



OXIDAÇÃO ANÓDICA DE TI-6AL-4V PARA BIOCOMPATIBILIDADE

Felipe Guterres D'Ávila¹
Ana Paula Steffens Farias²
Ester Schmidt Rieder³

Resumo

O titânio e suas ligas apresentam excelente desempenho em implantes ortopédicos, devido as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Apesar da alta biocompatibilidade destes materiais, técnicas de tratamento de superfície têm sido desenvolvidas com intuito de acelerar o processo de adesão celular à superfície do biomaterial (osseointegração). O objetivo desse estudo foi empregar a oxidação anódica para criar uma alteração na superfície de forma que favoreça a integração osso-implante. A oxidação anódica foi realizada em solução salina tamponada de fosfato (PBS), para criação de uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) na superfície de corpos de prova de Ti-6Al-4V. Diferentes intervalos de varredura de potencial, de -1 à 2 V_{ECS}, -1 à 5 V_{ECS} e -1 à 8 V_{ECS}, foram empregados para o desenvolvimento da camada de óxido. Para a caracterização desta camada formada, foram utilizadas as técnicas de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os corpos de prova, após a oxidação anódica, foram submetidos a testes de imersão em *simulated body fluid* (SBF) durante dez dias, para determinar a capacidade da superfície em nuclear hidroxiapatita, esta avaliada por microscopia eletrônica de varredura. O processo de oxidação anódica conferiu aos corpos de prova submetidos ao processo de oxidação menor atividade eletroquímica, comparado aos corpos de prova sem tratamento. O potencial máximo de oxidação interfere nesta atividade. Quanto maior o potencial máximo de oxidação aplicado, maior a resistência de polarização. A nucleação da hidroxiapatita em SBF é beneficiada pelo processo de oxidação do substrato.

Palavras chave: biocompatibilidade; oxidação anódica; Ti-6Al-4V, hidroxiapatita

INTRODUÇÃO

A viabilidade de materiais compatíveis ao corpo humano e sua capacidade de acelerar o processo de recuperação dos tecidos tem sido alvo de muitos estudos, principalmente no processo de osseointegração. (CAMPOS 2001). A pesquisa em biomateriais é multidisciplinar e engloba várias áreas de estudo como química, física, biologia e medicina. Biomaterial é um material utilizado em dispositivos médicos, destinados a interagir com sistemas biológicos, a fim de avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. (WILLIANS, 1991).

1 Aluno do Curso de Química Industrial – Bolsista PROBITI/FAPERGS – felipeguterres72@gmail.com

2 Aluna do Curso de Engenharia Química – ana_paula_steffens@hotmail.com

3 Professora do Curso de Química e do PPGEMPS – ester.rieder@ulbra.br

Elementos metálicos em sua forma natural e em pequenas quantidades são tolerados pelo organismo, como, por exemplo, o ferro (Fe) e o cobalto (Co). No entanto, quando a quantidade de metal é elevada, como no caso de implantes, a maioria dos metais deixa de ser tolerada pelo organismo (WONG et al., 2007).

Um material metálico para ser utilizado como prótese ortopédica ou implante dentário deve possuir características como limite de resistência mecânica de ordem maior ou igual 800 MPa, resistência à corrosão, e biocompatibilidade (BARBUCCI, 2002).

A biocompatibilidade é uma das principais características que um material deve apresentar, quando se trata da inserção do mesmo em um sistema biológico, uma vez que é o responsável por garantir que o material desempenhe sua função sem provocar danos e efeitos tóxicos ao organismo.

Os biomateriais que podem ser utilizados no corpo humano podem ser compostos de metais (aço inoxidável, ligas de cobalto, ligas de titânio), cerâmicas (óxido de alumínio, dióxido de zircônio, fosfatos de cálcio), e polímeros sintéticos e naturais (MIHOV e KATERSKA, 2010). Dentre estes, os materiais metálicos são os mais utilizados para implantes (DONACHIE, 2000), sendo o titânio e suas ligas os biomateriais mais atrativos. Estes materiais se destacam dos demais devido a sua resistência aos fluidos corporais, propriedades mecânicas, como flexibilidade e grande resistência à tração, e resistência à corrosão (FERNANDES, 2014).

Dentre os possíveis fatores que podem interferir na eficiência dos implantes, destacam-se a rugosidade, molhabilidade, composição química, tensão residual e morfologia e ambas contribuem na capacidade da superfície em promover diferentes estágios de osseointegração. Portanto, com a finalidade de otimizar a osseointegração, tratamentos de superfície são ministrados em biomateriais para acelerar a adesão de células ósseas ao implante (FERNANDES, 2014).

Diversas técnicas de tratamento de superfície são descritas na literatura para potencializar a osseointegração. Essas técnicas se classificam entre as que aumentam a biocompatibilidade através da modificação da topografia e as que modificam a biocompatibilidade através da modificação na composição química da superfície (PINTO, 2006). Ambas têm como objetivo melhorar suas propriedades químicas, mecânicas, resistência à corrosão e bioatividade.

Os tratamentos de superfície que mais se destacam na literatura são: tratamento com ácido, jateamento, anodização, recobrimento por plasma, deposição de nanopartículas e

tratamento com laser. O grau de rugosidade pode ser classificado em três escalas, sendo elas macro, micro e nano. Portanto, a escolha do tratamento mais adequado para tratar uma superfície é iniciada pelo grau de rugosidade que se deseja (ELIAS et al., 2012).

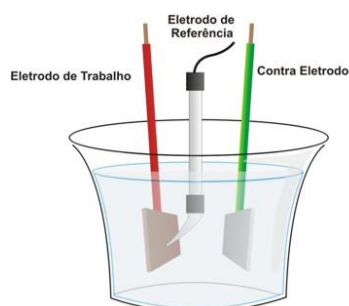
O objetivo geral desse estudo foi analisar o crescimento da camada de óxido em uma liga de titânio, Ti-6Al-4V, pelo processo de anodização e sua respectiva capacidade de nucleação da hidroxiapatita.

METODOLOGIA

Os corpos de prova utilizados nesse estudo foram peças da liga de titânio (Ti-6Al-4V). Para o pré-tratamento, todos os corpos de prova foram submetidos ao lixamento manual com lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometria 180, 600, e 1200 respectivamente, até atingir uma superfície visualmente polida e uniforme. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com acetona e álcool.

Após serem devidamente pré-tratadas, as amostras de Ti-6Al-4V foram submetidas ao crescimento de óxido de titânio na superfície em solução de PBS (Phosphate Buffered Saline). Para esse procedimento foi utilizado o método potenciodinâmico de voltametria linear, com intervalos de varredura de potencial de -1 à $2 V_{ECS}$, -1 à $5 V_{ECS}$ e de -1 à $8 V_{ECS}$, e velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em temperatura ambiente. Para o processo, foi utilizado uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, o eletrodo de trabalho de Ti-6Al-4V (ET), o contra eletrodo de platina (CE) e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ER), conforme apresentado na Figura 1. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada na mesma célula.

Figura 1: Representação da célula eletroquímica usada para o tratamento das superfícies.



A solução PBS (Phosphate Buffered Saline) foi utilizada para simular um meio fisiológico para a obtenção dos óxidos anódicos de titânio. O PBS é uma solução salina, que

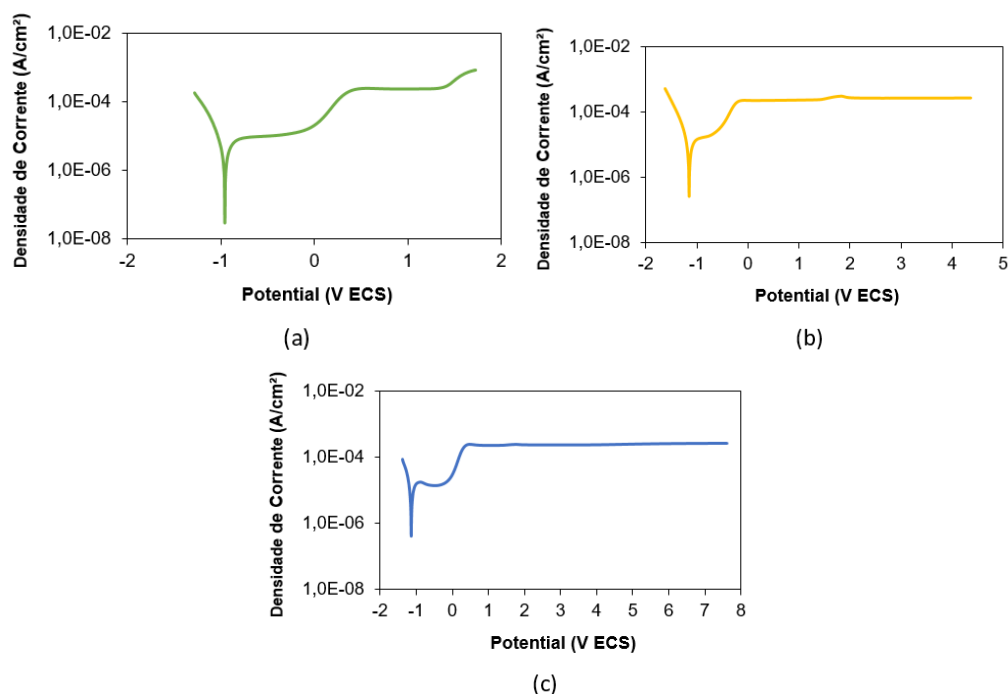
contem cloreto de sódio, fosfato de sódio e fosfato de potássio e têm como finalidade manter o valor de pH 7,4 praticamente constante quando adicionada a diferentes meios. A concentração salina presente no PBS se iguala a do corpo humano por ser isotônico e não ser tóxico em relação às células.

Depois do procedimento de crescimento anódico do óxido de titânio, os corpos de prova foram submetidos ao teste de imersão em SBF (Simulated body fluid). Os corpos de prova, primeiramente, foram submetidos a um tratamento térmico durante o período de 1 hora à 600 °C, então, foram imersos em SBF por 10 dias para a nucleação da hidroxiapatita. Os corpos de prova, após este processo, foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2, são apresentadas as curvas representativas às voltametrias lineares do processo de crescimento do filme de óxido sobre a liga Ti-6Al-4V, levantadas em triplicata para três diferentes faixas de varredura de potencial, -1 à 2 V_{ECS}, -1 à 5 V_{ECS} e de -1 à 8 V_{ECS}, Figuras 2a, 2b e 2c, respectivamente).

Figura 2: Voltametria linear dos corpos de prova de Ti-6Al-4V em PBS. De -1 V_{ECS} (a) à 2 V_{ECS}; (b) à 5 V_{ECS} e (c) à 8 V_{ECS}.



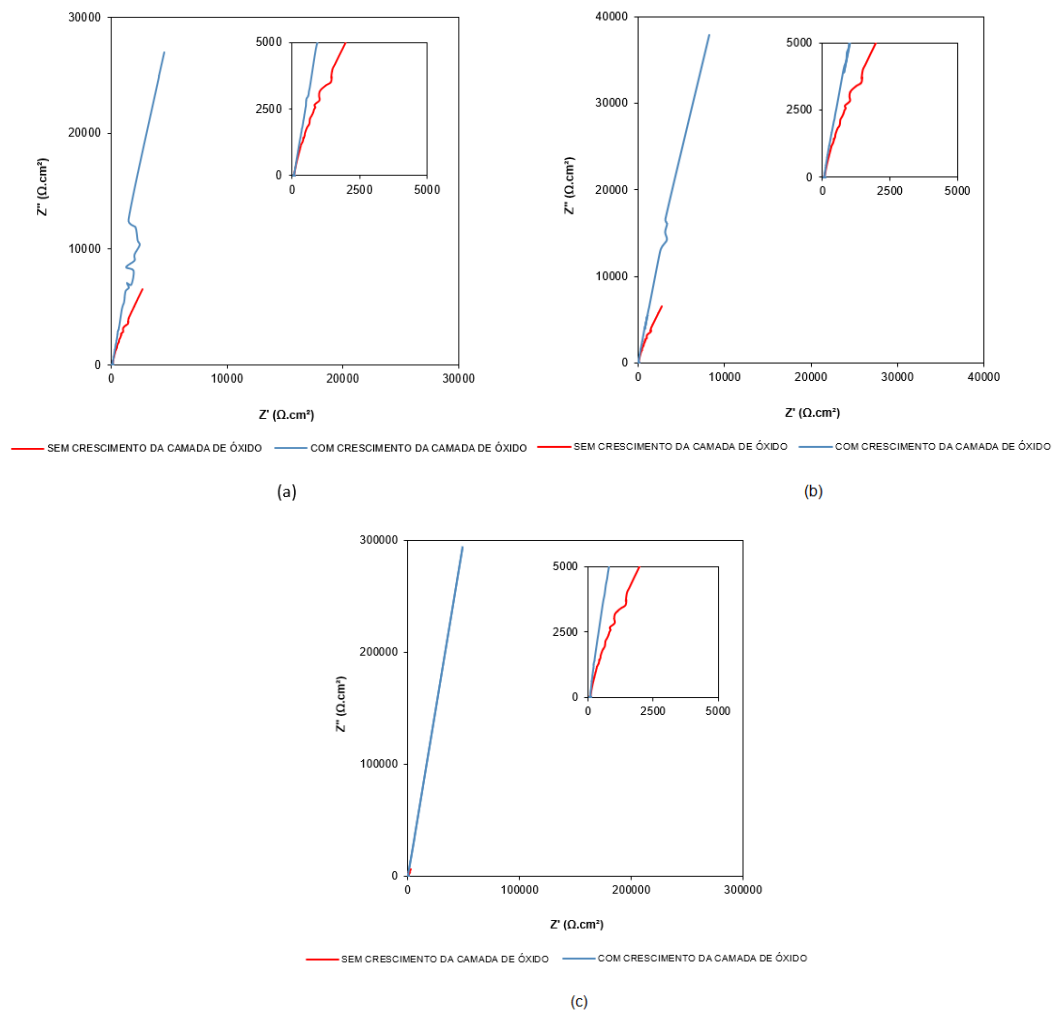
As voltametrias lineares mostram que entre os potenciais de -1,0 V_{ECS} e as proximidades do pico anódico em 0,5 V_{ECS}, ocorre o crescimento da camada de TiO₂. A partir

do pico anódico a potenciais mais positivos, observa-se que a densidade de corrente pouco varia em relação a variação do potencial. Nessa região, o biomaterial encontra-se no estado passivo, onde há o aumento de espessura do filme com o aumento do potencial (KELLY, 1982). Gugelmin (2009) sugere que tais características evidenciam a presença da camada de óxido na superfície do metal e que a espessura dessa camada é constante para os potenciais aplicados. Afirma ainda que a ausência de variações de corrente significativas indicam a sua estabilidade.

O potencial final aplicado na varredura linear de potenciais é diretamente proporcional à espessura final da camada de óxido formada na superfície do metal. (LOHRENGEL 1994; GUGELMIN, 2009). Marino (2001) determinou que a taxa de anodização para o titânio puro que também pode ser aplicada para a liga Ti-6Al-4V, em PBS, fica em torno de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$. Considerando essa taxa de crescimento do óxido, projetaram-se, de forma aproximada, as espessuras de camada para os óxidos formados, neste estudo, nos potenciais finais de 2, 5 e 8 V_{ECS} , como sendo 5 nm, 12,5 nm e 20 nm, respectivamente. Essa taxa de anodização determinada por Marino (2001) tem sido reportada em vários outros estudos sobre a estabilidade de filmes óxidos crescidos anodicamente (COSTA 2012; VALENTE, 2011).

A Figura 3 apresenta os espectros de impedância eletroquímica, na forma de diagramas de Nyquist, obtidos para os corpos de prova produzidos nos três diferentes potenciais de varredura linear (até 2, 5 e 8 V_{ECS}) e para um corpo de prova não submetido ao processo de oxidação.

Figura 3: Diagramas de Nyquist para os corpos de prova de Ti-6Al-4V com e sem tratamento por anodização em diferentes potenciais. De $-1 V_{ECS}$ (a) à $2 V_{ECS}$; (b) à $5 V_{ECS}$ e (c) à $8 V_{ECS}$.



O tamanho de raio do arco capacitivo obtido no diagrama de Nyquist é diretamente proporcional à resistência a polarização da superfície. Portanto, quanto maior o arco capacitivo, maior a resistência à polarização e, conseqüentemente, menor será a atividade eletroquímica na superfície e o seu processo corrosivo.

Independente do potencial de anodização aplicado, os arcos capacitivos (em azul) obtidos após o crescimento da camada de óxido são consideravelmente maiores que os arcos capacitivos (em vermelho) obtidos antes do crescimento. De acordo com Melo (2003), o sistema apresenta uma alta resistência devido à presença de filme de óxido na superfície.

Quanto maior o potencial de anodização aplicado para a formação do óxido, maior o arco capacitivo e maior é a resistência de polarização. Esses resultados indicam que o filme teve um incremento na sua espessura proporcional à elevação do potencial (MELO, 2003).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da FAPERGS na concessão da bolsa PROBITI.

CONCLUSÕES

O processo de anodização para crescimento de oxido na superfície da liga de titânio é efetivo para proporcionar uma superfície com propriedades protetoras e anticorrosivas.

O potencial aplicado no processo de anodização influencia nas características do processo corrosivo da liga. Quanto maior o potencial aplicado, maior é a sua resistência de polarização, ou seja, menor é sua atividade eletroquímica.

REFERÊNCIAS

- BARBUCCI, R. **Integrated Biomaterials Science**. Kluwer Academic/Plenum Publishers, Nova Iorque, 2002.
- CAMPOS, W. G. **Avaliação do Efeito do Complexo Osseína-Hidroxiapatita na Consolidação das Fraturas na Desnutrição Protéica: Estudo Experimental em Ratos**. Acta Ortop Bras, 2001.
- COSTA, D. C. **Avaliação da interface osso-implante em superfícies de Ti-6Al-4V e do aço ISO 5832-9 tratadas eletroquimicamente**. Universidade Federal do Paraná [Dissertação de Mestrado], 2012.
- DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. ASM International, 2000.
- ELIAZ, N. **Degradation of Implant Materials**. Springer Science & Business Media, 2012.
- FERNANDES, D. J. **Desempenho de Mini-Implantes de Ti-6Al-4V com Tratamento de Superfície**. Instituto Militar de Engenharia. [Tese de Doutorado], 2014.
- GUGELMIN, B. S. **Estudo da estabilidade de filmes de óxido de titânio e da hidroxiapatita por meio de técnicas eletroquímicas**. Universidade Federal do Paraná. [Dissertação de Mestrado], 2009.
- KELLY, E.J. **Electrochemical behaviour of titanium**. J.O.M, Modern Aspects of Electrochemistry, 1982.
- LOHRENGEL, M. M. **Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: High field regime**. Materials Science and Engineering, 1993.
- MELO, P. J. **Formação e caracterização de óxidos crescidos anodicamente sobre Ti e Ti6Al4V**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul [Tese de Doutorado], 2003.
- MIHOV, D.; KATERSKA B. **Some Biocompatible Materials Used in Medical Practice**. Trakia Journal of Sciences, 2010.
- PINTO, L. E. S. C. **Tratamento Químico da Superfície de Implantes de Titânio**. Instituto Militar de Engenharia. [Dissertação de Mestrado], 2006.
- VALENTE, C. do R. de J. **Crescimento e reconstrução de óxidos de titânio em meios que simulam fluidos corpóreos**. Universidade Federal do Paraná [Dissertação de Mestrado], 2011.
- WILLIAMS, D. F. **Concise encyclopedia of medical and dental materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991.
- WONG, J. Y.; BRONZINHO, J. D. **Biomaterials**. Taylor e Francis Group. LLC, 2007.