

CORROSÃO QUÍMICA E ELETROQUÍMICA DO Ti C. P. E DA LIGA Ti-6Al-4V, ANTES E APÓS FUSÃO ODONTOLÓGICA, EM MEIOS SIMILARES AO AMBIENTE BUCAL.

C. A. Picon¹; P. L. Di Lorenzo²; J. M. D. A. Rollo²; C. A. D. Rodrigues² e G. Tremiliosi Filho³.

¹Departamento de Física e Química-Universidade Estadual Paulista - UNESP.
Av. Brasil, 56 Centro, CEP:15385-000-Ilha Solteira-S.P- Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística-EESC-USP.

³Instituto de Química de São Carlos –IQSC- USP.

e-mail: capicone@dfq.unesp.br

RESUMO

A simulação em meio bucal foi examinada nos eletrólitos: soro fisiológico, saliva artificial, soro bovino e saliva artificial com flúor por ensaios de corrosão química (ganho/perda de massa) e eletroquímica. As amostras armazenadas em 12 meses, não sofreram variação de massa e não apresentam filmes de óxidos na superfície. Em geral, as correntes obtidas em corrosão eletroquímica foram pequena ($nA\ cm^{-2}$), equivalente a baixa taxa de corrosão. O tempo de duração do Ti c. p. (puro) e da liga Ti-6Al-4V estimado nos quatro eletrólitos, varia entre 1, 3 séculos na liga após fusão em NaCl e 449 séculos no Ti c. p. em saliva artificial sem flúor. A corrente de corrosão apresenta maiores valores nos meios de NaCl e saliva artificial fluoretada. Na saliva artificial sem flúor e soro bovino diminuíram em 1 ordem de grandeza. A liga sofre um processo de corrosão acelerado em relação ao Ti c. p., especialmente em NaCl e saliva fluoretada.

Palavras chaves: Ti, Ti-6Al-4V, corrosão, biomateriais.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais implantados no corpo humano exigem, primeiro a biocompatibilidade e o segundo, que o material não sofra corrosão, desta forma não haverá degradação do implante, conseqüentemente evita o espalhamento dos íons metálicos pelo ambiente corporal. Simulação em condições ambientais similares ao meio implantável pode ser realizada por experimentos químicos e eletroquímicos, fornecendo os parâmetros básicos das reações de corrosão, necessárias para a caracterização dos materiais de uso cirúrgico [1-3].

A corrosão pode ser incluída, como um tópico da biocompatibilidade, nesse sentido se avalia a interação de um material com sua vizinhança. Termodinamicamente, os metais tendem a retornar ao seu estado original, promovendo a destruição dos mesmos, através da ação química ou eletroquímica do meio ambiente [3]. A corrosão metálica resulta em uma reação química básica, ou em outras reações, podendo ser separada em duas ou mais reações parciais. Essas reações parciais são divididas em duas classes: oxidação e redução [4-7].

Para os processos de corrosão eletroquímica podem ocorrer duas ou mais reações simultaneamente no eletrodo, ocorrendo polarizações recíprocas, terminando num potencial de eletrodo comum, (E_{corr}), as velocidades das reações podem ser expressas em densidade de corrente de corrosão, (i_{corr}) e utilizando-se as curvas típicas de polarização [7-9].

2. Materiais e Métodos

Os procedimentos adotados para os ensaios de corrosão química e eletroquímica para simular o meio bucal, foram realizados da seguinte forma:

a) Amostras de Ti c.p. e Ti-6Al-4V, em diversos tamanhos e formas, com massas entre 0,0577 a 1,802 g, retiradas do material como recebido e após fusão odontológica. Lixadas, polidas e limpas em acetona no ultra-som por 10 min, e armazenadas nos vidros etiquetados previamente preenchidos com soluções de NaCl ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$ - 0,9 %) e em saliva artificial de Besseing com e

sem flúor. As soluções foram naturalmente areadas, através de furo na tampa do vidro, em temperatura ambiente, em local adequado, verificando-se a variação de massa durante 12 meses, medidas na balança, Mettler AT261.

b) Os ensaios eletroquímicos por polarização potencioestática foram obtidos pelo sistema modular TACUSSEL CORROSCRIPT, constituído dos seguintes acessórios: um potencioestado tipo PRT 10-0,5, um milivoltímetro tipo MVN 79, um registrador tipo EPL 2B, uma célula de polarização de vidro tipo 145/170. Posteriormente estes mesmos ensaios foram reavaliados pelo potencioestado - galvanostato modelo 273-A da EG & G Princeton Applied Research, operado pelo programa EG & G – PAR, software M352, versão 2.01. Para o eletrodo de trabalho foram confeccionadas pastilhas do Ti c.p. e da liga como recebidos e após fusão odontológica, com diâmetros de 1cm . O eletrodo de calomelanos saturado (Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturado), foi utilizado como referência e o contra - eletrodo era constituído de uma pastilha de platina de 1,5cm de diâmetro, embutida em teflon.

Os eletrólitos para os ensaios de corrosão foram o soro fisiológico (NaCl – 0,15 mol L⁻¹ – 0,9%), saliva artificial de Bessing: NaCl (0,4 g); NaOH 1M (1,25 mL); KCl (0,4g); CaCl₂.2H₂O (0,221 g – 1,5 mM); NaH₂PO₄ (0,124 g – 0,9 mM); Na₂S (0,005g); e Uréia (1g), para 1000 mL, ajustando-se o pH = 7. Utilizou-se também essa mesma saliva artificial na forma fluoretada, com a adição de NaF (2,223 g – 1000 ppm). Também foi utilizado soro bovino, composto para cada 1000 mL por: Na⁺ (3,266 g); K⁺ (0,1872 g); Cl⁻ (3,64 g); P (0,1098 g); Ca⁺ (0,1080 g); Mg²⁺ (0,0276 g). E componentes orgânicos não protéicos do plasma tais como: glicose (0,4-0,5 g); colesterol (0,5-2,3 g); colesterol livre (0,37 g); colesterol esterificado (0,73 g); nitrogênio não protéico (0,2 - 0,4 g); ácido úrico – N (0,0005 - 0,02 g); Uréia – N (0,01 - 0,02 g); creatina ou creatinina (0,01 - 0,021 g). Estando o pH de todos os eletrólitos entre 6,8 e 7,0.

A Figura 1 mostra a célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização potencioestática. O inserte ilustra a configuração do eletrodo de trabalho. A velocidade de varredura empregada no levantamento das curvas

de polarização foi de 1 mV s^{-1} e o potencial percorrido estava entre -2 V à $+3 \text{ V}$, nos quatro eletrólitos estudados.

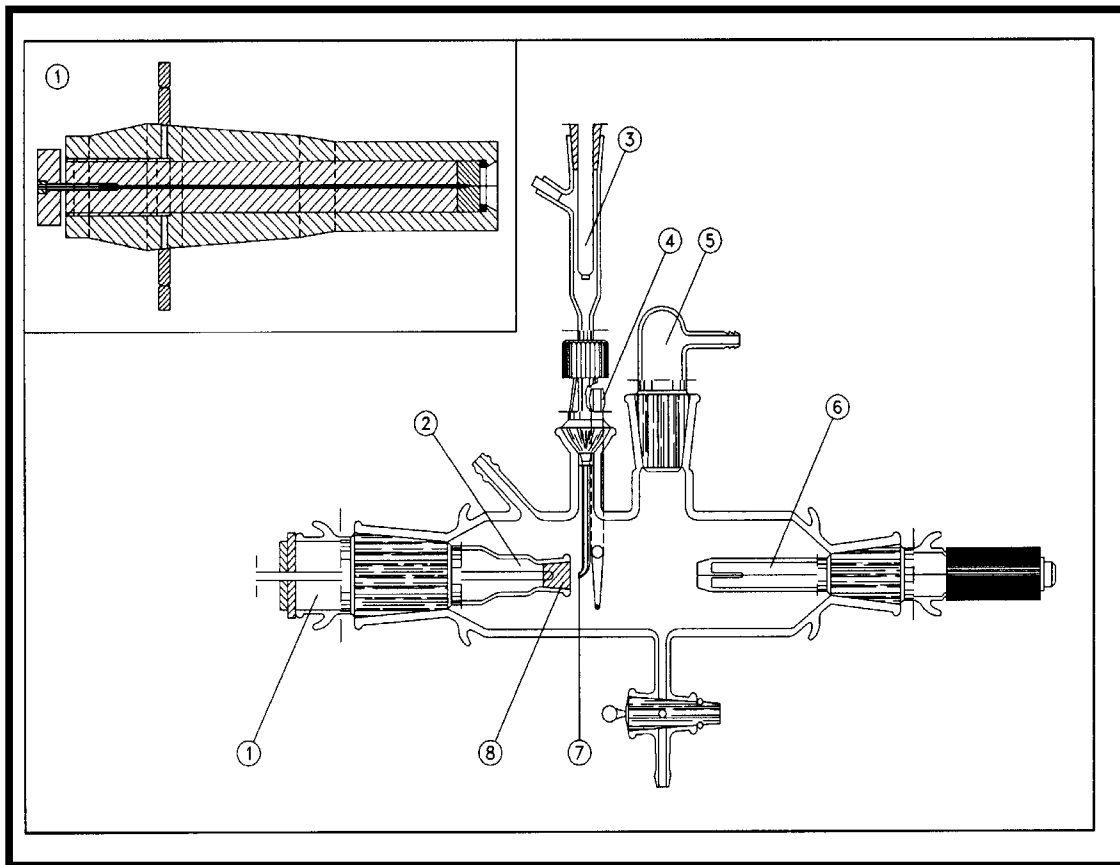


Figura 1-Principais componentes do sistema: (1) suporte de amostra, (2) eletrodo de trabalho, (3) eletrodo de referência, (4) e (5) são entradas e saídas de gases, (6) eletrodo auxiliar de platina, (7) capilar luggin posicionado a 2 mm do eletrodo de trabalho e (8) amostra.

3. Resultados e Discussão.

No período de 12 meses, as amostras armazenadas, não sofreram variação de massa significativa, ($\pm 0,1$ miligramas). Não evidenciando nenhuma mudança do aspecto visual, apresentando o mesmo brilho de superfície recém polida. Foram realizadas análises químicas da região próxima à superfície por EDX e medidas de condutividade elétrica destas amostras pelo método de quatro pontas [7]. Em ambos os casos, não foram detectados filmes de óxidos na superfície dos

materiais após ensaio de corrosão. Indicando que o Ti e a liga Ti-6Al-4V, antes e após fusão odontológica, possuem grande estabilidade química nos meios estudados.

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de polarização do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V, após ensaios de corrosão eletroquímica, como recebidos e após fusão odontológica, nos meios de NaCl e saliva artificial. Similar comportamento da curva ocorre nos meios de saliva artificial fluoretada e soro bovino. Observa-se que todas as curvas apresentam uma dispersão de pontos experimentais na região de mudança anódica/catódica, algumas de forma mais acentuada e outras menos intensas.

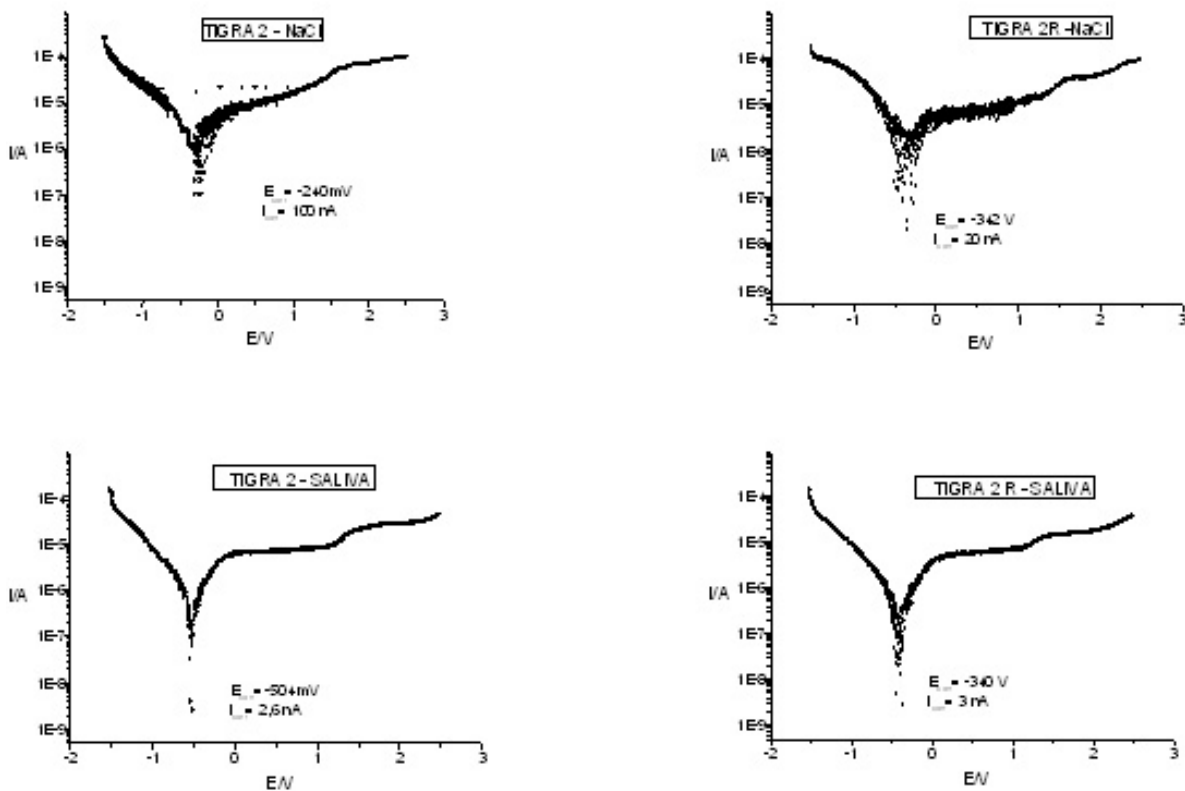


Figura 2- Curvas de polarização do Ti c. p, antes (TIGRA 2) e após fusão odontológica (TIGRA 2R) em NaCl e saliva artificial.

Outro fato observado nas Figuras 2 e 3, é que os potenciais de corrosão variam de acordo com o meio estudado. Em NaCl e saliva fluoretada, o potencial

se localiza entre -220 e -340 mV para os dois materiais antes e após fusão. Em saliva, este potencial se desloca na direção catódica entre -330 e -600 mV, neste caso, a concentração de íons Cl^- em solução é uma ordem de grandeza menor que na solução de NaCl. Os potenciais de corrosão entre -350 e -490 mV foram determinados para o meio soro bovino.

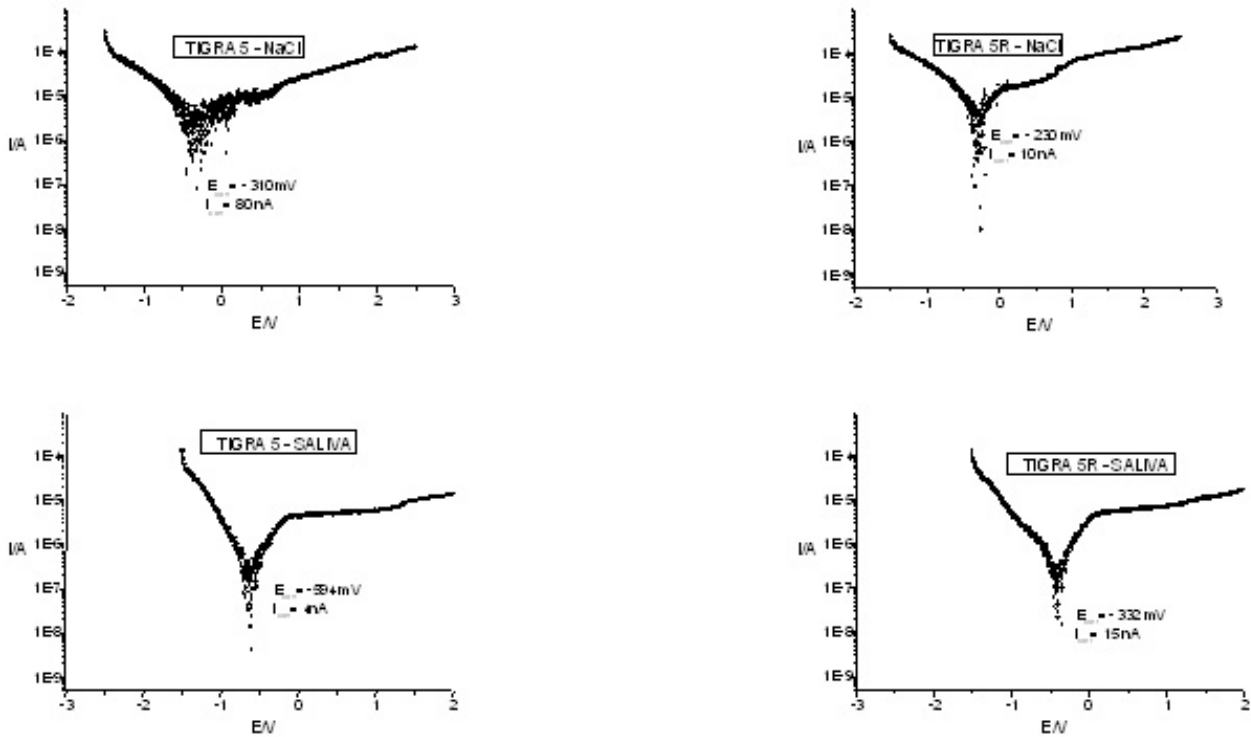


Figura 3 – Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V, antes (TIGRA 5) e após fusão odontológica (TIGRA 5R) em NaCl e saliva artificial.

Devido a impossibilidade de traçar as retas de Tafel, para obtenção dos parâmetros eletroquímicos E_{corr} e i_{corr} , em consequência da ocorrência de dispersão (oscilação), foi seguido um outro critério para se calcular estes parâmetros, que consiste em expandir a região de transição anódica/catódica com sensibilidade adequada para identificar o ponto de mínimo cujas coordenadas foram o E_{corr} e i_{corr} , como ilustrado nas Figuras 4 e 5. Destas Figuras, foram extraídos os dados de potenciais E_{corr} e i_{corr} , para o Ti c.p. e para a liga Ti-6Al-4V e apresentados na Tabela 1. A liga sempre apresenta um potencial de corrosão mais anódico, após

fusão odontológica. Os valores apresentados na Tabela 1 indicam que a corrente de corrosão apresenta os maiores valores nos meios de NaCl e saliva artificial fluoretada e na saliva artificial e soro bovino estas correntes são bem menores. As correntes de corrosão obtidas são da ordem de nAcm-2, equivalentes a baixa taxa de corrosão. Com a estimativa do tempo de duração desses materiais nos meios considerados, obtidos das curvas de polarização e apresentados na Tabela 1, empregou-se cálculos semi-empíricos aproximados, obtendo-se os valores da Tabela 2.

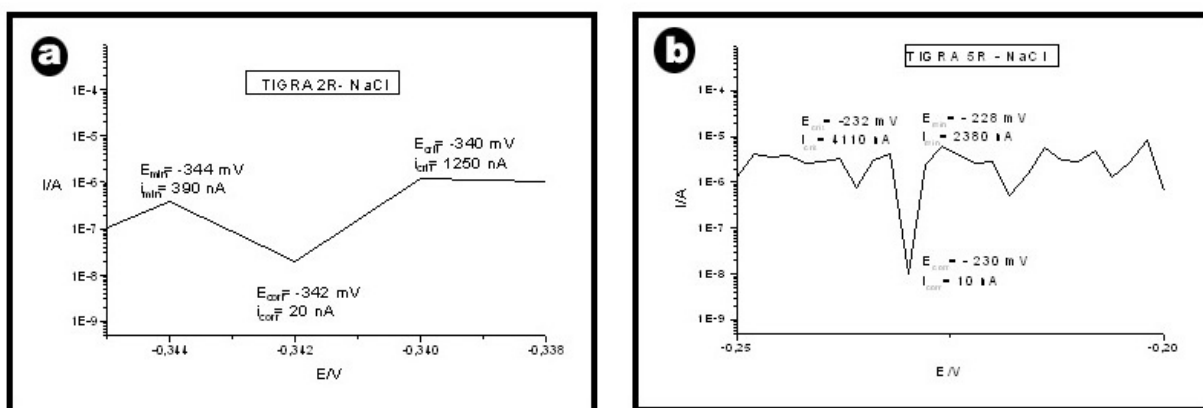


Figura 4(a)-Ampliação da região de mudança anódica - catódica para o Ti c. p.

(b)-Ampliação da região de mudança anódica-catódica da liga Ti-6Al-4V.

Tabela 1- Parâmetros eletroquímicos obtidos para o Ti c. p. e a liga Ti-6Al-4V antes e após fusão odontológica (R), nos quatro diferentes eletrólitos.

Eletrólito	Ti c. p.	Ti c. p.	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nV)
NaCl	-240	100	-310	80
NaCl – R	-342	20	-324	950
Saliva	-504	2,6	-594	4
Saliva – R	-340	3	-332	15
SalivaF	-220	41	-494	70
Saliva F- R	-342	20	-232	33
Soro B	-404	6	-488	10
Soro B – R	-390	30	-344	10

Tabela 2. Tempo aproximado de duração do Ti c. p. (Ti2 e Ti2R) e da liga Ti-6Al-4V (Ti5 e Ti5R), antes e após fusão, nos diferentes eletrólitos.

Mater.	$V_P / 10^8 \times \text{mm dia}^{-1}$ Tempo para perfurar uma chapa de 1mm de espessura / séculos							
	NaCl	Saliva	Sali. F	Soro	NaCl	Saliva	Sali. F	Soro
Ti2	230	6,1	96	14	11,9	449	28,5	196
Ti2R	46	6,9	46	69	59,6	397	59,6	39,7
Ti5	180	8,8	150	22	15,2	311	18,3	124
Ti5R	2100	32	71	22	1,3	85,6	38,6	124

Os valores da Tabela 2 indicam que a liga deverá sofrer um processo de corrosão um pouco mais acelerado que o Ti c.p., especialmente em NaCl e saliva fluoretada. O período estimado de duração de um implante ou prótese para estes materiais está bem acima de um século, o que ultrapassará a sua utilidade e a vida do paciente.

A microestrutura do material não sofreu alteração, indicando que não houve ataque localizado, tanto nos contornos de grãos quanto no seu interior, em amostras previamente atacadas com reagente de Kroll, conforme mostra a Figura 5, que ilustra as estruturas antes (**A**) e após (**B**) a obtenção das curva de polarização típica padrão em NaCl. Após os ensaios de corrosão forçada, com a aplicação de um alto potencial anódico, da ordem de 5 V por tempos de 30 min, são obtidos filmes coloridos (**C e D**). Efeito semelhante ao aumento de potencial ocorre quando a temperatura é aumentada em ensaios empregando-se a técnica de platina a quente (**E e F**).

O processo como um todo pode ser explicado, partindo do caso ideal, em que o fluxo de corrente que varre a superfície do material, constituído principalmente de elétrons para o Ti, que ao encontrarem certos sítios (imaginando-se esses sítios como poços de potencial) perdem energia e ficam presos nesses sítios. Nestes locais ocorre a nucleação ou o ponto de partida para a oxidação do material. A mudança anódica-catódica se dá em potenciais em que

pode ocorrer o aprisionamento do elétron nos poços e do início da formação dos núcleos de crescimento dos óxidos.

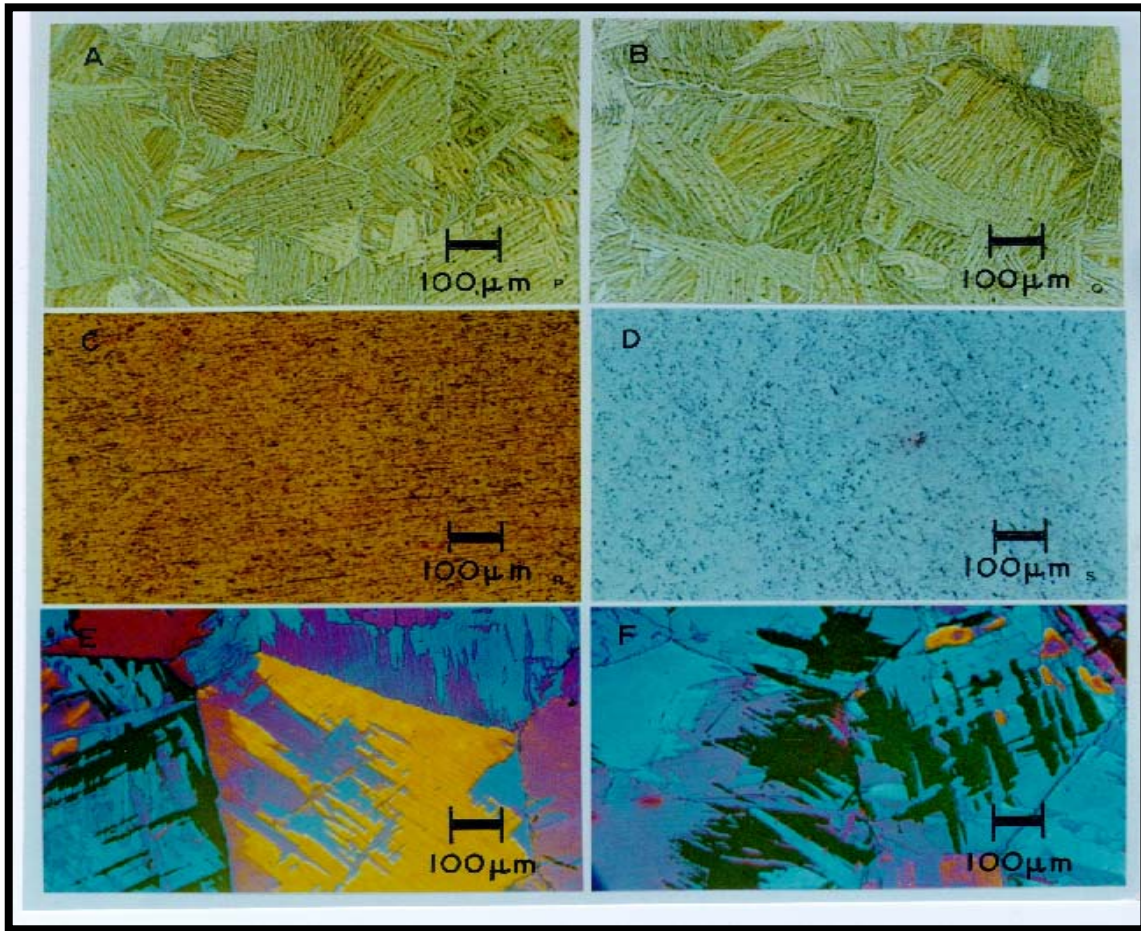


Figura 5. MO da liga atacada com reagente de Kroll, antes (A) e após (B) a obtenção da curva de polarização típica padrão, em NaCl. Filmes coloridos obtidos com aumento de potencial (C e D). Filmes coloridos, obtidos com a técnica de platina a quente (E e F).

A técnica de varredura linear, empregada para dar origem às curvas de polarização, mostra que pode ser obtido um mapeamento da superfície do material, onde os pontos em que se mede o potencial e a corrente nessa superfície, são os pontos onde ocorrem os núcleos da formação dos filmes [10], portanto, um modelo ôhmico.

Dessa forma a superfície pode ser considerada como composta de elétrons e buracos. Esses filmes, dependendo do meio, tanto podem ser isolantes quanto condutores ou semicondutores. No caso de serem isolantes, os materiais se passiva totalmente, quando semicondutores, o elétron pode “tunelar” sendo possível ainda haver uma pequena corrosão e se o filme é condutor, o material sofre uma significativa dissolução. No caso do Ti c. p. e da liga Ti-6Al-4V, os filmes formados nos meios utilizados, possuem características de um filme semicondutor, desse modo há uma corrosão muito pequena, devido à ocorrência de passivação da superfície. Essas baixas correntes obtidas (ordem de nA cm^{-2}), tem como significado que a corrosão se inicia quando aplicadas correntes dessa ordem, não sendo visualizado qualquer alteração microscópica da superfície, por ocorrer passivação e com velocidade decrescente de deterioração do material.

4. Conclusões:

-O Ti c. p. e Ti-6Al-4V, antes e após fusão odontológica, apresentaram grande estabilidade química em meios de ambiente bucal, (soro fisiológico, saliva artificial e saliva artificial fluoretada), sem variação de massa após 12 meses de armazenagem e sem formação filme superficial de óxidos.

-A corrente de corrosão apresenta maiores valores nos meios de NaCl e saliva artificial fluoretada, enquanto que em saliva artificial sem flúor e soro bovino diminuíram em 1 ordem de grandeza.

-A liga deverá sofrer um processo de corrosão um pouco mais acelerado que o Ti c. p., especialmente em NaCl e saliva fluoretada.

-Em geral, as correntes de corrosão obtidas foram muito pequenas (da ordem de nA cm^{-2}), o que equivale a uma baixa taxa de corrosão.

-O tempo aproximado de duração do Ti c. p. e da liga Ti-6Al-4V foi grosseiramente estimada nos diferentes eletrólitos e varia entre 1, 3 séculos (liga após fusão em NaCl) e 449 séculos (Ti c. p. como recebido em saliva artificial sem flúor).

Agradecimentos: Os autores agradecem à CNPq, FAPESP, CAPES e FUNDUNESP (processo N^o 01115/05) pelo apoio financeiro.

5. Referências Bibliográficas.

- [1]- W. L. Polito; G. F. Tremiliosi; A. C. Guastaldi : in Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica. Anais São Carlos: USP, v. 4. 1984.
- [2]- J. R. Galvele: Corrosión. Buenos Aires, Departamento de Materiales, comisión nacional de energía atómica, p. 79. 1979
- [3]- D. F. J. Williams: Journal Biomed. eng. , v.11, n.3, p.185-191,1989.
- [4]- R. F. Steigerwald: Electrochemistry of Corrosion-Corrosion Nace, 1968.
- [5]- J. R. Galvele: Procesos de corrosión. Buenos Aires, comisión nacional de energía atómica, p.159, 1975.
- [6]- J. C. Scully: The Fundamentals of Corrosion. Oxford, Pergamon press, p. 234, 1975.
- [7]- C. Wisniewski: Caracterização de Filmes de Cobalto Eletrodepositados sobre Silício tipo P. Curitiba, 1995- Dissertação (Mestrado)- Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- [8]- M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria: in aqueous solutions. Trad. de James A. Franklin. 2.ed. Brussels, cebelcor, p.644, 1974.
- [9]- D'Alkaine: in Corrosion Research, v.1, p.90-109, (1993).
- [10]-D'Alkaine: in IX Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, B5, Tenerife-España, p.25-49, 1991.

CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL CORROSION OF Ti AND Ti-6Al-4V ALLOY AFTER AND BEFORE ODONTOLOGICAL FUSION IN ENVIRONMENT ORAL

ABSTRACT

The environment oral simulate were examined in electrolysis: physiological serum, bovine serum and artificial saliva with/without fluorine by means chemical and electrochemical corrosion. These samples 12 months stored num present variation mass and oxides film in the superficies. Generally, this current obtained in electrochemical corrosion is small ($nAcm^{-2}$), and rate low of corrosion equivalent. The duration time of Ti unalloyed and Ti-6Al-4V alloy esteemed for electrolytes four, change at 1,3 century after alloys cast in NaCl and 449 century for Ti in artificial serum. The corrosion current presents greater value in NaCl and artificial saliva without fluorine. In the artificial saliva and bovine serum reduced in 1 greater order. The alloy occurred corrosion accelerated process in relation of Al specifically in NaCl and saliva with fluorine.

Keyword: Titanium i, Ti-6Al-4V alloy, corrosion, biomaterials