

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Caracterização eletroquímica da liga Ti – 6Al – 4V revestida por hidroxiapatita através dos processos sol-gel e eletroforese

Sil F. dos S. Quaresma¹, José C. C. Filho², Ivan N. Bastos³, Gloria D. de A. Soares⁴,
Eduardo P. Avés⁵

Abstract

Among the alloys for implants, one of the most used is the alloy Ti-6Al-4V. Although the alloy Ti-6Al-4V exhibits excellent properties of corrosion resistance, the metal ions released by corrosion processes or use can promote a decrease in aseptic tissue after implanted for a long time. In order to reduce the release of these ions and accelerate bone formation around the implant, ceramic coatings are produced in the alloys reducing the reactivity in the physiological environment. This work studied the electrochemical behavior of the alloy Ti-6Al-4V with different surface treatment of hydroxyapatite coating in NaCl 0,9% and 25°C. Was performed X-ray diffraction test to characterize the coating material and the substrate. The technique used was electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results obtained in electrochemical experiments indicated that the alloy coated with hydroxyapatite by the sol – gel and electrophoresis showed different electrochemical behaviors and thus different tendencies to degradation in the environment concerned.

Keywords: hydroxyapatite, electrochemical techniques, biomaterials, coating

¹ Mestre, Engenheiro Químico - UFPA

² Dr, Engenheiro Químico – UFPA

³ Dr, Engenharia Metalúrgica – UERJ

⁴ Dra, Engenharia Metalúrgica – UFRJ

⁵ Mestre, Maestro en Ciencias – U.LA HABANA

Resumo

Das ligas de metal para implantes, uma das mais utilizadas é a liga Ti-6Al-4V. Embora a liga Ti-6Al-4V exiba excelentes propriedades de resistência à corrosão, os íons de metal liberados por processos de corrosão ou uso podem promover diminuição asséptica no tecido depois de implantado por um longo tempo. Visando diminuir a liberação destes íons e acelerar a formação óssea ao redor do implante, são produzidos recobrimentos cerâmicos nas ligas metálicas diminuindo assim sua reatividade no meio fisiológico. Este trabalho estudou o comportamento eletroquímico da liga Ti-6Al-4V com diferentes tratamentos superficiais de revestimento com hidroxiapatita em meio de NaCl 0,9% e 25 °C. Foi realizado o ensaio de difração de raios X para caracterizar o material de revestimento e o substrato. A técnica eletroquímica utilizada foi a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados obtidos nos experimentos eletroquímicos indicaram que as ligas revestidas com hidroxiapatita pelos processos sol-gel e eletroforese apresentam diferenças eletroquímicas e conseqüentemente tendências diferentes à degradação no meio em questão.

Palavras - chaves: hidroxiapatita, técnicas eletroquímica, biomateriais, revestimento

Introdução

Dentre os diversos usos do titânio e suas ligas, em período relativamente recente, destaca-se sua utilização como biomaterial principalmente no campo odontológico e mais precisamente no setor de implantes dentários. Esta possibilidade decorre da biocompatibilidade característica do metal, uma conseqüência de um filme de óxido de titânio que se forma na superfície do metal. Os implantes de titânio são bem aceitos em líquidos fisiológicos. Além do que, quando o titânio é colocado em contato com ossos, torna-se firmemente encaixado neste. Esta situação é descrita como ósseointegração. A liga Ti-6Al-4V apresenta excelentes propriedades perante a corrosão, porém os íons metálicos liberados por corrosão ou processos de uso podem promover uma diminuição asséptica no organismo depois de implantado por longo tempo. Tem sido sugerido que a liberação e acumulação dos íons de Al e V com o passar do tempo tem potencial para causar hipersensibilidade, toxicidade e

outras reações no tecido vivo [1 e 2]. O alumínio pode causar certas doenças nos ossos e distúrbios neurológicos. Já o vanádio, embora seja considerado um elemento de traço essencial no corpo, pode tornar-se tóxico a níveis excessivos. Um fator que pode contribuir para redução da resistência à corrosão e, portanto a uma maior reatividade do material são os tratamentos superficiais, que tem como objetivo modificar a rugosidade superficial da liga metálica, aumentando assim a retenção osso-implante em relação a não tratada. Diferentes técnicas vêm sendo desenvolvidas para aumentar a resistência à corrosão dos metais utilizados como implantes, dentre estas, destaca-se o recobrimento cerâmico com fosfatos de cálcio (genericamente chamados de hidroxiapatita – HA) como mostrado na figura 1, que dada a sua similaridade com a parte mineral do osso, tende a acelerar o processo de ósseointegração [3 e 4].

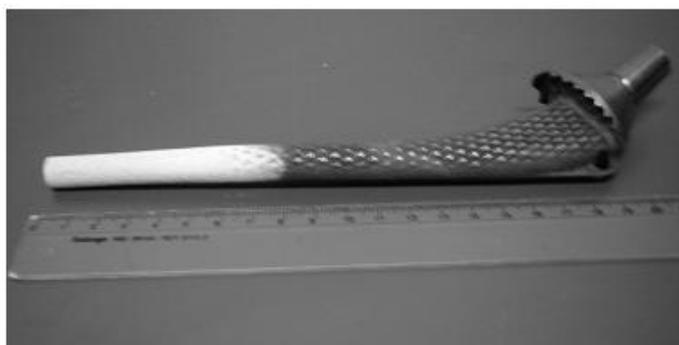


Figura 1 – Implante com revestimento cerâmico de hidroxiapatita [5]

Este trabalho tem como objetivo:

Avaliar o comportamento eletroquímico das ligas de titânio revestidas por hidroxiapatita pelos processos sol-gel e eletroforese.

Utilizar técnicas eletroquímicas para avaliação de biomateriais, o que pode contribuir para evitar testes *in vivo*.

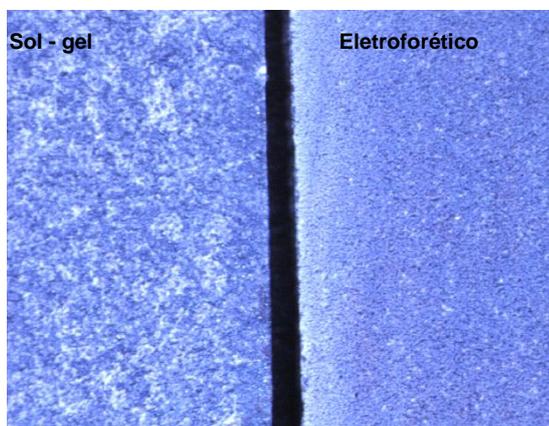
Avaliar através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica as tendências destes materiais a degradação.

Estimar a estabilidade dos revestimentos através dos parâmetros de impedância utilizados.

Materiais e métodos

Os corpos de prova foram confeccionados na Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) a partir de uma chapa plana da liga metálica Ti-6Al-4V nas dimensões de 10x10x1mm de acordo com ASTM F-136. As amostras de seção quadrada foram jateadas com alumina e atacadas quimicamente com uma solução contendo H₂O₂ e HF. Essa combinação de tratamentos visa obter-se uma superfície rugosa que facilite a adesão e a interação química do revestimento de hidroxiapatita (HA) com o substrato metálico. O revestimento da liga metálica também realizado na UERJ seguiu o procedimento detalhado por Liu et al. [6], que consiste na hidrólise por 24 horas de trietil fosfito em água sob vigorosa agitação. Todos os corpos de prova foram lavados com HF/H₂O₂, depois em banho ultrasônico com acetona, álcool e água, foram então secados e recobertos. Uma solução 4M de nitrato de cálcio em quantidade estequiométrica é então adicionada, agitada por mais 30 min e deixada agir por 24h. O revestimento foi produzido pelos processos sol – gel e eletroforese. A liga com o revestimento foi então tratada termicamente a 450°C por cinco horas para densificar a camada de fosfato de cálcio (HA) e melhorar a adesão com o substrato.

A Figura 2 mostra a liga Ti-6Al-4V revestida com HA pelos processos sol-gel e eletroforético.



Fotografia 2 – Comparação entre os revestimentos sol – gel e eletroforético

Os ensaios eletroquímicos foram todos realizados na Universidade Federal do Pará (UFPA) no Laboratório de Corrosão do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPEQ). A célula eletroquímica, foi constituída de uma rede de platina como contra eletrodo de 4 cm², um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), 500ml de solução de NaCl 0,9% utilizada como eletrólito, e como eletrodo de trabalho a chapa da liga metálica Ti-6Al-4V revestida por hidroxiapatita embutida em um dispositivo de PVC, onde somente

uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ ficou em contato com o eletrólito de NaCl 0,9%. Os ensaios eletroquímicos realizados para a liga Ti-6Al-4V revestida foram de espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi utilizado para obtenção e análise das curvas de impedância eletroquímica o Potenciostato/Galvanostato/ZRA e o software ESA400 da Gamry Instruments.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de circuito aberto, em uma faixa de frequência de 0,01 a 10000 Hz, uma amplitude de 5 mV e velocidade de 10 pontos por década. Os ensaios de impedância para a liga revestida foram realizados por um período de aproximadamente 30 dias, no sentido de melhor avaliar os efeitos corrosivos do eletrólito na interface do revestimento.

As análises de difração de raios – X para a liga não revestida (prova branco) e revestida com hidroxiapatita foram realizadas no Centro de Geociências da UFPA, utilizando-se um difratômetro de raios-x modelo X`PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), com tubo de raios-x cerâmico de anodo de cobalto Co ($K\alpha_1$ 1,78897Å), modelo PW3373/00, com foco fino, 2200W, 40kV e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X`Celerator. As aquisições dos dados foram feitas com o software X`Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X`Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical pertencente ao Laboratório de Raios-X do Centro de Geociências da UFPA. Os ensaios de difração de raios-X foram feitos diretamente sobre a placa de Ti-6Al-4V.

Resultados e Discussão

Ensaio de difração de raios X

O gráfico 1 mostra os resultados dos ensaios da difração de raios X realizados na liga de titânio não revestida, representados no gráfico pelo difratograma “Titânio” e para as ligas revestidas por hidroxiapatita pelos processos sol – gel e eletroforese, representados pelos difratogramas “Sol – Gel” e “Eletroforético” respectivamente.

Para a liga não revestida podemos visualizar os picos referentes ao titânio metálico “Ti” em 2θ iguais a $47,27^\circ$; $45,08^\circ$ e $41,1^\circ$. Os difratogramas Sol – Gel e Eletroforético apresentam picos característicos da hidroxiapatita “HA” em ângulos 2θ de aproximadamente $37,02^\circ$ e $37,92^\circ$ (banco de dados X`Pert Data Collector, versão 2.1ª e X`Pert HighScore versão 2.1b).

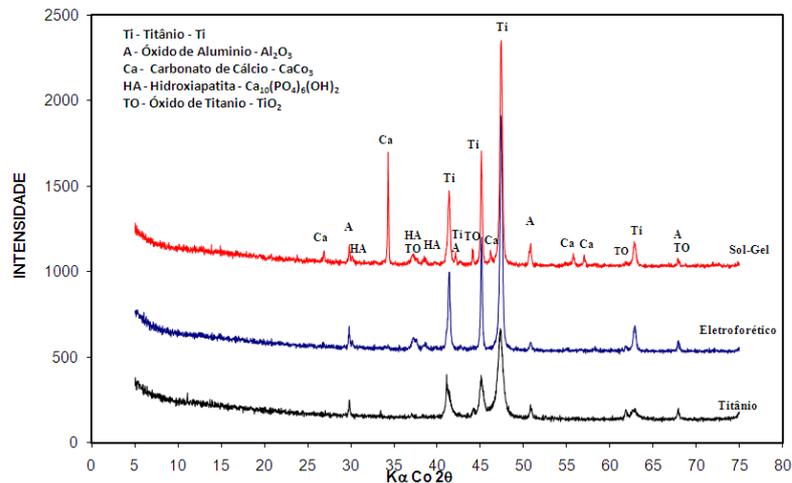


Gráfico 1 – Difração de raios X para a ligas de titânio não revestida e revestidas de hidroxiapatita pelos processos eletroforese e sol-gel

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Liga revestida pelo processo sol – gel

Os gráficos de 2 à 6 representam as curvas de Nyquist dos resultados dos ensaios da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti-6Al-4V revestida com hidroxiapatita através do processo sol-gel.

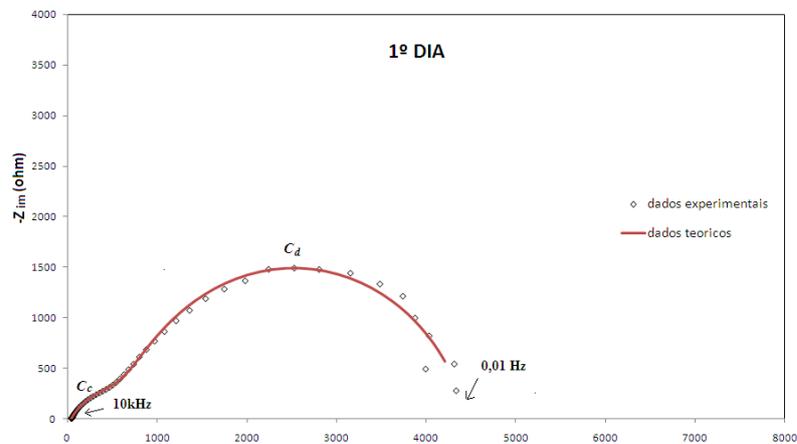


Gráfico 2 – Impedância eletroquímica do 1º dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo sol – gel

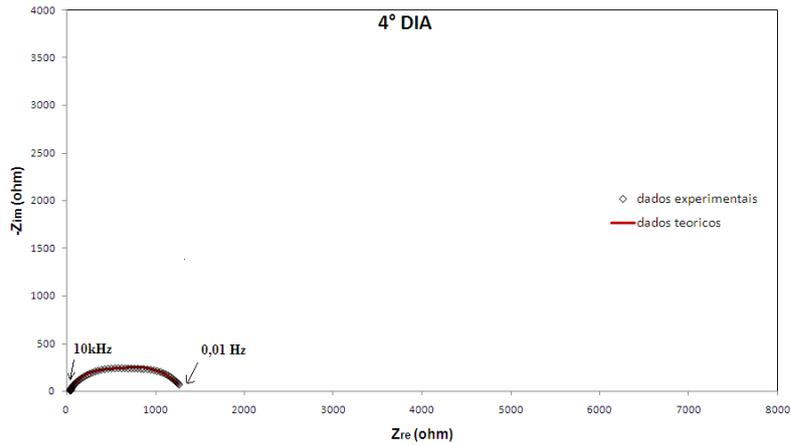


Gráfico 3 - Impedância eletroquímica do 4º dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo sol – gel

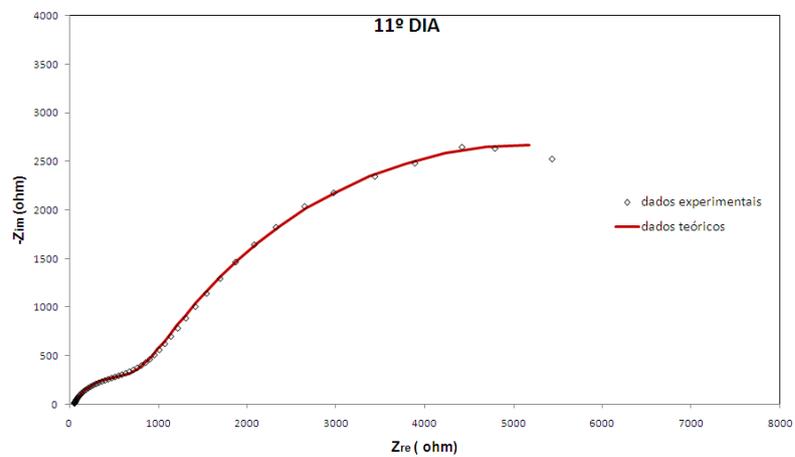


Gráfico 4 - Impedância eletroquímica do 11º dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo sol – gel

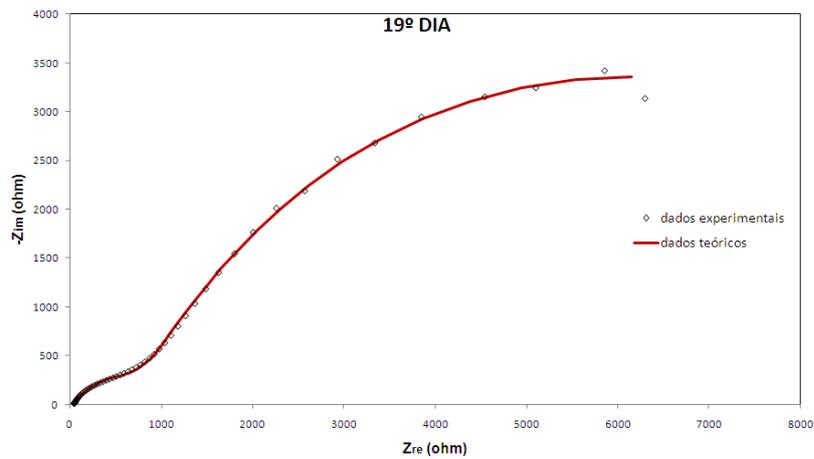


Gráfico 5 - Impedância eletroquímica do 19º dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo sol – gel

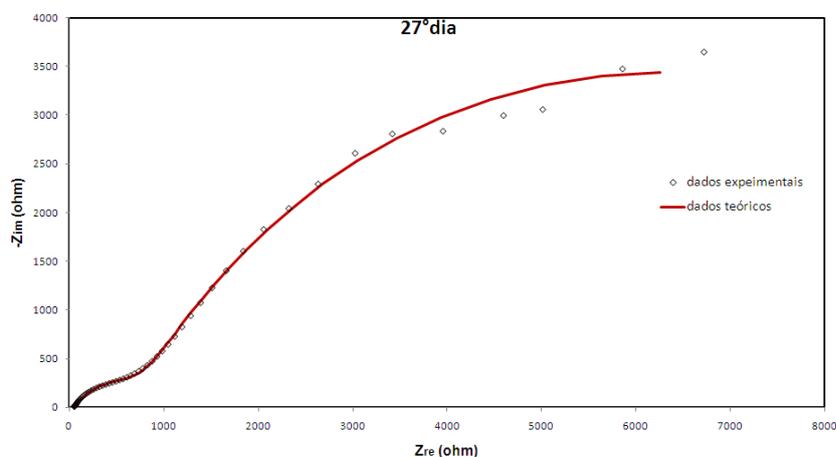


Gráfico 6 - Impedância eletroquímica do 27º dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo sol – gel

O circuito equivalente utilizado para estudar o fenômeno eletroquímico foi proposto por Shukla e Balasubramaniam (2006) [7], este circuito foi testado e apresentou um bom ajuste aos valores experimentais, porém o processo de simulação revelou um melhor ajuste entre os valores teóricos (linha sólida) e os dados experimentais (pontilhada) com o uso do elemento de constante de fase (*ECF*) ao invés do uso de capacitores ou impedância de Warburg, como mostrado no esquema da figura 3. O *ECF* é um elemento de circuito não físico cuja característica é apresentar uma mudança de fase em uma larga faixa de frequência. O parâmetro R_{po} , corresponde à resistência devido a poros formados na superfície. R_t corresponde à resistência de transferência de carga e está associada à resistência do revestimento ao transporte de carga entre o eletrólito e a interface metal-filme. A impedância *ECF* em função da frequência é dada por Raistrick et al.1987 [8]:

$$Z_{ECF} \omega = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$$

Onde Q é o elemento de constante e representa a capacitância do revestimento. Q e α são independentes da frequência e a condição para α é $-1 \leq \alpha \leq 1$. O *ECF* descreve um capacitor ideal para $\alpha = 1$, um resistor ideal para $\alpha = 0$ e -1 para um indutor puro. O circuito então proposto tem como objetivo possibilitar a simulação e obtenção dos parâmetros utilizados para descrever o comportamento dos corpos de prova ensaiados.

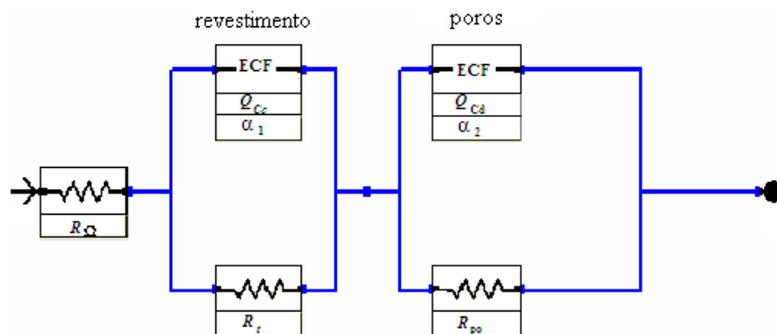


Figura 3 – Modelo de circuito equivalente para fenômeno de corrosão em liga de titânio revestido de hidroxiapatita [7]

A figura 4 representa a hipótese física utilizada para representar o corpo de prova ensaiado, esta deve coincidir com o circuito equivalente já discutido.

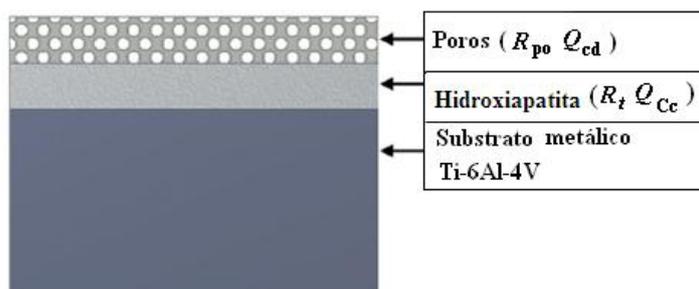


Figura 4 – Esquema proposto para representar a liga de Ti-6Al-4V revestida por hidroxiapatita

Para o 1º dia o gráfico de impedância apresenta dois arcos capacitivos, um em alta frequência e outro em baixa frequência. O arco a alta frequência está associado à capacitância devido ao revestimento C_c . A baixa frequência, o segundo arco capacitivo encontrado corresponde à capacitância associada a defeitos no revestimento C_d . A inclinação deste arco indica a ocorrência de processo difusivo, o mais provavelmente devido à difusão de O_2 no revestimento provocando deterioração do mesmo.

A análise da curva de impedância referente ao 4º dia mostra que o valor de R_t cai bruscamente. Isto se deve ao efeito de degradação do revestimento (*breakpoint*).

Para a curva de impedância referente ao 11º dia, o diagrama de Nyquist apresenta um novo aumento de R_t . A inclinação do segundo arco mostra que o processo na superfície é controlado por difusão. Esse aumento de R_t mostra que há a formação de um novo filme que,

pode ser explicado pela formação do filme de TiO_2 na superfície, para que isso ocorra deve haver difusão do íon Ti^{4+} do substrato e de O_2 do eletrólito como mostrado na figura 5.

Para os dias 19° e 27° o processo de formação de TiO_2 prossegue com aumento da espessura do filme e conseqüente aumento de R_t .

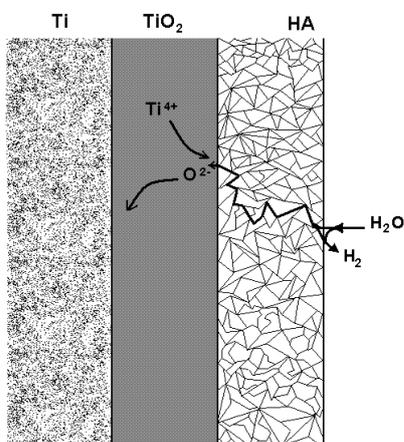


Figura 5 – Esquema de difusão de O_2 e Ti^{4+} com conseqüente formação de TiO_2 na superfície de hidroxiapatita

A tabela 1 apresenta os valores da resistência de transferência de carga R_t na superfície da liga revestida pelo processo sol-gel adquiridos a partir da simulação computacional usando o circuito equivalente mostrado na figura 3.

Tempo	Resistência (ohm)
1° dia	$3,76 \times 10^{03}$
4° dia (<i>break point</i>)	802,4
11° dia	$8,83 \times 10^{03}$
19° dia	$1,06 \times 10^{04}$
27° dia	$1,11 \times 10^{04}$

Tabela 1 – Resistência de transferência de carga (R_t) para a liga com revestimento sol – gel

A tabela 2 apresenta os valores da resistência de poros R_{po} para a liga com revestimento sol-gel adquiridos a partir da simulação computacional usando o circuito equivalente mostrado na figura 3, estes valores podem fornecer estimativas sobre a porosidade ou defeitos do revestimento.

Tempo	Resistência (ohm)
1° dia	655,1
4° dia	472,9
11° dia	698
19° dia	745,4
27° dia	703,7

Tabela 2 – Resistência de poros (R_{po}) para a liga com revestimento sol – gel

Liga revestida pelo processo eletroforese

Os gráficos de 7 à 10 representam as curvas de Nyquist dos resultados dos ensaios da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti-6Al-4V revestida por hidroxiapatita através do processo de eletroforese. Estes resultados foram avaliados a partir do circuito equivalente mostrado na figura 3.

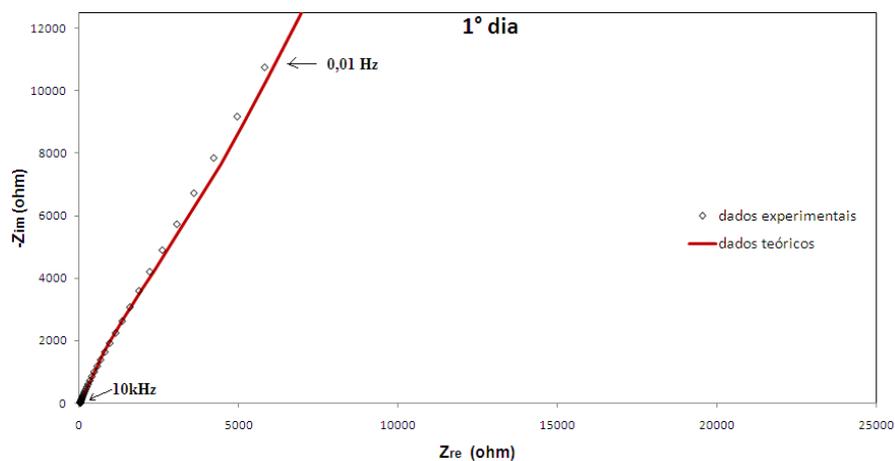


Gráfico 7 – Impedância eletroquímica do 1° dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo eletroforético

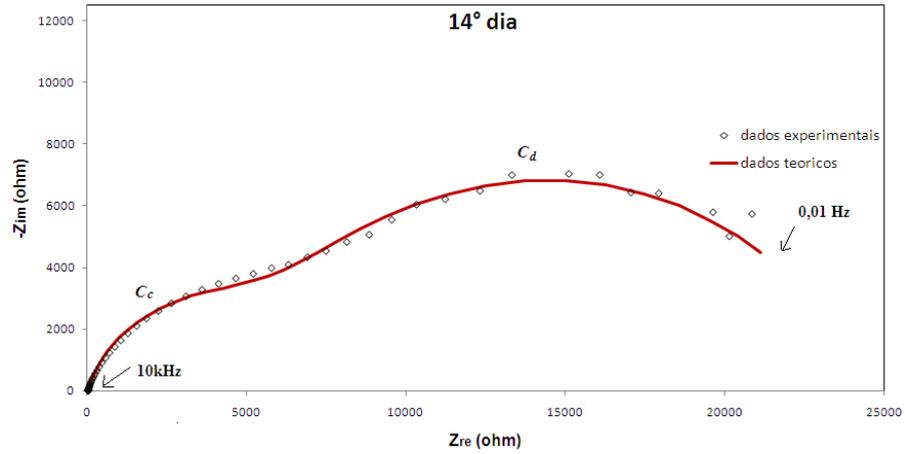


Gráfico 8 – Impedância eletroquímica do 14° dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo eletroforético

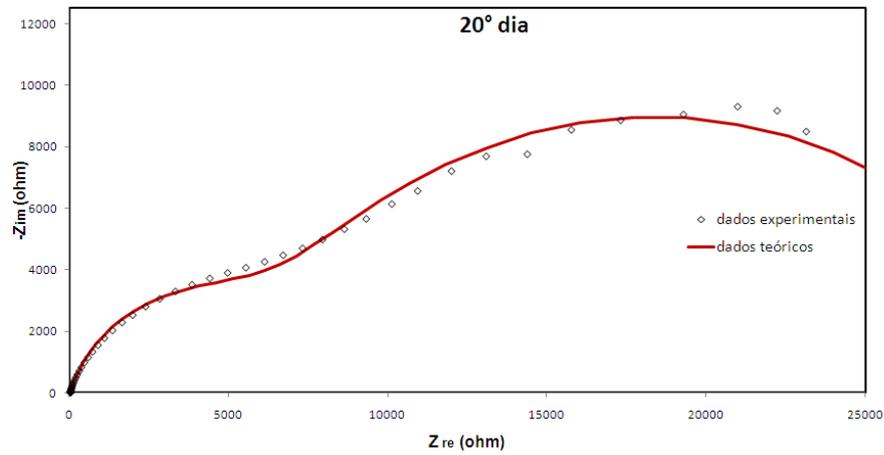


Gráfico 9 – Impedância eletroquímica do 20° dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo eletroforético

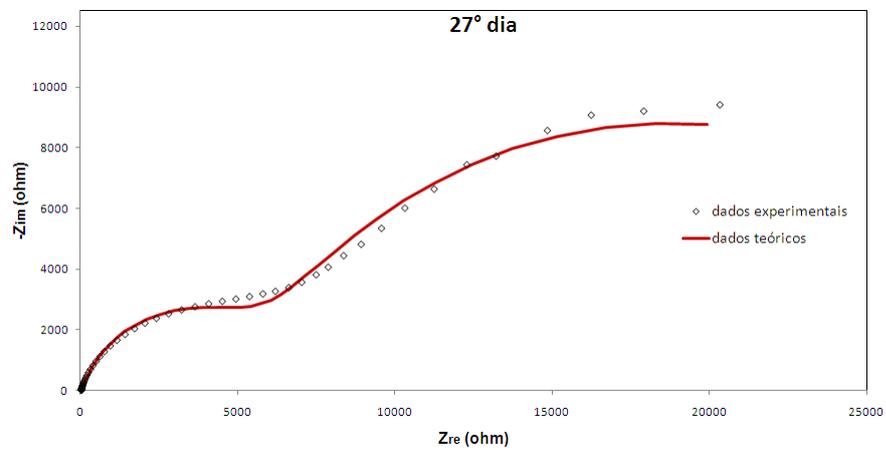


Gráfico 10 – Impedância eletroquímica do 27° dia de ensaio para a liga de Ti revestida com hidroxiapatita pelo processo eletroforético

Para o 1° dia o gráfico de Nyquist apresenta-se em um formato de uma reta, este formato é característico de um filme compacto, com alto valor de R_t .

Para o 14° dia o gráfico de impedância apresenta dois arcos capacitivos, um a alta frequência associado ao revestimento e um a baixa frequência associado aos defeitos do revestimento. A brusca queda no valor de R_t indica que houve uma quebra no filme de hidroxiapatita (*break point*), porém este valor de impedância é maior que o apresentado pelo corpo de prova sol-gel. O *break point* para o corpo de prova eletroforético se dá em um tempo maior que o do corpo de prova sol-gel.

Para o 20° dia de ensaio a curva de impedância mostra um aumento no valor de R_t , indicando que há a formação de um novo filme na superfície, que obstrui os poros do revestimento de hidroxiapatita, aumentando o valor de R_t .

Para o 27° dia de ensaio o processo de formação do novo filme prossegue com conseqüente aumento de R_t a inclinação do segundo arco mostra que o processo é controlado por difusão que pode ser explicado pelo transporte de Ti^{4+} e O_2 e a formação do filme TO_2 .

A tabela 3 apresenta os valores da resistência de transferência de carga na superfície da liga revestida pelo processo eletroforético adquiridos a partir da simulação computacional usando o circuito equivalente mostrado na figura 3.

Tempo	Resistência (ohm)
1° dia	$1,98 \times 10^{06}$
14° dia (<i>break point</i>)	$1,88 \times 10^{04}$
20° dia	$2,55 \times 10^{04}$
27° dia	$2,68 \times 10^{04}$

Tabela 3 – Resistência de transferência de carga (R_t) para a liga com revestimento Eletroforético

A tabela 4 apresenta os valores da resistência de poros R_{po} para a liga com revestimento eletroforético adquiridos a partir da simulação computacional usando o circuito equivalente mostrado na figura 3.

Tempo	Resistência (ohm)
1º dia	$3,23 \times 10^{03}$
14º dia	$5,46 \times 10^{03}$
20º dia	$5,95 \times 10^{03}$
27º dia	$5,42 \times 10^{03}$

Tabela 4 – Resistência de poros (R_{po}) para a liga com revestimento eletroforético

Os gráficos 11 e 12 mostram a variação com o tempo da resistência de transferência de carga (R_t) e da resistência de poros (R_{po}) respectivamente para os revestimentos sol-gel e eletroforese. É possível notar que os valores destas resistências são maiores para o revestimento eletroforético, indicando que este é mais estável e mais compacto que o revestimento sol-gel.

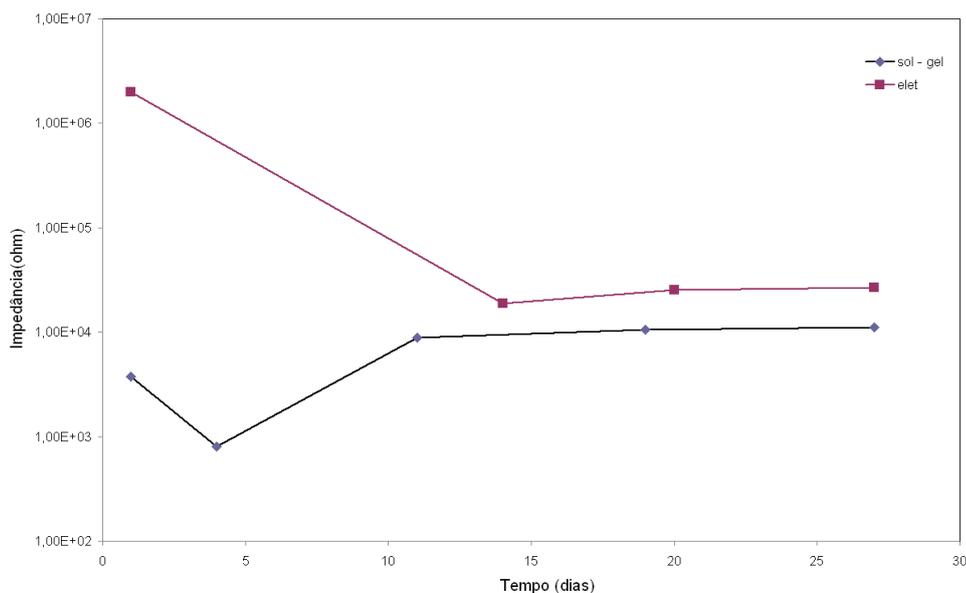


Gráfico 11 – Resistência de transferência de carga para os revestimentos sol-gel e eletroforese

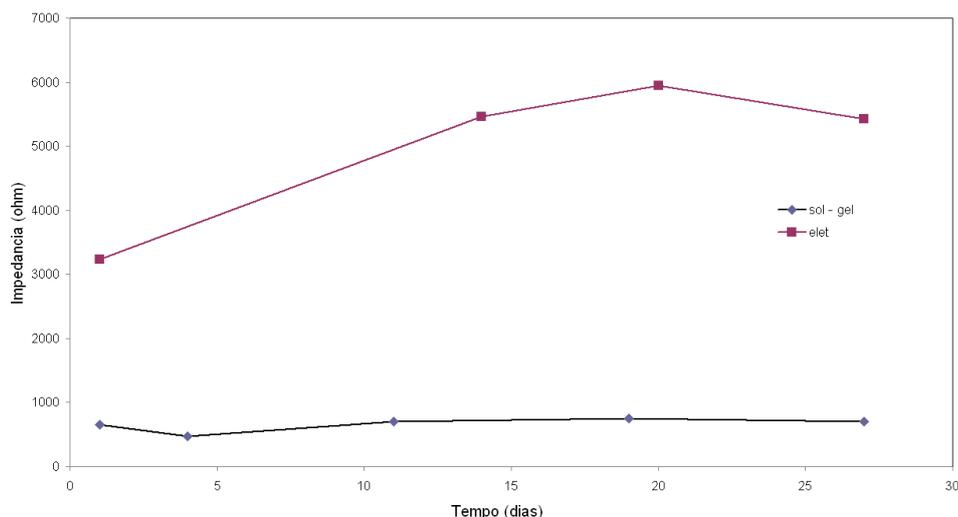


Gráfico 12 – Resistência de poros para os revestimentos sol-gel e eletroforese

Conclusões

As ligas revestidas com hidroxiapatita apresentam diferenças eletroquímicas como são mostradas pelos gráficos de impedância eletroquímica

A liga com revestimento sol-gel apresenta valores de R_t menores que os da liga com revestimento eletroforético como mostrado pelo gráfico 11, o que indica que o revestimento eletroforético é mais compacto que o revestimento sol-gel.

A porosidade dos revestimentos também pode ser avaliada a partir dos parâmetros de impedância como o R_{po} . Os valores de R_{po} plotados no gráfico 12, mostram-se maiores para o revestimento eletroforético, o que nos dá a informação que a liga com revestimento eletroforético apresenta menor porosidade e menos defeitos superficiais que o revestimento sol-gel.

O *break point* para a liga com revestimento sol-gel foi de 4 dias, enquanto que para a liga com revestimento eletroforético foi de 14, ou seja, o tempo de quebra ou degradação do revestimento eletroforético é maior que do revestimento sol-gel, mostrando uma maior estabilidade para o revestimento eletroforético nas condições estudadas (NaCl 0,9% e 25C).

O revestimento eletroforético apresenta maior estabilidade à degradação que o revestimento sol-gel.

O revestimento eletroforético apresenta menor tendência à corrosão que o revestimento sol-gel para um mesmo ambiente corrosivo.

Referências bibliográficas

- [1] HOAR, T.P.; MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants, **Proc. R. Soc.** v 294 p. 480, march 1966.
- [2] WILLIAMS, D.F. Tissue-biomaterial interactions. **J. Mater. Sci.** v. 22, n. 10, p. 3421 - 3445, October, 1987.
- [3] FAEDA, R. S. et al. Avaliação de implantes de titânio com modificação da superfície por Abrasão a Laser. Estudo biomecânico em tibia de coelhos. In: **4º Congresso latino americano de órgãos artificiais e biomateriais**, Minas Gerais, 2006.
- [4] LEGEROS, R. Z. **Clin. Orthop. Rel. Res.** v.395, p.81- 98, 2002.
- [5] AVÉS, E. P. et al. Recobrimento da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita pelo método sol-gel e sua aplicação a hastes femorais não-cimentadas. **Cerâmica**, v.54, p. 476-479, 2008.
- [6] LIU D. M.; YANG, Q.; TROCZYNSKI, T. In-vitro forming of calcium phosphate layer on sol-gel hydroxyapatite coated metallic substrates. **Materials in Medicine**, Oct. 2001).
- [7] SHUKLA, A.K.; BALASUBRAMANIAM, R. Effect of surface treatment on electrochemical behavior of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated human body fluid. **Corrosion Science.** v. 48, p. 1696-1720, 2006.
- [8] RAISTRICK, I.D.; MACDONALD, J.R.; FRANCESCHETTI, D.R. In: J.R. Macdonald (Ed.). **Theory in impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems.** New York: John Wiley, 1987, p. 90-91.