm 4,9$
ALt8i10T13	$51,1^\circ \pm 14,7$
ALt8i10T18	$67,3^\circ \pm 2,4$
ALt8i10T25	$72,3^\circ \pm 6,0$
ALt8i19T7	$72,8^\circ \pm 5,0$
ALt8i19T13	$82,8^\circ \pm 6,2$
ALt8i19T18	$75,4^\circ \pm 1,0$
ALt8i19T25	$81,6^\circ \pm 7,3$

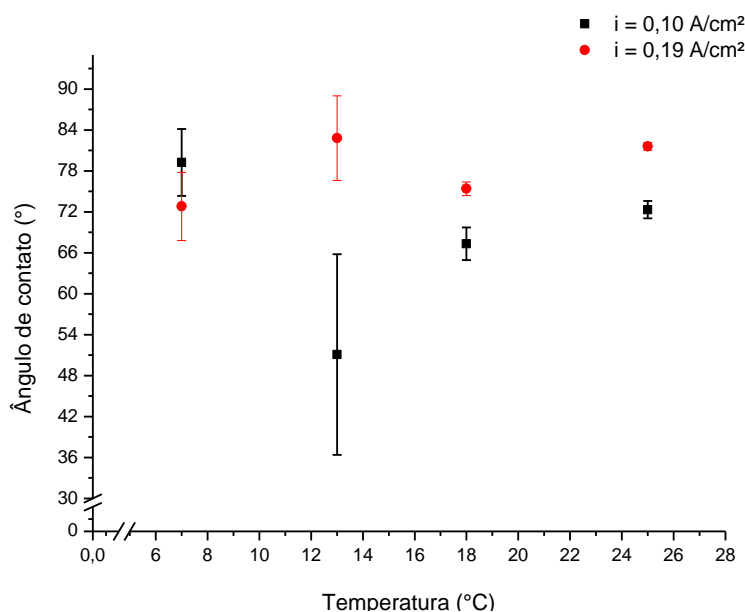


Figura 29: Relação entre o ângulo de contato e a variação da temperatura para as densidades de corrente $0,10$ e $0,19 \text{ A/cm}^2$ no tempo de 8 minutos.

5.1.3.3 Conclusões Parciais

Comparativamente ao tempo de eletropolimento de 2 minutos, pode-se constatar que um tempo menor de eletropolimento parece favorecer o processo de dissolução anódica com a formação de nanoestruturas mais nítidas. Enquanto tempos maiores (8 minutos) contribuem para o crescimento de óxidos na superfície.

Para a densidade de corrente de $0,10 \text{ A/cm}^2$, não houve a formação de uma superfície nanoestruturada para temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Porém em $0,19 \text{ A/cm}^2$ a morfologia da superfície foi semelhante para a faixa de temperatura estudada, apresentando uma nanoestrutura muito bem definida.

O refinamento da nanoestrutura já observado para o tempo de 2 min associado ao crescimento de uma camada de óxido pode ter impedido a obtenção de uma superfície nanoestruturada quando o tempo empregado para o eletropolimento foi igual a 8 minutos.

Os valores de rugosidade em escala micrométrica foram principalmente influenciados pela densidade de corrente, tendo sido observada a diminuição da rugosidade com o aumento da densidade de corrente. O aumento da temperatura, aparentemente, não exerce influência sobre esse parâmetro independentemente da densidade de corrente empregada para o processo de eletropolimento.

A molhabilidade foi influenciada também pela densidade de corrente e não pela temperatura.

5.2 Elaboração dos filmes de DLC

5.2.1 Morfologia das amostras circulares inicialmente eletropolidas

Antes da escolha da melhor superfície eletropolida para realizar a eletrodeposição e obter os filmes de DLC, fez-se vários estudos com diversos parâmetros de eletropolimento para a temperatura de 8°C, envolvendo desde a variação do tempo de eletropolimento até mesmo os valores de densidades de correntes aplicados sobre a amostra de Ti-cp (Figura 2b).

Nessa etapa do trabalho foram empregadas amostras circulares em função do dispositivo empregado para a obtenção dos filmes DLC. Por isso, alguns parâmetros empregados anteriormente para amostras de titânio retangulares, obtidas a partir de uma chapa, foram repetidas para as amostras circulares obtidas a partir de uma barra trefilada. Como se pode observar a partir da Figura 30 e da Figura 31 as superfícies apresentaram uma textura regular com a presença de nanoestrutura, com exceção da amostra ALt8i29T8C. Para a eletrodeposição dos filmes de DLC, optou-se pelo eletropolimento que promovesse maior rugosidade visando o melhor ancoramento do filme ao substrato, esse aumento da rugosidade foi facilitado pela temperatura 8°C. Na Tabela 18 estão apresentados os parâmetros operacionais utilizados no eletropolimento das amostras circulares, inicialmente propostas para a posterior eletrodeposição dos filmes DLC.

Conforme Tabela 18, as amostras são apresentadas pela legenda: letra A (Amostra), L (nome do autor do trabalho), t (tempo de eletropolimento), i (densidade de corrente), T (temperatura do eletrólito), C (amostra circular) e R (repetição).

Tabela 18: Parâmetros operacionais das amostras circulares inicialmente eletropolidas.

Amostra	Densidade de Corrente (A/cm ²)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
ALt2i10T8C	0,10	8	2
ALt2i19T8C	0,19	8	2
ALt2i29T8C	0,29	8	2
ALt4i10T8C	0,10	8	4
ALt4i19T8C	0,19	8	4
ALt8i10T8C	0,10	8	8
ALt8i19T8C	0,19	8	8
ALt8i29T8C	0,29	8	8
ALt8i42T8CR1	0,42	8	8
ALt8i42T8CR5	0,42	8	8

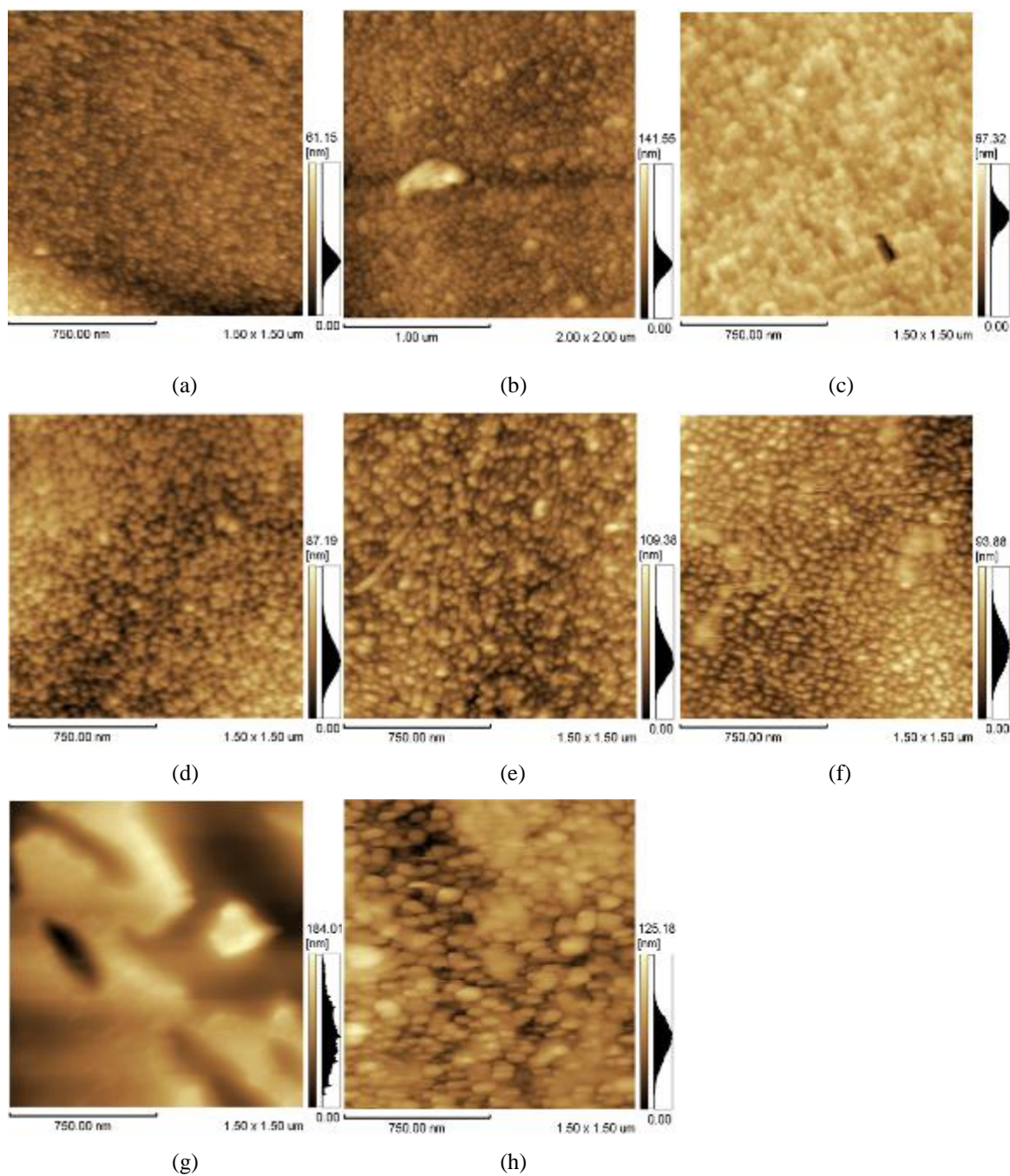


Figura 30: Imagens bidimensionais de AFM para as amostras circulares inicialmente eletropolidas.

- | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (a) ALt2i10T8C | (b) ALt2i19T8C | (c) ALt2i29T8C | (d) ALt4i10T8C |
| (e) ALt4i19T8C | (f) ALt8i10T8C | (g) ALt8i29T8C | (h) ALt8i19T8C |

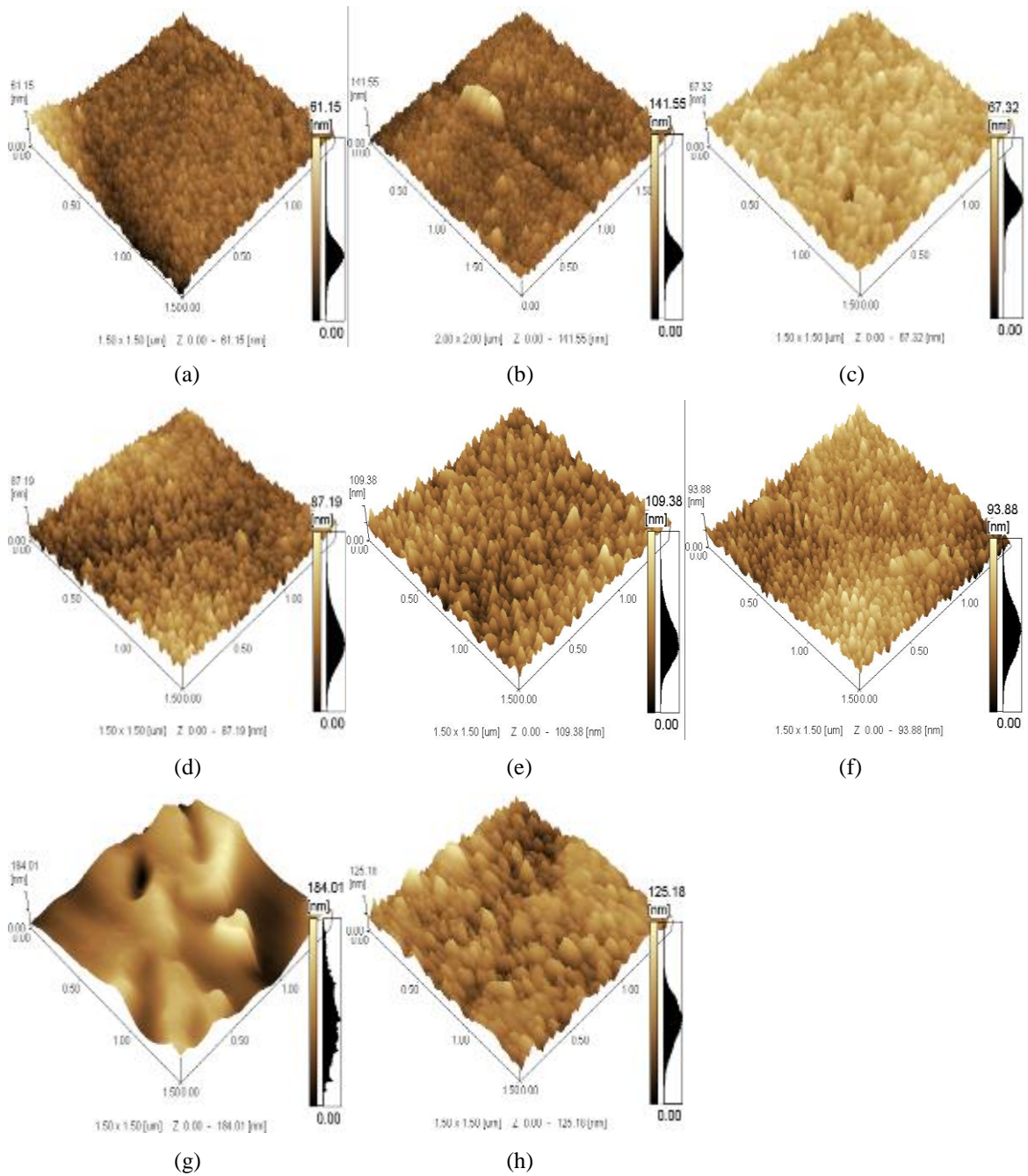


Figura 31: Imagens tridimensionais de AFM para as amostras circulares inicialmente eletropolidas.

- | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (a) ALt2i10T8C | (b) ALt2i19T8C | (c) ALt2i29T8C | (d) ALt4i10T8C |
| (e) ALt4i19T8C | (f) ALt8i10T8C | (g) ALt8i29T8C | (h) ALt8i19T8C |

Inicialmente optou-se por empregar amostras eletropolidas com $0,19 \text{ A/cm}^2$ temperatura de $8 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 8 minutos (ALt8i19T8C), contudo o filme de DLC formado não aderiu ao substrato. Dessa forma, considerando resultados preliminares obtidos em outros trabalhos do grupo de pesquisa, que indicam que filmes de DLC tendem a aderir melhor sobre óxidos, realizou-se o eletropolimento visando a formação preferencial de óxido sobre a superfície de titânio. Empregou-se para isso a densidade de

corrente de $0,42 \text{ A/cm}^2$, temperatura de $8 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 8 minutos (ALt8i42T8C). Com esses parâmetros de eletropolimento foi possível obter uma superfície mais rugosa, em escala nanométrica, e irregular (Tabela 19), com a formação de placas de óxidos sobre as nanoestruturadas. (Figura 32 e Figura 33).

Os resultados de reprodutibilidade referente à morfologia e molhabilidade das amostras eletropolida (ALt8i42T8C) e eletrodepositada (DLCALt8i42T8C) estão apresentados nos apêndices deste trabalho.

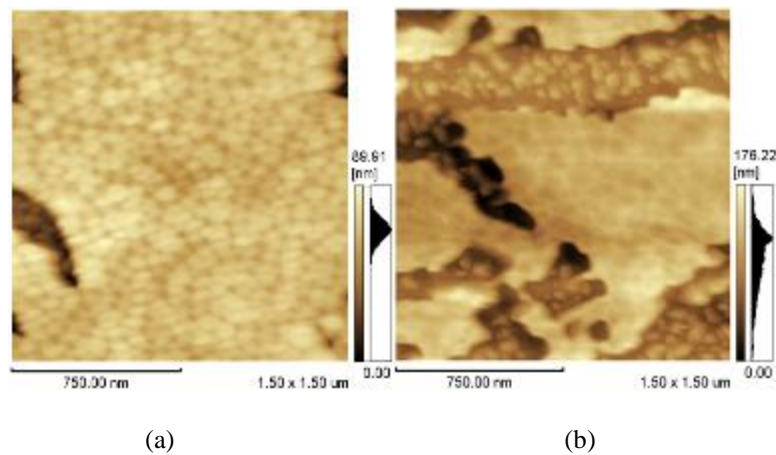


Figura 32: Imagens bidimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

(a) ALt8i42T8CR1 (b) ALt8i42T8CR5

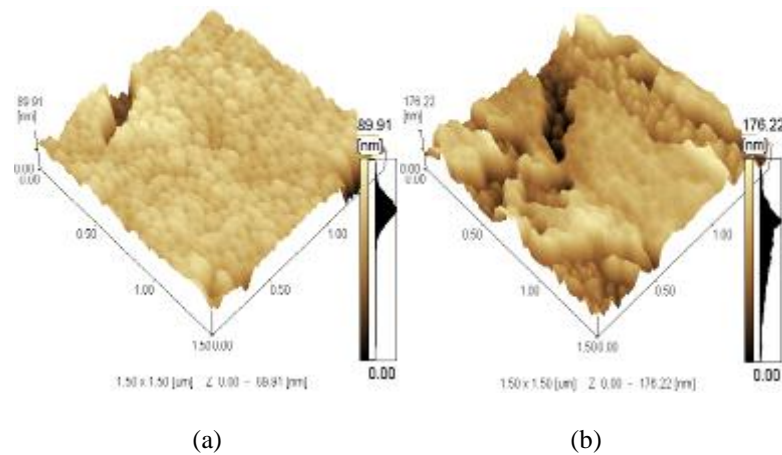


Figura 33: Imagens tridimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

(a) ALt8i42T8CR1 (b) ALt8i42T8CR5

Tabela 19: Medidas de rugosidade (nm) para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

Amostras	Rugosidade		
	R _a (nm)	R _z (nm)	R _{rms} (nm)
ALt8i42T8CR1	10,7 ± 5,1	50,4 ± 14,9	13,8 ± 5,6
ALt8i42T8CR5	27,2 ± 6,9	92,9 ± 21,2	34,1 ± 7,7
ALt8i19T8C	12,9 ± 1,2	54,4 ± 6,6	15,9 ± 1,4

Analisando a Tabela 20 percebe-se que o diâmetro médio das nanoestruturas apresentou uma tendência de diminuição em relação a menor densidade de corrente aplicada. O que está possivelmente relacionado com o fato de que o aumento da densidade de corrente além de contribuir para a formação da camada de óxido, contribuiu para o aumento do diâmetro da nanoestrutura devido à intensa dissolução do substrato metálico.

Tabela 20: Diâmetros médios das nanoestruturas para as amostras ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
ALt8i42T8CR1	71,0 ± 2,9
ALt8i42T8CR5	62,6 ± 3,6
ALt8i19T8C	32,7 ± 5,0

Na Figura 34 estão apresentadas as imagens ópticas de perfilometria de contato para as amostras circulares eletropolidas com densidade de corrente 0,19 e 0,42 A/cm², tempo de 8 minutos e temperatura de 8°C. Analisando as imagens ópticas (Figura 34) é possível observar a presença de grãos com diferentes orientações para as amostras eletropolidas com densidade de corrente de 0,42 A/cm². Esse efeito é menos pronunciado na amostra eletropolida com 0,19 A/cm² e pode estar associado as placas de óxido observadas por AFM (Figura 32 e Figura 33).

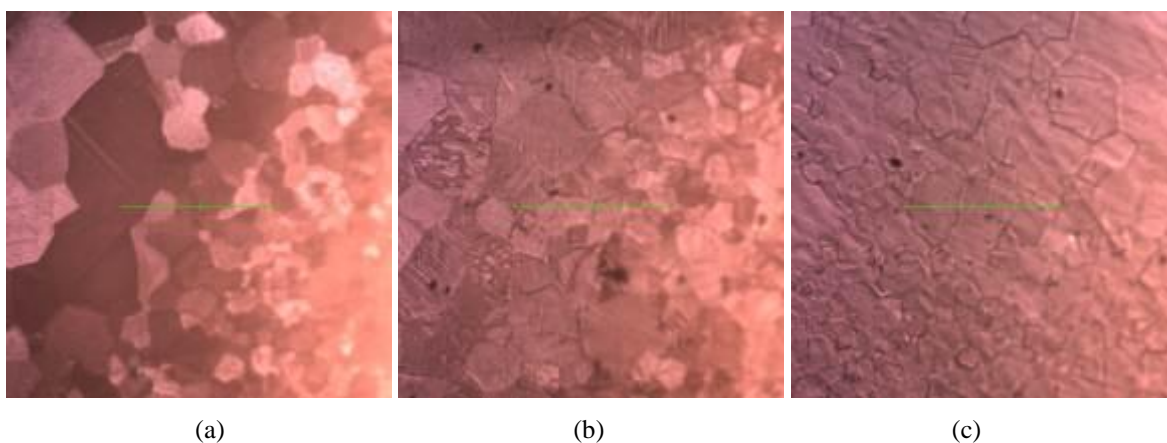


Figura 34: Imagens ópticas de perfilometria de contato para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

(a) ALt8i42T8CR1

(b) ALt8i42T8CR5

(c) ALt8i19T8C

A rugosidade em escala micrométrica (Tabela 21) não é, contudo afetada pelos parâmetros operacionais empregados nessa etapa do estudo.

Tabela 21: Medidas de rugosidade (μm) para a amostra ALt8i42T8C e ALt8i19T8C.

Amostras	Rugosidade		
	Média Ra (μm)	Média R _t (μm)	Média R _{ms} (μm)
ALt8i42T8CR1	0,04 \pm 0,03	0,27 \pm 0,06	0,05 \pm 0,03
ALt8i42T8CR5	0,04 \pm 0,01	0,31 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01
ALt8i19T8C	0,04 \pm 0,01	0,39 \pm 0,15	0,05 \pm 0,01

5.2.2 Molhabilidade das amostras ALt8i19T8C e ALt8i42T8C

A partir da Tabela 22, verifica-se que os valores de ângulo de contato da amostra ALt8i42T8C foram maiores comparativamente aos valores medidos para a amostra ALt8i19T8C. A formação das placas de óxido na superfície, como pode-se observar na Figura 32 e na Figura 33, diminui a molhabilidade da superfície, o que é evidenciado pelo aumento do valor do ângulo de contato medido (Tabela 22).

Tabela 22: Ângulos de contato para as amostras eletropolidas com 0,19 A/cm² e 0,42 A/cm².

Amostra	Ângulo de contato
ALt8i42T8CR1	81,3° \pm 9,0
ALt8i42T8CR5	91,2° \pm 2,0
ALt8i19T8C	79,5° \pm 8,1

Normalmente, uma superfície com menor molhabilidade prejudicaria a adesão do filme ao substrato. No entanto, no caso dos filmes de DLC a afinidade do filme pelo óxido formado na superfície é predominante e nesse caso é possível obter filmes aderentes, ainda que a superfície apresente baixa molhabilidade.

5.2.3 Difração de raios - X com incidência de ângulo rasante da amostra eletropolida

Na Figura 35 está representado o espectro de difração de raios - x com incidência de ângulo rasante sobre a superfície da amostra eletropolida (ALt8i42T8CR11), cujo objetivo é mostrar a presença de óxidos formados após o tratamento eletroquímico da amostra. Considerando o aspecto morfológico da superfície de Ti eletropolida por 8 minutos, com densidade de corrente de 0,42 A/cm² e temperatura de eletropolimento de 8°C (ALt8i42T8CR11) (Figura 32, Figura 33 e Figura 34), percebe-se a presença de óxidos formados na superfície após submeter a amostra ao eletropolimento (Figura 35).

Os óxidos foram identificados com base nos códigos de referência que estão entre parênteses: Ti_2O_3 (01-071-1057), TiO_2 (01-075-1537), Ti_3O (01-073-1117), Ti_2O_3 (01-071-1047), Ti_4O_7 (01-071-0574) e TiO (00-008-0117); conforme mostrado por alguns autores [51, 52], que identificaram a presença de TiO_2 Anatásio, Rutilo e Bruquita.

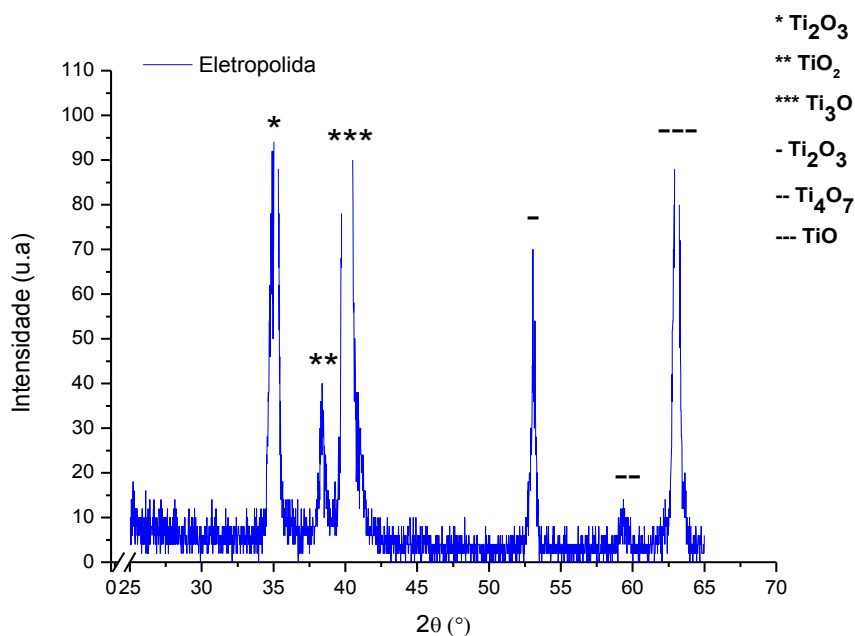


Figura 35: Resultado da Difração de Raios X com Incidência de Ângulo Rasante (5°) sobre a amostra eletropolida (ALt8i42T8CR11).

5.2.4 Morfologia da amostra DLCALt8i42T8C

Fazendo uma comparação entre as imagens obtidas para a superfície eletropolida (Figura 32 e Figura 33) e as imagens obtidas para a superfície eletropolida após eletrodeposição do filme de DLC (Figura 36 e Figura 37) é possível observar que após a eletrodeposição do filme as superfícies apresentaram-se mais rugosas (Tabela 23) comparativamente às amostras eletropolidas (Tabela 19). Esse aumento da rugosidade evidencia a deposição do filme e a presença do processo de polarização durante a eletrodeposição, a qual promoveu a deposição do filme mais nos picos do que nos vales; a eletrodeposição foi realizada em uma solução orgânica pouco condutora, conforme já mostrado por outros autores [53].

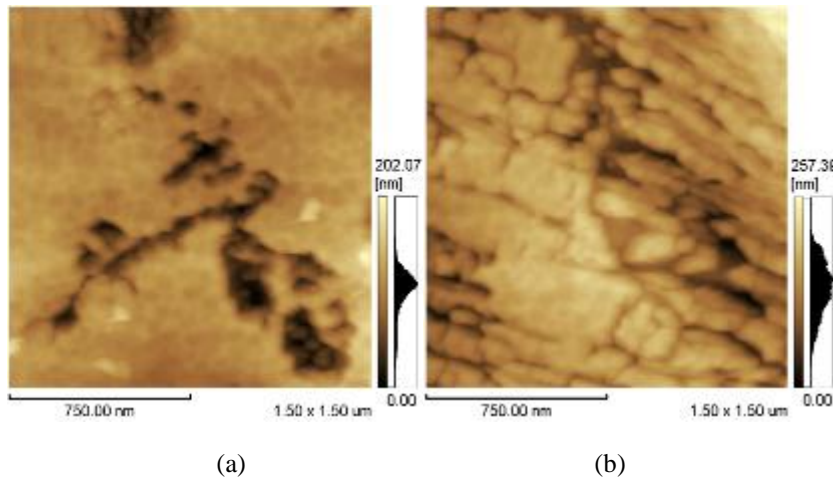


Figura 36: Imagens bidimensionais de AFM da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.

(a) DLCALt8i42T8CR1

(b) DLCALt8i42T8CR5

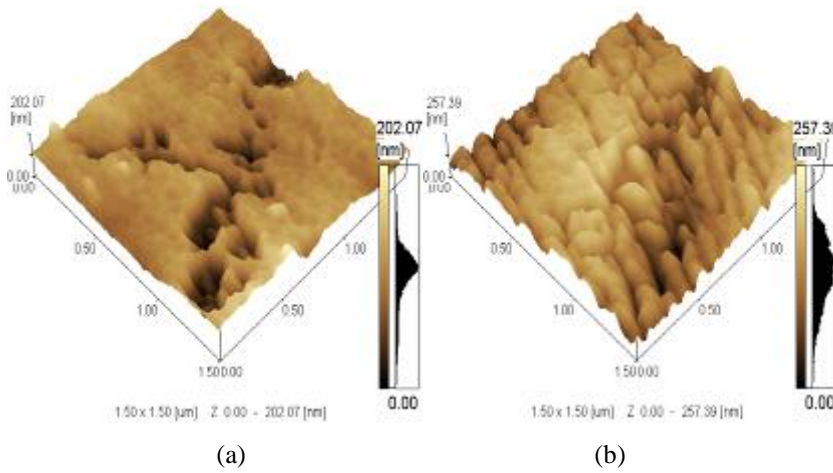


Figura 37: Imagens tridimensionais de AFM da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.

(a) DLCALt8i42T8CR1

(b) DLCALt8i42T8CR5

Tabela 23: Valores rugosidade para a amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.

Amostras	Rugosidade		
	Média R_a (nm)	Média R_z (nm)	Média R_{ms} (nm)
DLCALt8i42T8CR1	$23,5 \pm 12,3$	$97,8 \pm 35,0$	$30,1 \pm 15,0$
DLCALt8i42T8CR5	$18,4 \pm 8,7$	$76,7 \pm 35,9$	$23,1 \pm 10,7$

5.2.5 Molhabilidade da amostra DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.

A partir da Tabela 24 é possível observar que após a deposição do filme de carbono houve um aumento da molhabilidade da superfície comparativamente a superfície apenas eletropolida (Tabela 22) o que é indicado pelo menor ângulo de contato medido. Isso indica que o filme de carbono depositado apresenta um comportamento hidrofílico.

Tabela 24: Medidas de ângulo de contato dos filmes eletrodepositados para as amostras DLCALt8i42T8CR1 e DLCALt8i42T8CR5.

Amostra	Ângulo de contato
DLCALt8i42T8CR1	$71,9^\circ \pm 15,9$
DLCALt8i42T8CR5	$57,0^\circ \pm 15,2$

5.2.6 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada na caracterização de materiais à base de carbono. No espectro Raman o pico de diamante aparece em 1332 cm^{-1} e o de grafite em 1580 cm^{-1} [54, 55]. Espectros Raman típicos de filmes DLC aparecem em duas regiões do espectro em $1345 \text{ cm}^{-1} - 1355 \text{ cm}^{-1}$ e $1570 \text{ cm}^{-1} - 1590 \text{ cm}^{-1}$ [55, 56], isso se caracteriza como sendo banda D e G respectivamente. A banda G fica na região de $1500 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$, tipo de hibridização sp^2 ; enquanto que a banda D está concentrada na região de $1200 \text{ cm}^{-1} - \text{até } 1450 \text{ cm}^{-1}$, indicando hibridização sp^3 [57, 58].

Analisando a Figura 38 é possível observar por espectroscopia Raman a presença de picos na região de 1400 cm^{-1} (pico D, hibridização sp^3) e próximo de 1600 cm^{-1} (pico G, hibridização sp^2) para a amostra eletrodepositada. Sendo que a razão da intensidade I_D/I_G é o parâmetro que vai indicar a quantidade relativa de ligações sp^3/sp^2 . Dessa forma no pico D identificou-se uma intensidade próxima de 2360 u.a., enquanto que para o pico G a intensidade ficou próxima de 2300 u.a.; assim a razão I_D/I_G foi 1,03 mostrando uma maior concentração de ligações sp^3 no filme.

Esses picos são característicos da presença de carbono, conforme já mostrado por outros autores [59, 60], na amostra eletrodepositada DLCALt8i42T8CR1. O pico que surgiu na região de $2800 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$ somente para a amostra eletrodepositada (DLCALt8i42T8CR1) está relacionado com a ligação C-H, conforme já mostrado por outros autores [61, 62], evidenciando novamente a presença de carbono no filme.

O deslocamento nas faixas de valores do número de ondas bem como da fraca intensidade (picos não bem definidos) das regiões D e G, poderiam estar associados com a espessura do filme de carbono, o qual foi menor que $1 \mu\text{m}$, considerando que o tempo de eletrodeposição foi de apenas 8 horas; outros autores [53] mostraram que em 24 horas de eletrodeposição em liga titânio Ti_6Al_4V obtiveram filmes mais espessos em torno de $1,2 \mu\text{m}$, permitindo obter um melhor sinal no espectro Raman.

A partir da Figura 39 observa-se a presença de um pico na amostra eletropolida, em 299 cm^{-1} ; sendo que o mesmo só aparece na amostra eletropolida sem filme de DLC. Conforme já observado por alguns autores [63, 64, 65, 66, 67, 68], picos na região de 143 cm^{-1} - 640 cm^{-1} indicam a presença de TiO_2 Rutilo ou Anatásio.

Fazendo um comparativo entre a Figura 35 e a Figura 39, verificou-se que além do pico relacionado ao TiO_2 na forma de Rutilo ou Anatásio foram também identificados outros óxidos sobre a superfície eletropolida, a partir da análise de difração de raios-X.

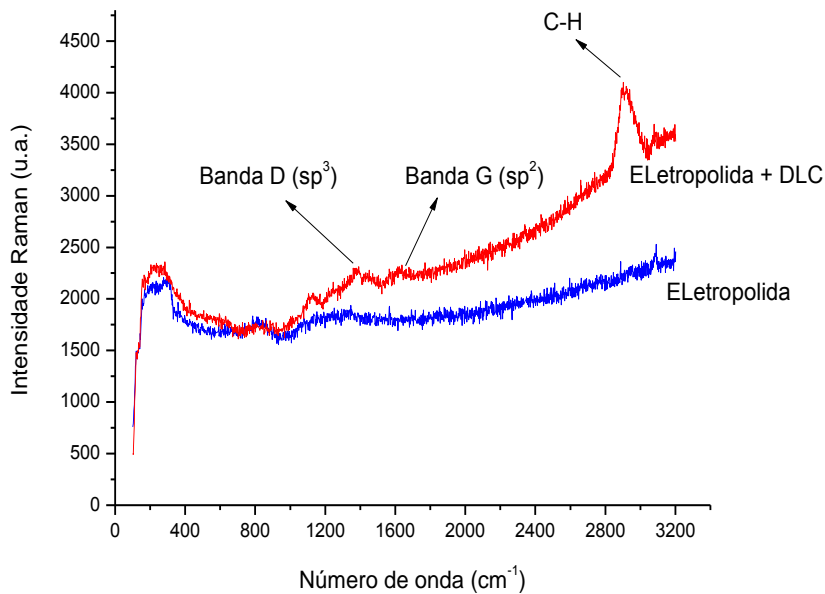


Figura 38: Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras eletropolida e eletropolida com DLC.

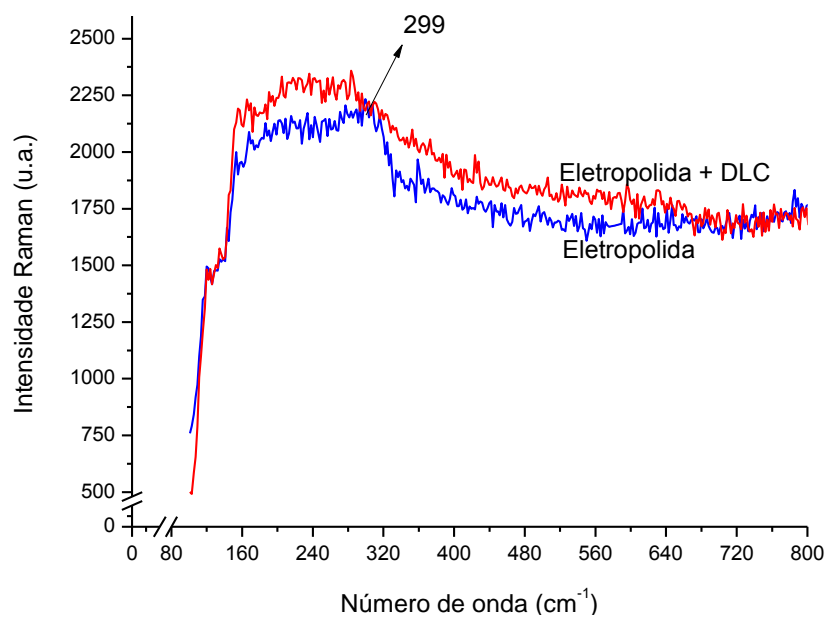


Figura 39: Resultados de Espectroscopia Raman para as amostras eletropolida e eletropolida com DLC até 800 cm^{-1} .

5.2.7 Caracterização eletroquímica do substrato eletropolido e com DLC

O comportamento eletroquímico dos filmes obtidos foi avaliado comparativamente ao Ti-cp lixado até grana 600 (ALCB1), Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com revestimento DLC (DLCALt8i42T8CR6).

Os valores de potencial de circuito aberto (OCP) (Figura 40) apresentaram-se semelhantes para os três sistemas analisados, sendo observado um pequeno deslocamento em direção a potenciais menos ativos para as amostra revestidas com filme DLC.

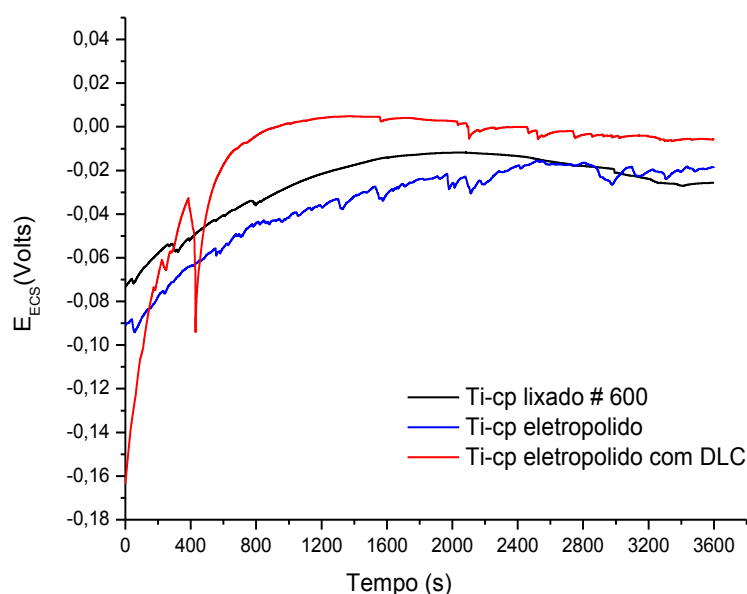


Figura 40: Curvas de potencial de circuito aberto para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (ALCB1); Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (DLCALt8i42T8CR6).

Em relação à Figura 40 foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) com o objetivo de monitorar a variação do potencial frente aos três sistemas estudados: amostra somente lixada, amostra eletropolidada e amostra eletropolidada com revestimento DLC.

Avaliando-se a Figura 41 foi identificado que os potenciais de corrosão para o Ti-cp lixado até grana 600 (ALCB1) ficou em torno de -0,15 V, enquanto que para o Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) o E_{corr} apareceu um pouco abaixo de -0,05 V, já para o Ti-cp eletropolido revestido com DLC (DLCALt8i42T8CR6) o E_{corr} se apresentou menos ativo, estando acima de -0,05 V.

Isso mostra que a superfície de titânio eletropolidada com revestimento de DLC apresentou-se menos ativa comparativamente com os demais sistemas, indicando que esta

superfície não tenderia a corroer tão facilmente quanto às demais; essa proteção poderia estar relacionada com a camada de óxido obtida proveniente do eletropolimento associada com filme de carbono eletrodepositado sobre a superfície eletropolida.

Comparando a amostra eletropolida com a amostra somente lixada, se verificou que a mesma apresentou uma menor tendência à corrosão, essa proteção pode ser consequência da formação das placas de óxidos que se formaram sobre a superfície nanoestruturada durante o eletropolimento.

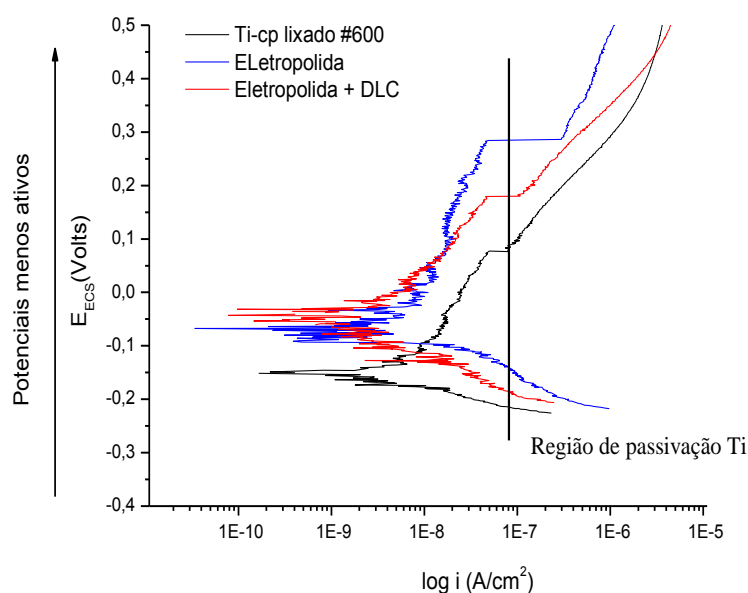


Figura 41: Curvas de polarização para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (ALCB1); Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (DLCALt8i42T8CR6).

5.2.8 MEV das amostras antes e após ensaio eletroquímico de polarização

Na Figura 42 e Figura 43 estão apresentados os resultados de MEV das regiões fora e dentro da área polarizada para todos os sistemas estudados: Ti-cp lixado até #600 (ALCB1), Ti-cp eletropolido (ALt8i42T8CR8) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (DLCALt8i42T8CR6).

Comparando as Figura 42 (a, b) e Figura 43 (a, b) não se observou mudanças morfológicas sobre a superfície somente lixada (ALCB1) após o ensaio de polarização potenciodinâmica; mantendo as marcas (linhas) da etapa do lixamento mecânico mesmo após a polarização.

Quanto a amostra eletropolida (ALt8i42T8CR8) antes da polarização potenciodinâmica (Figura 42c e 42d) a superfície apresentou uma morfologia irregular e de textura não uniforme. Porém após a etapa de polarização potenciodinâmica (Figura 43c e

Figura 43d a superfície se apresentou de forma mais regular e de textura uniforme, promovida pelo ataque do processo de polarização durante os ensaios eletroquímicos.

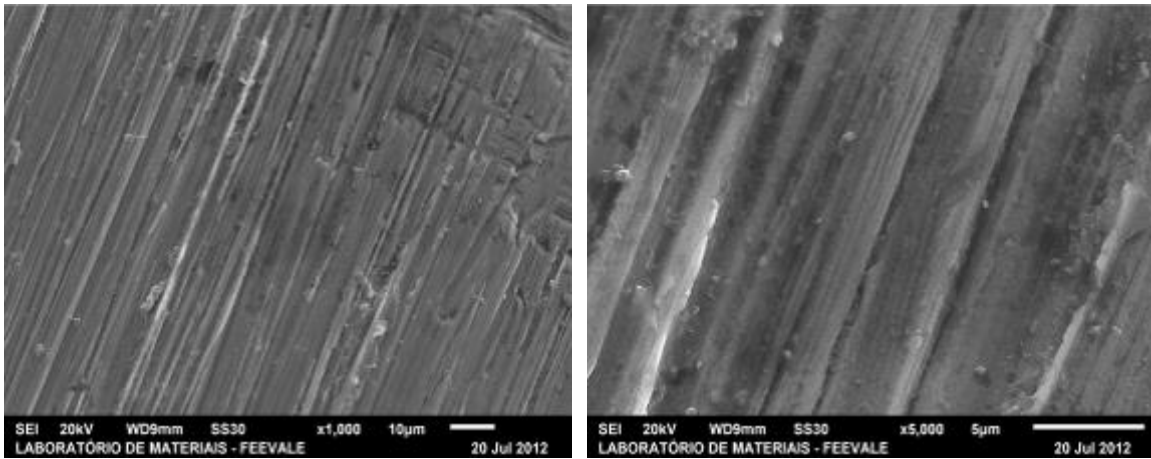
Quanto à amostra eletropolida + DLC (DLCALt8i42T8CR6) e comparando a Figura 42f e Figura 43f se observou que após a polarização a superfície não apresentou alterações morfológicas, porém verificou-se uma textura um pouco semelhante à textura da amostra eletropolida depois da polarização, conforme Figura 43d, porém para a amostra eletrodepositada ocorreu um ataque mais acentuado frente ao ensaio de polarização.

Assim, observou-se que a etapa de polarização potenciodinâmica alterou a morfologia sobre a superfície eletropolida e eletropolida + DLC (Figura 43e Figura 43f), comprovando a influência que este ensaio exerceu sobre o resultado final encontrado.

Fazendo uma relação com os resultados das imagens de MEV e de polarização potenciodinâmica, foi possível verificar que as amostras eletropolida com revestimento de DLC (DLCALt8i42T8CR6) e somente eletropolida (ALt8i42T8CR8) apresentaram uma menor tendência a corroer quando comparadas com a amostra sem tratamento eletroquímico (ALCB1), o que pode ser visto na Figura 41 pelos potenciais de corrosão menos ativos encontrados e pelas correntes menores apresentadas próximas ao potencial de corrosão.

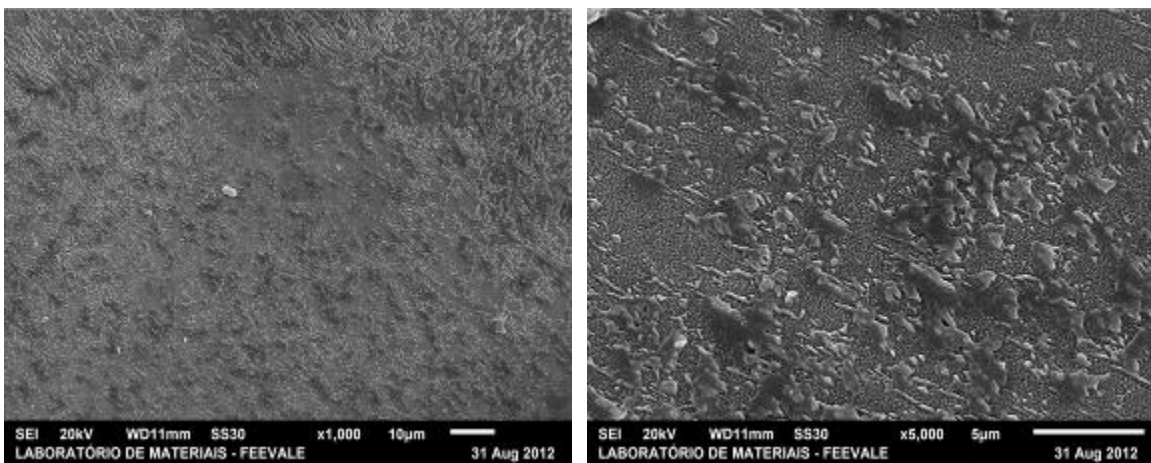
Em relação à amostra eletropolida (ALt8i42T8CR8), acredita-se que essa menor tendência a sofrer o processo de corrosão quando comparada com a amostra sem tratamento eletroquímico (ALCB1) (conforme Figura 41) esteja relacionada com a formação de uma textura mais uniforme (Figura 43d), estando associada a formação de uma camada de óxido (Figura 39), a qual estaria protegendo a superfície de continuar o processo de oxidação.

A amostra eletrodepositada (DLCALt8i42T8CR6) apresentou uma maior proteção quanto à corrosão, esta proteção estaria relacionada com a camada de óxido provenientes da superfície já eletropolida somada ao filme de carbono eletrodepositado (conforme Figura 38).



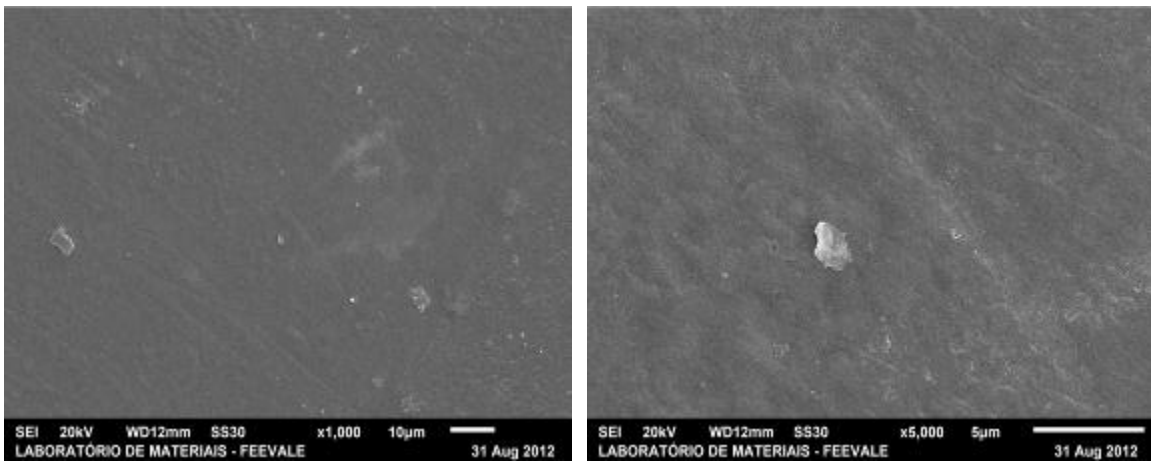
(a)

(b)



(c)

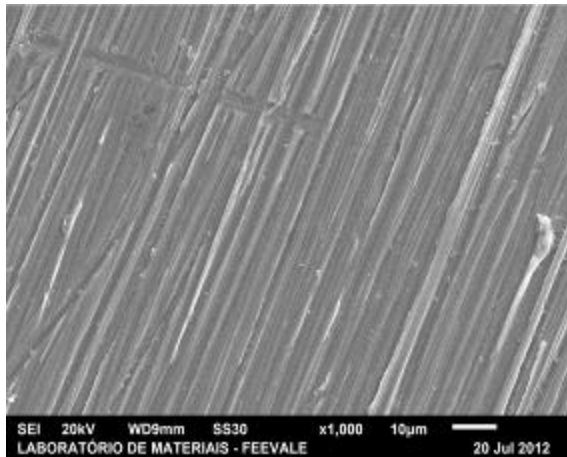
(d)



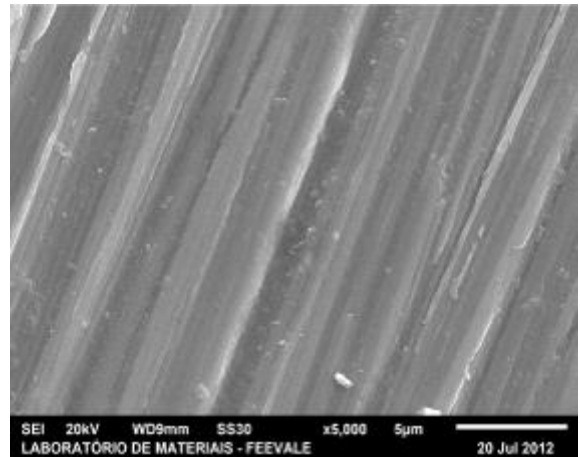
(e)

(f)

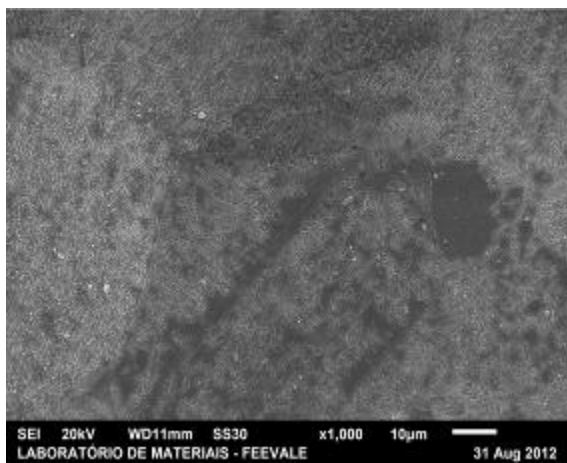
Figura 42: Imagens obtidas no MEV da região não polarizada para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (a,b); Ti-cp eletropolido (c,d) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (e,f).



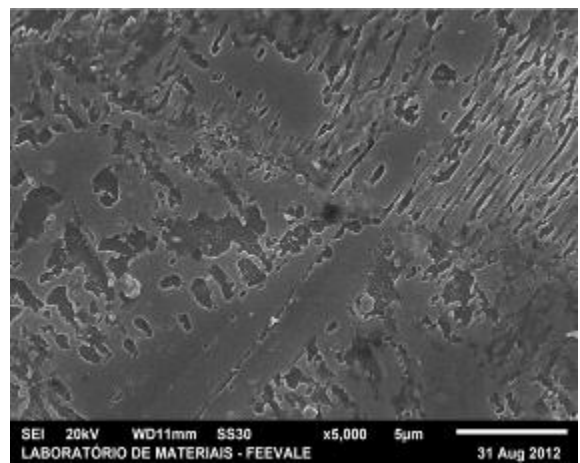
(a)



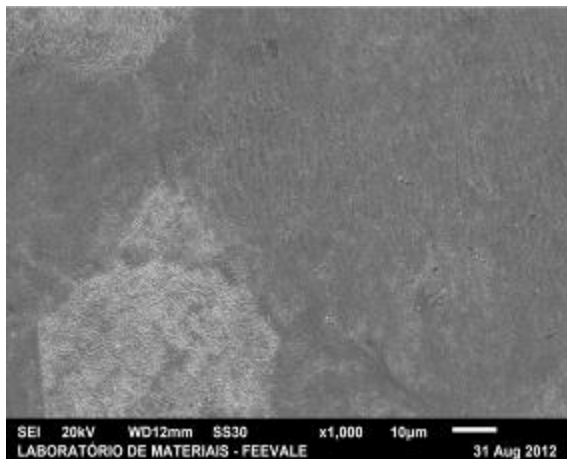
(b)



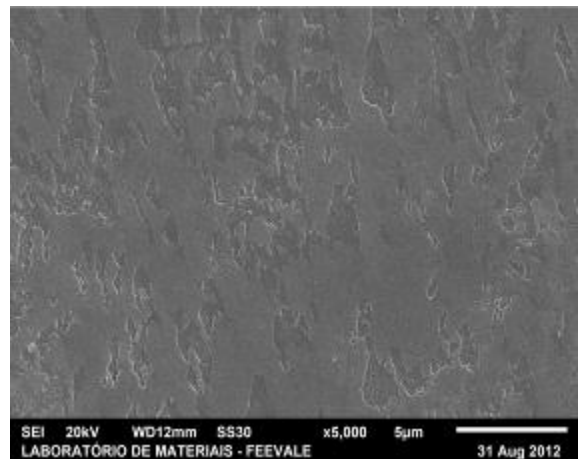
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 43: Imagens obtidas no MEV da região polarizada para os três sistemas avaliados: Ti-cp lixado até #600 (a,b); Ti-cp eletropolido (c,d) e Ti-cp eletropolido com filme de DLC (e,f).

5.2.9 Ensaio de resistência ao desgaste

Na Figura 44, podem ser vistos os valores dos coeficientes de atrito obtidos para a amostra eletropolida (ALt8i42T8CR7 – 20 min) e para a amostra eletropolida com filme de DLC (DLCALt8i42T8C – 40 min).

Para a amostra eletropolida (ALT8i42T8CR7), os valores de coeficiente de atrito ficaram inicialmente próximos de 0,6, e a partir de aproximadamente 5 minutos de ensaio, ocorre o aumento do coeficiente de atrito para valores próximos de 0,9 (Figura 44). Esse efeito é provavelmente ocasionado devido à quebra do filme de óxido que formam partículas que atuam como um terceiro corpo e aumentam o coeficiente de atrito. O mesmo fenômeno é observado para a amostra revestida com DLC, cujo aumento no coeficiente de atrito ocorre aproximadamente com o mesmo número de ciclos que a amostra eletropolida. Esperava-se que o revestimento de DLC resistisse mais tempo antes do rompimento, isso não ocorreu provavelmente por que a espessura do filme de DLC era muito pequena. O aumento do coeficiente de atrito é observado também para o substrato de Ti sem eletropolimento ou filme de DLC, e nesse caso, isso ocorre devido à presença de partículas do próprio material que se desprendem durante o processo de desgaste por abrasão formando debris.

Porém o coeficiente de atrito inicial da amostra eletropolida com revestimento DLC se mostrou menor, convergindo para o coeficiente de atrito da amostra de Ti-cp somente lixada após a quebra da camada de carbono. Uma camada melhor constituída de carbono e mais espessa poderia melhorar o desgaste.

Através da Figura 45 e Figura 46 é possível observar que após o ensaio de desgaste a amostra eletropolida (ALt8i42T8CR7) apresenta uma trilha mais larga (~200 μm) e profunda (~3,0 μm) do que a trilha observada para a amostra com filme de DLC (DLCALt8i42T8C), cuja largura foi de ~75 μm e profundidade ~0,75 μm ; representando uma certa resistência ao desgaste promovida pela presença do filme de DLC.

Os resultados de reprodutibilidade referentes aos ensaios de desgaste para os três sistemas avaliados: amostra de Ti-cp lixado até #600 (ALCB7), amostra eletropolida (ALt8i42T8CR7) e amostra eletropolida com filme de DLC (DLCALt8i42T8C) estão apresentados nos anexos deste trabalho de pesquisa.

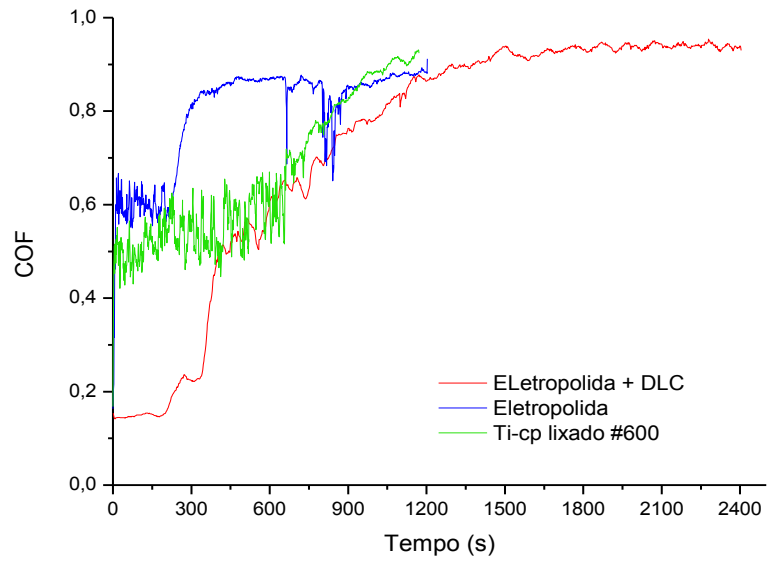


Figura 44: Resultados dos ensaios de desgaste para os três tipos de sistemas estudados a 0,5 N.

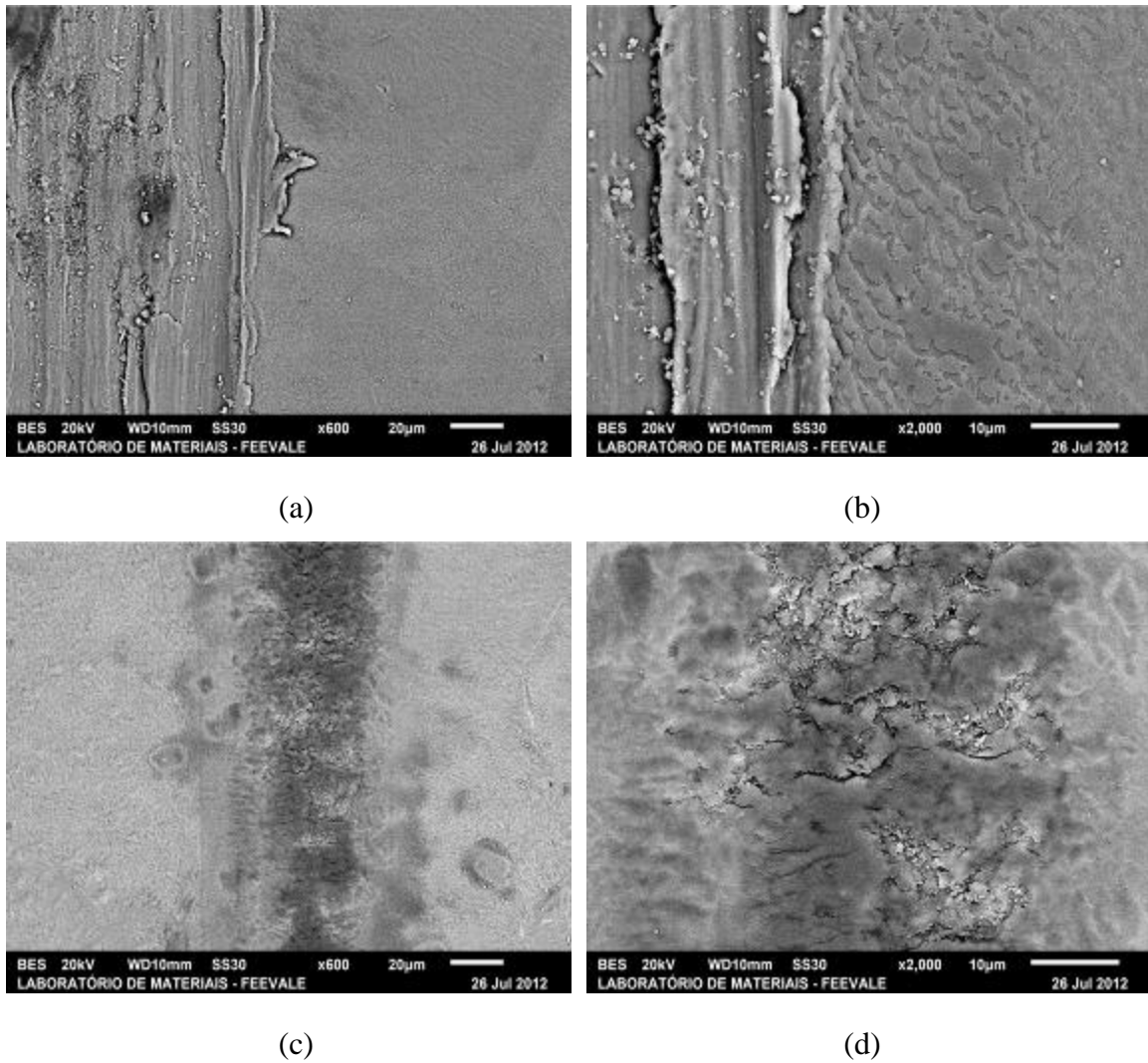


Figura 45: Imagens obtidas no MEV das trilhas resultantes dos ensaios de desgastes.

(a) ALt8i42T8CR7

(b) ALt8i42T8CR7 ampliação de (a)

(c) DLCALt8i42T8C

(d) DLCALt8i42T8C ampliação de (c)

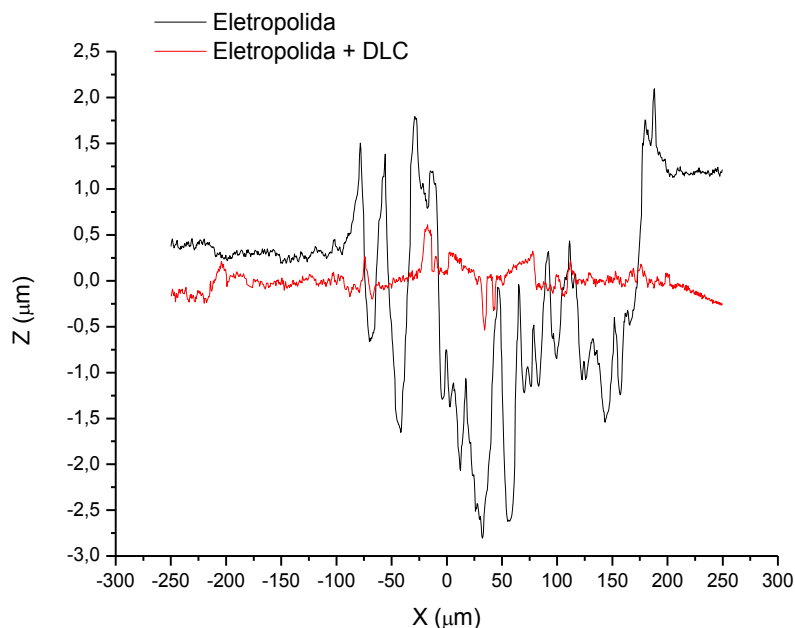


Figura 46: Perfil das trilhas da amostra eletropolida e eletropolida com revestimentos DLC.

5.2.10 Conclusões Parciais

A eletrodeposição e o ancoramento dos filmes de DLC só foi possível em superfícies de Ti-cp com maior rugosidade e formação de placas de óxidos. Para isso empregou-se a densidade de corrente de $0,42 \text{ A/cm}^2$, temperatura de $8 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 8 minutos.

A partir da espectroscopia Raman identificou-se que esse filme era composto em maior quantidade por ligações do tipo sp^3 , confirmando a presença de um filme à base de carbono na forma de diamante.

Ensaio eletroquímicos mostraram que as amostras eletropolida com revestimento de DLC e somente eletropolida apresentaram uma maior resistência à corrosão, demonstrando potenciais de corrosão menos ativos; essa proteção estaria relacionada com a camada de óxido obtida pelo eletropolimento associada com o filme de carbono eletrodepositado sobre a superfície eletropolida.

Os ensaios de desgaste indicaram que a deposição do filme DLC aumentou a resistência ao desgaste por abrasão comparativamente ao substrato eletropolido sem DLC.

6. CONCLUSÕES

As características físico-químicas da superfície de titânio são fortemente influenciadas pelos parâmetros operacionais de eletropolimento. As conclusões para cada estudo realizado nesse trabalho estão apresentadas abaixo:

Quanto ao estudo da influencia do tempo no processo de eletropolimento (2, 4 e 8 minutos):

Verificou-se que o aumento do tempo de eletropolimento para a mesma densidade de corrente promoveu uma modificação da morfologia superficial. Essa modificação na superfície, conforme já visto por outros autores aumenta a compatibilidade de células osteoblásticas, facilitando a adesão celular. Observou-se a tendência à diminuição do diâmetro da nanoestrutura, o aumento da rugosidade em escala nanométrica e a diminuição da rugosidade em escala micrométrica; conforme já mostrado por outros autores, em que o aumento da rugosidade superficial está diretamente relacionado com a ação de tratamentos eletroquímicos.

Com o aumento do tempo de eletropolimento houve o crescimento de placas de óxidos de titânio, evidenciando a competição entre o processo de dissolução anódica e a formação de óxidos sobre a superfície de titânio. Para densidades de correntes menores e maiores tempos de eletropolimentos predominou a dissolução anódica. Enquanto, para densidades de corrente mais altas, o aumento do tempo de eletropolimento favoreceu a formação de óxidos.

Contudo, não foi observado um efeito do tempo de eletropolimento sobre a molhabilidade da superfície, que apresentou comportamento hidrofílico.

Quanto ao estudo da influencia da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de eletropolimento de 2 min:

Para a densidade de corrente 0,10 A/cm² ocorreu o aumento da rugosidade, em escala nanométrica, com o aumento da temperatura do eletrólito; conforme já pode ser visto por outros autores, esse aumento da rugosidade está fortemente relacionado com a integração de implantes ao tecido ósseo “*in vivo*”, mostrando também que as células osteoblásticas possuem alta força de adesão em superfícies mais rugosas. Enquanto que para a densidade de corrente 0,19 A/cm² esses valores não sofreram variação significativa. Isso evidencia que dependendo da densidade de corrente a temperatura pode exercer efeito

importante sobre a texturização da superfície em escala nanométrica; segundo alguns autores a texturização da superfície com alteração da topografia e a reatividade química são propriedades superficiais que controlam a quantidade e a qualidade da adesão celular sobre o implante.

Também verificou-se que a rugosidade da superfície em escala micrométrica aumentou para temperaturas intermediárias (13 e 18°C) e o processo de dissolução anódica do titânio foi predominante para as duas densidades de corrente estudadas.

Todas as superfícies obtidas apresentaram comportamento hidrofílico e não foi evidenciado um efeito significativo da temperatura sobre a molhabilidade da superfície.

Quanto ao estudo da influência da temperatura para as densidades de correntes: 0,10 e 0,19 A/cm² no tempo de eletropolimento de 8 min:

Comparativamente ao tempo de eletropolimento de 2 minutos, pode-se constatar que um tempo menor de eletropolimento parece favorecer o processo de dissolução anódica e formação das nanoestruturas. Enquanto tempos maiores (8 minutos) contribuem para o crescimento de óxidos na superfície.

Para a densidade de corrente de 0,10 A/cm², a morfologia da superfície pode-se observar que não houve a formação de uma superfície nanoestruturada para temperatura de 25°C. O refinamento da nanoestrutura já observado para tempo de 2 min associado ao crescimento de uma camada de óxido pode ter impedido a obtenção de uma superfície nanoestruturada quando o tempo empregado para o eletropolimento foi igual a 8 minutos.

Para a densidade de corrente de 0,19 A/cm² a morfologia da superfície é semelhante para a faixa de temperatura estudada, apresentando uma nanoestrutura muito bem definida, conforme já encontrado por outros autores, os quais nomeias essas nanoestruturas como ninhos, os quais estariam favorecendo a adesão celular e promovendo uma melhor osseointegração do implante ao tecido.

Os valores de rugosidade em escala micrométrica foram principalmente influenciados pela densidade de corrente, tendo sido observada a diminuição da rugosidade com o aumento da densidade de corrente. O aumento da temperatura, aparentemente, não exerce influência sobre esse parâmetro independentemente da densidade de corrente empregada para o processo de eletropolimento.

A molhabilidade superficial foi influenciada também pela densidade de corrente e não pela temperatura. Para a densidade de corrente de $0,10 \text{ A/cm}^2$ foram observados valores de ângulo de contato menores do que aqueles observados para a densidade de corrente de $0,19 \text{ A/cm}^2$; alguns autores já mostraram que a molhabilidade influencia sobre a adesão de proteínas e sobre a adesão celular, sendo que superfícies mais hidrofílicas favorecem o aumento da adesão de células osteoblásticas sobre a superfície.

Quanto à obtenção dos filmes de DLC sobre as superfícies eletropolidas:

A eletrodeposição e o ancoramento dos filmes de DLC só foi possível em superfícies de Ti-cp com maior rugosidade e formação de placas de óxidos. Para isso empregou-se a densidade de corrente de $0,42 \text{ A/cm}^2$, temperatura de $8 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 8 minutos. Conforme já visto por outros autores, essa camada de óxido formada pelo processo eletroquímico estaria facilitando a adesão de células osteoblásticas.

A partir da espectroscopia Raman identificou-se que esse filme era composto em maior quantidade por ligações do tipo sp^3 , confirmando a presença de um filme à base de carbono na forma de diamante.

Ensaio eletroquímicos mostraram que as amostras eletropolidas com revestimento de DLC e somente eletropolida apresentaram uma maior resistência à corrosão, demonstrando potenciais de corrosão menos ativos; essa proteção estaria relacionada com a camada de óxido obtida pelo eletropolimento associada com o filme de carbono eletrodepositado sobre a superfície eletropolida. Conforme já mostrado por outros autores, essa camada de óxido, formada normalmente por TiO_2 , apresenta maior proteção contra a corrosão pois esse óxido possui uma estrutura estável e de baixa atividade química, protegendo conseqüentemente a superfície.

Os ensaios de desgaste indicaram que a deposição do filme de DLC aumentou a resistência ao desgaste, diminuindo o coeficiente de atrito, comparativamente ao substrato eletropolido sem DLC.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Realizar o eletropolimento com controle da agitação do eletrólito para identificar qual a influência que a velocidade de agitação tem sobre a formação das nanoestruturas;
- Realizar ensaio de cultura de células para avaliar o efeito da textura superficial sobre crescimento celular;
- Determinar a espessura da camada dos filmes de DLC e elaborar filmes mais espessos;
- Determinar a resistência aos desgastes dos filmes de DLC.

8. TRABALHOS PUBLICADOS

Artigos aceitos para publicação em periódicos

1. ANTONINI, L. M.; PIGATTO, C.; MÜLLER, I. L.; MIELCZARSKI, R. G.; MALFATTI, C. F. The influence of the operating parameters of titanium electropolishing to obtain nanostructures titanium surfaces. *Journal Materials Science Fórum*, nov. 2011, Brazil. (Aceito)
2. PIGATTO, C.; ANTONINI, L. M.; SCHNEIDER, E. L.; MALFATTI, C. F. Superfícies Nanoestruturadas de la Aleación Ti₆Al₄V: Influencia del Tiempo de Electropulido. *Información Tecnológica*, v. 23, n. 5, 2012. (Aceito)

Trabalhos completos publicados em anais de eventos

1. PIGATTO, C.; ANTONINI, L. M.; KRISCHER, C. A.; MANHABOSCO, T. M.; MALFATTI, C. F.; MÜLLER, I. L. Influência dos parâmetros operacionais de eletropolimento na obtenção de superfícies nanoestruturadas sobre a liga Ti₆Al₄V. In: *Anais do 66º ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia*, 2011 em São Paulo, SP.
2. RAMOS, L. B.; PARISE, K.; NASCIMENTO, S.; ANTONINI, L. M.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Estudo de superfícies nanoestruturadas em titânio obtidas por eletropolimento. In: *Anais do 67º ABM – Congresso Brasileiro de Metalurgia*, 2012 em Rio de Janeiro, RJ.
3. FALCADE, T.; ANTONINI, L. M.; SCHMITZHAUS, T. E.; MALFATTI, C. F. Tribological study of Ti₆Al₄V coated with amorphous carbon films obtained by electrodeposition. In: *15th International Conference on Experimental Mechanics – ICEM 15*, 2012, Porto, Portugal.
4. KLEIN, F. W.; ANTONINI, L. M.; SIMONI, L.; OLIVEIRA, C. T.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Estudo do efeito da densidade de corrente no processo de obtenção de superfícies nanoestruturadas de Ti. In: *Anais do INTERCORR 2012*, Salvador, Bahia.
5. ANTONINI, L. M.; PIGATTO, C.; MÜLLER, I. L.; MIELCZARSKI, R. G.; MALFATTI, C. F. The influence of the operating parameters of titanium electropolishing

to obtain nanostructures titanium surfaces. In: *Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology – PTECH 2011*, 2011, Florianópolis, SC.

Resumos publicados em anais de congressos

1. ANTONINI, L. M.; BRUNHOLI, L.; PARISE, K.; OLIVEIRA, C. T.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Titânio com nanotextura obtido por tratamento eletroquímico. In: *Anais do 20° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2012 em Jonville, SC.

2. KLEIN, F. W.; ANTONINI, L. M.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Avaliação do efeito da temperatura no processo de eletropolimento para obtenção de superfícies nanoestruturadas de Ti. In: *Salão de Iniciação Científica - UFRGS*, 2011, Porto Alegre, RS.

3. MIELCZARSKI, R.; ANTONINI, L. M.; MÜLLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Estudo do efeito da densidade de corrente no processo de obtenção de superfícies nanoestruturadas de Ti. In: *Salão de Iniciação Científica - UFRGS*, 2011, Porto Alegre, RS.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RUPP, F.; SCHEIDELER, L.; REHBEIN, D.; AXMAN, D.; GEIS-GERSTORFER. Roughness induced dynamics changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. *Biomaterials*, v. 25, pp. 1429-1438, 2004.
- [2] 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.
- [3] CARVALHO, D. R.; CARVALHO, P. S. P.; MAGRO FILHO, O.; DE MELLO, J. D. B.; BE-LOTI, M. M.; ROSA, A. L. Characterization and *in vitro* cytocompatibility of an acid-etched-titanium surface. *Braz. Dent. J.*, v. 21, n. 1, pp. 3-11, 2010.
- [4] NISHIGUCHI, S.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, M.; KIM, H. -M; MIYAJI, F.; KOKUBO, T. The effect of heat treatment on bone-bonging ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, n. 5, v. 20, pp. 491-500, 1999.
- [5] ISSAC, 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, pp. 178-196, 2010.
- [6] LÜTHEN, F.; LANGE, R.; BECKER, P.; RYCHLY, J.; BECK, U.; NEBE, J. G. B. The influence of surface roughness of titanium on β 1- and β 3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells. *Biomaterials*, v. 26, pp. 2423-2440, 2005.
- [7] BAGNO, A.; BELLO, C. D. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 15, pp. 935-949, 2004.
- [8] BHARATHY, P. V.; NATARAJ, D.; CHU, P. K.; WANG, H.; YANG, Q.; KIRAN, M. S. R. N.; SILVESTRE-ALBERO, J.; MANGALARAJ, D. Effect of titanium incorporation on the structural, mechanical and biocompatible properties of DLC thin films prepared by reactive-biased target ion beam deposition method. *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 143-150, 2010.
- [9] TÖWE, M.; BENNDORF, C. Titanium containing DLC coatings from a PACVD process using titanium (IV) isopropylate as a precursor. *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 811-814, 2000.

-
- [10] SONODA, T.; NAKAO, S.; IKEYAMA, M. Deposition of Ti/C nano-composite DLC films by magnetron DC sputtering with dual targets. *Vacuum*, v. 84, pp. 666-668, 2010.
- [11] MANHABOSCO, T. M. Tribocorrosão da Liga Ti6Al4V, Liga Nitretada, Ti6Al4V revestida por filmes Diamond-Like Carbon (DLC) e obtenção eletroquímica de filmes DLC. (*Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais*). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
- [12] DIENER, A.; NEBE, B.; LÜTHEN, F.; BECKER, P.; BECK, U.; NEUMANN, H. G.; RYCHLY, J. Control of focal adhesion dynamics by material surface characteristics. *Biomaterials*, n. 4, v. 26, pp. 383-392, 2005.
- [13] 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.
- [14] PFEIFFER, F.; HERZOG, B.; KERN, D.; SCHEIDELER, L.; GEIS-GERSTORFER, J.; WOLBURG, H. Cell reactions to microstructured implant surfaces. *Microelectronic Engineering*, n. 1, v. 67-68, pp. 913-922, 2003.
- [15] TENGVALL, P.; LUNDSTRÖM, I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clinical Materials*, n. 2, v. 9, pp. 115-134, 1992.
- [16] SUL, Y. -T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant. *Biomaterials*, n. 22, v. 24, pp. 3893-3907, 2003.
- [17] FENG, B.; WENG, J.; YANG, B. C.; QU, S. X.; ZHANG, X. D. Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. *Biomaterials*, n. 25, v. 24, pp. 4663-4670, 2003.
- [18] LIANG, B.; FUJIBAYASHI, S.; NEO, M.; TAMURA, J.; KIM, H. -M.; UCHIDA, M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Histological and mechanical investigations of the bone-bonding ability of anodically oxidized titanium in rabbits. *Biomaterials*, n. 27, v. 24, pp. 4959-4966, 2003.
- [19] LAMOLLE, S. F.; MONJO, M.; LYGSTADAAS, S. P.; ELLINGSEN, J. E.; HAUGEN, H. J. The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells. *Biomaterials*, n. 5, v. 30, pp. 736-742, 2009.

-
- [20] LAMOLLE, S. F.; MONJO, M.; LYGSTADAAS, S. P.; ELLINGSEN, J. E.; HAUGEN, H. J. Titanium implant surface modification by cathodic reduction in hydrofluoric acid: surface characterization and *in vivo* performance. *Journal of Biomedical Materials Research A*, n. 3, v. 88 A, pp. 581-588, 2008.
- [21] ZINGER, O.; ANSELME, K.; DENZER, A.; HABERSETZER, P.; WIELAND, M.; JEANFILS, J.; HARDOUIN, P.; LANDOLT, D. Time-dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography. *Biomaterials*, n. 14, v. 25, pp. 2695-2711, 2004.
- [22] BÖHME, O.; BAN, A.; VENDT, H. Studies on the electropolishing of titanium. *Galvanotechnik (Germany)*, v. 90, n. 5, pp. 1287-1297, 1999.
- [23] PIOTROWSKI, O.; MADORE, C.; LANDOLT, D. Electropolishing of tantalum in sulfuric acid-methanol electrolytes. *Electrochimica Acta*, n. 19, v. 44, pp. 3389-3399, 1999.
- [24] GUNAWARMAN, A.; NIINOMI, M.; FUKUNAGA, K.; EYLON, D.; FUJISHIRO, S.; OUCHI, C. Fracture characteristics and microstructural factors in single duplex annealed Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe. *Materials Science and Engineering A*, n. 1-2, v. 308, pp. 216-224, 2001.
- [25] PUIPPE, J. C. Surface treatments of titanium implants. *European Cells and Materials*, v. 5, n. 1, pp. 32-33, 2003.
- [26] VELTEN, D.; BIEHL, V.; AUBERTIN, F.; VALESKE, B.; POSSART, W.; BREME, J. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal 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.
- [27] KOKUBO, T.; KIM, H. -M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, n. 2, v. 15, pp. 99-107, 2004.
- [28] KIM, S. E.; LIM, J. H.; LEE, S. C.; NAM, S. -C.; KANG, H. -G.; CHOI, J. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. *Electrochimica Acta*, n. 14, v. 53, pp. 4846-4851, 2008.
- [29] 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.

[30] JOST, H. P. Tribology - Origin and Future. *Wear*, v. 136, v.1, pp. 1-17, 1990.

[31] ANSELME, K.; BIGERELLE, M. Topography effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. *Acta Biomaterialia*, n. 2, v. 1, pp. 211-222, 2005.

[32] DI PALMA, F.; GUIGNANDON, A.; CHAMSON, A.; LAFAGE-PROUST, M. -H.; LAROCHE, N.; PEYROCHE, S.; VICO, L.; RATTNER, A. Modulation of the responses of human osteoblast-like cells to physiologic mechanical strains by biomaterial surfaces. *Biomaterials*, n. 20, v. 26, pp. 4249-4257, 2005.

[33] ZHU, X.; CHEN, J.; SCHEIDELER, L.; REICHL, R.; GEIS-GERSTORFER, J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. *Biomaterials*, n. 18, v. 25, pp. 4087-4103, 2004.

[34] BOTTICELLI, D.; BERGLUNDH, T.; BUSER, D.; LINDHE, J. The jumping distance revisited. An experimental study in the dog. *Clin. Oral Impl. Res.*, n. 1, v. 14, pp. 35-42, 2003.

[35] ANSELME, K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, n. 7, v. 21, pp. 667-681, 2000.

[36] BIGERELLE, M.; ANSELME, K.; NOEL, B.; RUDERMAN, I.; HARDOUIN, P.; IOST, A. Improvement in the morphology of Ti-based surfaces: a new process to increase in vitro human osteoblast response. *Biomaterials*, n. 7, v. 23, pp. 1563-1577, 2002.

[37] PERIZZOLO, D.; LACEFIELD, W. R.; BRUNETTE, D. M. Interaction between topography and coating in the formation of bone nodules in culture for hydroxyapatite- and titanium-coated micro-machined surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research*, n. 4, v. 56, pp. 494-503, 2001.

[38] WIELAND, M.; CHEHROUDI, B.; TEXTOR, M.; BRUNETTE, D. M. Use of Ti-coated to investigate the effects on fibroblast shape of surfaces with varying roughness and constant chemical composition. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 60, n. 3, pp. 434-444, 2002.

[39] BAGNO, A.; DI BELLO, C. Surface treatments and roughness properties of Ti-based biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, n. 9, v. 15, pp. 935-949, 2004.

[40] HA, S. -W.; GISEP, A.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; GRUNER, H.; WIELAND, M. Topographical characterization and microstructural interface analysis of

vacuum-plasma-sprayed titanium and hydroxyapatite coatings on carbon fibre-reinforced poly(etheretherketone). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, n. 12, v. 8, pp. 891-896, 1997.

[41] RUPP, F.; SCHEIDELER, L.; REHBEIN, D.; AXMANN, D.; GEIS-GERSTORFER, J. Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications. *Biomaterials*, v. 25, n. 7, pp. 1429-1438, 2004.

[42] KIESWETTER, K.; SCHWARTZ, Z.; HUMMERT, T. W.; COCHRAN, D. L.; SIMPSON, J.; DEAN, D. D.; BOYAN, B. D. Surface roughness modulates the local production of growth factors and cytokines by osteoblast-like MG-63 cells. *Journal of Biomedical Materials Research*, n. 1, v. 32, pp. 55-63, 1996.

[43] 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.

[44] CGEE. Materiais Avançados para Aplicações Tribológicas. Estudo Prospectivo. Fase I, 2007.

[45] CALONIUS, O. Tribology of prosthetic joints – Validation of wear simulation methods. Tese de Doutorado. *Acta Polytechnica Scandinavica*, n. 159, 2002.

[46] MATERIAIS AVANÇADOS NO BRASIL 2010-2022. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CCGE), p. 360, 2010.

[47] NORMA ASTM B348-11.

[48] BORSARI, V.; GIAVARESI, G.; FINI, M.; TORRICELLI, P.; TSCHON, M.; CHIESA, R.; CHIUSOLI, L.; SALITO, A.; VOLPERT, A.; GIARDINO, R. Comparative in vitro study on a ultra-high roughness and dense titanium coating. *Biomaterials*, n. 24, v. 26, pp. 4948-4955, 2005.

[49] BURKARTER, E. Construção de imagens por padrões hidrofóbico/hidrofílico. (*Dissertação de Mestrado em Ciências*). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

[50] SHIRTCLIFFE, N. J.; McHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. I. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 161, pp. 124 – 138, 2010.

-
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] FALCADE, T.; ANTONINI, L. M.; SCHMITZHAUS, T. E.; MALFATTI, C. F. Tribological study of Ti₆Al₄V coated with amorphous carbon films obtained by electrodeposition. In: *15th International Conference on Experimental Mechanics- ICEM 15*, 2012, Porto, Portugal.
- [54] ZHANG, J.; HUANG, L.; YU, L.; ZHANG, P. Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water. *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 3896 – 3901, 2008.
- [55] TOSIN, M. C.; PETERLEVITZ, A. C.; SURDUTOVICH, G. I.; BARANAUSKAS, V. Deposition of Diamond and Diamond-like carbono nuclei by electrolysis of alcohol solutions. *Applied Surface Science*, v. 144-145, pp. 260-264, 1999.
- [56] CAO, C.; ZHU, H.; WANG, H. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. *Thin Solid Films*, v. 368, pp. 203-207, 2000.
- [57] CUI, W. G.; LAI, Q. B.; ZHANG, L.; WANG, F. M. Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface & Coatings Technology*, v. 205, pp. 1995-1999, 2010.
- [58] PANG, H.; WANG, X.; ZHANG, G.; CHEN, H.; LV, G.; YANG, S. Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 6403-6407, 2010.
- [59] NIESSEN, A. M. A. Mapas por Microscopia de Raman – Caso de estudo: cerâmicas arqueológicas portuguesas da Idade do Ferro provenientes do Castro de Azougada. (*Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro*). Universidade Nova de Lisboa, Monte da Carapica, Lisboa, 2010.
- [60] LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, pp. 98-103, 2005.

-
- [61] SINGHA, A.; GHOSH, A.; ROY, A.; RAY, N. R. Quantitative analysis of hydrogenated diamond like carbon films by visible Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 100, pp. 44910-1 – 44910-8, 2006.
- [62] CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; FU, K. Y.; HUANG, N.; LENG, Y.; LENG, Y. X.; YAHNG, P.; WANG, J.; WAN, G. J.; SUN, H.; TIAN, X. B.; CHU, P. K. Blood compatibility and sp^3/sp^2 contents of diamond-like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 156, pp. 289-294, 2002.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] DHAGE, S. R.; VANDANA, D. C.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 at $100^\circ C$. *Materials Letters*, n. 58, v. 17, pp. 2310-2313, 2004.
- [67] 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.
- [68] 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.

APÊNDICES

Resultados das repetições dos parâmetros de eletropolimento da amostra ALt8i42T8 em amostras circulares de titânio.

Imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) em 2D.

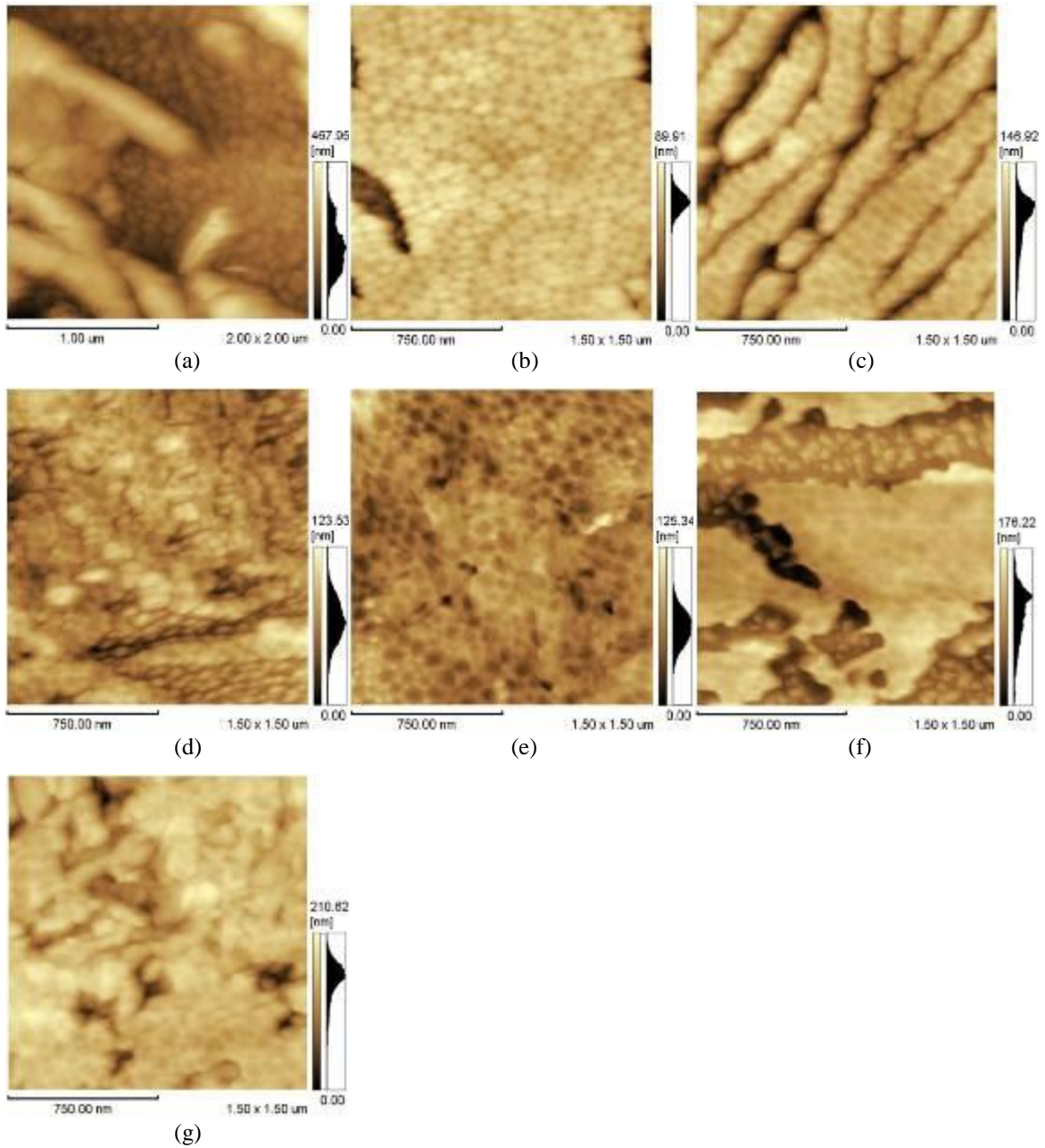


Figura 1: Imagens bidimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições:

- (a) ALt8i42T8C (b) ALt8i42T8CR1 (c) ALt8i42T8CR2 (d) ALt8i42T8CR3
(e) ALt8i42T8CR4 (f) ALt8i42T8CR5 (g) ALt8i42T8CR6

Imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) em 3D.

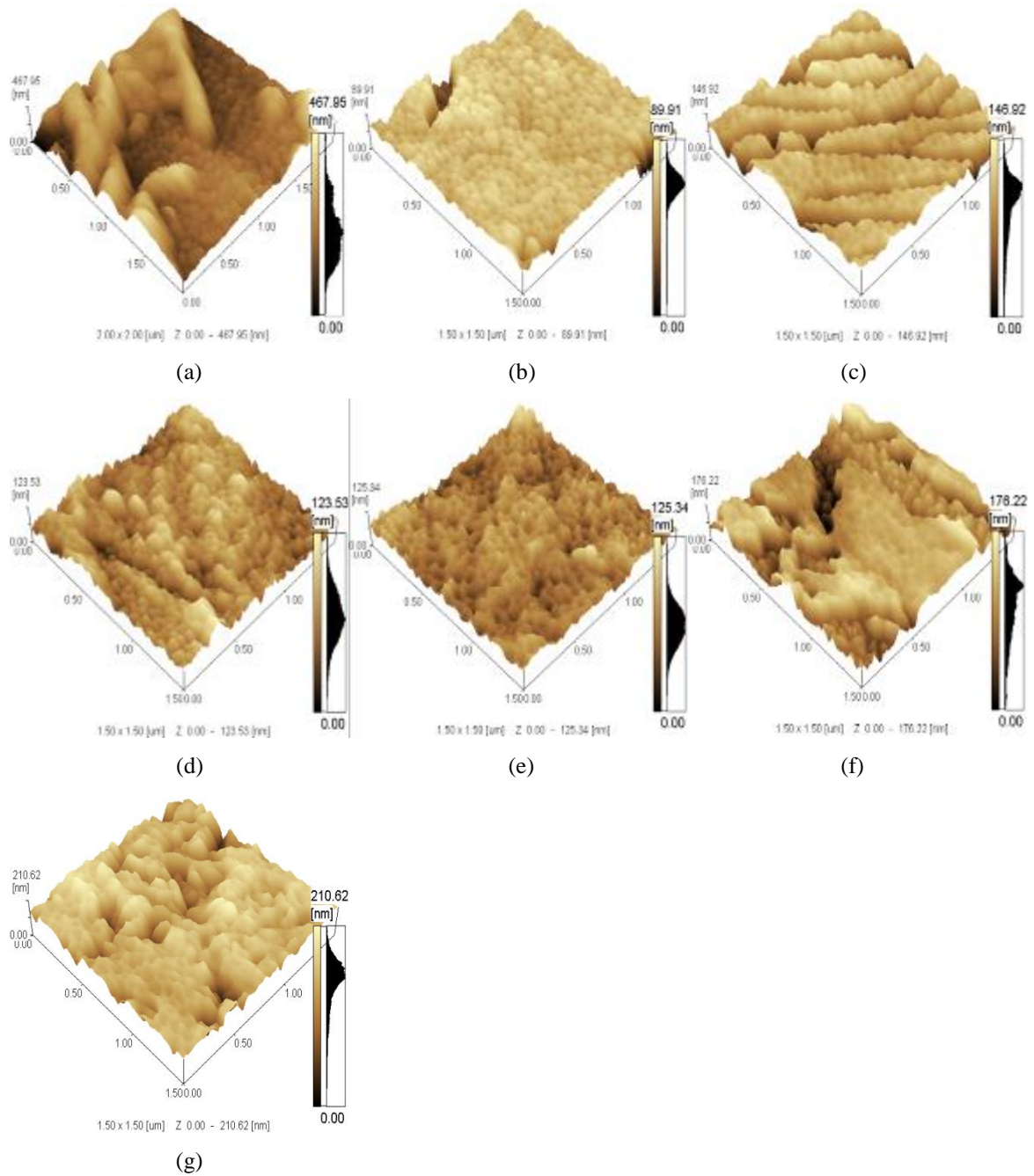


Figura 2: Imagens tridimensionais de AFM para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

- (a) ALt8i42T8C (b) ALt8i42T8CR1 (c) ALt8i42T8CR2 (d) ALt8i42T8CR3
(e) ALt8i42T8CR4 (f) ALt8i42T8CR5 (g) ALt8i42T8CR6

Valores dos diâmetros médios das nanoestruturas.

Tabela 1: Diâmetros médios das nanoestruturas da amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
ALt8i42T8C	88,2 ± 5,3
ALt8i42T8CR1	71,0 ± 2,9
ALt8i42T8CR2	66,7 ± 4,9
ALt8i42T8CR3	66,5 ± 6,8
ALt8i42T8CR4	76,1 ± 3,2
ALt8i42T8CR5	62,6 ± 3,6
ALt8i42T8CR6	73,8 ± 8,0

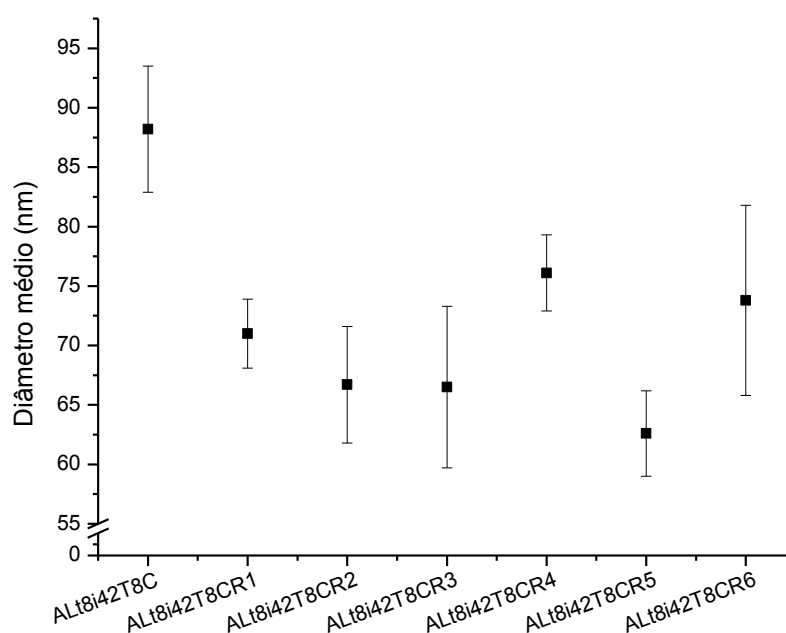


Figura 3: Relação entre o diâmetro médio e as repetições da amostra ALt8i42T8C.

Resultados relacionando os valores de rugosidade R_a , R_z e R_{ms} por AFM.

Tabela 2: Medidas de rugosidade (nm) para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

Amostras	Rugosidade		
	R_a (nm)	R_z (nm)	R_{ms} (nm)
ALt8i42T8C	40,1 ± 19,6	152,6 ± 65,0	49,4 ± 23,8
ALt8i42T8CR1	10,7 ± 5,1	50,4 ± 14,9	13,8 ± 5,6
ALt8i42T8CR2	22,7 ± 3,0	76,7 ± 5,3	27,7 ± 3,2
ALt8i42T8CR3	12,2 ± 1,0	57,3 ± 5,1	15,8 ± 0,9
ALt8i42T8CR4	9,7 ± 1,2	72,5 ± 30,6	12,3 ± 1,4
ALt8i42T8CR5	27,2 ± 6,9	92,9 ± 21,2	34,1 ± 7,7
ALt8i42T8CR6	37,8 ± 13,6	92,2 ± 27,5	45,4 ± 13,7

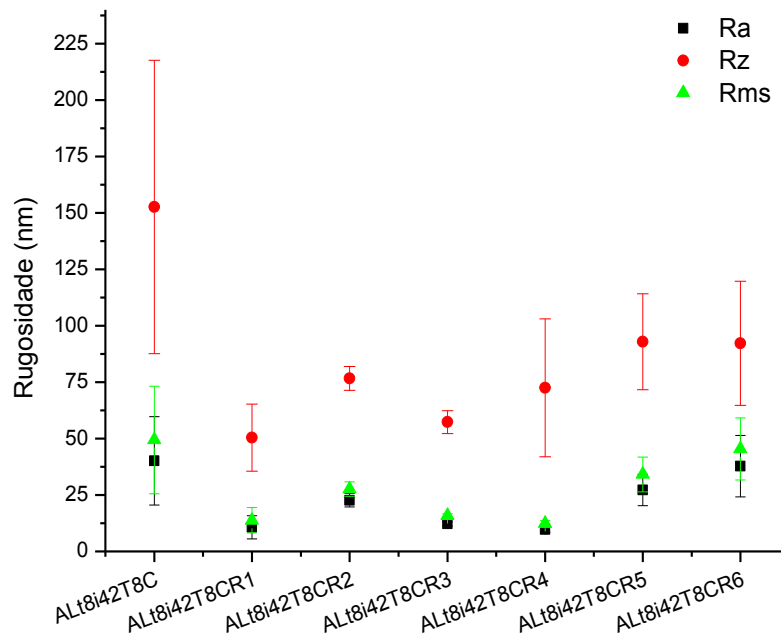


Figura 4: Relação entre a rugosidade (nm) e as repetições da amostra ALt8i42T8C.

Imagens ópticas de perfilometria para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições

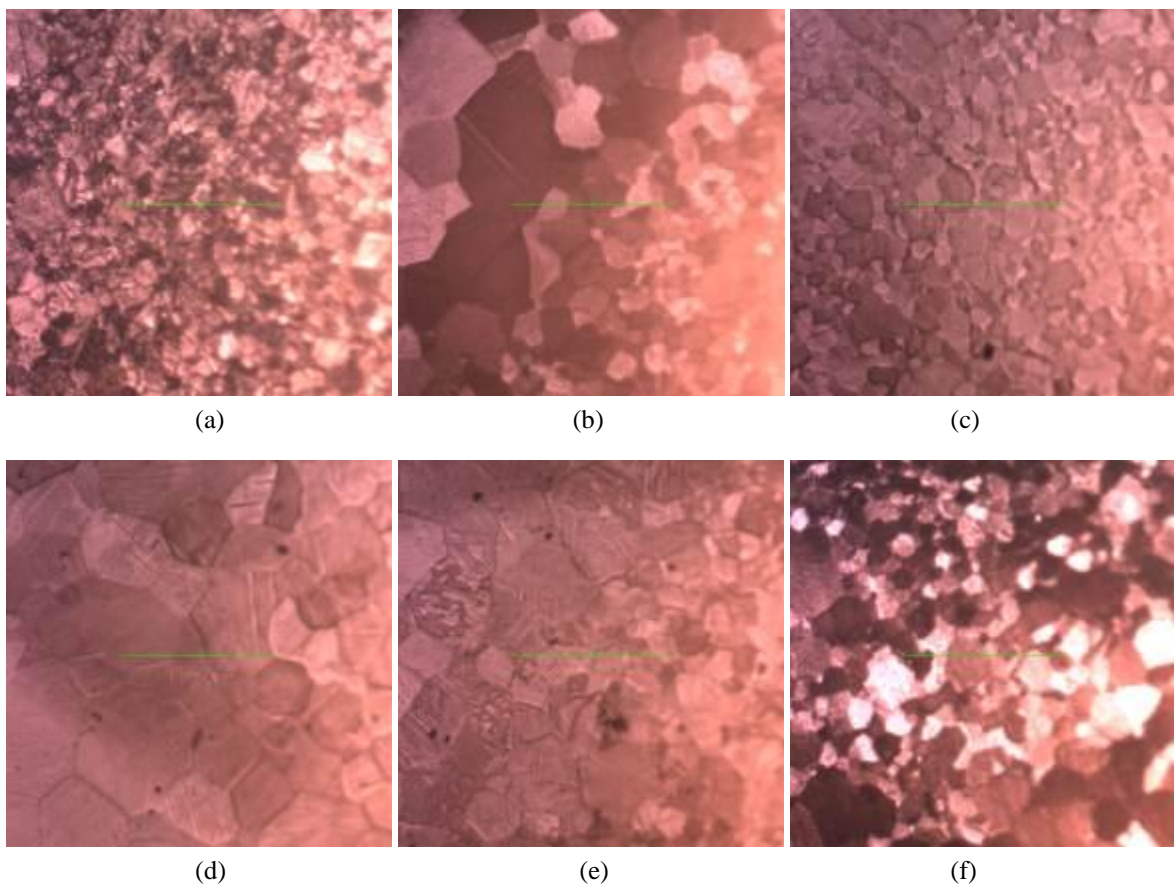


Figura 5: Imagens ópticas de perfilometria de contato para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

- (a) ALt8i42T8C (b) ALt8i42T8CR1 (c) ALt8i42T8CR2 (d) ALt8i42T8CR3
 (e) ALt8i42T8CR5 (f) ALt8i42T8CR6

Resultados relacionando os valores de rugosidade R_a , R_t e R_{ms} por perfilometria.

Tabela 3: Medidas de rugosidade (μm) para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

Amostras	Rugosidade		
	Média R_a (μm)	Média R_t (μm)	Média R_{ms} (μm)
ALt8i42T8C	$0,05 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$
ALt8i42T8CR1	$0,04 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,03$
ALt8i42T8CR2	$0,03 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,01$
ALt8i42T8CR3	$0,03 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$
ALt8i42T8CR4	$0,05 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,11$	$0,07 \pm 0,02$
ALt8i42T8CR5	$0,04 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
ALt8i42T8CR6	$0,06 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,11$	$0,07 \pm 0,02$

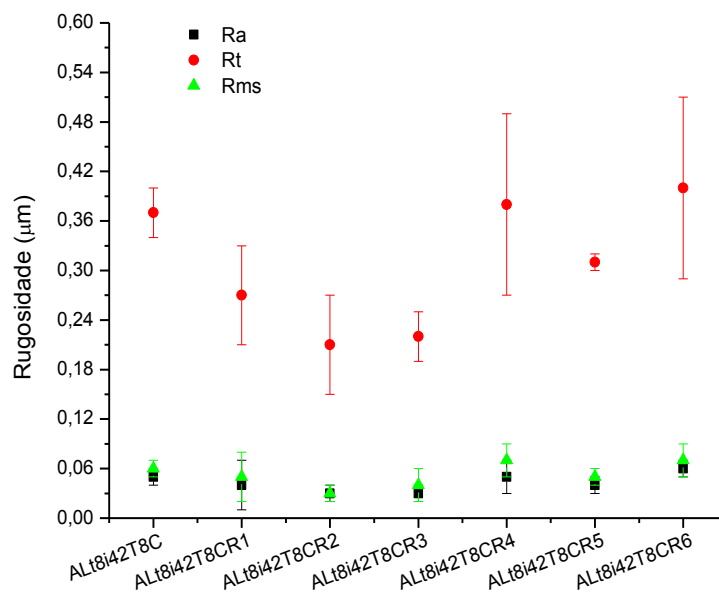


Figura 6: Relação entre a rugosidade (μm) e as repetições da amostra ALt8i42T8C.

Molhabilidade

Tabela 4: Ângulos de contato para a amostra ALt8i42T8C e suas repetições.

Amostra	Ângulo de contato
ALt8i42T8C	$102,4^\circ \pm 4,6$
ALt8i42T8CR1	$81,3^\circ \pm 9,0$
ALt8i42T8CR2	$86,7^\circ \pm 9,9$
ALt8i42T8CR3	$71,4^\circ \pm 12,0$
ALt8i42T8CR4	$86,7^\circ \pm 10,1$
ALt8i42T8CR5	$91,2^\circ \pm 2,0$
ALt8i42T8CR6	$75,9^\circ \pm 6,7$

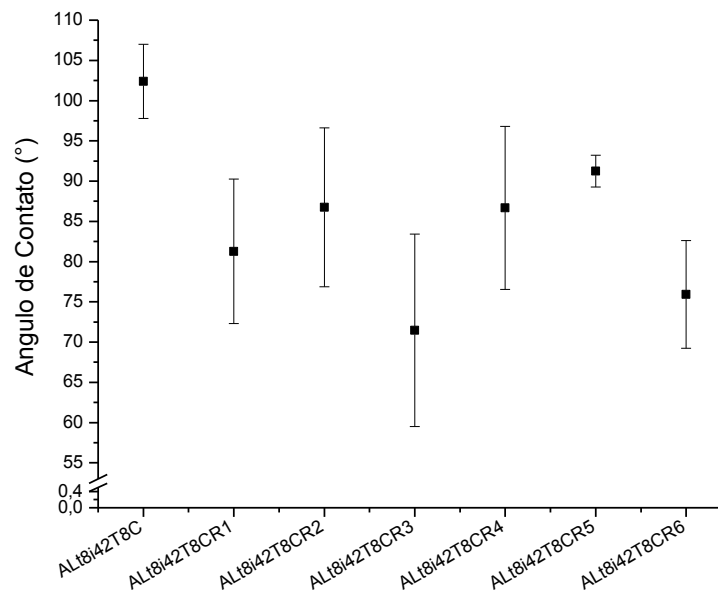
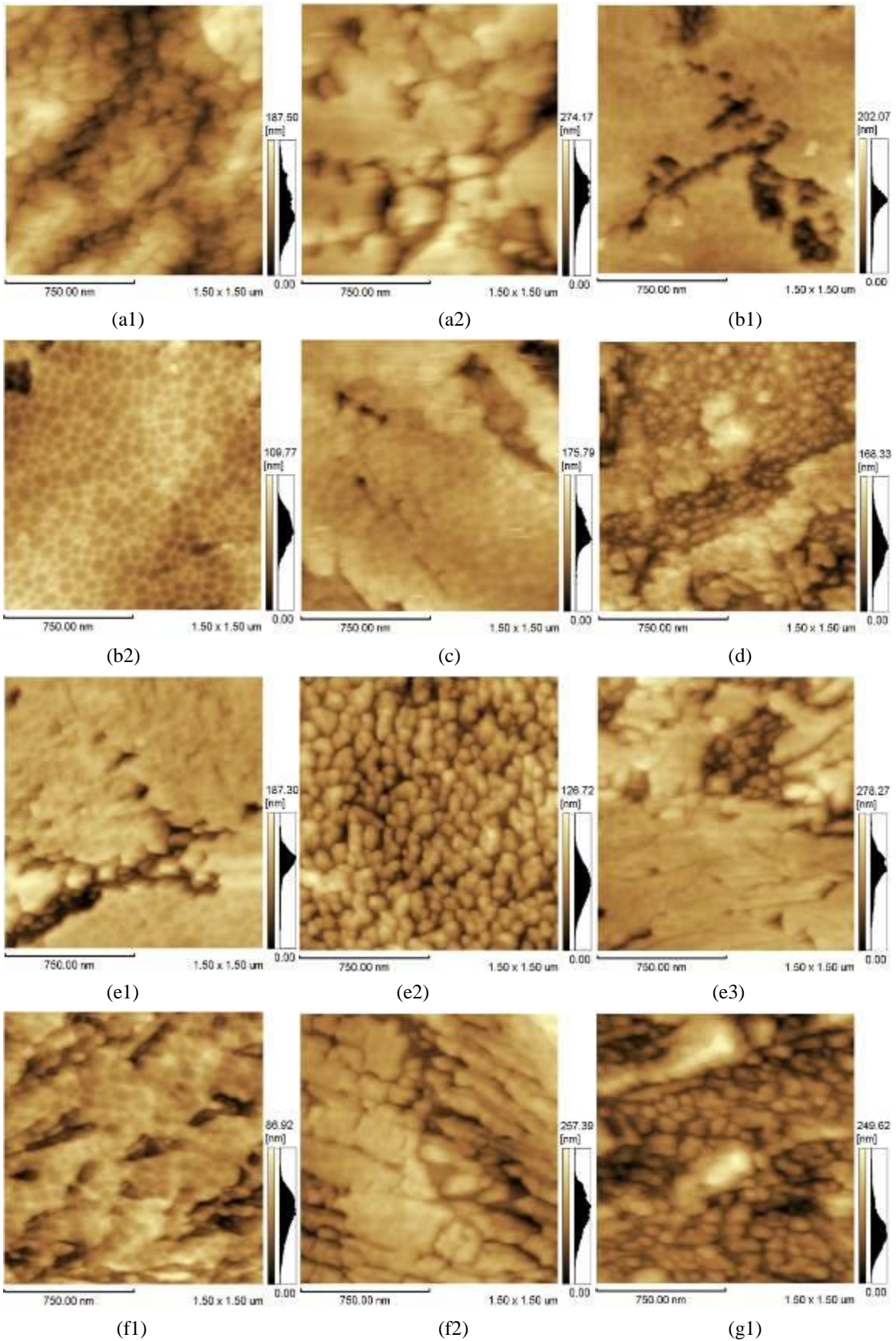
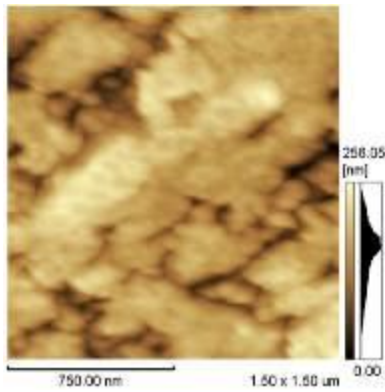


Figura 7 Relação entre o ângulo de contato e as repetições da amostra ALt8i42T8C.

**Resultados das eletrodeposições realizadas sobre as amostras circulares repetidas.
Imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) em 2D.**



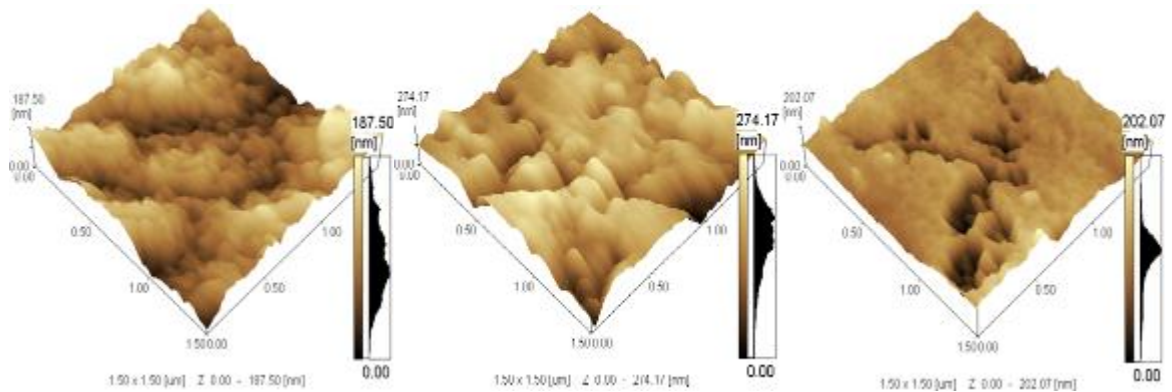


(g2)

Figura 8: Imagens bidimensionais de AFM para a amostra DLCALt8i42T8C e suas repetições eletrodepositadas:

- (a1) DLCALt8i42T8C Área 1 (a2) DLCALt8i42T8C Área 2
- (b1) DLCALt8i42T8CR1 Área 1 (b2) DLCALt8i42T8CR1 Área 2
- (c) DLCALt8i42T8CR2
- (d) DLCALt8i42T8CR3
- (e1) DLCALt8i42T8CR4 Área 1 (e2) DLCALt8i42T8CR4 Área 2 (e3) DLCALt8i42T8CR4 Área 3
- (f1) DLCALt8i42T8CR5 Área 1 (f2) DLCALt8i42T8CR5 Área 2
- (g1) DLCALt8i42T8CR6 Área 1 (g2) DLCALt8i42T8CR6 Área 2

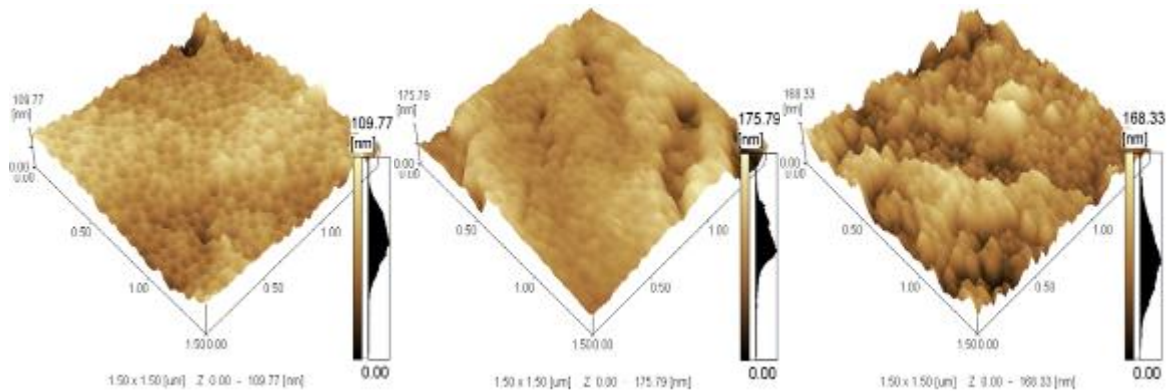
Imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) em 3D.



(a1)

(a2)

(b1)



(b2)

(c)

(d)

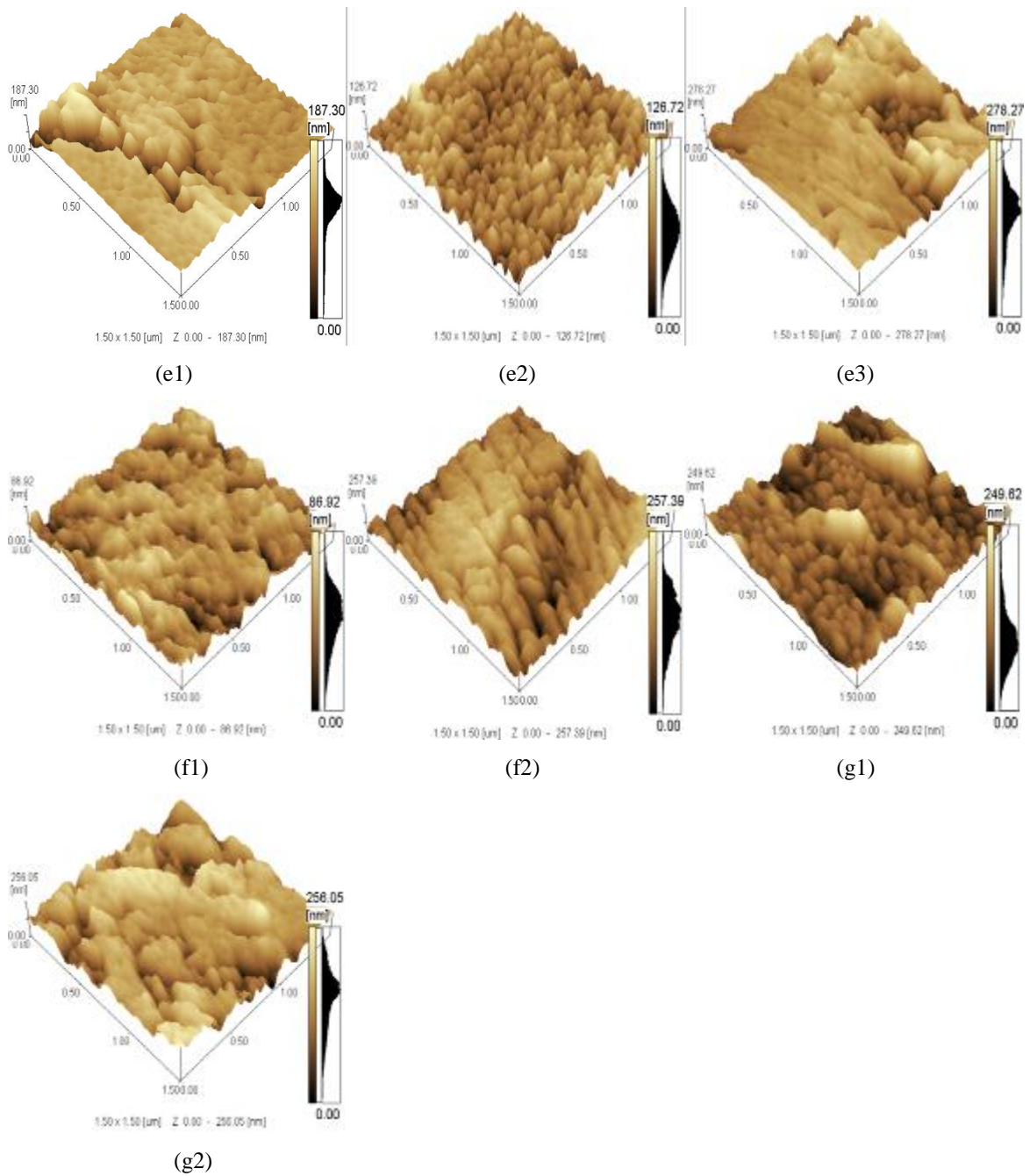


Figura 9: Imagens tridimensionais de AFM para a amostra DLCALt8i42T8C e suas repetições eletrodepositadas.

- (a1) DLCALt8i42T8C Área 1 (a2) DLCALt8i42T8C Área 2
 (b1) DLCALt8i42T8CR1 Área 1 (b2) DLCALt8i42T8CR1 Área 2
 (c) DLCALt8i42T8CR2
 (d) DLCALt8i42T8CR3
 (e1) DLCALt8i42T8CR4 Área 1 (e2) DLCALt8i42T8CR4 Área 2 (e3) DLCALt8i42T8CR4 Área 3
 (f1) DLCALt8i42T8CR5 Área 2 (f2) DLCALt8i42T8CR5 Área 3
 (g1) DLCALt8i42T8CR6 Área 1 (g2) DLCALt8i42T8CR6 Área 2

Valores dos diâmetros médios das nanoestruturas.

Tabela 5: Diâmetros médios das nanoestruturas para a amostra DLCALt8i42T8C e suas repetições eletrodepositadas.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
DLCALt8i42T8C	$73,6 \pm 16,1$
DLCALt8i42T8CR1	$73,0 \pm 12,7$
DLCALt8i42T8CR2	$56,0 \pm 11,2$
DLCALt8i42T8CR3	$51,9 \pm 2,6$
DLCALt8i42T8CR4	$69,3 \pm 17,1$
DLCALt8i42T8CR5	$62,6 \pm 3,0$
DLCALt8i42T8CR6	$73,1 \pm 12,1$

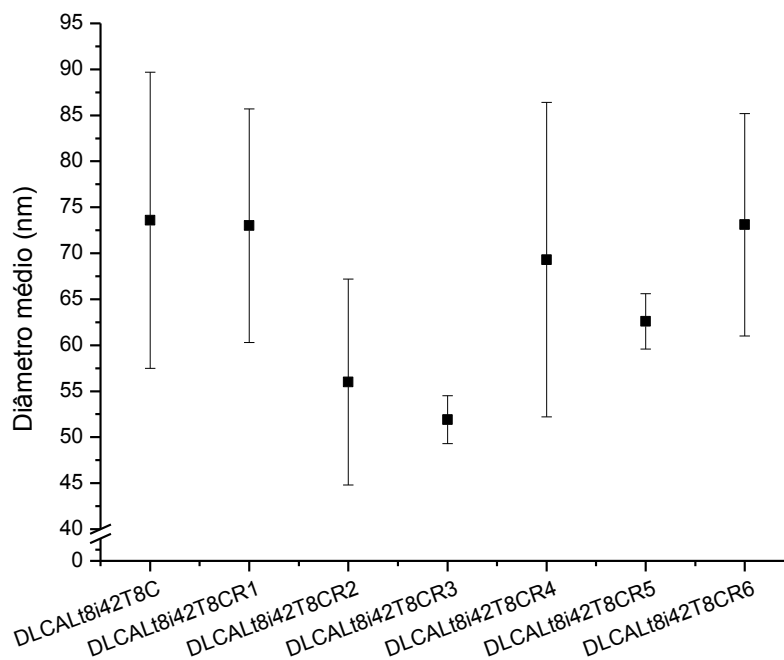


Figura 10: Relação entre o diâmetro médio e as repetições da amostra DLCALt8i42T8C.

Resultados relacionando os valores de rugosidade R_a , R_z e R_{ms} por AFM.

Tabela 6: Média das medidas de rugosidade para a amostra DLCALt8i42T8C e suas repetições eletrodepositadas.

Amostras	Rugosidade		
	Média R_a (nm)	Média R_z (nm)	Média R_{ms} (nm)
DLCALt8i42T8C	$38,5 \pm 12,0$	$147,5 \pm 50,2$	$47,4 \pm 11,6$
DLCALt8i42T8CR1	$23,5 \pm 12,3$	$97,8 \pm 35,0$	$30,1 \pm 15,0$
DLCALt8i42T8CR2	$19,4 \pm 2,4$	$88,1 \pm 17,0$	$24,7 \pm 3,3$
DLCALt8i42T8CR3	$23,4 \pm 6,8$	$96,7 \pm 23,0$	$29,2 \pm 8,5$
DLCALt8i42T8CR4	$21,4 \pm 6,8$	$97,2 \pm 30,7$	$28,4 \pm 9,0$
DLCALt8i42T8CR5	$18,4 \pm 8,7$	$76,7 \pm 35,9$	$23,1 \pm 10,7$
DLCALt8i42T8CR6	$25,2 \pm 9,4$	$103,4 \pm 30,6$	$32,6 \pm 11,8$

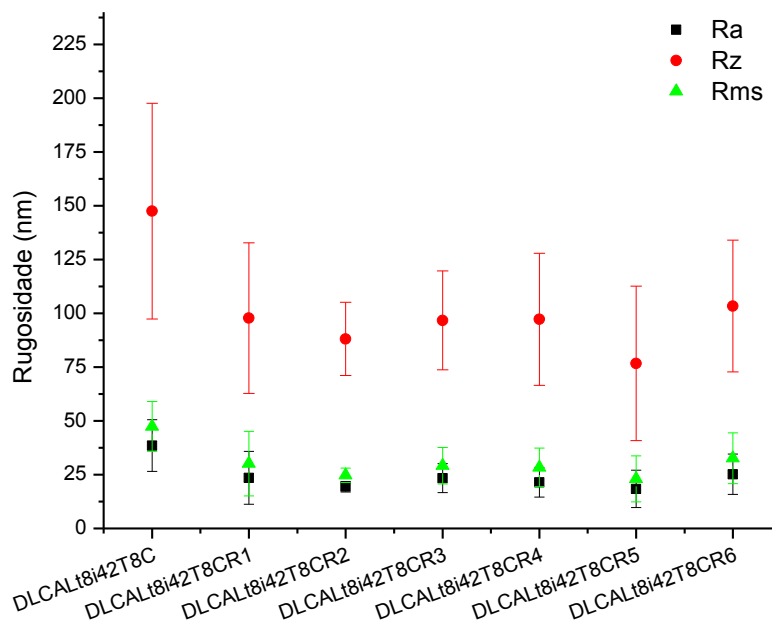


Figura 11: Relação entre a rugosidade (nm) e as repetições da amostra DLCALt8i42T8C.

Imagens ópticas de perfilometria para a amostra DLCALt8i42T8C e DLCALt8i42T8CR1.

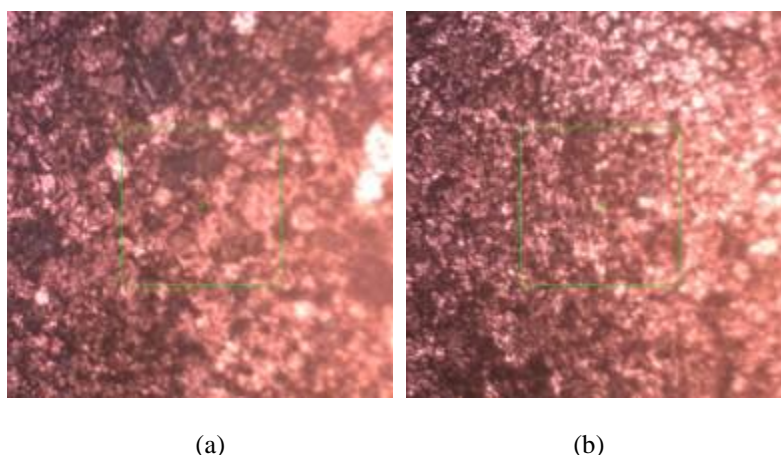


Figura 1: Imagens ópticas de perfilometria de contato para a amostra DLCALt8i42T8C e DLCALt8i42T8CR1.

(a) DLCALt8i42T8C e (b) DLCALt8i42T8CR1.

Resultados relacionando os valores de rugosidade R_a , R_t e R_{ms} por perfilometria.

Tabela 7: Medidas de rugosidade (μm) dos filmes eletrodepositados para as amostras DLCALt8i42T8C e DLCALt8i42T8CR1.

Amostras	Rugosidade		
	R_a (μm)	R_t (μm)	R_{ms} (μm)
ALt8i42T8C	$0,05 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$
ALt8i42T8CR1	$0,04 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,03$
DLCALt8i42T8C	0,13	1,29	0,16
DLCALt8i42T8CR1	0,19	2,03	0,25

Figura 2: Relação entre a rugosidade (μm) e a reprodutibilidade das amostras ALt8i42T8C e DLCALt8i42T8C.

Molhabilidade

Tabela 8: Medidas de ângulo de contato dos filmes eletrodepositados para as amostras DLCALt8i42T8C e suas repetições.

Amostra	Ângulo de contato
DLCALt8i42T8C	$65,4^\circ \pm 12,1$
DLCALt8i42T8CR1	$71,9^\circ \pm 15,9$
DLCALt8i42T8CR2	$42,9^\circ \pm 7,9$
DLCALt8i42T8CR3	$13,4^\circ \pm 4,0$
DLCALt8i42T8CR4	$80,9^\circ \pm 14,3$
DLCALt8i42T8CR5	$57,0^\circ \pm 15,2$
DLCALt8i42T8CR6	$27,0^\circ \pm 6,0$

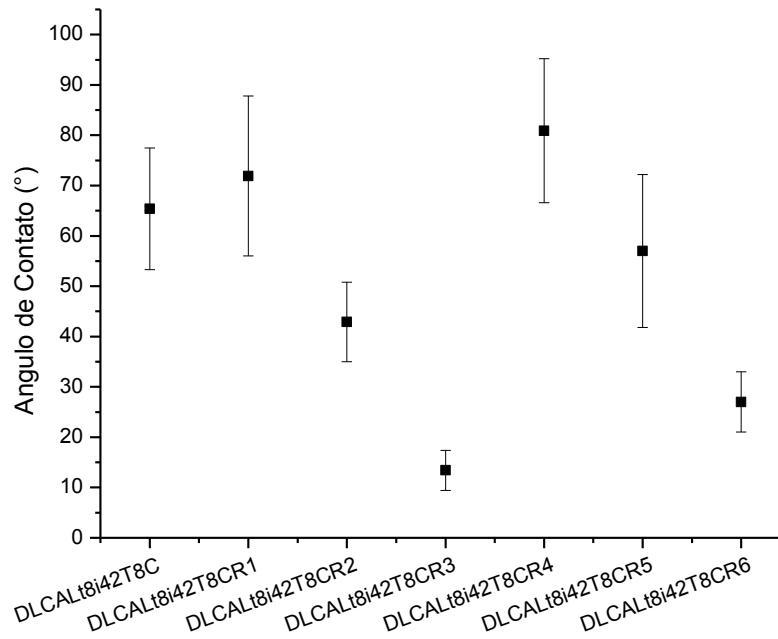
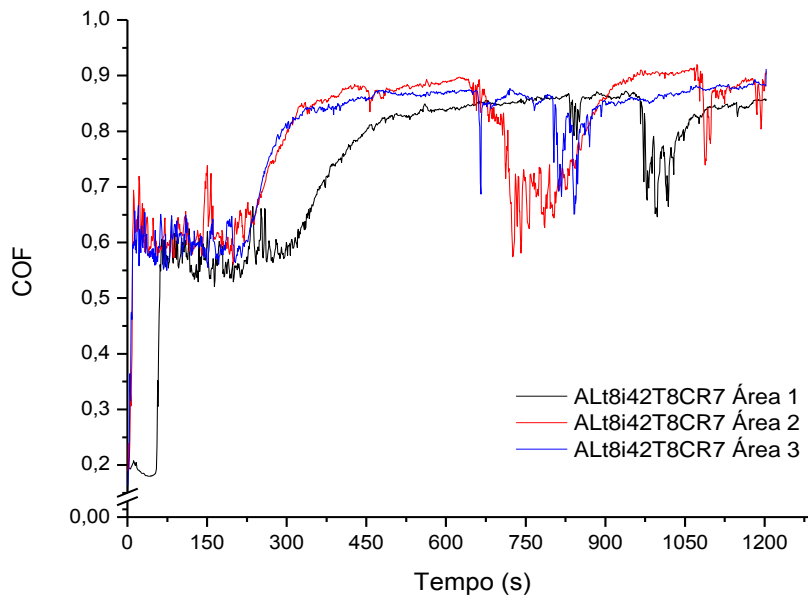


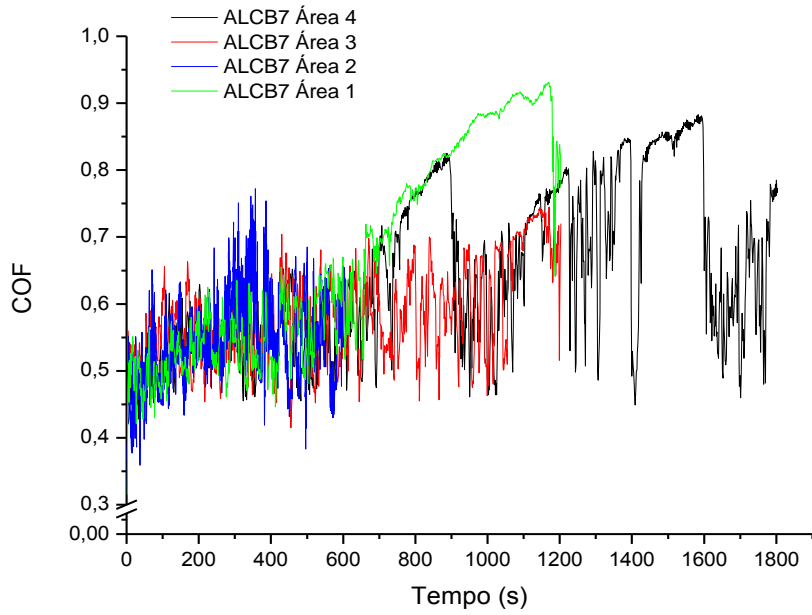
Figura 13: Relação entre o ângulo de contato e as repetições da amostra DLCALt8i42T8C.

Desgaste

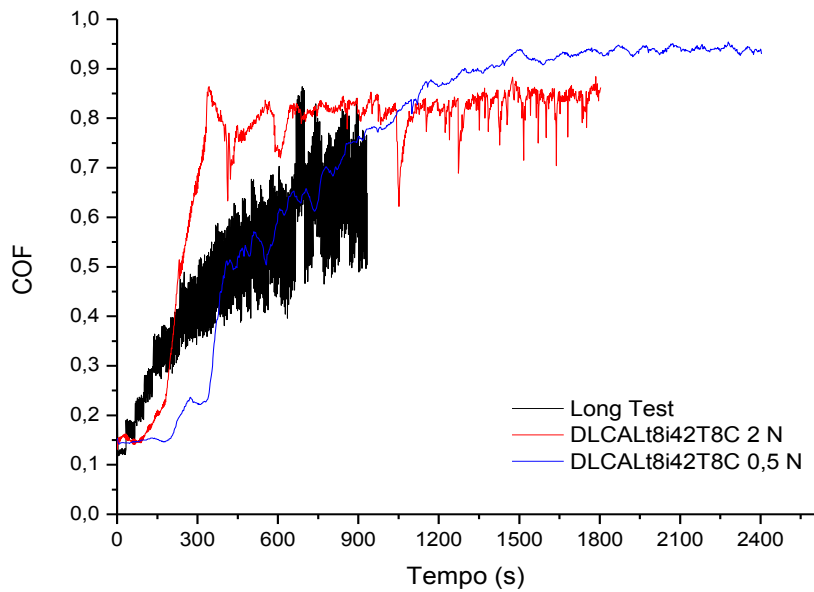
ALt8i42T8CR7 Área 1 – 20 min – 0,5 N
 ALt8i42T8CR7 Área 2 – 20 min – 0,5 N
 ALt8i42T8CR7 Área 3 – 20 min – 0,5 N



ALCB7 Área 4 – 30 min – 0,5 N
ALCB7 Área 3 – 20 min – 0,5 N
ALCB7 Área 2 – 10 min – 0,5 N
ALCB7 Área 1 – 20 min – 0,5 N



DLCALt8i42T8C – 15,6 min – long test
DLCALt8i42T8C – 30 min – 2 N
DLCALt8i42T8C – 40 min – 0,5 N



DLCALt8i42T8CR1 Área 4 - 0,5 N – 25 min – perpendicular
DLCALt8i42T8CR1 Área 3 - 0,5 N – 25 min
DLCALt8i42T8CR1 Área 2 - 0,5 N – 40 min
DLCALt8i42T8CR1 Área 1 - 0,5 N – 50 min

