

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO ANODIZADO PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES DENTÁRIOS EM MEIOS FLUORETADOS

Fábio de Souza (1,2)
Tânia Maria Cavalcanti Nogueira (2)
Norman Duque Penedo (2)
Carlos Nelson Elias (3)

(1) fab_souza@hotmail.com

(2) Universidade Federal Fluminense – UFF. Avenida dos Trabalhadores, n°. 420. Volta Redonda - Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 27255-125. Telefone: +55 24 3344-3030. Fax: +55 24 3344-3029

(3) Instituto Militar de Engenharia, Pr General Tibúrcio 80, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO

O titânio e suas ligas têm sido empregados em implantes dentários devido a sua biocompatibilidade e resistência à corrosão. Esta resposta favorável do titânio é atribuída ao filme de TiO_2 formado espontaneamente ou por anodização na superfície do metal. O objetivo desse trabalho é estudar a resistência à corrosão em meios fluoretados do titânio grau ASTM 4 passivado. Este estudo foi realizado utilizando-se técnicas eletroquímicas de cronopotenciometria e voltametria. Utilizou-se soluções aquosas de 1% de NaCl contendo 0.1 % de NaF em valores de pH 2.0, 4.0 e 6.0. Os resultados de cronopotenciometria evidenciaram a estabilidade química dos filmes obtidos por anodização. Em contra partida, o filme de óxido nativo apresentou dissolução química com o aumento da acidez do meio. Nos ensaios de voltametria anódica não foi evidenciado o aparecimento de pites para nenhuma condição. Na varredura catódica foi possível observar a redução de todos os filmes.

Palavras-chave: Titânio, corrosão, biocompatibilidade, TiO_2 .

INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados na área biomédica e odontológica devido às suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e excelente a biocompatibilidade^(1,2). Esta resposta favorável do titânio é atribuída ao

filme de TiO_2 formado espontaneamente ou por anodização na superfície do metal. Na prática odontológica o titânio é utilizado como implantes dentários e desta forma permanece em contato com diversas soluções: a saliva com $\text{pH} = 5.3$, alimentos com valores de pH que variam de 2 à 11, produtos de reações bacterianas, e ainda os íons de flúor presentes em produtos utilizados em higiene bucal ⁽³⁾. Estes íons têm sido divulgados como agressores do filme de óxido (TiO_2) formado espontaneamente na superfície do titânio ⁽⁴⁾. Embora sejam bastante eficazes na prevenção da cárie dentária, os íons de flúor encontrados em enxaguatórios bucais e cremes dentais associados a valores de pH entre 3,5 e 7,0 não são recomendados aos pacientes usuários de próteses dentárias de titânio ⁽⁵⁾.

Segundo Cai e col. ⁽⁶⁾ o filme de passivação formado espontaneamente pelo titânio e algumas de suas ligas consiste principalmente de dióxido de titânio amorfo (TiO_2). As propriedades físico-químicas e eletroquímicas deste óxido, que são parâmetros importantes na verificação da biocompatibilidade, determinam a estabilidade e duração no ambiente biológico.

A influência do pH da solução na estabilidade dos óxidos de titânio é bastante significativa. Segundo o diagrama de Pourbaix os íons de titânio são mais solúveis em soluções de pH mais ácidos ⁽⁷⁾, e a quantidade de titânio dissolvido tende a decrescer com o aumento da concentração de hidrogênio. Segundo Huang ⁽⁸⁾ na cavidade oral, especialmente na placa dental, onde ocorrem a formação de ácidos orgânicos como láctico e o fórmico, através da digestão bacteriana, a variação do pH pode ocorrer entre 2,0 à 11,0 dependendo do tipo de substâncias e alimentos consumidos. Por exemplo, o açúcar sob determinadas condições pode reduzir o pH à 4,0.

A ação dos íons de flúor tem sido preconizada por alguns autores como um agente agressor do filme de passivação de óxido de titânio ^(9,2). Segundo Kaneko e col. ⁽¹⁰⁾ a formação de íons complexos de titânio e flúor que são muito estáveis e solúveis em solução inibe a repassivação. Nestas condições, algumas áreas da superfície do metal tornam-se susceptíveis ao fenômeno de corrosão localizada chamados de pites ⁽¹⁰⁾.

Uma outra possibilidade de destruição do filme de passivação do titânio seria a tendência à dissolução química do óxido de titânio. Desta forma a proposta deste trabalho é caracterizar o comportamento eletroquímico dos filmes de óxido de titânio obtidos por anodização ⁽¹¹⁾ e dos obtidos espontaneamente, quando submetidos a


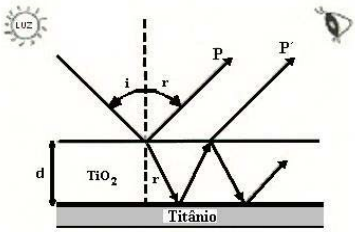
soluções contendo íons de flúor (0,1%) e com diferentes valores de pH (2, 4 e 6). A investigação da resistência à formação de pites foi realizada por voltametria anódica. Para a determinação da resistência a dissolução química foi utilizada a técnica da cronopotenciometria. Ensaios de voltametria catódica também foram realizados no sentido de verificar a estabilidade do filme quanto à redução eletroquímica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados corpos de prova cilíndricos com 6 mm de diâmetro e com altura de 9,85mm, fabricadas em titânio grau ASTM 4 [O (0,40%), Fe (0,50%), H (0,015%), C (0,10%), N (0,05%)] pela Conexão Sistema e Próteses.

Com a finalidade de retirar a camada de óxido nativa, utilizou-se como agente decapante uma solução composta de ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃), com tempo de imersão igual a 30 segundos. Após o ataque químico as amostras foram lavadas com água deionizada e preparadas para a execução do polimento. As amostras foram polidas mecanicamente com pasta de diamante 0,6µm onde se obteve rugosidade média Ra = 0,35. Após o polimento as amostras foram lavadas com água destilada, limpas com acetona para remoção de possíveis resíduos orgânicos e secas ao ar forçado aquecido 50°C.

As amostras foram coloridas pelo processo de anodização utilizado por Souza ⁽¹²⁾, onde foram obtidas as cores (azul, amarelo, rosa e verde) (figura 1), que evidenciam o crescimento das camadas do óxido (TiO₂) até diferentes espessuras. Esse comportamento pode ser explicado pela teoria de interferência de luz nos meios filmes-metal ⁽¹²⁾. Esse fenômeno é provocado pela interferência da luz refletida e refratada pelas superfícies superior e inferior da película (figura 2) em diferentes pontos, provocando interferência construtiva de diferentes comprimentos de onda, o qual fornece a sensação de cores.

	
<p>Figura 1 - Titânio anodizado com diferentes espessuras de óxidos (diferentes cores).</p>	<p>Figura 2 – Esquema de reflexão e refração dos feixes de luz na camada de óxido de titânio.</p>

As espessuras dos óxidos foram calculados através da equação 1 utilizando os valores dos comprimentos de onda, conforme mostrado na tabela 1:

$$d = \frac{m \lambda}{2 n} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

d = espessura do filme TiO₂ teórico (Å)

m = número de ordem de interferência

n = índice de refração do filme (entre 2,5 e 2,7)

λ = comprimento de onda (Å)

Cor	Comprimento de onda (Å)	Espessura calculada (Å)
Azul	4870	1873
Amarelo	6570	2527
Rosa	7200	2769
Verde	5525	3188

Tabela 1 – Valores das espessuras do óxido de titânio calculadas a partir dos valores de comprimentos de onda.

As amostras de titânio passivado espontaneamente na atmosfera (óxido nativo) e titânio passivado por anodização foram submetidas aos ensaios eletroquímicos nas seguintes soluções:

Solução nº1 - Solução aquosa com 1% NaCl com adição de 0.1% NaF e pH = 6,0

Solução nº2 - Solução aquosa com 1% NaCl com adição de 0.1% NaF e pH = 4,0

Solução nº3 - Solução aquosa com 1% NaCl com adição de 0.1% NaF e pH = 2,0

Para a verificação da estabilidade dos filmes quanto à dissolução química, foi utilizada a técnica da cronopotenciometria para o acompanhamento do potencial a circuito aberto com o tempo. Para tal foi utilizado um registrador ECB - modelo RB 400 - conectado a um eletrodo de referência de calomelano em KCl 1M (ERC) e ao eletrodo de trabalho (Ti) ambos imersos numa célula eletroquímica contendo a solução em estudo. Os ensaios foram realizados nas soluções acima citadas e o tempo de imersão foi de 45 minutos (tempo necessário para estabilização do potencial).

Ensaio de voltametria anódica foram realizados para a verificação da formação de corrosão localizada na forma de pites. O potencial inicial de varredura

foi sempre igual ao potencial a circuito aberto e a velocidade de varredura foi 5mV/s.

O potencial final foi igual a 2V. Foi utilizado um sistema a três eletrodos conectados a um potenciostato PAR 273A, sendo o eletrodo de trabalho a amostra de titânio, o eletrodo de referência um eletrodo de calomelano em KCl 1M (ERC) e um contra eletrodo de platina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESTABILIDADE DOS FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO QUANTO À DISSOLUÇÃO QUÍMICA

A figura 1 mostra a variação do potencial a circuito aberto em função do tempo para todos os óxidos quando imersos na solução nº 1 com pH = 6,0.

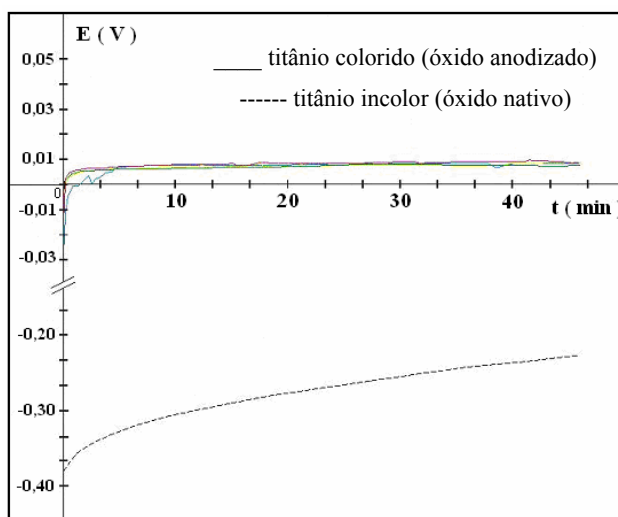


Figura 1 – Cronopotenciometria para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH=6,0.

Pode-se observar uma significativa diferença entre os potenciais registrados para os óxidos obtidos por anodização e o óxido nativo. No caso do titânio anodizado (todas as cores) não ocorreu dissolução química dos filmes até 45 minutos de imersão nesta solução. O comportamento e o valor do potencial indicam uma passivação muito estável e eficaz. Para o óxido nativo observa-se o crescimento de um filme significativamente menos passivante após a imersão da amostra na solução até 45 minutos de ensaio. A figura 2 mostra a variação do potencial a circuito aberto em função do tempo, para todos os óxidos quando imersos na solução nº. 2 com pH = 4,0.

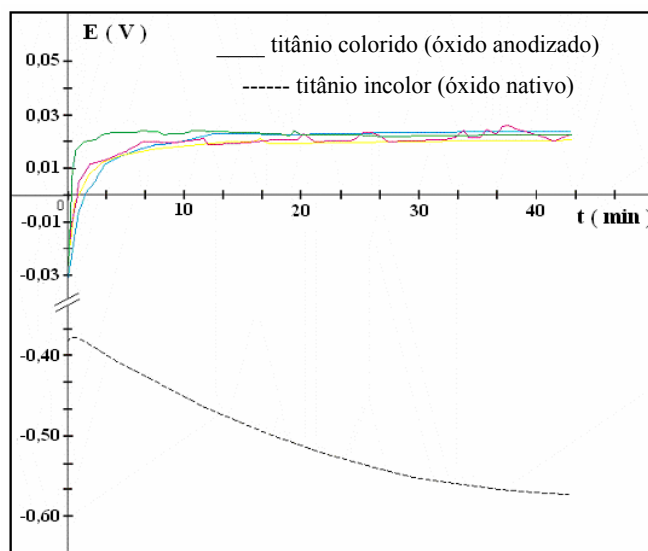


Figura 2 – Cronopotenciometria para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH=4,0.

Como na solução anterior, observa-se uma significativa diferença entre os potenciais medidos para o titânio anodizado e o titânio com óxido nativo. O titânio anodizado (todas as cores) apresenta uma passivação muito estável até 45 minutos de imersão. No entanto, no caso do titânio com óxido nativo, o comportamento cronopotenciométrico indica a ocorrência de dissolução química desse pH.

A figura 3 apresenta os resultados obtidos para todos os óxidos quando imersos na solução nº. 3 com pH = 2,0.

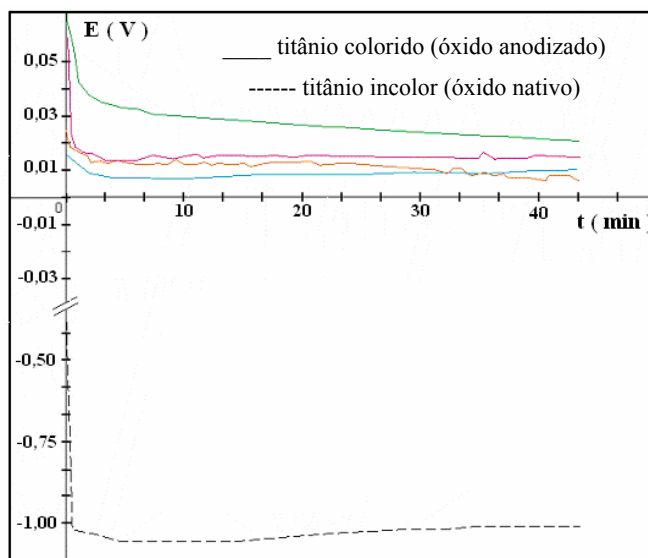


Figura 3 – Cronopotenciometria para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH=2,0.

Observa-se que para todos os óxidos obtidos por anodização, os potenciais medidos tendem a se estabilizar no mesmo valor obtido nas soluções anteriores, evidenciando mais uma vez uma passivação estável. Para o óxido nativo o comportamento cronopotenciométrico mostra uma rápida dissolução química logo após imersão da amostra na solução.

A Figura 4 apresenta os valores dos potenciais estabilizados a circuito aberto em função dos diferentes pH analisados resumizando todos os resultados de cronopotenciometria.

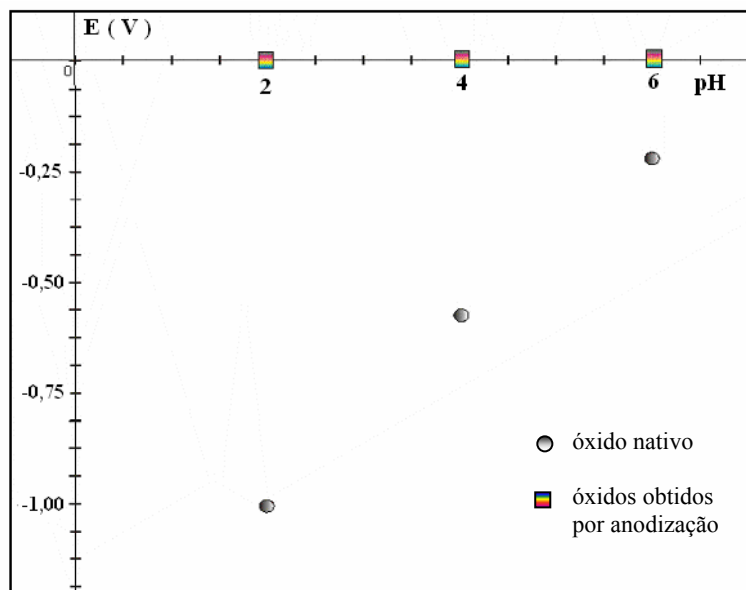


Figura 4 – Potenciais estabilizados após 45 minutos de cronopotenciometria.

Com os resultados obtidos até aqui, conclui-se que o filme de óxido nativo apresenta passivação instável decorrente da solubilidade nas soluções de pH = 4,0 e pH = 2,0. Os filmes de óxido de titânio obtidos por anodização apresentam passivação estável para todos os valores de pH estudados não apresentando nenhuma diferença de comportamento entre si.

RESISTÊNCIA A CORROSÃO LOCALIZADA (FORMAÇÃO DE PITES) PARA O TITÂNIO DE ÓXIDO NATIVO E TITÂNIO ANODIZADO.

A tendência à formação de pites foi estudada pela aplicação da técnica da voltametria anódica. Os potenciais iniciais de varredura foram os potenciais estabelecidos a circuito aberto.

A figura 5 apresenta a voltametria anódica para todos os óxidos imersos na solução nº. 1 em pH = 6,0.

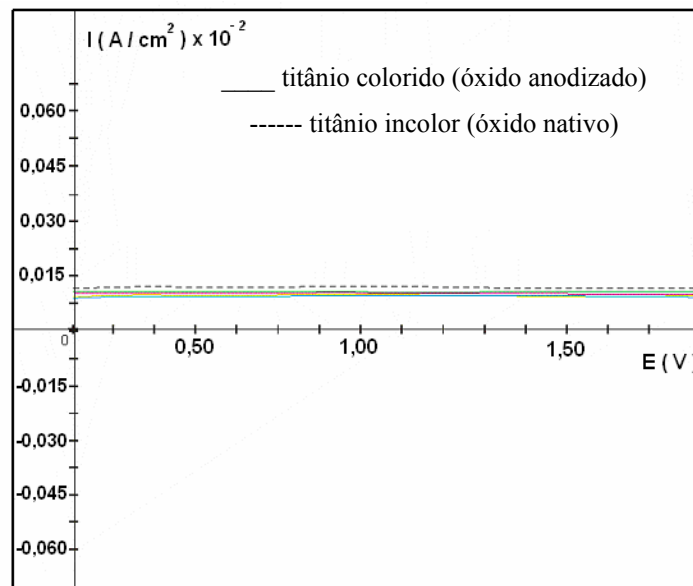


Figura 5 – Voltametria anódica para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH = 6,0. $v = 5 \text{ mV / s}$

A figura 6 mostra a variação da corrente anódica em função dos potenciais aplicados, para todas as cores de óxidos, quando imersos na solução nº. 2 com pH = 4,0.

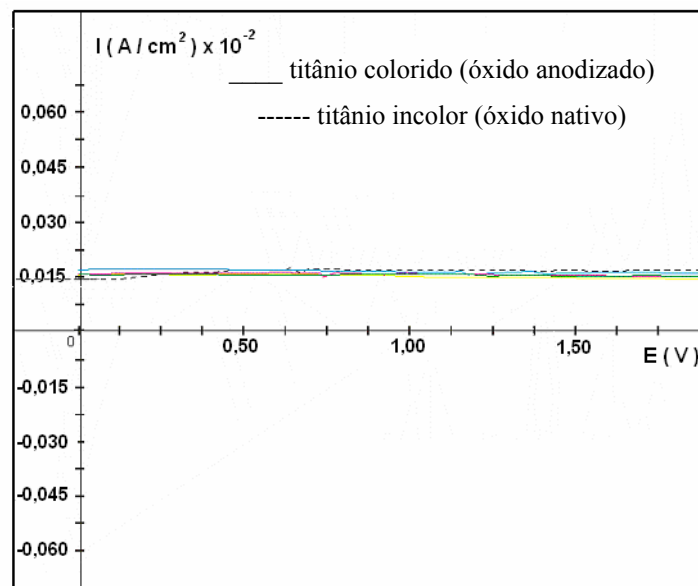


Figura 6 – Voltametria anódica para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH = 4,0. $v = 5 \text{ mV / s}$

Observa-se a ausência de formação de pites para todas as amostras em ambas as soluções. Uma outra observação importante está relacionada com o estabelecimento de um mesmo valor de densidade de corrente de passivação para todos os óxidos obtidos por anodização e óxidos nativos.

A figura 7 apresenta a voltametria anódica para todos os óxidos imersos na solução nº. 2 em pH = 2,0.

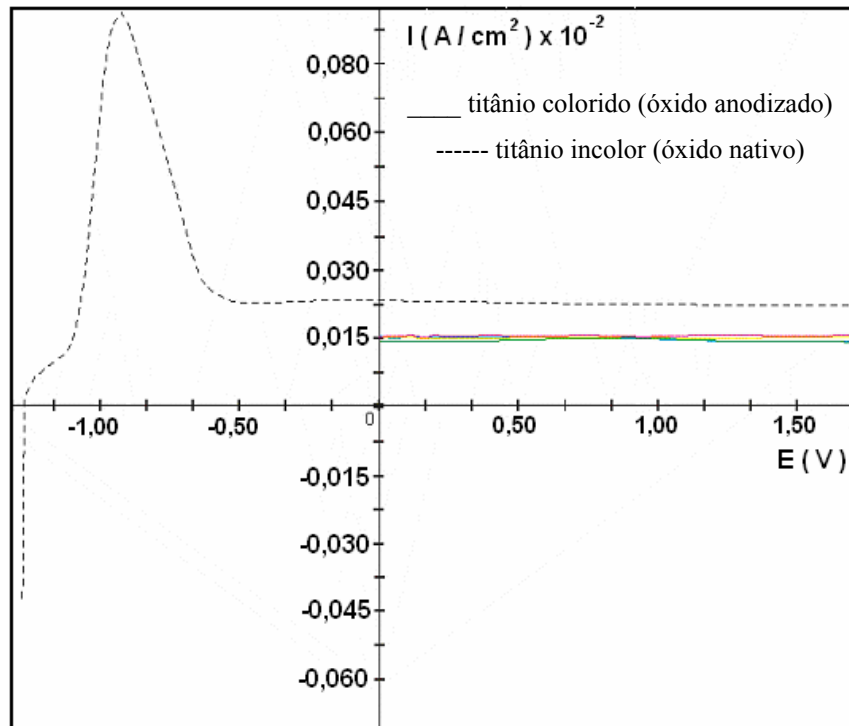


Figura 7 – Voltametria anódica para todos os óxidos de titânio em solução de NaCl 1 % com 0.1 % de NaF e pH = 2,0. ($v = 5 \text{ mV / s}$)

Analogamente aos casos anteriores, para as amostras de titânio anodizado (todas as cores) o processo de passivação permanece estável durante toda a varredura. Para o titânio com óxido nativo a varredura tem início num potencial muito mais negativo que para as amostras anodizadas. Isso ocorre como conseqüência da dissolução química do filme de óxido nessa solução conforme observado anteriormente nos ensaios de cronopotenciometria. Entretanto com o início da varredura observa-se a formação de uma camada de filme (incolor) com densidade de corrente de passivação acima do valor observado para as amostras anodizadas.

Podemos concluir dos ensaios de voltametria anódica que em nenhum caso observa-se aparecimento de corrosão localizada na forma de pites.

Apenas a amostra de titânio com óxido nativo teve um comportamento diferenciado em solução de pH = 2,0.

CONCLUSÕES

➤ De todos os resultados apresentados podemos concluir que os óxidos de titânio obtidos por anodização apresentam grande estabilidade química não apresentando dissolução em nenhuma solução estudada.

➤ Com relação ao óxido de titânio incolor foi observado um processo de dissolução química que aumenta com a diminuição do pH da solução.

➤ A polarização anódica do titânio anodizado não apresentou aparecimento de pites nas soluções estudadas. O mesmo pode se dizer com relação ao titânio com óxido nativo.

➤ De todos os ensaios realizados não foi possível observar diferença entre o comportamento para todas as cores de óxidos obtidos por anodização. Apenas o titânio com óxido nativo apresentou comportamento diferenciado.

➤ Ensaios prévios de polarização catódica mostram que a redução catódica dos filmes é possível somente em soluções de pH = 2,0. Este estudo está sendo realizado e os resultados serão apresentados em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

1. Aziz-Kerrzo, M. et al. **Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium based implant materials.** *Biomaterials* 22 (2001) 1531-1539.
2. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Swayih, N. A. Al-Mobarak and A. S. Al-Jabab. **Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media.** *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 320–329
3. N. Schiff, B. Grosgeat, M.Lissac, F. Dalard. **Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys.** *Biomaterials* 23 (2002) 1995–2002.

4. Reclaru, L.; Meyer, J.M. **Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry.** *Biomaterials* 19 (1998) 85-92.
5. N. Schiff, B. Grosgeat, M.Lissac, F. Dalard. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. *Biomaterials* 25 (2004) 4535–4542.
6. Cai, Z; et al. **Electrochemical characterization of cast titanium alloys.** *Biomaterials* 24 (2003) 213–218
7. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2nd ed. Nace,TX,USA; 1974, p213.
8. Huang, H. **Effects of fluoride concentration and elastic strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium.** *Biomaterials* 23 (2002) 59-63.
9. G. Mabileau, S. Bourdon, M.L. Joly-Guillou, R. Filmon, M.F. Baslé and D. Chappard. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 121–129.
10. Kaneko, K.; et al. Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solutions. *Biomaterials* 24 (2003) 2113-2120.
11. Souza, F. **Coloração de titânio para próteses dentárias.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica, Volta Redonda – RJ, 2003.
12. hrapovic, S et all. **Morphology, chemical composition and electrochemical characteristics of colored Ti.** *Langmuir* 2001, 17:3051-3060.

THE CORROSION RESISTANCE OF ANODIZED TITANIUM FOR DENTAL IMPLANTS APPLICATIONS IN FLUORIDE SOLUTIONS

Abstract

Titanium and its alloys are well employed as dental implants for their biocompatibility and corrosion resistance. Both characteristics are attributed to the presence of a film of TiO_2 which can be spontaneously or anodically grown on the surface of the metal. The aim of this work is to study the corrosion resistance of passivated titanium ASTM grade 4 in fluoride solutions. Electrochemical techniques as chronopotentiometry and voltametry were used in solutions of 1% NaCl with additions of 0.1% NaF and pH values of 2.0, 4.0 e 6.0. The chronopotentiometric results showed that the films anodically grown present chemical stability. In the case of the films spontaneously grown chemical dissolution could be observed with the increasing acidity of the medium. Pite corrosion could not be observed in any voltametric anodic scan. All the TiO_2 films were cathodically reduced in the cathodic voltametric scan.

Key-words: Titanium, corrosion, biocompatibility, TiO_2 .