

UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO

GABRIELLA ROCHA BAESSA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS EFEITOS DA
CORROSÃO EM LIGAS DE TITÂNIO
APLICADAS A BIOMATERIAIS**

BAURU
2014

GABRIELLA ROCHA BAESSA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS EFEITOS DA
CORROSÃO EM LIGAS DE TITÂNIO
APLICADAS A BIOMATERIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares.

BAURU
2014

Baessa, Gabriella Rocha.

B142e

Estudo eletroquímico dos efeitos da corrosão em ligas de titânio aplicadas a biomateriais / Gabriella Rocha Baessa - 2014.

47f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Corrosão. 4. Biocompatibilidade. I. Baessa, Gabriella Rocha. II. Tavares, Beatriz Antoniassi. III. Título.

GABRIELLA ROCHA BAESSA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS EFEITOS DA CORROSÃO EM
LIGAS DE TITÂNIO APLICADAS A BIOMATERIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química, sob orientação da Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Beatriz Antoniassi Tavares
Universidade Sagrado Coração

Profa. Dra. Terlize Cristina Niemeyer
Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Herbert Duchatsch Johansen
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 27 de junho de 2014.

Dedico este trabalho, com todo amor e carinho, aos meus pais e à minha irmã, que tanto me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus, pela vida e pela oportunidade de mais uma conquista, pela oportunidade de aprender e crescer profissionalmente ao longo desses anos.

Ao meu pai, Valmir, que tanto fez por mim no decorrer de todos esses anos, sempre me ensinando a lutar pelos meus objetivos e a vencer todos os obstáculos que possam surgir, tornando-se a maior inspiração na minha vida acadêmica, e que acima de tudo me apoiou e me estendeu seu ombro amigo para a minha realização profissional e pessoal, tornando meu sonho possível.

À minha mãe, Solange, pela amizade, pelo carinho e pelo amor que demonstrou, não apenas durante este trabalho, mas durante todos os anos da minha vida. Sempre me proporcionou a melhor educação e a melhor amizade, sempre torcendo pelas minhas realizações e felicidade.

À minha irmã e amiga, Jéssica, pelos momentos de descontração que passamos, pelas conversas e confidências, mostrando sempre o interesse em todas as minhas conquistas e por ter estado ao meu lado, sendo uma grande amiga.

Ao meu amigo, Geandro, por ter sido um fiel companheiro e um amigo de todas as horas, uma verdadeira amizade que tenho há muitos anos; por ter me proporcionado momentos de descontração, de confidências, pela ajuda, pelo carinho demonstrado e pelo apoio.

À minha amiga, Andressa, pelo companheirismo, pelas risadas, pelas confidências, pelos papos cabeça que sempre tivemos, pelas compras absurdas que fizemos para extravasar, mas acima de tudo pela amiga que sempre mostrou ser.

Às minhas amigas, Ana Carolina e Ana Flávia, por terem me apoiado e se mostrado grandes amigas durante mais esta etapa da minha vida, proporcionando momentos únicos, que sempre guardarei em meu coração.

À minha amiga, Karen, pela amizade, pelo companheirismo e pelos estresses compartilhados em mais essa etapa de nossas vidas, que é o Trabalho de Conclusão de Curso.

À Profa. Dra. Beatriz Tavares Antoniassi, pelo apoio demonstrado no decorrer deste trabalho, pela orientação e por ter me auxiliado em todas as minhas dúvidas.

À professora Bárbara de Oliveira Tessarolli, pela eficiência e pela ajuda mostrada no decorrer deste trabalho.

Às professoras Márcia Zeferino e Setsuko Sato, que foram pessoas fundamentais na minha formação acadêmica, proporcionando um conhecimento ímpar, e uma amizade incomparável. Sempre as terei como exemplos em minha carreira profissional.

Aos meus amigos, Cláudio e Kerly, por sempre terem torcido por mim, pelo carinho e pela amizade.

Agradeço a todos os meus amigos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”. (CHAPLIN)

RESUMO

Ligas de titânio têm sido utilizadas como biomateriais devido as suas excelentes propriedades tais como a biocompatibilidade, com excelente capacidade de se juntar com o osso ou outros tecidos, osseointegração, resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. Esforços tem sido direcionados para modificar a superfície das ligas, a fim de melhorar a integração óssea do implante. Uma película de óxido extremamente fina, TiO_2 , sobre a superfície da liga de titânio desempenha um papel decisivo na determinação da biocompatibilidade e o comportamento da corrosão. Neste estudo, avaliou-se a resistência à corrosão de ligas de titânio, Ti-13Nb-13Zr e Ti-2,5Zr, utilizando técnicas de polarização anódica para quebrar a camada passiva das ligas e, em seguida, permitir a ocorrência da repassivação.

Palavras - chave: Ligas de titânio. Biomateriais. Corrosão. Biocompatibilidade.

ABSTRACT

The titanium alloys have been developed as biomaterials due to their excellent properties such as biocompatibility, corrosion resistance and low elastic modulus. In addition, the natural selection of titanium alloys need to have an excellent capacity of joining the bone and other tissues (bone integration). Efforts have been targeted to change the alloys surface in order to make the bone integration implant better. An extremely thin oxide film, TiO_2 , performs a key role on the determination of biocompatibility and the corrosion behavior on the titanium alloy surface. In this study, the corrosion resistance of the titanium alloy was evaluated using the anode polarization to break the passive layer of the alloys Ti-13Nb-13Zr and Ti-2,5Zr and, afterwards, it allows the repassivation to happen.

Keywords: Titanium alloys. Biomaterials. Corrosion. Biocompatibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas CCC (fase β) e HC (fase α) do titânio.....	21
Figura 2 - Difratoograma de raios X para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr nas condições como recebida e tratada termicamente.....	24
Figura 3 - Difratoograma de raios X para as amostras de ligas de Ti-xZr comparado com o titânio puro.....	25
Figura 4 - Microscopia da liga Ti-13Nb-13Zr com contornos de grão.....	26
Figura 5 - Microscopia das ligas de Ti-xZr: (a) Ti-10Zr; (b) Ti-20Zr; (c) Ti-30Zr; (d) Ti-40Zr.....	27
Figura 6 - Microscopia do nanotubo de TiO ₂ formado na liga Ti-20Zr.....	29
Figura 7 - Representação gráfica da lei de Tafel.....	33
Figura 8 - Montagem do equipamento para teste final.....	35
Figura 9 - Célula utilizada nas medidas eletroquímicas.....	36
Figura 10 - Célula eletroquímica típica: (a) Eletrodo de referência; (b) Eletrodo de trabalho e (c) Contraeletrodo.....	37
Figura 11 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS a 25°C.....	38
Figura 12 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS a 25°C.....	39
Figura 13 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-2,5Zr em solução PBS a 25°C.....	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
3.1 BIOMATERIAIS.....	15
3.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	16
3.2.1 Titânio	16
3.2.2 Ligas de Titânio	17
3.2.2.1 <i>Ti-13Nb-13Zr</i>	19
3.2.3 Caracterização das ligas de titânio	20
3.2.3.1 <i>Difração de raios X</i>	23
3.2.3.2 <i>Microscopia óptica</i>	25
3.3 CORROSÃO.....	27
3.3.1 Corrosão nas ligas de titânio	27
3.3.2 Técnicas eletroquímicas para ensaios de corrosão	31
3.3.2.1 <i>Medidas Potenciodinâmicas</i>	31
3.3.2.2 <i>Diagrama de Pourbaix</i>	31
4 METODOLOGIA	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
6 CONCLUSÃO	43
REFERENCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A utilização de implantes para substituir ou reparar partes do corpo humano tem crescido muito nos últimos anos, e para isso tem-se utilizado materiais metálicos, devido à boa resistência mecânica e elevada tenacidade, facilidade de fabricação e baixo custo. (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Segundo Rius (1999), procuram-se materiais para serem usados como biomateriais, principalmente no que se referem às propriedades mecânicas, que possuam excelente biocompatibilidade, passividade química e propriedades para um bom comportamento a longo prazo.

Os elementos metálicos aplicados como biomateriais, em sua maioria, são utilizados em quantidades limitadas, sendo alguns necessários para as funções celulares ou metabólicas. Caso um material metálico seja utilizado em quantidade elevada, o organismo o rejeita, o que torna a corrosão passível de ocorrer no ambiente fisiológico altamente agressivo. (BROWN; 2005).

Os materiais metálicos, por exemplo, tem capacidade de sofrerem mudanças de forma e dimensão, sob a aplicação de forças, sem se romperem, permitindo também a moldagem dos materiais metálicos no estado sólido. Dentre os metais mais utilizados como biomaterial estão o titânio e suas ligas. (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

O titânio e suas ligas têm sido muito estudados por serem considerados materiais com boa reatividade química com outros materiais em temperaturas elevadas. As ligas de titânio possuem alta resistência à tração à temperatura ambiente elevada (1400 MPa), e por isso, produz resistência específica excepcional. Além disso, essas ligas possuem alto custo devido sua ductilidade e pela sua resistência à corrosão e são resistentes em meios agressivos, sendo considerados quimicamente estáveis. Essas características fazem do titânio e suas ligas candidatos ideais para algumas aplicações, como biomateriais. (ALVARADO, 2005; CALLISTER, 2012; MEI; SILVA, 2010).

Atualmente, existem vários materiais metálicos usados como biomateriais, ou seja, devem ser aceitos pelo organismo no qual é implantado sem desenvolver uma resposta negativa devido a sua presença. As ligas de titânio são as mais utilizadas devido as suas excelentes propriedades (biocompatibilidade, resistência à corrosão,

entre outras), comparadas com outros aços inoxidáveis e as ligas convencionais de cobalto. (ALVARADO, 2005; LONG; RACK, 1998).

Dentre essas ligas, houve o desenvolvimento de diferentes ligas ortopédicas no decorrer do tempo, tais como Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta e Ti-15Sn-4Nb-2Ta, além da liga Ti-13Nb-13Zr. A liga Ti-6Al-4V, mostrou certa toxicidade neurológica associada ao alumínio e ao vanádio, podendo até causar irritação no sistema respiratório. No caso específico do alumínio existem estudos que o associam ao mal de Alzheimer. Por esse motivo, estudaram a substituição de vanádio por nióbio (que é um material inerte), resultando na liga Ti-6Al-7Nb, com a expectativa de menor toxicidade. Já as ligas que continham molibdênio ocasionavam reações teciduais graves após testes realizados em animais (*in vivo*). As ligas que continham estanho e paládio não foram desenvolvidas devido a sua baixa biocompatibilidade. Nas experiências *in vitro*, foram utilizadas ligas de Ti-Nb-Ta-Zr, uma vez que o tântalo é mais resistente à corrosão do que o nióbio devido a maior estabilidade de seu óxido e a elevada biocompatibilidade. (JEONG; CHOE; BRANTLEY, 2012; LONG; RACK, 1998; YONG-YUAN *et al.*, 2012).

No entanto, na área de biomateriais, as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-10Zr e Ti-5Zr são atualmente estudadas devido as suas propriedades, principalmente a resistência à corrosão e a biocompatibilidade, que são as características mais importantes na utilização de ligas como biomateriais. A liga Ti-2,5Zr é uma variação na porcentagem em peso de zircônio das ligas estudadas anteriormente. A adição de nióbio (Nb) aumenta a resistência à corrosão, enquanto o zircônio (Zr) mostra resistência mecânica aceitável. (YONG-YUAN *et al.*, 2012).

Dentre as principais propriedades apresentadas pelas ligas Ti-13Nb-13Zr e a Ti-2,5Zr está o potencial de corrosão que Oréfice, Pereira e Mansur (2006, p. 51) definem:

O potencial de corrosão e os produtos de corrosão são, portanto, os principais fatores que limitam o tipo de metal que poderá ser empregado como biomaterial. A corrosão pode ainda levar à deterioração das propriedades mecânicas do material, comprometendo o desempenho da função.

Portanto, a corrosão refere-se a um processo espontâneo, onde ocorre a deterioração de um material, geralmente metálico. Nesse processo há

transformação constante nos materiais metálicos, por ação química ou eletroquímica, em que a durabilidade e o desempenho dos mesmos sejam prejudicados. (NIEMEYER, 2008).

Por isso, há necessidade de encontrar materiais confiáveis para serem implantados como biomateriais, com propriedades para um bom comportamento a longo prazo, para que esse não cause nocividade ao organismo vivo. (RIUS, 1999).

Diante do exposto, neste trabalho foi analisada, através de ensaios eletroquímicos, a resistência à corrosão das ligas Ti-13-Nb-13-Zr e a Ti-2,5Zr.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Analisar, através de ensaios eletroquímicos, o comportamento frente à corrosão das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-2,5Zr.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Apresentar, utilizando referências, as caracterizações das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-2,5Zr para embasar as discussões a respeito da corrosão.

Realizar ensaios de caracterização eletroquímica utilizando a técnica de potenciometria, simulando o fluido do corpo humano, para verificar a capacidade das ligas de suportar o processo de corrosão.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 BIOMATERIAIS

A ideia de se preparar ou usar materiais para substituir partes do corpo humano é algo considerado desde os tempos antigos. O registro histórico da sua primeira utilização é tão antigo quanto o homem. Desde a época dos egípcios eram feitos reparos com placas metálicas em lesões cranianas e membros artificiais. (NIEMEYER, 2008).

O desenvolvimento de novos materiais com características biocompatíveis ganha cada vez mais importância com o contínuo aumento da expectativa de vida da população, ligada à necessidade de melhorar a qualidade de vida. O biomaterial metálico ideal para aplicação em implantes deve apresentar pouca elasticidade e elevada resistência à fadiga para que não ocorra a reabsorção do osso em torno do implante e, assim, ocasione em uma resposta negativa do implante. (CREMASCO *et al.*, 2013).

O biomaterial refere-se a qualquer material que tem aplicação biomédica e que tenha propriedades que satisfaçam as exigências para determinada aplicação. Para essa aplicação, deve-se levar em conta algumas exigências físicas e químicas, tais como (BROWN, 2005, p. 425):

- a) Biocompatibilidade: O corpo humano tem a habilidade de reconhecer corpos estranhos e gerar uma resposta a qualquer substância estranha. Materiais biocompatíveis são mais rapidamente aceitos pelo organismo sem gerar uma resposta desfavorável.
- b) Exigências físicas: Um biomaterial precisa, essencialmente, satisfazer suas expectativas com relação ao efeito que irá causar no organismo. Dureza, resistência e flexibilidade referem-se a exemplos de materiais biocompatíveis.
- c) Exigências químicas: O biomaterial aplicado deve permanecer inócuo durante todo o tempo de sua aplicação.

O biomaterial, por exemplo, serve para substituir estruturas biológicas ausentes, como é o caso dos implantes. Esses materiais possuem resistência à corrosão, ao desgaste, boa compatibilidade, alta dureza e não devem ser tóxicos. Após a implantação no corpo humano, o material interage com o tecido através da superfície e ocorre a sua fixação. (PAULINE; RAJENDRAN, 2014).

3.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

3.2.1 Titânio

Segundo Mei e Silva (2010), o titânio é particularmente valorizado por sua densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), proporcionando a ele boa resistência mecânica e resistência à corrosão. O titânio puro pode alcançar uma excelente resistência à tração de até 740 MPa. Apesar dos custos elevados para a sua obtenção, a relação existente entre resistência e peso, combinada com a sua rigidez e as propriedades mecânicas a alta temperatura são fatores importantes para a sua utilização.

O titânio é particularmente adequado para o trabalho em ambientes corrosivos ou para aplicações em que seja fundamental o seu baixo peso. Devido à sua resistência e natureza altamente reativa, quando houver presença de oxigênio, deve ser conduzida em fornos a vácuo, que tem a finalidade de proteger os elementos de liga, permitindo a volatilização de impurezas. (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

A obtenção do titânio ocorre pelo processo conhecido como Kroll, em que há utilização de rutilo (TiO_2) e este é convertido, inicialmente em tetracloreto de titânio (TiCl_4). Este cloreto presente na molécula é reduzido com a adição de magnésio, já que o magnésio possui maior afinidade pelo cloro comparado ao titânio, obtendo produto poroso (similar a uma “esponja”) de cloreto de magnésio. O cloreto é decomposto eletroliticamente e o cloro e o magnésio recirculado no processo. Os pedaços esponjosos formados são compactados a fim de formar um eletrodo destinado à refusão sob vácuo, com ou sem a adição de elementos de liga. A refusão sob vácuo serve para controlar a absorção do oxigênio e do nitrogênio do ar, tornando-se importante para as propriedades do titânio e suas ligas. (MEI, SILVA; 2010). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do titânio.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do titânio.

Propriedades	Ti
Número atômico	22
Massa atômica (g/mol)	47,88
Volume atômico (Å ³)	10,6
Raio covalente (Å)	1,36
Primeiro potencial de ionização (eV)	6,83
Valência	2, 3, 4
Ponto de fusão (°C)	1668
Ponto de ebulição (°C)	3260
Estrutura cristalina	T < 882 °C α (HC) T > 882 °C β (CCC)
Parâmetros de rede cristalina (nm)	α a = 0,295; c = 0,468 β a = 0,332 (900 °C)
Temperatura de transição α - β (°C)	(882 ± 2)
Densidade (g/cm ³)	fase α (20°C) 4,51 fase β (885°C) 4,35
Capacidade calorífica (J/g K)	0,523
Condutividade térmica (W/cm K)	0,219
Resistividade elétrica (10 ⁻⁸ Ωm)	39
Suscetibilidade magnética (K)	1,25 x 10 ⁻⁶
Suscetibilidade magnética (10 ⁻⁶ cm ³ /mol)	+ 151

Fonte: LIDE (1999).

3.2.2 Ligas de titânio

Titânio e suas ligas foram originalmente projetados para serem usados como materiais estruturais gerais, especialmente para estruturas aeroespaciais, e só depois adotados para aplicações biomédicas. (NIEMEYER *et al.*, 2009).

Nas últimas décadas, a liga de titânio tem se tornado cada vez mais importante em todas as áreas da medicina moderna, por ser biocompatível, ou seja, possuir a capacidade de proporcionar uma resposta satisfatória para uma aplicação específica. O sucesso em longo prazo de um implante exige a manutenção do meio

fisiológico e o implante. Isso significa que, além do material manter boas condições no corpo, o ambiente fisiológico deve tolerar o material implantado. (FLECK; EIFLER, 2010).

Aço inoxidável, ligas a base de Co-Cr e ligas de titânio são os mais utilizados como biomateriais. Porém, o titânio, especialmente, tem sido amplamente utilizado como material para implantes para substituição de vários defeitos ósseos, devido às suas boas propriedades, como por exemplo, o baixo módulo de elasticidade, boa resistência à fadiga, maleabilidade, resistência à corrosão, além de estar particularmente relacionado às propriedades biológicas do material. (BENEA *et al.*, 2014).

A sua resistência à corrosão, incluindo resistência a processos que envolvem tensão e fadiga, além da biocompatibilidade fazem do titânio um material para implante ideal. Seus principais usos incluem placas cranianas, placas de fraturas ortopédicas, próteses, entre outros. (SHOESMITH; NOËL, 2010).

Em comparação com as ligas a base de cobalto (Co), as ligas de titânio apresentam resistência à corrosão superior. Um fator que determina a resistência das ligas de titânio é a sua microestrutura. Quando amostras são submetidas a diferentes tratamentos térmicos, independente da microestrutura, todas se mantêm no estado passivo até o potencial de 1 V. No entanto, microestrutura com uma distribuição mais uniforme possuem uma melhoria na corrosão. (FLECK; EIFLER, 2010).

De forma geral, a resposta das ligas de titânio ao tratamento térmico é muito complexa, sendo uma função da composição química do metal. Além disso, a grande resistência à corrosão supera a do aço inoxidável. Essa resistência deve-se à formação, na superfície do metal, de uma película compacta protetora de óxido de titânio (TiO_2). Se esta película não for dissolvida no meio fisiológico onde a liga se encontra, pode-se considerar o titânio, contido nela, de uma elevada resistência à corrosão. Por exemplo, a água do mar, para dissolver uma camada de titânio de espessura igual a uma folha de papel, necessita de 4000 anos. Contudo, se a película de óxido de titânio for solúvel a um dado meio, o emprego do titânio neste meio não é admissível. A composição química da camada varia de acordo com a distância da superfície, relacionado à quantidade máxima de oxigênio ligado a camada superior em contato com o metal puro, ocasionando nas alterações das

propriedades físicas e principalmente mecânicas. (BENEA *et al.*, 2014; ORÉFICE; PEREIRA, MANSUR, 2006).

Outra propriedade extremamente vantajosa do titânio para aplicações biomédicas é a regeneração espontânea da camada de óxido em milissegundos, mesmo após sofrer alguns danos em meios mal oxigenados. O titânio forma uma camada passiva semicondutora de íons no potencial do meio ambiente fisiológico. Além disso, a difusão de íons do metal ou do oxigênio através da camada é lenta, inibindo as reações redox na interface quase completamente, podendo levar a mudanças nas macromoléculas biológicas. As reações entre as macromoléculas biológicas e a superfície são controladas pela estrutura eletrônica e a condutividade elétrica da superfície, determinando assim a biocompatibilidade. (FLECK; EIFLER, 2010).

3.2.2.1 Liga Ti-13Nb-13Zr

As ligas de titânio foram desenvolvidas como uma alternativa para os aços inoxidáveis e têm sido amplamente utilizados como biomateriais desde então. Uma destas ligas é Ti-13Nb-13Zr, também conhecida como TNZ, uma liga de fase-beta, dependendo do tratamento térmico, que contém elementos com excelente biocompatibilidade. A principal vantagem da liga TNZ, em comparação com outros titânio ligas, tais como Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, amplamente utilizado como biomateriais, é o módulo de elasticidade mais próxima ao do osso, e a ausência de alumínio e vanádio, que têm sido relatados devido aos efeitos tóxicos revertidos ao organismo. (NIEMEYER *et al.*, 2009).

As ligas de Ti-6Al-4V foram as primeiras ligas em que o titânio foi utilizado como biomaterial. Porém, essa liga tinha módulo de elasticidade superior ao tecido ósseo, levando a uma resposta negativa, ou seja, ocorria reabsorção óssea e eventual falha no implante. Por esse motivo, começou-se a usar elementos estabilizadores, tais como Ta, Nb e Zr para tornar a liga biocompatível e com módulo de elasticidade inferior. Esses elementos estabilizadores levaram à melhorias na resistência à corrosão e, conseqüentemente, à expansão de implantes em aplicações médicas e odontológicas. (JEONG; CHOE; BRANTLEY, 2012; SHOESMITH; NOËL, 2010; WENG; CHEN; YU, 2014).

A adição de Zr nas ligas de titânio levou a excelentes propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade. (KIM, CHOE; 2009).

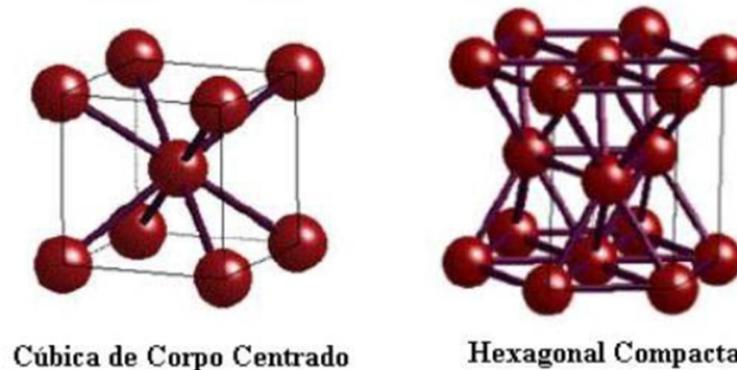
Martins e colaboradores (2008) avaliaram o efeito da porcentagem de zircônio através da análise de microestrutura utilizando microscopia óptica e resistência à corrosão por meio de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para uma liga Ti-30Nb-Zr visando aplicações biomédicas. Os resultados mostraram que a adição de zircônio foi eficiente para a estabilização da fase beta. Os ensaios de impedância mostraram que ligas sem adição de zircônio apresenta alta reatividade superficial o que pode induzir a uma melhor “osseointegração”.

Na liga Ti-13Nb-13Zr, o nióbio é utilizado como estabilizador na fase beta, enquanto o zircônio é isomorfo em ambas as fases, alfa e beta. A combinação destes dois elementos tornou possível desenvolver uma estrutura com fase quase beta possuindo uma resistência à corrosão superior a alfa-beta, mas que ainda tem suficiente fase alfa presente na sua estrutura para proporcionar a resistência mecânica necessária. A liga TNZ é mais utilizada como biomateriais comparada a liga Ti-6Al-4V pelo fato de liberar menos íons metálicos durante a espontânea passivação e porque o nióbio e o zircônio são menos solúveis do que o alumínio e o vanádio. A camada passiva de óxido sobre a superfície da liga por uma estrutura inerte de rutilo densa proporciona maior proteção à liga. (KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1999).

3.2.3 Caracterização das ligas de titânio

O titânio pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina. A primeira é chamada de alfa e tem um reticulado cristalino hexagonal compacto; a segunda é denominada beta, com um reticulado cristalino cúbico de corpo centrado. (MEI, SILVA; 2010).

Figura 1 – Estruturas cristalinas CCC (fase β) e HC (fase α) do titânio.



Fonte: Rius (1999).

Segundo Oréfica, Pereira e Mansur (2006), no titânio puro, a fase alfa é estável à temperatura ambiente. Quando os elementos de liga são adicionados ao titânio puro, tendem a alterar tanto a temperatura na qual ocorre a transformação de fase como a quantidade presente de cada fase. As adições de liga ao titânio, com exceção do estanho e do zircônio, tendem a estabilizar a fase alfa e a fase beta. Os elementos chamados de estabilizadores de alfa estabilizam esta fase nas temperaturas mais altas, enquanto os de beta estabilizam a fase beta nas temperaturas mais baixas. Várias são as ligas de titânio, entre elas estão:

- a) Ligas alfa: essas ligas são resistentes à oxidação, principalmente à fluência em altas temperaturas. Geralmente são soldáveis, tem boa tenacidade, boa ductilidade e possui excelentes propriedades mecânicas nas temperaturas criogênicas;
- b) Ligas alfa-beta: não se refere a uma liga tão resistente à altas temperaturas, em comparação com as ligas alfa. São soldáveis e tratáveis termicamente, adequadas para conformação a quente;
- c) Ligas beta ou próximas de beta: respondem bem a tratamentos térmicos, geralmente são soldáveis e possuem altas resistências à fluência a médias temperaturas.

O titânio possui grande afinidade com determinados elementos, que tendem a aumentar sua resistência e sua dureza. Entre eles estão aqueles que são formadores de soluções sólidas intersticiais, tais como o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono.

A dureza de um metal pode ser definida pela resistência que esse, oferece à penetração sob pressão ou com choque de outro metal mais duro que o metal a ensaiar. Geralmente utiliza-se de processos que permitem a medida sem choque. As

ligas de titânio contendo elementos tais como zircônio, quando resfriadas rapidamente, podem formar estruturas martensíticas, que conduz ao aumento da dureza, módulo de elasticidade e eventualmente à fragilização da liga. (TARGINO, 2012).

A utilização de átomos de impurezas intersticiais como oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio presentes em metais com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, ocasionam em alterações significativas nas propriedades mecânicas destes metais e ligas, entre esses estão nióbio, vanádio, tântalo e suas ligas. (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

Por isso, necessita-se de modificações na superfície dessas ligas, usando vários métodos de preparação química e eletroquímica, para obtenção de melhores propriedades das ligas. O oxigênio, por exemplo, além de provocar a oxidação superficial, se difunde em uma camada superficial, endurecendo-a por solução sólida. (MEI, SILVA; 2010).

Além disso, a camada de oxigênio implantada (observada através da polarização) se comporta como um capacitor quase ideal, com melhores características de passivação. Isso significa que a resistência à corrosão, a biocompatibilidade, resistência ao desgaste podem ser melhoradas pela adição de oxigênio. A natureza da superfície também é importante para a biocompatibilidade. (MOHAN; ANANDAN, 2013).

A liga Ti-13Nb-13Zr é um material de implante desenvolvido cujo módulo de elasticidade é de 79 GPa, sendo considerada a mais próxima do osso (30 GPa), comparada as demais ligas, como aço inoxidável (220 GPa) e a liga Co-Cr (240 GPa). Por isso é considerada a melhor alternativa em comparação com as ligas convencionais. (GEETHA *et al.*, 2004).

A liga é uma liga near β e consiste de martensita HC (α') na condição de temperada em água. Com um envelhecimento subsequente, a liga vai consistir de martensita HC (α') e precipitados CCC submicroscópicos. Os precipitados dispersos aumentam a resistência e endurecem o material. O tratamento de envelhecimento normalmente resulta na conversão da martensita para uma mistura $\alpha+\beta$ para ligas β -Ti. A presença da martensita na liga envelhecida indica que a liga é mais uma liga $\alpha-\beta$ ao invés de uma liga near- β . (NIEMEYER, 2008).

3.2.3.1 Difração de raios X

Podem-se considerar raios X como uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda da ordem de grandeza do espaçamento atômicos para sólidos. Quando o feixe de raios X incide com uma determinada frequência sobre um átomo isolado, os elétrons são excitados e vibram com a mesma intensidade e frequência do feixe incidente, emitindo raios X em todas as direções e na mesma frequência do feixe incidente. (CALLISTER JUNIOR, 2012).

Porém, quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorre interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. Define-se então como difração de uma onda quando essa depara com obstáculos regularmente separados, capazes de dispersar esta onda, com espaçamentos compatíveis em magnitude ao comprimento da onda, produzindo um resultado de relações de fase específicas entre duas ou mais ondas dispersas pelos obstáculos. (CALLISTER JUNIOR, 2012).

A lei de Bragg permite relacionar a distância entre um conjunto de planos em um cristal e o ângulo no qual estes planos difratam raios X de um comprimento de onda particular:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta$$

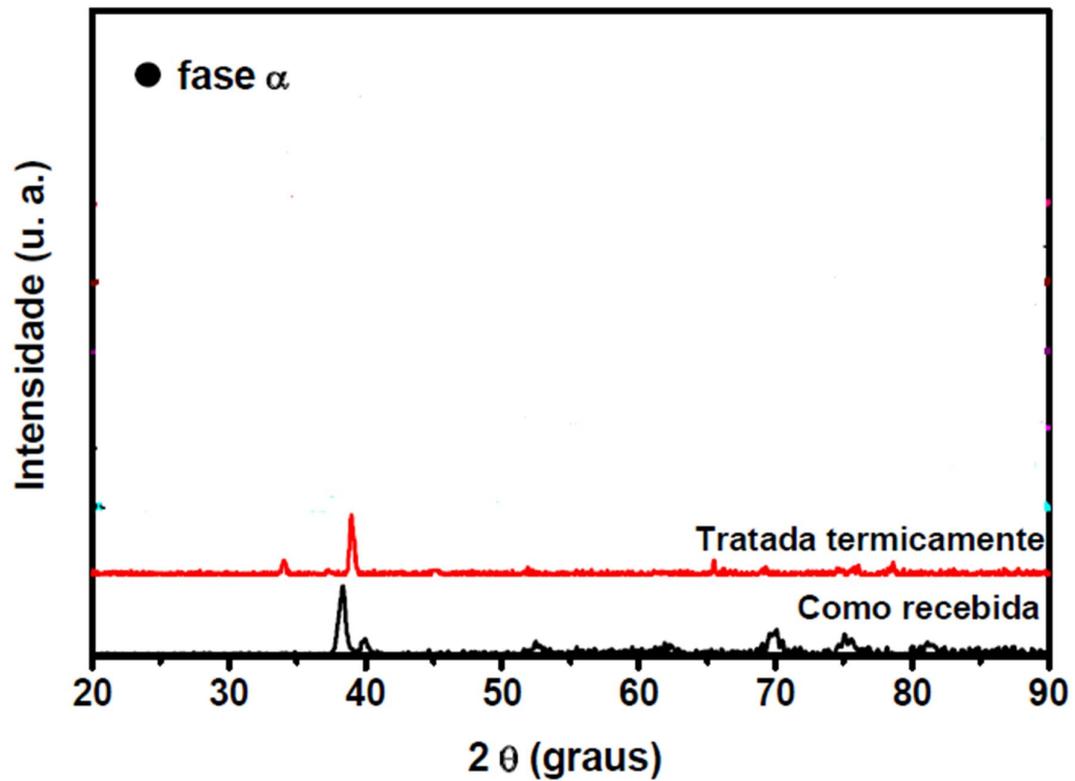
Normalmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , isto faz com que a equação de Bragg fique como:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Então, sabendo λ e medindo θ , pode-se calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária.

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X (DRX) para amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr nas condições recebida e tratada termicamente, observando-se que há presença de linhas que caracterizam a fase α , de estrutura hexagonal compacta.

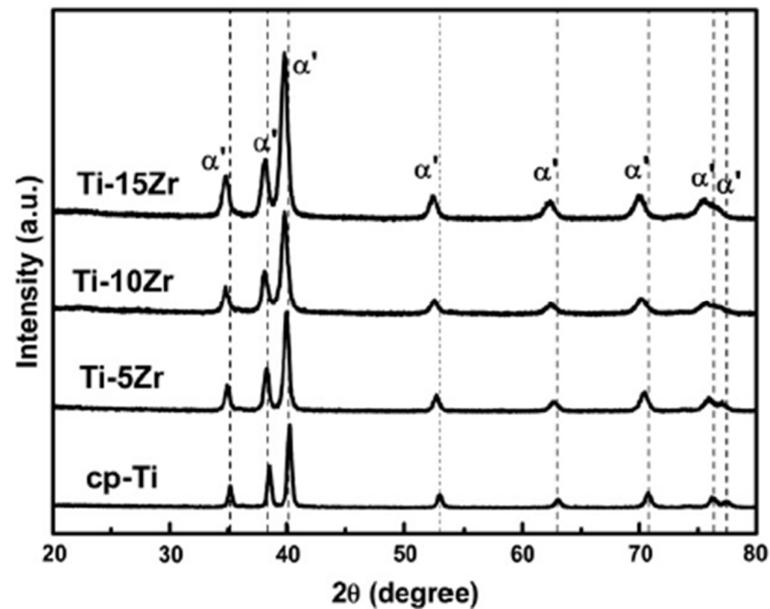
Figura 2 - Difratoograma de raios X para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr nas condições como recebida e tratada termicamente.



Fonte: NIEMEYER (2008), Adaptada pelo autor.

Na Figura 3 são apresentados os resultados da DRX para amostras Ti-5Zr, Ti-10Zr e Ti-15Zr, comparando-os com o titânio puro e mostrando que cada pico de difração muda para um ângulo mais baixo com o aumento do teor de Zr.

Figura 3 – Difratoograma de raios X para as amostras de ligas de Ti-xZr comparado com o titânio puro



Fonte: CORREA *et al.* (2014).

A Figura 3 mostra que os picos de difração das ligas apresentam um pequeno deslocamento para ângulos menores, devido à distorção da estrutura cristalina e à formação da fase α' . Observa-se que a adição de Zr causa distorção na célula unitária. Isto ocorre devido à diferença entre o raio atômico Zr (1,616 Å) e Ti (1,475 Å) que, quando se entra no processo (rede cristalina) como elemento de substituição, provoca aumento nos parâmetros de rede. (CORREA *et al.*, 2014).

3.2.3.2 Microscopia óptica

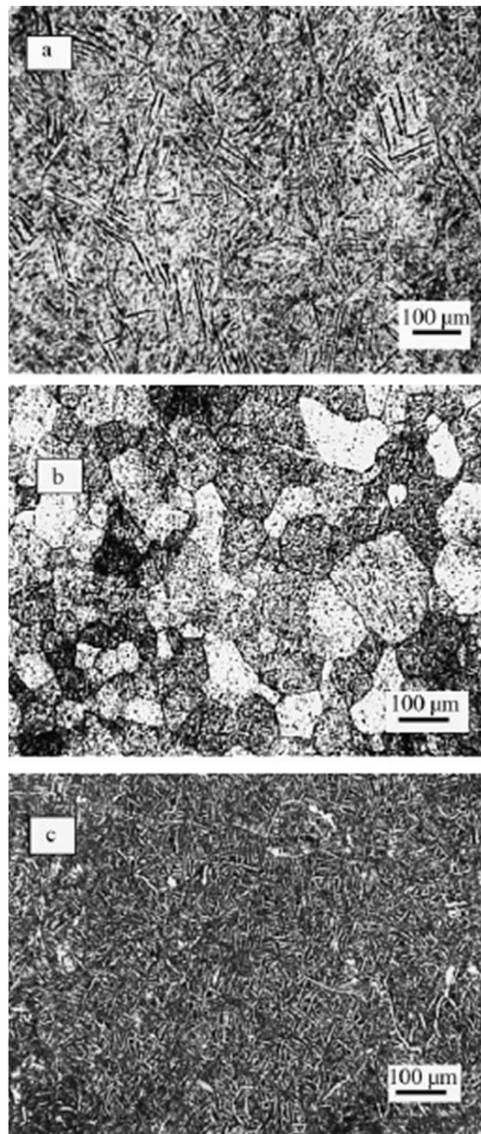
A microscopia óptica permite distinguir detalhes que não são revelados a olho nu, tornando as imagens ampliadas, onde pode-se observar os defeitos cristalinos existentes na estrutura. As principais características da análise de microscopia óptica são a ampliação, resolução e contraste, utilizados para observar a morfologia da estrutura. (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Na microscopia óptica, as amostras para análise são preparadas utilizando as técnicas metalográficas, lixando a superfície das amostras e polindo-as, assim a microestrutura é revelada após um tratamento de superfície. (TARGINO, 2012).

Nos metais, como a penetração de luz é muito pequena devido às interações com elétrons de condução, a microscopia utilizada é a de reflexão, conhecida como metalúrgica. (TARGINO, 2012).

Na Figura 4 pode-se observar a microestrutura da amostra da liga Ti-13Nb-13Zr na condição como recebida, com a microestrutura martensítica.

Figura 4 – Microscopia da liga Ti-13Nb-13Zr com estrutura martensítica.

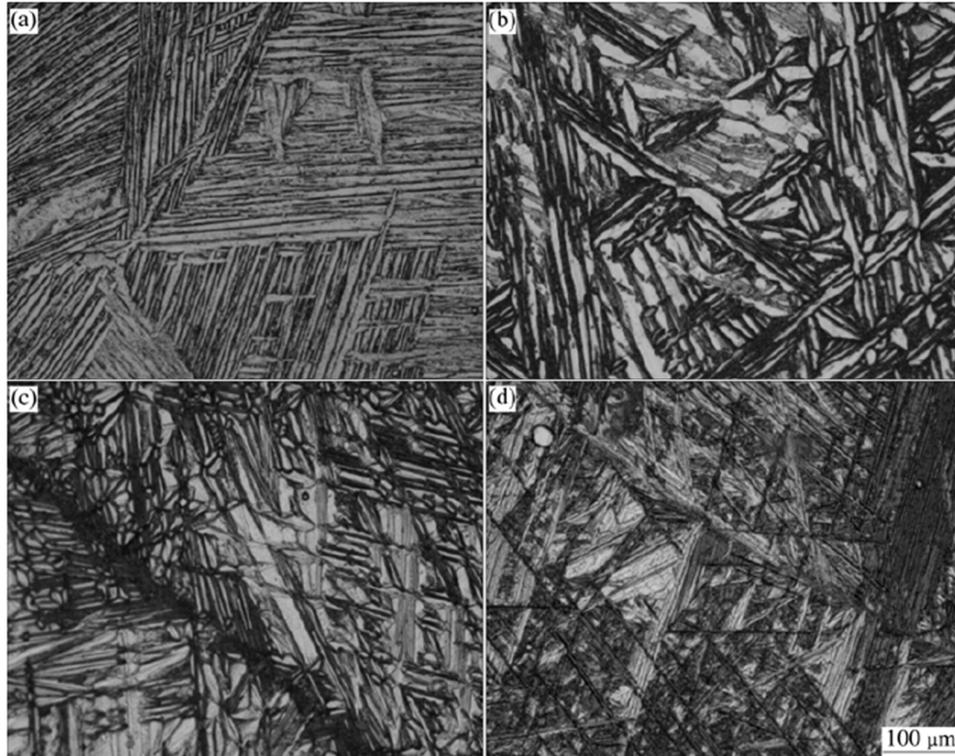


Fonte: GEETHA *et al.* (2004)

A Figura 5 mostra a microestrutura das ligas de Ti-Zr com diferentes teores de Zr (10%, 20%, 30% e 40%). As microestruturas de Ti-10Zr e Ti-20Zr tem estrutura na

forma de agulha e estas podem ser modificadas a medida que há o aumento no teor de Zr na estrutura. (KIM, CHOE; 2009).

Figura 5 – Microscopia das ligas de Ti-xZr: (a) Ti-10Zr; (b) Ti-20Zr; (c) Ti-30Zr; (d) Ti-40Zr



Fonte: KIM, CHOE (2009).

As microscopias ópticas das amostras compreendem lamelas e agulhas, que são típicas da fase α martensíticas. Também pode ser visto que, com o aumento na concentração de Zr, existe um aumento na estrutura martensítica, indicando claramente o efeito do elemento substitucional na formação dessas estruturas. (CORREA *et al.*, 2014).

3.3 CORROSÃO

3.3.1 Corrosão nas ligas de titânio

A corrosão é considerada a deterioração de um material, ocorrendo perda efetiva do mesmo de forma espontânea, seja por dissolução ou pela formação de uma incrustação. (GENTIL,1996).

Segundo Callister (2012), “é um ataque destrutivo e não intencional de um metal; esse ataque é eletroquímico e começa normalmente pela superfície”.

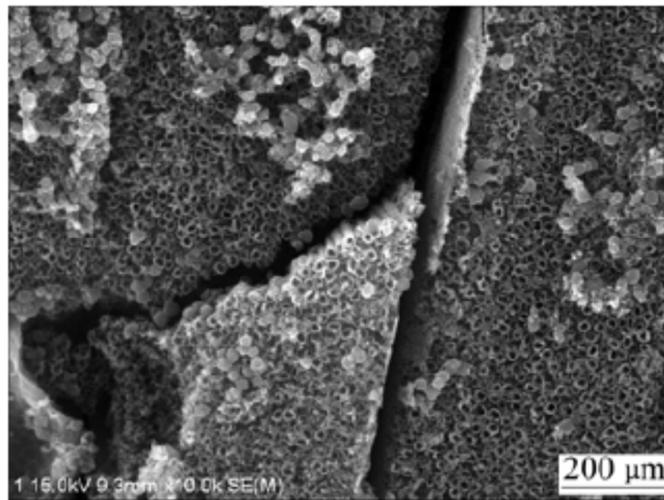
Para determinar a adequação de um material para implante, *a priori* deve-se analisar o comportamento de corrosão, pois a liberação de íons do implante para os tecidos circundantes podem resultar em problemas relacionados à biocompatibilidade. A resistência à corrosão é de suma importância, não só porque determina a vida útil do biomaterial, mas também devido à nocividade dos processos de corrosão que ocorrem no organismo vivo, podendo afetar células do metabolismo. (NIEMEYER *et al.*, 2009).

Elementos como titânio, nióbio e zircônio formam espontaneamente, em contato com o ar ou em soluções eletrolíticas de circuito aberto, uma camada fina de óxido. Segundo Niemeyer (2008, p. 54):

“Para ligas de titânio, o alto teor de titânio promove uma reação fácil com o oxigênio da atmosfera devido à sua forte afinidade com o oxigênio. Assim, estes materiais mostram uma tendência para formar uma camada de óxido protetora (TiO_2) estável e aderida a sua superfície. O efeito protetor da camada passiva, não só reduz as taxas de corrosão do material, mas também a liberação de íons.”

Os implantes metálicos devem a sua resistência à corrosão a formação de uma estável, compacta e contínua película de superfície, TiO_2 , que impede que a superfície metálica do biomaterial entre em contato com íons, especialmente íons cloreto, gerando buracos que se propagam rapidamente, levando à corrosão localizada. Sob condições de fadiga, o ambiente aquoso pode acelerar a iniciação de uma falha de superfície e propagar a um crítico tamanho, levando a fratura. Este processo é conhecido como a fadiga de corrosão, que denota o fracasso de um material sob ação simultânea de um ataque químico. (ANTUNES; OLIVEIRA, 2012).

A Figura 6 mostra a camada de TiO_2 formada na liga de Ti-20Zr:

Figura 6 – Microscopia do nanotubo de TiO_2 formado na liga Ti-20Zr

Fonte: KIM; CHOE (2009)

Observa-se na figura 6, através da microscopia, a formação da camada de óxido em nanotubos. Vale salientar que a superfície da estrutura do biomaterial, auxilia na compreensão dos mecanismos da falha da fadiga, além de ter conhecimentos específicos sobre processamento, tratamento térmico, microestrutura, corrosão, desgaste, fadiga para alcançar um resultado confiável. Às vezes tem-se a necessidade de modificar a superfície do titânio e suas ligas, através de processos eletroquímicos oxidativos, para fornecer mais proteção contra a corrosão, preocupando-se principalmente com as interações biológicas. (ANTUNES; OLIVEIRA, 2012; MOHAN; ANANDAN, 2013).

A formação de um filme de óxido passivo estável em implantes metálicos reduz consideravelmente a sua corrosão, tornando-o mais resistente. A composição e espessura do óxido formado determina a resistência à corrosão, além da liberação de íons metálicos do implante que podem afetar a saúde. O filme passivo sobre os implantes de titânio é composto principalmente de TiO_2 (óxido termodinamicamente estável) proporciona maior proteção para o material a ser implantado. Porém, as mudanças estruturais em filmes passivos podem alterar a sua resistência à corrosão, como é o caso do V_2O_5 , formado na liga Ti-6Al-4V. Esse óxido dissolve a liga e resulta numa menor resistência à corrosão. (ALAGI *et al.*, 2011; DUARTE *et al.*, 2013).

A película passiva de TiO_2 é formada na superfície das ligas de titânio por exposição ao ar ou oxigênio e, também, quando colocadas em contato em soluções aquosas. Este filme passivo é normalmente alguns nanômetros de espessura e pode ser facilmente danificada. (MOHAN; ANANDAN, 2013).

A abrasão com os tecidos duros e o desgaste, o que é muito comum em implantes ortopédicos metálicos, afeta o passivo óxido do filme e, por sua vez, o comportamento da corrosão do biomaterial. A película é repetidamente danificada por forças mecânicas que podem levar à corrosão acelerada, causando degradação estrutural dos implantes e tornando-os não funcionais. A regeneração de um filme de óxido passivo também desempenha um papel vital na decisão sobre o comportamento da corrosão do material a ser implantado. Quanto mais cedo o filme passivo é reparado, menor a quantidade de íons metálicos liberados para o organismo. Também tem sido observado que o comportamento dos implantes de ligas de Ti quanto ao desgaste é altamente dependente da estabilidade mecânica da película do óxido passivo. A quebra do filme passivo superficial cria o potencial para desgaste abrasivo. À medida que ocorre o aparecimento de detritos de desgaste resulta em reações inflamatórias, causando dores. Por isso, é necessária uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no atrito e no desgaste das ligas de titânio, a fim de melhorar as suas propriedades. O módulo de elasticidade do material de implante, por exemplo, deve ser próximo do osso humano, que é aproximadamente 10-30 GPa. (ALAGI *et al.*, 2011).

Os testes de corrosão são geralmente realizados em soluções corporais simulados com a solução salina fisiológica, a fim de aproximar-se das condições *in vivo*. (FLECK; EIFLER, 2010).

Os parâmetros que podem influenciar nas propriedades das ligas de titânio são: a) condições redox do meio ambiente, ou seja, o potencial de corrosão; b) pH; c) temperatura. (SHOESMITH; NOËL, 2010).

Para um $\text{pH} < 4$, o óxido pode se dissolver e o titânio tornar-se ativo. A corrosão pode ser rápida, levando à formação de hidreto (TiH_x). Em um ambiente suficientemente oxidante, o potencial de corrosão pode ser maior que $-0,3$ V. As taxas de corrosão são desprezíveis e insensíveis a ambientes e temperaturas bem acima de 100 °C. Um aumento no potencial aumenta a camada de óxido, tornando-o menos defeituoso. (SHOESMITH; NOËL, 2010).

À medida que aumenta a temperatura, aumenta a taxa de corrosão. Por exemplo, se a temperatura for aumentada a 70 °C, o filme passivo torna-se mais cristalino, absorve água, e começam a surgir algumas falhas. Porém, essas falhas começam rapidamente a se reparar, sem causar perdas efetivas no material. Isso é observado a uma temperatura de até 150 °C. A corrosão testada em ambientes salinos a temperaturas acima de 200 °C mostra que as taxas de corrosão não são significativamente reparadas. (SHOESMITH; NOËI, 2010).

3.3.2 Técnicas eletroquímicas para ensaios de corrosão

3.3.2.1 Diagrama de Pourbaix

Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando potencial e pH, que apresenta uma possibilidade para se prever as condições sob as quais pode-se ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação. O diagrama de Pourbaix é utilizado para representações gráficas das reações possíveis, a 25 °C e sob pressão de 1 atm, entre os metais e água, para valores usuais de pH e diferentes valores do potencial de eletrodo, em que apresentam curvas que representam os vários equilíbrios químicos e eletroquímicos que podem existir entre o metal e o eletrólito líquido. Como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade de reações de corrosão, mas aplicados para equilíbrios químicos no estudo dos fenômenos de corrosão. (GENTIL, 1996).

Entretanto, por si só, esses diagramas não são suficientes para explicar todos os fenômenos químicos e eletroquímicos ocorrendo na interface metal-meio. É necessário também que se faça um estudo cinético das reações ocorrendo na superfície do eletrodo assim como análises dos produtos de corrosão e observações da superfície corroída. (GENTIL, 1996).

3.3.2.2 Medidas Potenciodinâmicas

Os métodos eletroquímicos tem a capacidade de determinar a velocidade instantânea da corrosão pelo fato de detectar as alterações sensíveis na cinética do processo corrosivo. Isso envolve as medidas de potencial e de corrente, que denomina-se método da polarização linear (GENTIL, 1996).

Segundo Niemeyer (2008), para isso é necessário realizar testes que avaliem o desempenho dos materiais em um curto intervalo de tempo devido à produção de componentes resistentes à corrosão. Essa técnica eletroquímica é chamada de curva de polarização de Tafel.

A Lei de Tafel, também conhecida como polarização por ativação ($\eta_{\text{ativ.}}$) é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). Butler-Volmer deduziu a relação entre corrente e sobretensão de ativação para casos de equilíbrio químico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel. (GENTIL,1996).

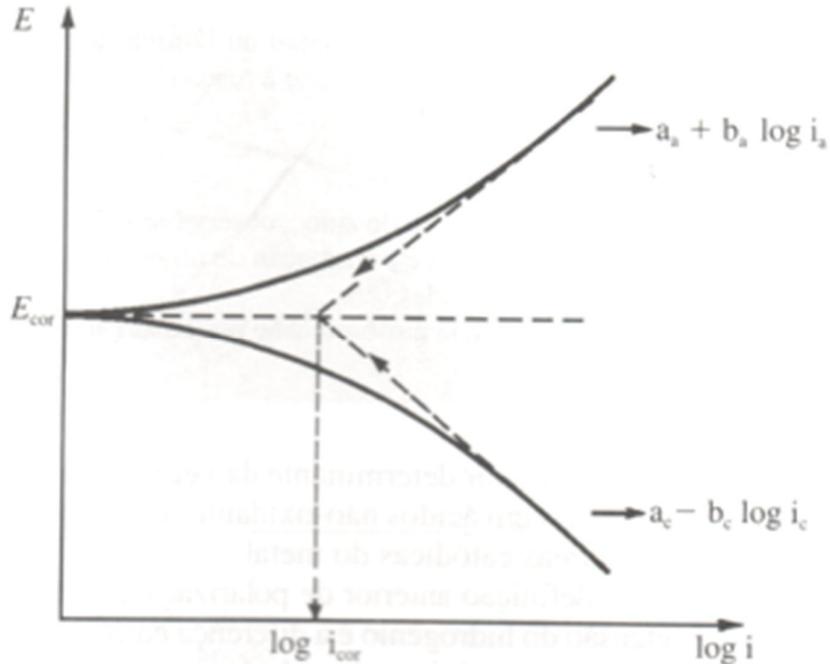
$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)}$$

Onde:

- a e b são constantes de Tafel
- i: densidade de corrente medida
- η : sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{cor}}$)

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser feita num diagrama E *versus* log i, conforme a Figura 7.

Figura 7 – Representação gráfica da lei de Tafel



Fonte: GENTIL (1996).

A Figura 7 mostra que a polarização anódica e catódica inicia-se a partir do potencial de corrosão, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Conforme há o avanço das polarizações, os dois fenômenos tornam-se independentes, aproximando-se da reta de Tafel previstas pela equação. A extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão. (GENTIL; 1996).

A partir do potencial de corrosão inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. (GENTIL, 1996).

Pesquisas estão focadas principalmente na otimização dos parâmetros do processo, o desenvolvimento de materiais de revestimento, para se conseguir as propriedades desejadas, tais como o revestimento de melhoria de resistência ao desgaste, resistência à oxidação a altas temperaturas e uma boa biocompatibilidade. (WENG; CHEN; YU, 2014).

4 METODOLOGIA

As ligas de Ti-13Nb-13Zr e Ti-2,5Zr foram gentilmente cedidas pela Profa. Dra. Terlize Cristina Niemeyer da Unesp/Bauru após serem sintetizadas e caracterizadas, visto que, esta etapa não faz parte do escopo deste trabalho, cabendo ao mesmo o estudo eletroquímico realizado para o estudo do efeito da corrosão sobre esses materiais.

Para caracterizar as amostras foram efetuadas análises químicas como a potenciodinâmica (as curvas de polarização), difração de raios X e microscopia óptica.

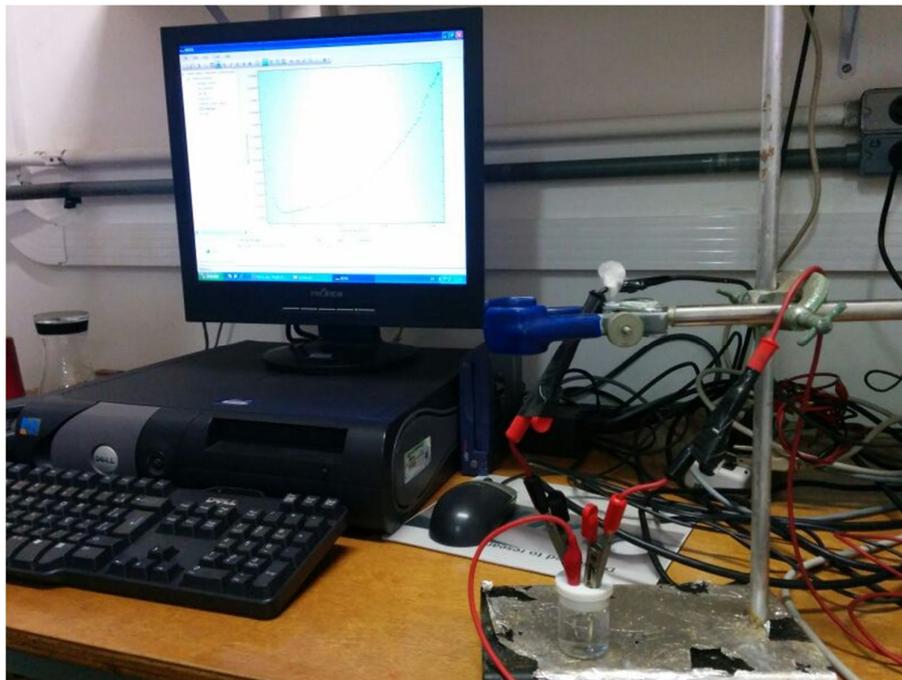
As evoluções microestruturais das amostras tratadas termicamente são investigadas por meio de microscopia óptica. As amostras são preparadas seguindo técnicas metalográficas utilizado para titânio e suas ligas, que consiste na redução da liga.

A composição química e estabilidade da camada de óxido que se forma na superfície de biomateriais metálicos são fatores importantes que podem influenciar diretamente na biocompatibilidade. A anodização, por exemplo, produz um filme de óxido mais denso, espesso e mais resistente. A utilização de difração de raios X é utilizada para estudar a composição e espessura dos filmes formados nas superfícies das amostras de titânio. (ASSIS, 2006).

Os ensaios de corrosão foram realizados no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos do Departamento de Física da Unesp/Bauru coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

O equipamento utilizado foi um Potenciostato Autolab PGSTAT30, controlado através do software GPES, associado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados, conforme a figura 8.

Figura 8 – Montagem do equipamento para teste final.



Fonte: Elaborada pelo autor

As medições de potenciais para cada liga foram realizadas em amostras recém-polidas até os valores potenciais tornarem-se razoavelmente estável. As amostras foram lixadas e polidas com alumina de granulometria 1 μm , para obter uma superfície lisa, sem ranhuras ou imperfeições.

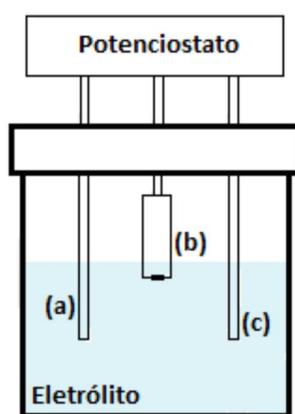
Primeiramente, a superfície da amostra deve ser lixada e polida, até que atinja um acabamento liso e espelhado. Então com um ataque químico apropriado a microestrutura é revelada. (NIEMEYER, 2008).

Foi utilizada uma solução tampão PBS (phosphate-buffered saline) na concentração 136 mM de cloreto de sódio (NaCl); 2,7 mM de cloreto de potássio (KCl); 6,5 mM de hidrogeno fosfato de sódio (Na_2HPO_4); 1,5 mM de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), que possui um pH de 7,2. Esta solução simula os fluidos presentes no corpo humano, ou seja, o soro sanguíneo.

Titânio e suas ligas possuem uma resistência à corrosão superior em vários meios, inclusive o do corpo humano. Uma vez que a liga Ti-13Nb-13Zr é utilizada como biomaterial, há a necessidade de um estudo eletroquímico em soluções que simulem fluidos presentes no corpo humano, ou seja, o soro sanguíneo.

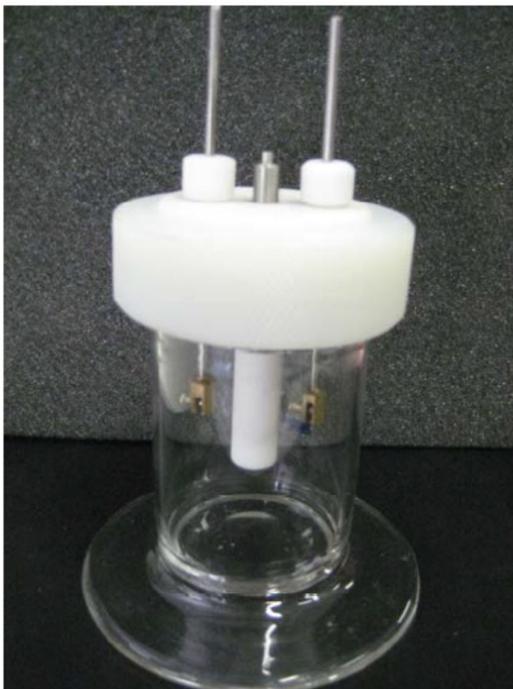
Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula de um compartimento e três eletrodos, com o eletrodo de trabalho (Ti-13Nb-13Zr ou Ti-2,5Zr), o contra-eletrodo (fio de platina) e o eletrodo de referência (fio de prata) imersos na solução conforme apresentado nas Figuras 9 e 10 a seguir:

Figura 9 - Célula eletroquímica típica: (a) Eletrodo de referência; (b) Eletrodo de trabalho e (c) Contra eletrodo.



Fonte: ANTONIASSI (2011).

Figura 10 - Célula utilizada nas medidas eletroquímicas.



Fonte: ANTONIASSI, 2011.

O potencial do eletrodo de trabalho foi monitorado por 30 minutos. O procedimento acima foi realizado para analisar o decaimento do potencial do eletrodo com o tempo, até a estabilização deste potencial e a realização de um potencial de equilíbrio que é obrigatório para o estudo da corrosão.

Após a estabilização do potencial, foi realizada uma voltametria linear de -200 mV até +200 mV com velocidade de varredura de 1 mV/s. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (~ 25°C).

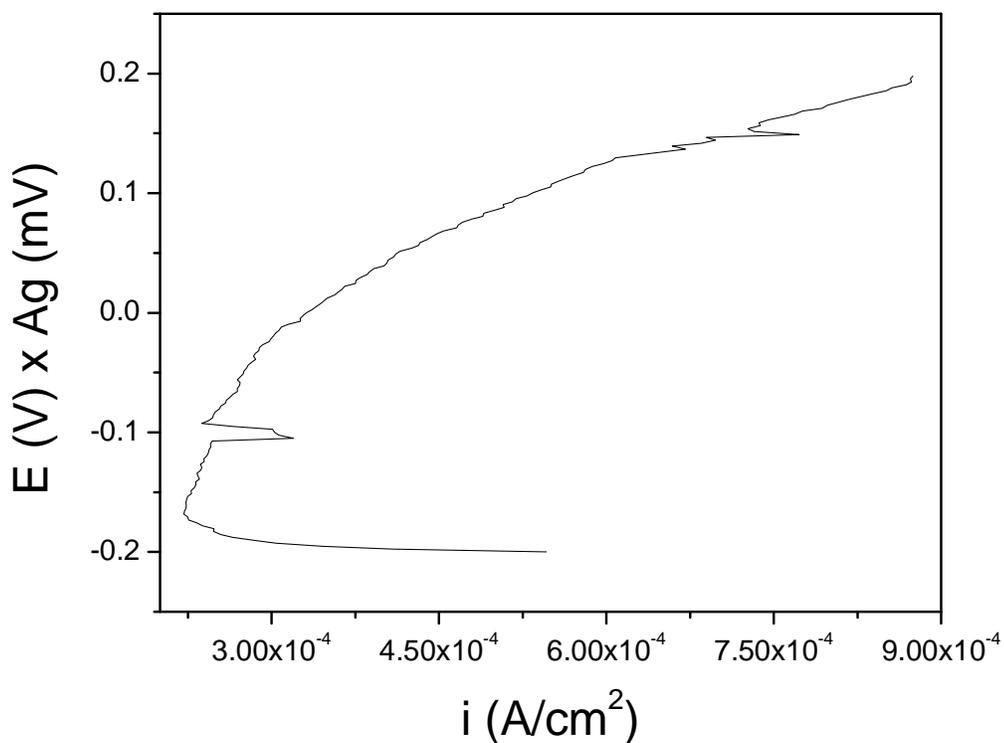
O objetivo dos ensaios de biocompatibilidade *in vitro* é estudar reações entre amostras e culturas de células. Uma vez que a liga Ti-13Nb-13Zr é utilizada em implantes, deve-se analisar as reações biológicas que ocorrem quando as amostras metálicas estão em contato com as soluções fisiológicas *in vitro*, para posteriormente realizar testes *in vivo*, confirmando que o mesmo possui propriedades para aplicações em biomateriais. (NIEMEYER, 2008).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A corrosão de implantes metálicos do corpo humano é um ponto crítico, pois pode afetar adversamente a biocompatibilidade e a integridade mecânica. A corrosão e a superfície do filme formado podem introduzir íons adicionais no organismo, podendo causar reações biológicas e até mesmo levar a falha mecânica do dispositivo. (CHOUBEY; BASU; BALASUBRAMANIAM, 2005).

A Figura 11 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-13Nb-13Zr.

Figura 11 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS a 25°C.



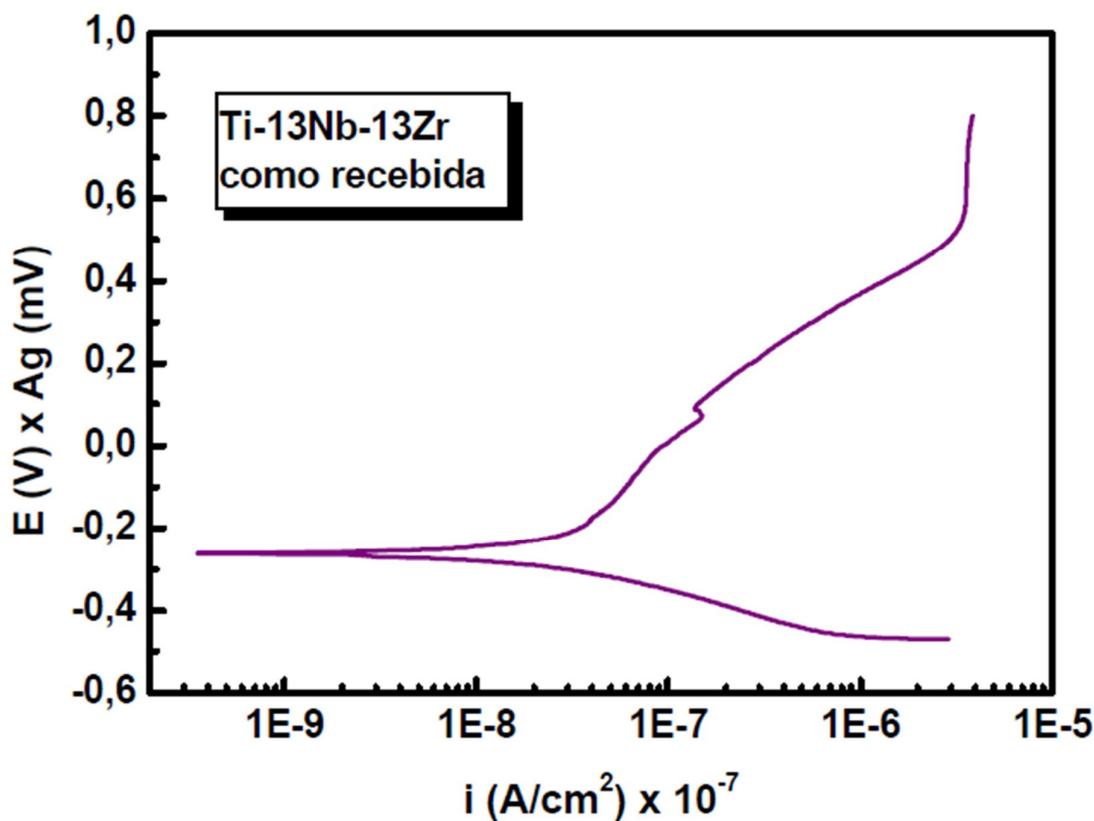
Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser visto na figura 11 o potencial de corrosão muda lentamente no sentido dos potenciais mais positivos. Esta alteração indica que uma película de óxido esta sendo formada na superfície metálica. (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

A decadência potencial pode estar relacionado com a lenta dissolução do óxido anódico na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr na solução fisiológica simulada. Por comparação da formação de óxidos, a dissolução do óxido na solução de PBS foi estimada em cerca de 3,5% em análises com o Zr puro (6,1%). (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Como forma de comparação, a Figura 12 a seguir, apresenta um ensaio eletroquímico para a amostra do Ti-13Nb-13Zr.

Figura 12 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução PBS a 25 °C.



Fonte: NIEMEYER, 2008.

Observa-se que na figura 12 há uma região passiva seguida por quebra e repassivação. Isso significa que ocorre a ruptura do filme de óxido protetor que foi formado a medida que o potencial é aumentado e o metal antes não oxidado passa a oxidar-se, fazendo com que a corrente aumente. Existe constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas o material, ou seja, a liga não chega a ser atacada. (NIEMEYER, 2008).

O filme passivo em ligas de titânio é normalmente caracterizado por uma camada dupla de óxido. O que representa a formação desses óxidos é a evolução no tempo de algumas propriedades. Observa-se também que os íons presentes no fluido fisiológico interagem com a superfície do óxido. (NIEMEYER, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

A capacidade de repassivação da superfície é medida pela curva de polarização a fim de observar o comportamento da liga à corrosão. (KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1999).

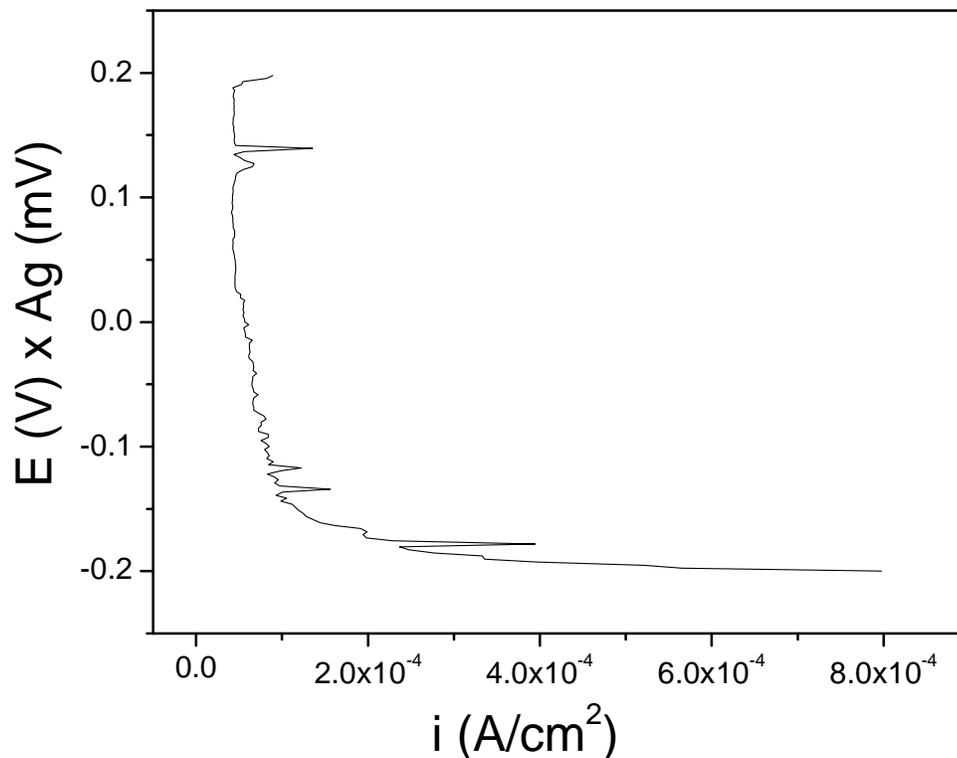
Como trata-se de uma liga, com a presença de alguns elementos, estes podem agir criando outra camada passiva que diminui a corrente, ocorrendo a destruição da camada de óxido protetora e a criação de outra com maior estabilidade, causada pela provável composição variada da liga. (NIEMEYER, 2008).

Quando a camada passiva é quebrada torna-se capaz de liberar íons em solução, até que a camada é reconstruída. A ação de reconstruir esta camada resulta da interação química de ânions no ambiente que reagem com a superfície. É possível que qualquer ânion presente no ambiente fisiológico influencie na composição da camada passiva e na capacidade de se formar. (KHAN; WILLIAMS; WILLIAMS, 1999).

A liga Ti-13Nb-13Zr possui suficiente fração da fase alfa para proporcionar necessárias propriedades mecânicas. A presença dos elementos de passivação, como Zr e Nb em quantidades suficientes e sua uniforme distribuição também pode ser razões prováveis para a resistência à corrosão superior. (CHOUBEY; BASU; BALASUBRAMANIAM, 2005).

A Figura 13 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-2,5Zr.

Figura 13 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-2,5Zr em solução PBS a 25°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Observa-se que ambas as ligas de titânio apresentam a tendência para formar espontaneamente uma película de óxido sobre a superfície e que esses óxidos apresenta características de proteção. Em soluções de PBS, observa-se que a liga de Ti-2,5Zr apresenta potencial inferior a 2V, indicando que esta liga é menos resistente à corrosão em soluções que simulam as condições fisiológicas. (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

De acordo com a figura 14, a amostra de Ti-2,5Zr exibiu uma película de óxido mais irregular comparada a de Ti-13Nb-13Zr, sendo considerado um fator importante para a melhoria da ósseo integração. (MARTINS *et al.*, 2008).

A resistência à corrosão foi avaliada pela medida de diferença entre o potencial de ruptura e o potencial de repassivação. O potencial de ruptura refere-se ao valor de potencial onde ocorre o aumento da densidade de corrente, e o potencial de repassivação como o valor de potencial em que ocorre a diminuição da densidade de corrente para valores típicos de passivação. Uma menor diferença entre esses valores sinaliza uma melhora da resistência à corrosão. (ASSIS, 2006).

A reação anódica leva ao aumento da formação da película na superfície ativa do eletrodo, o que leva a diminuição da corrente. Com o aumento do potencial, a película formada torna-se estável e a região passiva aparece na curva de polarização. (SHUKLA; BALASUBRAMANIAM, 2006).

O crescimento anódico dos óxidos nas ligas de Ti-2,5Zr e Ti-13Nb-13Zr caracterizam tais ligas como sendo biocompatíveis. (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

A estabilidade dos filmes de óxidos está relacionada à taxa de corrosão. Alguns estudos tem revelado que o acabamento superficial é uma característica importante a ser considerada, pois em determinadas situações, superfícies rugosas podem oferecer vantagens significativas em relação a superfícies espelhadas. (ASSIS, 2006; KUPHASUK *et al.*, 2001).

Os resultados tem mostrado que a adição do zircônio às ligas de titânio tem sido eficientes para estabilizar a fase beta. Sem a adição de Zr, a liga poderá apresentar uma reatividade superior na superfície, que pode induzir a uma osseointegração. Já a presença de nióbio tende a diminuir o módulo de elasticidade e estabilizar a fase beta. Porém, este elemento não esta associado à elevada resistência à corrosão e não contribui para as propriedades de superfície das ligas. (ASSIS, 2006; MARTINS *et al.*, 2008).

Os testes experimentais preliminares de corrosão apresentados, realizados numa solução salina de PBS, indicaram que ambas as ligas apresentaram excelente resistência à corrosão, mas que a preparação da camada da superfície influencia na corrosão, sendo que as ligas Ti-13Nb-13Zr são mais resistente que as ligas Ti-2,5Zr, isso porque o teor de nióbio influenciou de modo mais eficaz na resistência à corrosão, do que somente a presença de zircônio.

6 CONCLUSÕES

As ligas de titânio estão entre os biomateriais mais estudados por fornecerem maior aceitação biológica (biocompatibilidade) do implante pelo corpo. Para isso necessita-se avaliar as propriedades eletroquímicas, pois o comportamento da corrosão pode comprometer o desempenho desses dispositivos, alterando as propriedades mecânicas e influenciando a biocompatibilidade, em virtude dos produtos de corrosão.

A corrosão do implante por meio da reação do fluido e os tecidos do corpo parecem afetar a vida da fadiga e a resistência final do material, que conduz à falha mecânica do implante. Além disso, a presença de partículas que provocam corrosão e desgaste pode levar a perda óssea. Por isso, a proteção em um material através da camada de óxido contra a corrosão é indispensável.

As ligas de titânio tem alta resistência à corrosão devido a formação da camada de TiO_2 termodinamicamente estáveis. A natureza de estabilização da corrosão foi semelhantes em ambas as ligas. Porém, a liga Ti-13Nb-13Zr mostrou ser diferente. A razão para a variação pode estar relacionada com a natureza da película da superfície que se forma sobre a liga. A liga Ti-13Nb-13Zr apresenta maior repassivação, ou seja, ao destruir a camada de óxido, logo já é reconstruída, não deixando a liga ser danificada. Na liga Ti-2,5Zr essa repassivação ocorre de maneira inferior, sendo mais lenta sua repassivação. Isso poderia fazer com que a liga fosse danificada. O que diferencia a resistência das ligas é a presença de nióbio na liga Ti-13Nb-13Zr e a sua ausência na liga Ti-2,5Zr.

As adições nas ligas de titânio, como é o caso do Nb e Zr resultam numa liga ternária com uma excelente resistência à corrosão, que em soluções PBS, que são similares as condições fisiológicas, apresentam melhores propriedades de resistência à corrosão.

A comparação do comportamento eletroquímico da liga Ti-13Nb-13Zr com a liga Ti-2,5Zr apresentam propriedades que permitem que seja utilizada para aplicações como biomateriais. Porém, nota-se que somente testes eletroquímicos não são suficientes para afirmar que as ligas possuem propriedades para aplicações em biomateriais. Deve, também, fazer testes *in vivo* a fim de obter resultados mais confiáveis quanto à biocompatibilidade e às propriedades do material a ser implantado.

REFERÊNCIAS

ALAGIC, C.; CVIJOVIC, Z.; MITROVIC, S.; PANIC, V.; RAKIN, M. Wear and corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. **Corrosion Science**. v. 53, p. 796-808, 2011.

ALVARADO, C. D. **A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in Ringer's solution, 3.5 wt% NaCl and sea water**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), University of Puerto Rico, Mayaguez, 2005.

ANTONIASSI, B. **Preparação e Caracterização Eletroquímica de Material Catódico do Tipo $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ para Aplicações em Baterias**, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

ANTUNES, R. A.; OLIVEIRA, M. C. L. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 937-962, 2012.

ASSIS, S. L. de. **Investigação da Resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície**, Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BALASUBRAMANIAN, M.; JAYABALAN, V.; BALASUBRAMANIAN, V. Effect of pulsed gas tungsten arc welding on corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy. **Science Direct**. v. 29, p. 1359-1363, 2008.

BENEA, L; MARDARE-DANAILA, E; MARDARE, M; CELIS, J. P. Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behavior in bio-simulated fluid solution. **Corrosion Science**. [S.l.], v. 80. p. 331-338, 2014.

BROWN, T. L. **Química: A ciência central**. 9ªed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. p. 425-430.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ªedição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2003.

CHOUBEY, A.; BASU, B; BALASUBRAMANIAM, R. Electrochemical behavior of Ti-Based alloys in simulated human body fluid environment. **Trends Biomaterials Artificial Organs**, v. 18, n. 2, p. 1-9, jan. 2005.

CORREA, D. R. N.; VICENTE, F. B.; DONATO, T. A. G.; ARANA-CHAVEZ, V. E.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 354-359, 2014.

CREMASCO, A.; LOPES, E. S. N.; CARDOSO, F. F.; CONTIERI, R. J.; FERREIRA, I.; CARAM, R. Effects of the microstructural characteristics of a metastable b Ti alloy on its corrosion fatigue properties. **International Journal of Fatigue**. v. 54. p. 32–37, 2013.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. **Materials Science and Engineering A**. Journal The Orthorhombic α'' - phase in Binary Titanium-base Alloys with d-metals of V-VIII groups, 2006.

DUARTE, L.T.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Surface characterization of oxides grown on the Ti-13Nb-13Zr alloy and their corrosion protection. **Corrosion Science**. v. 73, p. 35-40, 2013.

FLECK, C.; EIFLER, D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behavior of metal implant materials especially titanium alloys. **International Journal of Fatigue**. v. 32, p. 929-935, 2010.

GEETHA, M.; MUDALI, U. K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Science Direct**, v. 46, p. 877-892, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a ed. Rio de Janeiro. LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996.

JEONG, Y. H; CHOE, H. C.; BRANTLEY, W. A. Electrochemical and surface behavior for hydroxyapatite/ Ti film on nanotubular Ti-35Nb-xZr alloys. **Applied Surface Science**. v. 258. p. 2129-2136, 2012.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L; WILLIAMS, D. F. The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, Liverpool, v. 20, p. 631-637, 1999.

KIM, W. G; CHOE, H. C. Nanostructure and corrosion behaviors of nanotube formed Ti-Zr alloy. **Science Direct**. v. 19. p. 1005-1008, 2009.

KUPHASUK, C.; OSHIDA, Y.; ANDRES, C. J.; HOVIJITRA, S. T.; BARCO, M. T.; BROWN, D. T. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 85, n. 2, p. 195-202, 2001.

LAING, P. G. (1979) In: Corrosion and degradation of Implant Materials, ASTM STP 684, B.C. Syrett e A. Acharya, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

LIDE, D. R. (1999) **Handbook of Chemistry and Physics**, 80^a. edição, CRC Press, Florida.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective. **Biomaterials**. v. 19. p. 1621-1639, 1998.

MARTINS, D. Q.; OSÓRIO, W. R.; SOUZA, M. E. P.; CARAM, R.; GARCIA, A. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. **Science Direct**, Campinas, SP, v. 53. p. 2809-2817, 2008.

MEI, P. R.; SILVA, A. L. C e. **Aços e ligas especiais**. 3ª ed. São Paulo. Blucher, 2010.

MOHAN, L; ANANDAN, C. Wear and corrosion behavior of oxygen implanted biomedical titanium alloy Ti-13Nb-13Zr. **Applied Surface Science**. v. 282, p. 281-290, 2013.

NIEMEYER, T. C. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr**. 2008. 125 f. Tese (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; PINTO, L. M. C.; ANGELO, A. C. D.; SCHNEIDER, S. G. Corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial. **Journal of Alloys and Compounds**, Brasil, v. 476, p. 172-175, 2009.

NOGUEIRA, R. A.; NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R., FLORÊNCIO, O. Espectroscopia Anelástica em Ligas de Nb-16%p.Ti. **Materials Research**. v. 6, p. 519-522, 2003.

OLIVEIRA, N. T. C.; FERREIRA, E. A.; DUARTE, L. T.; BIAGGIO, S. R. ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys. **Electrochimica Acta**, São Carlos, SP, v. 51, p. 2068-2075, 2006.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. de M; MANSUR, H. S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Rio de Janeiro. Cultura Médica, 2006. Cap. 2. p. 41-53.

PAULINE, S. N; RAJENDRAN, N. Effect of Sr on the bioactivity and corrosion resistance of nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering**. v. 36, p. 194-205, 2014.

PARETO, L. **Formulário Técnico, Resistência e Ciência dos Materiais**. Tração e compressão, flexão e cisalhamento, torção, resistência composta, ferro e aços, os materiais e suas ligas, materiais metálicos, proteção de superfícies e lubrificantes. Barcelona: Editora Hemus, 2003.

RAO, X; CHU, C. L.; ZHENG, Y. Y. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. v 34, p. 27-36, 2014.

RIUS, D. R. (1999). **Obtención de capas de nitrato de titânio mediante tratamento termoquímico em titânio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

SHOESMITH, D. W.; NOËL, J. J. **Corrosion of Titanium and its Alloys**. p. 1-11, 2010.

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.

SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. Fundamentos Teóricos e Práticos, 5ª Ed, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1982.

TARGINO, J. **Estudo da porcentagem em peso de Zr nas propriedades mecânicas de amostras da liga Ti-Zr**. 2012. 58 f. Monografia de Iniciação Científica (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Sagrado Coração, Bauru , SP, 2012.

YONG-YUAN, G.; MENG-QI, C; DE-SHENG, C; XIAO-BING,X.; XIAN-LONG, Z. In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy. **Science Direct**. v. 22, p. 175-180, 2012.

WENG, F.; CHEN, C; YU, H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review. **Materials and Design**. v. 58, p. 412-425, 2014.