

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES ANÓDICOS DE TITÂNIO VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS¹

Dimas Luiz Torres²
Luis Rogério de Oliveira Hein³
Eduardo Norberto Codaro⁴
Heloisa Andréa Acciari⁵

Resumo

Neste trabalho investigou-se a influência da concentração do eletrólito e do tempo de anodização, na morfologia e espessura dos filmes formados pela anodização do titânio comercialmente puro (Ti c.p.) em meio de H₃PO₄. Microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas foram utilizadas na caracterização dos filmes. Verificou-se que a concentração do eletrólito e o tempo anodização foram determinantes no crescimento e nas características protetoras dos filmes. Entretanto, nas condições testadas, também foi possível observar a não-uniformidade dos mesmos sobre os substratos de Ti. Na análise dos perfis potenciodinâmicos, observou-se que os valores de corrente de passivação são significativamente afetados pelo aumento no tempo de anodização. Na análise dos diagramas de impedância obtidos verificou-se a estabilidade no meio de cloreto é consideravelmente maior para os filmes anódicos em comparação com os filmes nativos de óxidos de Ti, formados espontaneamente sobre a superfície.

Palavras-chave: Titânio; Anodização; Implante biomédico.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ANODIC TITANIUM FILMS AIMING BIOMEDICAL APPLICATIONS

Abstract

In this study it was investigated the influence of electrolyte concentration and anodizing time, in the morphology and thickness of films formed by anodization of commercially pure titanium (c.p. Ti) in the H₃PO₄ solution. Scanning electron microscopy, atomic force microscopy and electrochemical techniques were used to characterize the films. It was found that the concentration of the electrolyte and the anodizing time affect the growth and protective characteristics of the films. However, under the conditions tested, it was possible to observe the non-uniformity of these on substrates c.p. Ti. In potentiodynamic profile analysis, it was observed that the passivation current values are significantly affected by the increase of anodizing time. In the analysis of the impedance diagrams it was verified that stability in the chloride solution is considerably higher for films anode compared with the native oxide film of titanium.

Key words: Titanium; Anodizing; Biomedical implants.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluno de Mestrado (Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp).

³ Professor Titular (Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp).

⁴ Professor Adjunto (Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp).

⁵ Professora Assistente Doutora (Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Unesp).

1 INTRODUÇÃO

A demanda pelos materiais de implante tem aumentado a cada ano devido à perda das funções do corpo causada pelo processo de envelhecimento e acidentes. Nos últimos 20 anos o Ti e suas ligas têm sido utilizados para esta finalidade, próprio de sua elevada resistência à corrosão e biocompatibilidade.⁽¹⁾ Entretanto, por ser um metal bioinerte, quando implantado diretamente no osso por um longo período, pode conduzir à liberação de íons para tecidos adjacentes ao implante, com implicações danosas no organismo.⁽²⁻⁴⁾

A condição passiva do Ti é atribuída à presença de um filme fino e aderente formado espontaneamente sobre a sua superfície. Para o sucesso de sua aplicação como material biomédico, novos processos de tratamento de superfície têm sido desenvolvidos com a finalidade de formar filmes de óxidos mais densos e mais estáveis no meio fisiológico.

Os filmes anódicos de óxidos de Ti, com estruturas nano-porosas são desejáveis devido à sua grande área superficial e elevada compatibilidade como material de implante clínico. Dependendo da natureza e concentração do eletrólito, do potencial e da corrente aplicada, estes filmes podem apresentar diferentes estruturas e morfologias. Tais filmes atuam como uma barreira que protege o substrato metálico da corrosão.⁽⁵⁾

Considerando que a corrosão de metais de aplicação biomédica acontece pela interação entre a superfície e o meio fisiológico, a área superficial efetiva determinada pela porosidade e rugosidade do filme, tem um papel importante nas medidas eletroquímicas de corrosão. Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o propósito de se obter filmes nanoporosos com elevada área superficial para promover a adesão celular e a deposição de componentes com composição química similar à do osso, que conduzem à osseointegração e estabilidade do implante no organismo.⁽⁶⁻⁸⁾

Neste contexto, no presente estudo foi investigado o comportamento eletroquímico de filmes anódicos de Ti formados em diferentes condições experimentais. Técnicas eletroquímicas e de análise de superfície foram empregadas para avaliar a influência da concentração do eletrólito e do tempo de anodização, na morfologia e na proteção do filme de óxidos formado sobre Ti c.p. em meio de NaCl 0,9%.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Chapas finas de Ti c.p. de dimensões 30 mm x 70 mm foram utilizadas como ânodo em uma célula eletrolítica. Os filmes foram obtidos por anodização aplicando-se uma corrente de 10 mA/cm² por 34 min, em duas concentrações de H₃PO₄ (0,25 e 2,5) mol/L. As amostras utilizadas para a anodização foram preparadas por meio de polimento mecânico. A limpeza das amostras foi feita em banho de ultra-som em etanol.

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM) para a caracterização morfológica dos filmes.

Foram realizadas medidas de potencial em circuito aberto (OCP), de polarização cíclica (CP) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab (Eco Chemie, Netherlands).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em NaCl 0,9%, por conter uma concentração de íons cloreto similar àquela encontrada no plasma sanguíneo.⁽⁹⁾ Para cada tipo de ensaio, foram realizadas duas replicatas de medidas. Foi utilizada

uma célula convencional com três eletrodos, sendo que cada chapa de Ti anodizado constituiu o eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma rede de platina e, como referência, o eletrodo $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}}$, conectado à solução através de um capilar de Luggin.

As medidas de polarização anódica foram registradas a uma velocidade de varredura de 1 mV/s, partindo-se de OCP alcançado no estado estacionário (após 4 h de imersão) para avaliar os limites de passividade das superfícies de Ti modificadas por anodização. As medidas de impedância foram realizadas no potencial de circuito aberto, com a aplicação de uma perturbação de 10 mV de amplitude, dentro da faixa de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz.

3 RESULTADOS

Devido à dificuldade de se evidenciar a presença do filme de óxidos utilizando-se SEM com uma magnificação relativamente baixa (1.000x), também foi realizada a anodização por 7 h, a fim de se produzir filmes mais espessos, da ordem de 1 μm a 10 μm . Na Figura 1 são mostradas as imagens obtidas por SEM da superfície do Ti c.p. polido e anodizado utilizando-se o eletrólito mais concentrado. Comparando-se as duas imagens, verifica-se a não-uniformidade do filme anódico formado sobre o substrato de Ti, a qual é maior após o longo período de anodização.

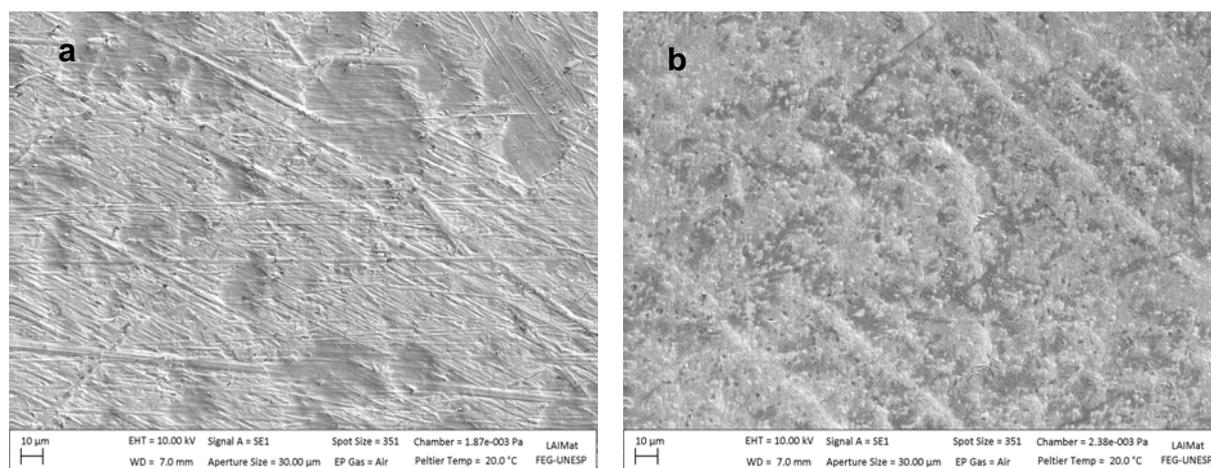


Figura 1. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de Ti c.p.: (a) polido; e (b) após 7 h de anodização em H_3PO_4 2,5 mol/L.

As imagens tridimensionais obtidas por AFM para o Ti polido e anodizado são apresentadas na Figura 2 e revelam claramente a topografia da superfície indicando um aumento da rugosidade superficial com o processo de anodização. Como os filmes finos são comumente mais aderentes, o processo realizado nas presentes condições experimentais pode propiciar a ancoragem de outros depósitos inorgânicos biocompatíveis.

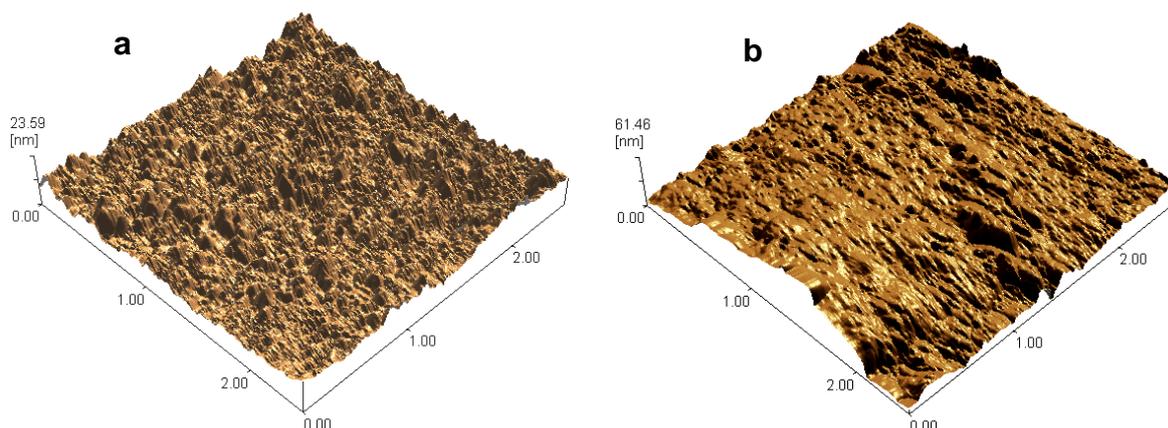


Figura 2. Imagens obtidas por SEM das superfícies modificadas de Ti c.p.: (a) polido; e (b) após 7 h de anodização em H_3PO_4 2,5 mol/L.

A Figura 3 mostra as replicatas das curvas de OCP e de polarização cíclica obtidas em meio de NaCl 0,9% para a amostra de Ti c.p. mecanicamente polida. Uma tendência pode ser observada na forma como o potencial de circuito aberto varia com o aumento do tempo de imersão. No início, estes valores mudam rapidamente para potenciais mais positivos com uma dependência com o tempo de estabilização bastante similar para as duas replicatas desta medida. Entretanto, uma diminuição gradual logo após o início da estabilização do potencial pode indicar que o equilíbrio entre a dissolução e a reparação do filme de óxidos não esteja completamente estabelecido durante este período de imersão. As duas replicatas de polarização cíclica nesta figura exibiram um comportamento típico de passivação imediata na região anódica com boa repetibilidade entre as duas medidas, em toda a extensão do potencial aplicado. Nestas curvas, estão indicados alguns parâmetros com informação quantitativa para avaliar a estabilidade do filme de óxidos nativo e o tipo de processo corrosivo, como E_{pp} , E_b e E_{rp} , que indicam respectivamente, os valores dos potenciais de passivação primária, rompimento de filme e repassivação, a partir dos quais também se podem obter os correspondentes valores de corrente, I_{pp} , I_b e I_{rp} .

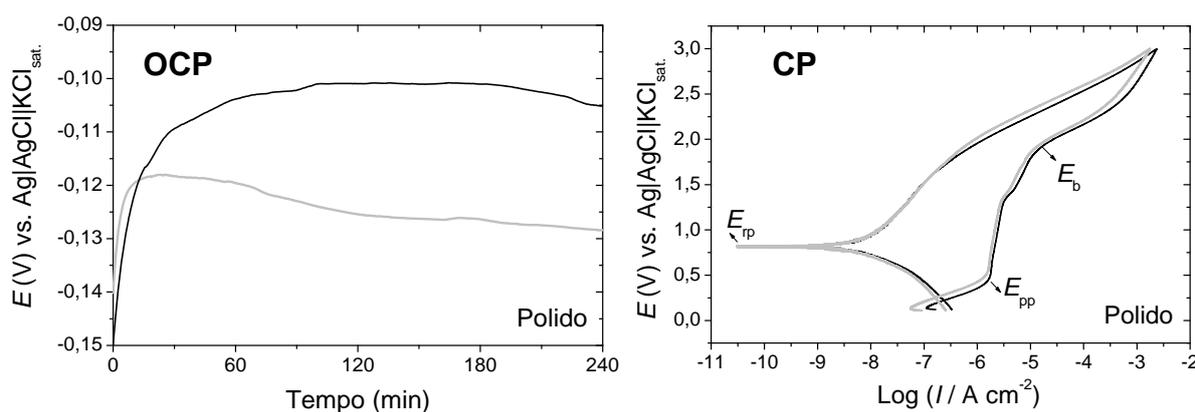


Figura 3. Replicatas das curvas de OCP e CP (1 mV/s) obtidas em NaCl 0,9% para Ti c.p. polido.

Analisando-se as curvas de OCP para as amostras anodizadas em três diferentes condições avaliadas (Figura 4), verificou-se o comportamento ascendente do potencial logo nos primeiros minutos de imersão seguindo-se a mesma tendência da amostra polida (Figura 3). Variações de até aproximadamente 0,10 V entre duas replicatas de uma mesma medida podem ser devidas à não-uniformidade do filme

sobre o substrato ou à heterogeneidade na sua composição, uma vez que estes filmes anódicos são frequentemente representados por uma mistura de óxidos de Ti de diferentes estequiometrias.

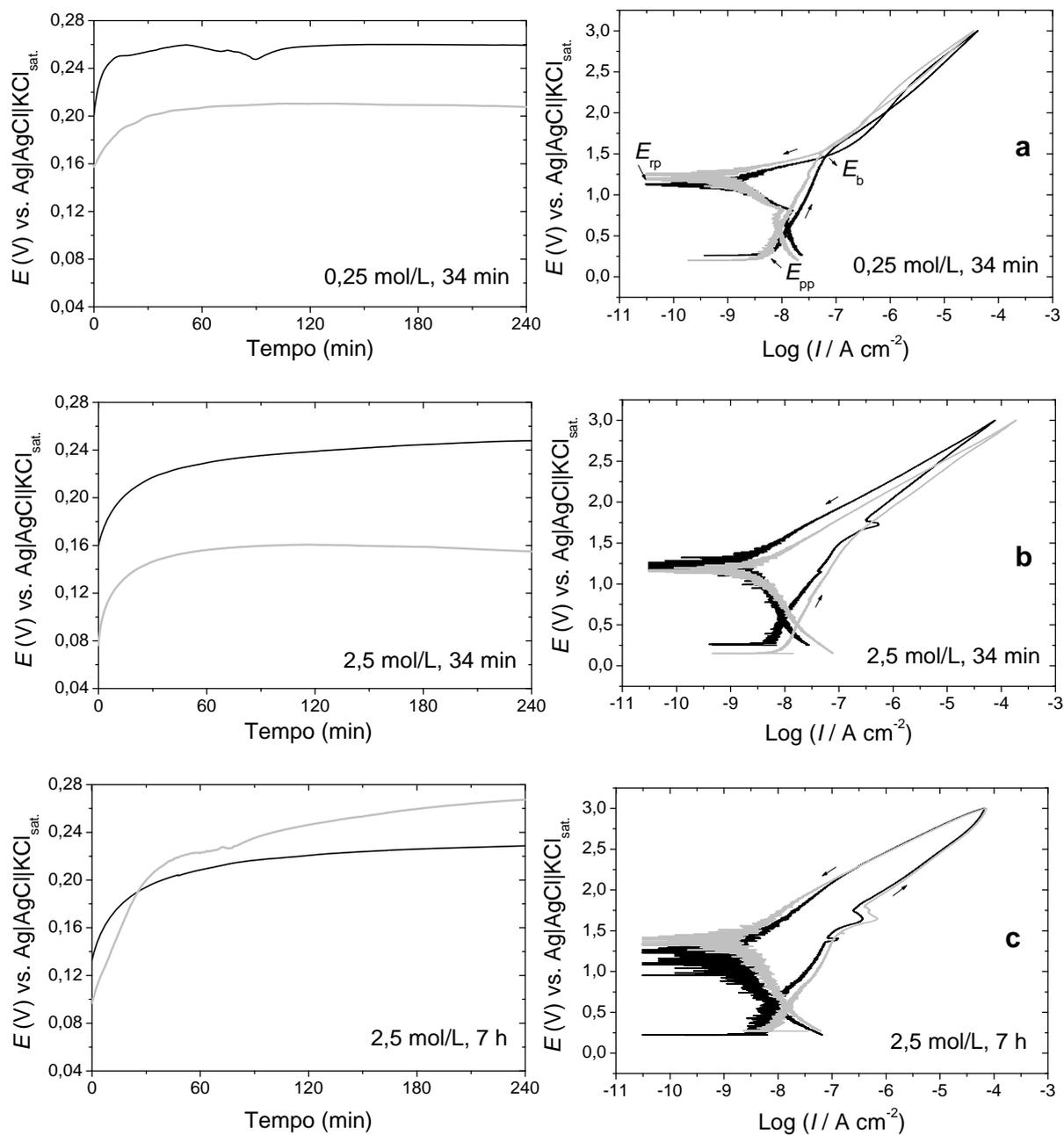


Figura 4. Curvas de potencial em circuito aberto e curvas de polarização cíclica (1 mV/s), obtidas em NaCl 0,9% para Ti anodizado em diferentes condições experimentais: (a) H_3PO_4 0,25 mol/L, 34 min; (b) H_3PO_4 2,5 mol/L, 34 min; e (c) H_3PO_4 2,5 mol/L, 7 h.

Verificou-se que os valores de E_{pp} e de E_{rp} foram muito similares (Figura 4), entretanto, os valores de E_b (potencial de rompimento de filme) foram os mais afetados pelas mudanças nas condições de anodização. Este resultado também está refletido na mudança de histerese das curvas obtidas. Para a chapa de Ti anodizada utilizando-se o eletrólito mais diluído (H_3PO_4 0,25 mol/L), a varredura reversa da curva de polarização iniciou-se a valores de corrente menores que aqueles registrados durante a varredura direta. Isto foi evidenciado até

aproximadamente 2 V, quando uma inversão na histerese marcou o início de um processo de dissolução, o que não ocorreu nas demais condições experimentais.

A histerese negativa foi claramente evidente nas curvas de polarização cíclica das chapas anodizadas utilizando-se o eletrólito mais concentrado (H_3PO_4 2,5 mol/L) (Figuras 4b e 4c), e as diferenças entre os valores de corrente das varreduras direta e reversa foram significativamente maiores, quando comparadas com a condição anteriormente descrita (Figura 4a). Esta região da curva também foi afetada pelo tempo de anodização, o que pode ser observado de acordo com as Figuras 4b e 4c, quando são comparados os perfis potenciodinâmicos dos filmes obtidos a uma mesma concentração de eletrólito (H_3PO_4 2,5 mol/L), porém em diferentes tempos de anodização (34 min e 7 h). Estes resultados podem ser explicados pela diminuição da condutividade do filme decorrente de um aumento na sua espessura, no meio mais concentrado ou no tempo de anodização maior.

Comparando-se as curvas de OCP bem como os perfis potenciodinâmicos das amostras polida e anodizadas (Figuras 3 e 4), observa-se que o potencial de circuito aberto para o filme de óxido nativo foi cerca de 0,1 V menos positivo, quando comparado aos valores dos potenciais de circuito aberto alcançados no estado estacionário dos filmes anódicos. Além disso, os valores de E_{pp} , I_{pp} , E_b e I_b para as amostras anodizadas foram menores que aquele registrado para Ti c.p. polido, implicando que o filme anódico oferece melhor proteção no meio de cloreto.

A Figura 5 mostra os gráficos de EIS obtidos no plano complexo para as superfícies de Ti modificadas. Em todos os casos apresentados observa-se um comportamento aparentemente capacitivo associado com ao menos uma constante de tempo, indicando a predominância de uma camada passiva na interface eletroquímica. A diferença na resistência à corrosão pode ser estimada pela extrapolação dos semicírculos com o eixo real, com a determinação de R_p , a resistência de polarização. Neste sentido, os filmes de óxidos produzidos por anodização (Figuras 5b e 5c), comparado ao filme de óxidos nativo na amostra polida (Figura 5a), fornecem proteção contra a corrosão de uma forma bem mais efetiva. Interessante notar que a amostra polida apresentou as maiores dispersões entre as replicadas das medidas de EIS realizadas, fato provavelmente associado a um processo de preparação superficial menos controlado. Supõe-se que o filme de óxidos, quando formado espontaneamente sobre a superfície de Ti, pode crescer continuamente até alcançar uma estabilidade relativa, o que explica o aumento nos diâmetros dos semicírculos a cada replicada consecutiva, que foi realizada tomando-se uma região distinta de uma mesma amostra (Figura 5a). O aumento de R_p e a maior similaridade entre as replicatas nas amostras anodizadas podem explicar o fato dos filmes mais anódicos serem mais densos e mais estáveis no meio de cloreto que os filmes de óxidos nativos. A estabilidade eletroquímica verificada nos filmes anódicos pode ser originada a partir dos filmes mais espessos, em que estes filmes atuam contra a corrosão oferecendo uma barreira protetora ao substrato metálico.

Pela forma dos semicírculos e pela estimativa de R_p também se observa grande similaridade nas respostas eletroquímicas comparando-se as amostras anodizadas em duas concentrações de H_3PO_4 .

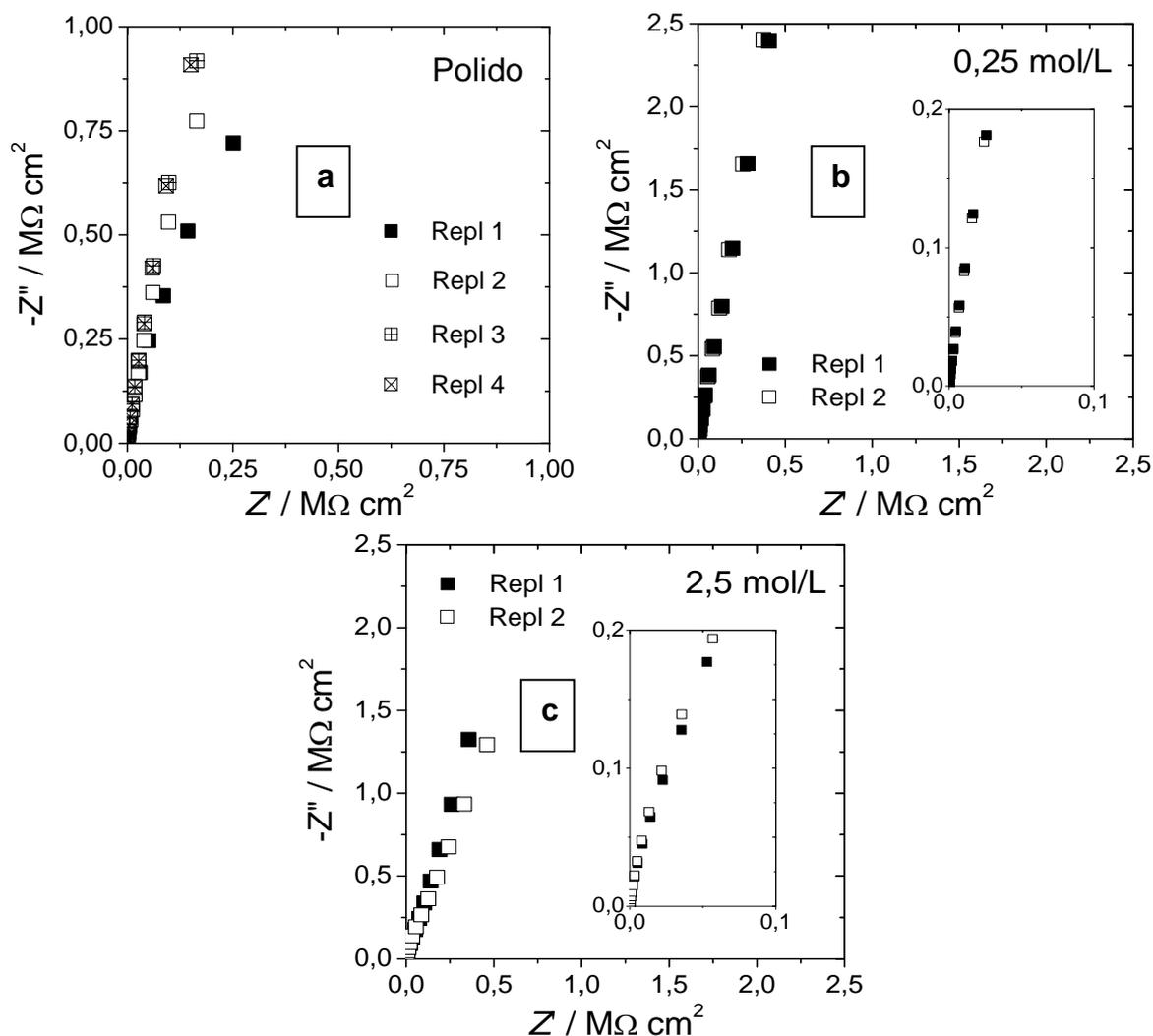


Figura 5. Diagramas de impedância obtidos no formato do plano complexo em NaCl 0,9% para Ti: (a) polido; (b) anodizado por 34 min em 0,25 mol/L de H_3PO_4 ; e (c) anodizado por 34 min em 2,5 mol/L de H_3PO_4 .

4 DISCUSSÃO

Pela comparação dos parâmetros da corrosão apresentados para todos os filmes de óxidos examinados confirmou-se que a resistência à corrosão no meio de cloreto foi maior para as amostras anodizadas em H_3PO_4 . Como era de se esperar, há uma diferença considerável quando são comparadas as amostras anodizadas com a polida. Isto significa que os filmes anódicos apresentam uma estrutura e morfologia distinta daquela que caracteriza os filmes nativos de óxidos de Ti. Sabe-se que os filmes anódicos são mais densos que os filmes nativos^(10,11) e, as variações nos parâmetros do processo de anodização podem conduzir ao aumento na espessura, sobretudo quando estes filmes são formados na presença de íons fosfato, os quais podem ser incorporados dentro do filme tornando-o defeituoso.⁽¹²⁾ Ghicov et al.⁽⁷⁾ obtiveram filmes anódicos de Ti em meio de $(NH_4)H_2PO_4$ contendo NH_4F e também observaram o espessamento do filme como uma função do tempo de anodização. A análise dos filmes pelos autores utilizando XPS revelou a predominância de TiO_2 , embora espécies contendo íons fosfato tenham sido encontradas.

Os resultados apresentados indicam que o processo de anodização contribui para o aumento da espessura e da rugosidade superficial. Esta suposição tem como

suporte as imagens obtidas por SEM e AFM. As áreas cobertas com filmes são eletroquimicamente inativas e a corrente parece fluir pelos poros do filme na interface eletrônica.⁽⁵⁾ De fato, essas imagens também mostram um tipo de irregularidade na morfologia do filme anódico, que tem por efeito, a não-uniformidade no crescimento dos filmes por anodização, o que pode ser responsável pelas oscilações observadas nas replicatas de OCP.

5 CONCLUSÃO

O método de crescimento controlado de filmes finos aplicado sobre superfícies de Ti comercialmente puro, em duas concentrações de eletrólito, conduz à formação de filmes mais estáveis e protetores no meio de cloreto. Com os resultados apresentados neste trabalho constatou-se a ampla possibilidade de combinar os parâmetros do processo de anodização a fim de adequá-los à obtenção de superfícies bioativas, que confirmam aderência e estabilidade no meio fisiológico e que permitam a ancoragem de outros depósitos inorgânicos como as apatitas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Prope/Unesp e Fundunesp pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 PARK, H.H. et al. Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 20, p. 6109-6114, Aug. 2010
- 2 LÓPEZ, M. F., GIMÉNEZ, A., GUTIERREZ, A. Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. *Electrochimica Acta*, v. 48, n.10, p. 1395-1401, April. 2003.
- 3 OKASAKI, Y., GOTOH, E. Comparison release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, v. 26, n. 1, p. 11-21, Jan. 2005.
- 4 LÓPEZ, M. F., GUTIERREZ, A., GIMÉNEZ, J. A. Surface characterization of new-toxic titanium alloys for use as biomaterials. *Surface Science*, v. 300, p. 482-485, 2001.
- 5 FADL-ALLAH, S.A., MOHSEN, Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 20, p. 5849-5855, Aug. 2010.
- 6 LIU, C. et al. Electrochemical stability of TiO₂ nanotubes with different diameters in artificial saliva. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, n. 1, p. 63-67, Oct. 2011.
- 7 GHICOV, A. et al. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochemistry Communications*, v. 7, n. 5, p. 505-509, May. 2005.
- 8 MINDROIU, M. et al. Comparing performance of nanoarchitectures fabricated by Ti₆Al₇Nb anodizing in two kinds of electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 1, p. 193-202, Dec. 2010.
- 9 KOKUBO, T., TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907-2915, May. 2006.
- 10 DIAMANTI, M. V., PEDEFERRI, M. P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, v. 49, n.2, p. 939-948, Feb. 2007.
- 11 NARAYANAN, R., SESHADRI, S. K. Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO₂ and hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V. *Materials Chemistry and Physics*, v. 106, n. 2-3, p. 406-411, Dec. 2007.
- 12 FERREIRA, E.A. et al. Corrosion resistance of the Ti-50Zr at.% alloy after anodization in different acidic electrolytes. *Corrosion Science*, v. 52, n. 12, p. 4058-4063, Dec. 2010.