

## TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS NA COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS BIOMÉDICAS\*

Francielly Moura de Souza Soares<sup>1</sup>  
Ana Isabel de Carvalho Santana<sup>2</sup>  
Emília Monteiro dos Santos<sup>3</sup>  
Luíza Braga Ferreira dos Santos<sup>4</sup>  
Maria Elisa Rodrigues Coimbra<sup>5</sup>  
Paula Anastácia Cairo de Moraes Gomes<sup>6</sup>  
Carlos Nelson Elias<sup>7</sup>

### Resumo

Diferentes materiais metálicos tem sido utilizados em aplicações biomédicas, dentre estes destacam-se os aços inoxidáveis, as ligas de cromo-cobalto e o titânio e suas ligas. Esses materiais possuem alta resistência mecânica, biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. Essa alta resistência à corrosão está relacionada a capacidade destas ligas formarem juntamente com o oxigênio um filme passivo protetor em sua superfície. Esse filme protetor pode ser rompido na presença de alguns íons como fluoretos e cloretos. Este trabalho visou elucidar as propriedades de resistência à corrosão dessas ligas e mostrar por meio de ensaios eletroquímicos a resistência à corrosão de três ligas utilizadas para aplicação biomédica. As três ligas estudadas foram liga de CrCoMo, Ti CP e Ti ECAP. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram polarização potenciodinâmica anódica e polarização potencioestática. Os resultados dessas análises mostraram que as três ligas estudadas possuem alta resistência à corrosão e são passivas. As ligas que apresentaram maior resistência à corrosão foram as ligas de titânio. Não foi observado diferença significativa na resistência entre o Ti CP e o Ti ECAP, a corrente apresentada por essas ligas foram muito próximas.

**Palavras-chave:** corrosão; filme passivo; ligas biomédicas; Biocompatibilidade.

### ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES APPLIED FOR THE COMPARISON OF RESISTANCE TO CORROSION OF BIOMEDICAL ALLOYS

#### Abstract

Different metallic materials are used for biomedical applications such as stainless steels, chromium-cobalt alloys and titanium and its alloys. These materials have high mechanical strength, biocompatibility and high corrosion resistance. This high corrosion resistance is related to the ability of these alloys to form a passive protective film on their surface. This protective film can be disrupted in the presence of some ions such as fluorides and chlorides. This work aimed to elucidate the corrosion resistance properties of these alloys and to show through electrochemical tests the corrosion resistance of three alloys used for biomedical application. The three alloys studied were CrCoMo, Ti CP and Ti ECAP alloys. The electrochemical techniques used were anodic potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization. The results of these analyzes showed that the three alloys studied have high resistance to corrosion and are passive. The alloy with the highest corrosion resistance was titanium alloys. No significant difference in strength was observed between Ti CP and Ti ECAP, the current presented by these alloys was very near.

**Keywords:** Corrosion; Passive film; biomedical alloys; biocompatibility.

<sup>1</sup> *Tecnóloga em Processos Metalúrgicos, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*

- <sup>2</sup> *Química, professor titular, Departamento de Engenharias, Universidade Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>4</sup> *Química, Mestre em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>5</sup> *Dentista, Pós Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>6</sup> *Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*
- <sup>7</sup> *Engenheiro Metalúrgico, professor titular, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais metálicos para aplicação biomédica começou em torno do século 19 e se expandiu após a segunda guerra mundial. As principais características desses materiais são: a elevada resistência mecânica, à fadiga e a fratura. Com isso, estes materiais têm sido utilizados na fabricação de componentes estruturais tendo em vista reforço, estabilização e a substituição de tecidos duros que estão submetidos a altas cargas de tração e compressão. Com isso, as aplicações mais comuns são em implantes dentários, próteses ortopédicas, placas para fixar fraturas, dentre outras[1].

Dentre os principais materiais metálicos utilizados como biomateriais estão o aço inoxidável, o titânio e suas ligas, e as ligas de cromo-cobalto. Na tabela 1 são apresentadas algumas aplicações de metais como biomateriais.

**Tabela 1.** Principais materiais metálicos utilizados para aplicação biomédica adaptado de [1].

Materiais Metálicos	Aplicações
Aço Inoxidável	Fios ortodônticos, stents, instrumentos cirúrgicos
Ligas de Titânio	Implantes odontológicos e ortopédicos, fios ortodônticos
Ligas CrCo	Válvulas cardíacas, componentes protéticos, implantes ortopédicos
Prata	Agente microbiano
Ligas de ouro	Restaurações dentárias

Para serem utilizados como biomateriais, os materiais metálicos precisam respeitar algumas exigências tais como, serem biocompatíveis, terem resistência à corrosão apropriada para a aplicação, não produzirem reações alérgicas ou adversas e não apresentarem toxicidade [2-4].

Nos materiais metálicos o processo de corrosão normalmente é acompanhado de uma liberação de íons no organismo. Todos os materiais metálicos apresentam processo de corrosão em contato com fluídos corpóreos como a saliva e o sangue. Contudo em algumas ligas esse processo é mais acentuado que em outras [3].

A corrosão pode levar a efeitos indesejados em relação a estética e ao organismo. Os íons liberados no organismo podem ser prejudiciais a saúde humana. Esses íons metálicos liberados podem ser transportados e ocasionar acúmulo de íons em órgãos, carcinomas e alergias, além de diminuir a eficácia do material em uso. Por isso, é de grande importância que se saiba a quantidade íons que cada material libera no organismo. Normalmente as ligas utilizadas para essas aplicações são altamente resistentes à corrosão. Esta alta resistência à corrosão é diretamente ligada a formação de um filme de óxido passivo que se forma em presença do oxigênio. Normalmente as ligas de titânio apresentam a espessura de óxido em torno de 10nm e as ligas de cromo-cobalto 2,5nm[6-8].

Alguns fatores influenciam diretamente na estabilidade desse filme de óxido como a variação de pH, presença de íons cloreto e fluoreto, micromovimentações e algum outro tipo de perturbação. Estes fatores podem ocasionar a ruptura desse filme passivo que acelera a liberação de íons no organismo. Entretanto, nessas ligas ocorre um processo de repassivação, que está diretamente ligado a recuperação do filme rompido, formando novamente o filme protetor, o que acarreta em um aumento

da corrente na região onde o filme foi rompido. O comportamento desses íons deve ser investigado, pois nem todos os íons liberados são tóxicos ao organismo[6-8].

Comentado [L1]: São tóxicos ou não?

Além do efeito acelerador do cloro na dissolução e falha do filme passivo, o cálcio e o fosfato são responsáveis por retardarem a taxa de repassivação da camada de óxido. Isto é de grande importância, uma vez que a cinética de repassivação determina a taxa de liberação dos íons metálicos em todos os casos de eventos de ativação e repassivação cíclica na superfície[8-10].

Nas ligas de titânio o óxido formado na superfície é responsável pela alta resistência à corrosão, e também pela osseointegração. Sendo que a osseointegração é quando ocorre a formação de tecido ósseo entorno do implante, no qual promove uma união firme entre o osso e o implante.

Dentre as principais ligas utilizadas para a aplicação biomédica, o aço inoxidável é o mais susceptível à corrosão, devido ao seu filme ser menos resistente. Muitas vezes devido a isso ocorre uma limitação do emprego dessas ligas para aplicações permanentes como implantes [5].

O objetivo deste trabalho foi elucidar através de técnicas eletroquímicas a resistência à corrosão de algumas ligas utilizadas para aplicação biomédica. As ligas estudadas foram TiCP (titânio comercialmente puro), Ti ECAP (titânio nanocristalino) e a liga de CrCo. Essas três ligas são muito utilizadas na odontologia e estão em contato constante com a saliva.

## 2 DESENVOLVIMENTO

Para a realização deste trabalho foram utilizadas ligas comerciais de CrCo, Ti CP (titânio comercialmente puro) e Ti ECAP (titânio nanocristalino). O titânio nanocristalino é a liga TiG4 submetida a um tratamento com alta taxa de deformação a frio para obter o refinamento dos grãos e aumentar a resistência mecânica. A liga de CrCo foi produzida seguindo a especificação da norma ASTM F1537.

Os ensaios eletroquímicos realizados foram medida de potencial de circuito aberto, curva de polarização potenciodinâmica e polarização potencioestática. O equipamento utilizado para os ensaios foi um potenciostato da OMNIMETRA Instrumentos PG-3901 e uma célula eletroquímica de três eletrodos sendo o eletrodo de referência o calomelano, contraeletrodo a platina e o eletrodo de trabalho a liga estudada.

Inicialmente durante 3600s foi observado a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) e após realizada a curva de polarização potenciodinâmica anódica, utilizando velocidade de varredura de 0,01V/s. O eletrólito utilizado para as análises foi NaCl 0,9% em meio aerado e temperatura ambiente.

A polarização potencioestática foi realizada em um potenciostato/ galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N e foi aplicado três diferentes potenciais 150mV, -150mV, -300mV e -800mV. Estes potenciais foram escolhidos após o ensaio de polarização potenciodinâmica. O eletrólito e a célula foram os mesmo utilizados para as outras análises eletroquímicas.



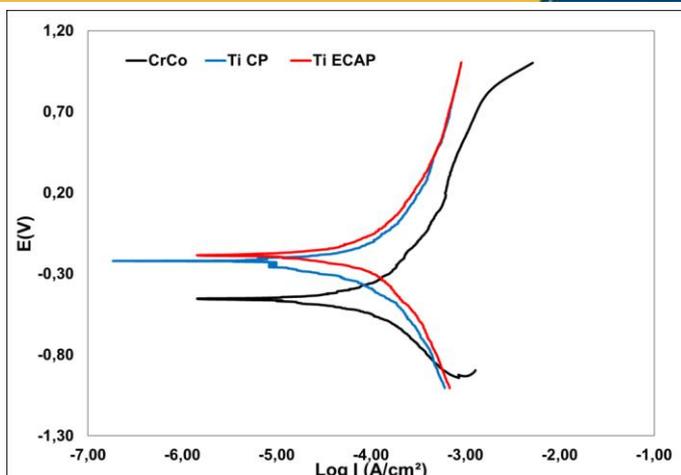
Figura 1. Potenciostato e célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente durante 3600s foi observado a evolução do potencial de circuito aberto. Esse potencial é formado quando a liga é imersa no eletrólito, e forma uma interface condutor metálico e condutor iônico. Essa interface é caracterizada por não possuir uma distribuição não homogênea de cargas. Então, se forma uma diferença de potencial entre a superfície do metal e o eletrólito, denominada de potencial de eletrodo que quando medida em relação ao eletrodo de referência é chamado de potencial de circuito aberto[11]. Esse potencial é medido para que ocorra um equilíbrio entre o metal e a solução. Após então foi realizada a curva de polarização potenciodinâmica. O potencial das três ligas permaneceu entorno de -150mV e não apresentou diferença significativa entre elas. Os valores podem ser observados na tabela 2.

Na figura 2 observa-se a curva de polarização potenciodinâmica anódica das três ligas estudadas Ti CP, Ti ECAP e CrCo. Normalmente, as curvas de polarização de materiais com alta resistência à corrosão possuem região passiva e são divididas em quatro regiões. Estas regiões são divididas em catódicas, região do potencial de corrosão, região passiva e região transpassiva. Na região catódica, o aumento da densidade de corrente ocorre devido à redução de água e oxigênio. A região do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) ocorre a alteração da corrente catódica para anódica, nesta região é possível determinar a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ). A região passiva é caracterizada pela formação do filme de óxido na superfície do material. A última é a transpassiva, definida pelo potencial de pite. As ligas de titânio não apresentam região de transpassividade [8].

Observa-se na curva de polarização potenciodinâmica que as ligas de CrCo apresentam menor resistência à corrosão que comparado as ligas de titânio. Ocorre um deslocamento da curva para valores de densidades de corrente maiores tanto no ramo anódico, quanto no ramo catódico. O  $E_{corr}$  apresenta um deslocamento para valores mais catódicos, indicando que esta liga é menos nobre que a liga de titânio e que o íons de cloretos têm maior influência na resistência à corrosão. Comparando as ligas de titânio, no ramo anódico não foi observado um aumento significativo da corrente. Entretanto no ramo catódico o Ti ECAP apresentou um aumento.



**Figura 2.** Curva de polarização potenciodinâmica anódica das ligas Ti-CP, Ti- ECAP e CrCo em meio de NaCl 0,9% utilizadas para aplicação biomédica.

**Tabela 2.** Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de polarização.

Ligas	OCP	$I_{pass}$	$E_{corr}$
CrCo	-0,1498	$3,40 \pm 0,350$	$-0,4427 \pm 0,009$
Ti Cp	-0,1500	$-3,57 \pm 0,362$	$-0,2096 \pm 0,020$
Ti ECAP	-0,1503	$-3,38 \pm 0,372$	$-0,2115 \pm 0,038$

Os valores de potencial de corrosão observados na tabela 2 mostram que não há uma variação significativa de potencial entre as ligas de titânio. Porém, em relação a liga de CrCo observa-se valores mais negativos.

Observa-se na figura 3 as curvas obtidas nos ensaios de cronoamperometrias das ligas de Ti CP, Ti ECAP e CrCo em meio de NaCl 0,9%. Nota-se que nos potenciais 150mV, -150mV e -300mV não ocorre aumento da corrente nas três ligas estudadas. As correntes estão muito próximas de zero, indicando que nesses potenciais seus filmes estão passivos e protegem o material. Entretanto, no potencial aplicado de -800mV, que se encontra na região catódica das ligas, mostra que para CrCo e Ti ECAP ocorre uma variação da corrente, ou seja, nessa faixa de potencial esses materiais estão suscetíveis às reações catódicas. Não ocorreu aumento de corrente para a liga Ti CP. Isso corrobora com a curva de polarização potenciodinâmica em que o Ti ECAP e a liga CrCo apresentaram um deslocamento da curva para valores maiores de corrente.

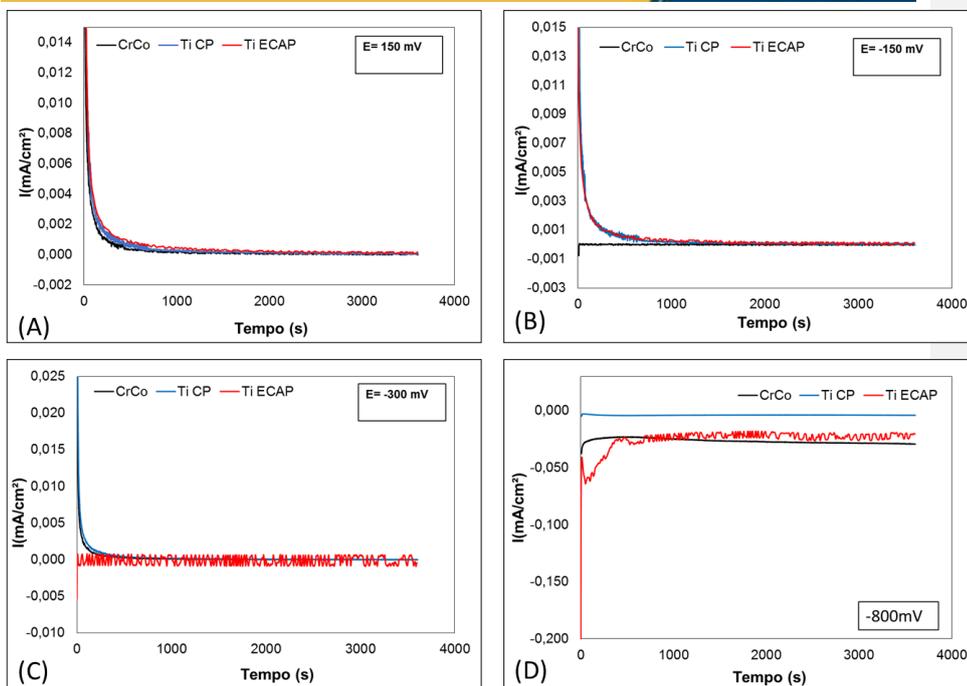


Figura 3. Curva de polarização potencioestática das ligas Ti-CP, Ti- ECAP e CrCo em meio de NaCl 0,9% em diferentes potenciais (a) 150mV, (b) -150mV, (c) -300mV e (d).

#### 4 CONCLUSÃO

Levando em consideração os aspectos observados na curva de polarização potenciodinâmica podemos concluir que todas as ligas estudadas são ligas com alta resistência à corrosão. Todas apresentam a formação de um filme protetor em sua superfície e isso pode ser comprovado devido a curva de polarização apresentar região passiva.

Comparando a resistência à corrosão das três ligas, a liga que apresenta menor resistência à corrosão foi a liga de CrCo. Esta apresenta uma maior densidade de corrente comparado com as ligas de titânio.

Na polarização potencioestática observou-se que não há um aumento da corrente para os potenciais 150mV, -150mV e 300mV. Entretanto em -800mV há um aumento da corrente para valores catódicos sugerindo uma possível deposição na superfície da liga.

Dado o exposto pode-se concluir que estas ligas apresentam a resistência à corrosão apropriada para a aplicação biomédica como tem sido elucidado na literatura.

## Agradecimentos

Agradecemos as agências de fomento CAPES e CNPq pelos recursos financeiros destinados ao programa de bolsa e à execução deste projetos e a empresa CONEXÃO LTDA pelo fornecimento das amostras.

## REFERÊNCIAS

- 1 Pires, A. L. R., Bierhaltz, A. C. K., & Moraes, A. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e Mercado. Química Nova, 2015, v. 38, p. 957-971.
- 2 Lu, J., Zhang, Y., Hu, W., Zhang, W., Zhao, Y., Zhang, Y. Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants. Applied Surface Science, 2018, v. 434, p. 63-72.
- 3 El-Bediwia, A., Saada, M., El-Fallal A. A., & El-Helaly, T. Electrochemical corrosion behavior, Vickers microhardness, and microstructure of Co–Cr and Ni–Cr dental alloys. Radiation Effects & Defects in Solids, 2009, v. 164, p. 712–718.
- 4 Bauer, S., Schmuki, P., Mark, K. V. D., & Park, J. Part I: Materials and surfaces Engineering biocompatible implant surfaces. Engineering biocompatible implant surfaces, 2013, v. 58, p. 261–326.
- 5 Giordani, E. J., Ferreira, I., Balanci, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. Revista Escola de Minas, 2007, v. 60, p.55-62.
- 6 Hanawa, T.. Metal ion release from metal implants. Materials Science Engineering C, 2004, v. 24, p. 745- 752.
- 7 Hukovic, M. e Babic, R.. Passivation and corrosion behaviours of cobalto and cobalt–chromium–molybdenum alloy. Corrosion Science, 2007, v. 49, p. 3570–3579.
- 8 Valero, A. M., Muñoz, A. I., Pina, V. G., Ruiz, M. F. S.. Electrochemical Behaviour and Galvanic Effects of Titanium Implants Coupled to Metallic Suprastructures in Artificial Saliva. Materials, 2018, v. 171 , 1-19.
- 9 Wang, G., Wan, Y., Wang, T., Liu, Z.. Corrosion Behavior of Titanium Implant with different Surface Morphologies. Procedia Manufacturing Science Direct, 2017, v. 10, p. 363-370.
- 10 Hukovic, M. e Babic, R.. Passivation and corrosion behaviours of cobalto and cobalt–chromium–molybdenum alloy. Corrosion Science, 2007, v. 49, p. 3570–3579.
- 11 Souza, R. A., Mota, D. P., Paula, S. R., Agostinho, S. M. L., Silva, M. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica. Anais da reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.