

Modificação Superficial de Ligas Ti-Cu por Anodização Eletroquímica

Palavras-chave: ligas de titânio, biomateriais, caracterização, corrosão, nanotubos de TiO₂.

Área: Tecnológicas.

Aluno: Thalís Bazanela Leme - Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Orientadora: Alessandra Cremasco - Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

INTRODUÇÃO

Cerca de 70 a 80% dos implantes são feitos de biomateriais metálicos, os quais são extremamente importantes para a reconstrução de tecido duros e visam melhorar a qualidade de vida do paciente. A demanda por estes biomateriais está aumentando rapidamente, tendo em vista que a população mundial está envelhecendo e os idosos têm maior risco de fratura óssea. Entretanto, a compatibilidade biológica e mecânica dos biomateriais metálicos atualmente disponíveis ainda requer muitas melhorias, bem como, sua biofuncionalidade também necessita ser aprimorada [1].

Um outro ponto importante a ser considerado nas ligas destinadas à implantes está relacionada a biocompatibilidade dos elementos de liga. No caso da liga Ti-6Al-4V, a liberação à longo prazo de íons V e Al são prejudiciais para células e tecidos circundantes e tem gerado intensas preocupações. Neste sentido, além da seleção adequada de um elemento de liga com superior biocompatibilidade, o crescimento de uma camada de nanotubos na superfície das ligas de titânio é uma estratégia para melhorar a resposta biológica, favorecendo a adesão e proliferação de osteoblastos, que leva ao estímulo da produção óssea [2], como também aumenta sua hemocompatibilidade [3]. Quando os nanotubos de TiO₂ são incorporados ou dopados com determinados elementos metálicos, tais como: prata (Ag), zinco (Zn) e cobre (Cu), estes podem apresentar características bactericida. Além disso, a geometria dos arranjos nanotubulares também permite que estes atuem como sistemas de liberação controlado de fármacos [1,3].

Ren *et al* (2014) avaliou ligas Ti-6Al-4V com adição de cobre (1, 3, 5% em peso) e constatou que as ligas Ti-6Al-4V-xCu mostraram boas habilidades antibacterianas com ótima resistência à corrosão e citocompatibilidade, tendo o papel antibacteriano aprimorado com o aumento do conteúdo de Cu [4]. Zhuang *et al* (2020) também avaliou a propriedade antibacteriana e a biocompatibilidade da liga Ti-6Al-4V contendo cobre (5,5 % em peso). A análise demonstrou que a liga Ti-6Al-4V-Cu suprimiu a formação de biofilme e aumentou a resistência à antibióticos de *Staphylococcus aureus* resistente à meticilina.

Além disso, nenhum sinal de infecção foi encontrado no grupo Ti-6Al-4V-Cu, além de apresentar biocompatibilidade adequada nos ensaios *in vitro* e *in vivo*. Uma imagem de comparação em relação aos efeitos provocados pelo experimento em cada liga é mostrada na Figura 1 [5].

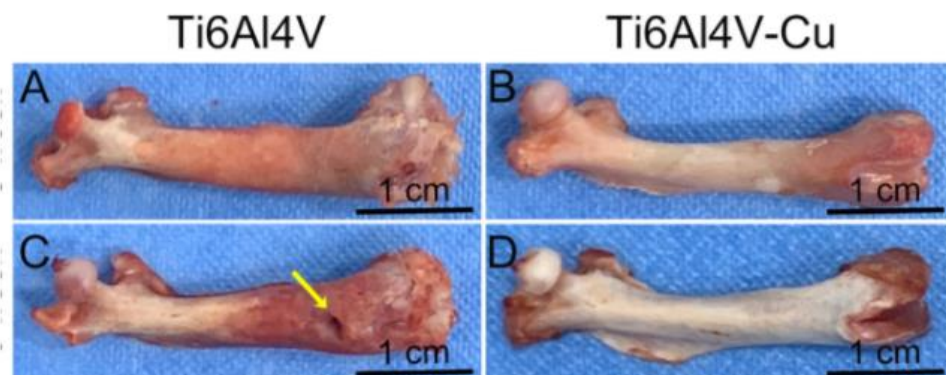


Figura 1. Comparação dos efeitos de cada liga implantada, sendo que a figura A e B são relativas a 3 semanas após o implante, e C e D, 6 semanas após o implante [5].

METODOLOGIA

a. Obtenção de ligas de titânio

A preparação das ligas de titânio foi executada em um forno de fusão a arco-voltaico, com atmosfera controlada por vácuo e gás inerte. O trabalho foi conduzido a partir da preparação de amostras das ligas Ti-5Cu (% em peso) com massa de 80 g.

As ligas foram submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização química a 1000 °C por 12 h em atmosfera inerte e foram posteriormente conformadas a quente. Essas amostras foram tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h com resfriamento em água, produzindo a solubilização da microestrutura.

Análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi empregada para confirmação da composição química da liga produzida. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raio-x (DRX) foi utilizada para a caracterização microestrutural das amostras, sendo estas previamente preparadas por procedimento padrão de lixamento e polimento.

b. Comportamento à corrosão

Ensaio de corrosão foram realizados em amostra da liga Ti-5Cu (% em peso) com 10mm² de área superficial utilizando-se célula de três eletrodos com platina como contra-eletrodo (CE) e eletrodo Ag/AgCl como referência (RE). Os ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica foram feitos em solução 0,9% NaCl em pH neutro, para simular os fluidos corpóreos, sob temperatura ambiente após 1 hora de estabilização do potencial em circuito aberto (OCP). É importante destacar que o equipamento usado foi um Potenciostato/Galvanostato da marca Autolab, modelo PGStat 302N (Figura 2).

Os parâmetros experimentais envolveu varredura do potencial de -800 a 2800 mV em relação ao OCP, com taxa de 0,667 mV/s. O software Origin foi utilizado para plotar as curvas de polarização potenciodinâmica, assim como obter os valores de densidade de corrente de passivação (i_{pass}) e transpassivação (i_{transp}) e potencial de pite (E_{pite}). Além do mais, os parâmetros de corrosão: potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos através da extrapolação da curva de Tafel utilizando o software Nova® acoplado ao equipamento.

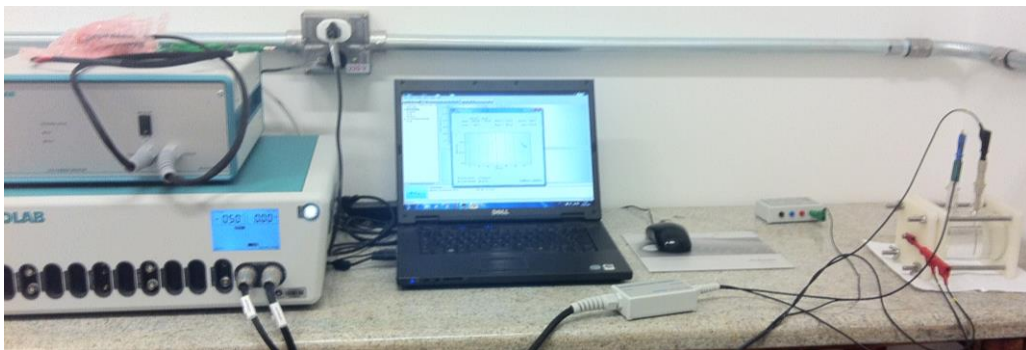


Figura 2. Equipamento Metrohm-Autolab modelo PGStat 302N

RESULTADOS

a. Caracterização microestrutural

Os resultados de FRX (Fluorescência de raios-X) revelou que a amostra produzida apresenta teor de Cu de 5,31% e de Ti de 94,68% (% em peso), valores próximos da composição nominal da liga.

Análise da microestrutura realizada por MEV e DRX indicou a presença da fase martensita hexagonal α' combinada à pequena fração volumétrica de precipitados intermetálicos de Ti_2Cu , como mostra a Figura 3.

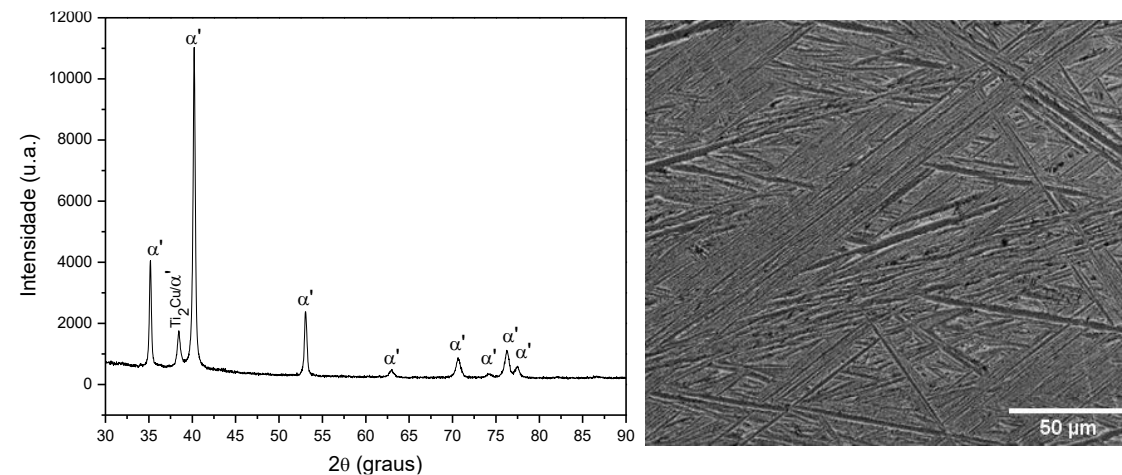


Figura 3: Difratograma de raios-X e micrografia por MEV da liga Ti-5Cu solubilizada e resfriada em água.

b. Comportamento à corrosão

O gráfico de polarização potenciodinâmica, potencial aplicado (V) em função de log da densidade de corrente (A/cm^2), para a amostra Ti-5Cu está mostrada na Figura 4. A partir da extrapolação de Tafel foi obtido os parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), e consequentemente, a taxa de Corrosão (mm/ano). Os valores dos parâmetros mencionados acima estão apresentados na Tabela 1

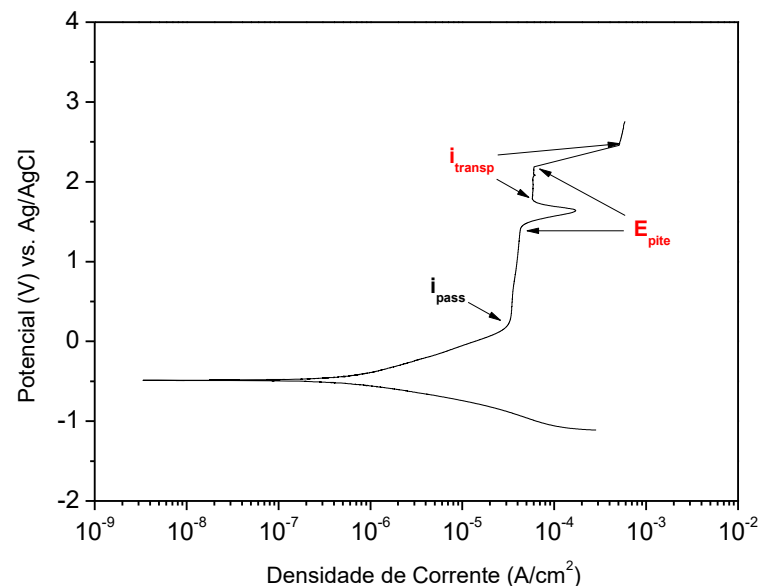


Figura 4. Curva de polarização potenciodinâmica

Tabela 1. Parâmetros de corrosão obtidos a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica e extrapolação de Tafel.

Amostra (condição de TT)	Ti-5Cu (solubilizada e resfriada em água)
E _{corr} (mV)	342,04
I _{corr} (nA)	54,27
I _{pass} (A)	$3,4 \times 10^{-5}$
E _{pite} (mV)	145,91 221,39
I _{transp} (A)	$5,63 \times 10^{-5}$ $5,32 \times 10^{-4}$
Taxa de corrosão (mm/ano)	0,00079147

CONCLUSÕES

Comparada ao Ti-CP, E_{corr} e i_{corr} de 413 V e 14 nA/cm² respectivamente, a liga Ti-5Cu exibiu reduzida resistência à corrosão, com a presença de corrosão por pite e subsequente transpassivação [6]. Todavia, é possível que com a formação de uma camada nanoestruturada de TiO₂, a resistência a corrosão da liga melhore, tornando-se apta para ser empregada como biomaterial. Em função dos impedimentos em decorrência da pandemia do COVID-19 no Brasil essa etapa ainda não foi concluída.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FATICHI, A. Caracterização da liga Ti-35Nb-xZr com superfícies nano tubulares para aplicações biomédicas. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 109p. 2017.SEGUNDO, João
- [2] WANG, J.; ZHANG, S.; SUNB, Z.; WANG,H.; RENG, L.; YANG, K. Optimization of mechanical property, antibacterial property and corrosion resistance of Ti-Cu alloy for dental implant. Journal of Materials Science & Technology. v. 35, n. 10, p. 2336-2344, 2019.
- [3] ZONG, M.; BAI, L.; LIU Y.;Wang, X.; ZHANG, X.; HUANG, X.; Hang R. Antibacterial ability and angiogenic activity of Cu-Ti-O nanotube arrays. Materials Science and Engineering C. v. 71, p. 93-99, 2017.
- [4] LEYENS, C.; PETERS, M.; Titanium and titanium alloys. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [5] ZHUANG, Y.; RENB, L.; ZHANG, S.; WEI, X.; YANG, K.; DAI, K.Antibacterial effect of a copper-containing titanium alloy against implant-associated infection induced by methicillin-resistant Staphylococcus aureus. Acta Biomaterialia. v. 119, p. 472-484, 2020.
- [6] ASSIS, S; Investigação da resistência à corrosão da liga TM3Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície;;Tese para obtenção de doutorado; Autarquia Associada à Universidade de São; 2006.