

## Análise do crescimento de camada de óxido de titânio por OPE em TiAlV para aplicação biomédica

### PEO titanium oxide growth analysis in TiAlV for biomedical applications

#### RESUMO

Tratamentos de superfície para aplicação biomédica buscam promover melhor osseointegração e menor taxa de rejeição do implante, através do crescimento de uma camada de óxido porosa que auxilia na adesão celular. Este trabalho analisou alguns parâmetros cruciais para o crescimento de óxido de titânio numa liga de Ti6Al4V, a fim de auxiliar nesses processos. Por formar camadas com a topografia esperada para essa aplicação, o processo de oxidação por plasma eletrolítico foi o utilizado nesta pesquisa. Utilizaram-se duas soluções, uma de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, e outra de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,25 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; diferentes tensões para abertura de arco e tempo de exposição diferentes em cada solução, 180 V e 60 s para a primeira, e 250 V e 90 s para a segunda, a fonte utilizada era de corrente direta. Apesar de também ter se variado a distância, os filmes de óxido formados eram localizados em apenas algumas áreas da amostra.

**PALAVRAS-CHAVE:** OPE. Biomateriais. Tratamentos de superfície.

#### ABSTRACT

Surface treatments for biomedical application are made to promote a better osseointegration and a lower rejection rate of the implant, through the growth of a porous oxide layer that helps cellular adhesion. This paper analyzed some crucial parameters for the titanium oxide growth in Ti6Al4V alloy, looking for better results in these processes. Once PEO process forms layers with the expected topography for this application, it was chosen for this research. Two electrolytes were used one with 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and other with 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0,25 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; different voltages and exposure times were used for each solution, for the first, 180 V and 60 s and for the second 250 V and 90 s, with a direct current power supply. Even though the distance between electrodes was also varied, the oxide layer formed was only localized in certain regions of the samples.

**KEYWORDS:** PEO. Biomaterials. Surface treatment.

Pietro Andreas Gruhn Pagani  
[pietro\\_pagani@hotmail.com](mailto:pietro_pagani@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Luana Sypczuk Ianhez  
[Luana.ianhez@gmail.com](mailto:Luana.ianhez@gmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Marjorie Benegra  
[marjorieb@utfpr.edu.br](mailto:marjorieb@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Rodrigo Lupinacci Villanova  
[villanova@utfpr.edu.br](mailto:villanova@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Há vários séculos utilizam-se implantes para substituir uma função perdida, seja por acidentes ou pelo avanço da idade. Com o aumento da expectativa de vida, espera-se também o aumento da demanda por implantes (AMORIN, 2019, p.37). Sabendo disso, ao longo das últimas décadas estudaram-se técnicas cirúrgicas e tratamentos de superfície que visam aumentar a aceitação do implante pelo corpo, como jateamento seguido ou não por ataque ácido e oxidação anódica (BESSAUER, 2011, p.17; RIBEIRO, 2014, p.17).

O titânio, assim como o magnésio e o alumínio, quando exposto a oxigênio, rapidamente forma uma camada de óxido (DONG, H. et al, 2010, p.110-146). Esse filme, de apenas alguns micrometros de espessura, confere ao substrato resistência a corrosão. Afim de crescer essa camada, gerando uma superfície porosa e bem aderida ao substrato, processos de anodização convencional e oxidação por plasma eletrolítico OPE são utilizados.

A anodização convencional e o OPE são realizados com equipamentos bastante parecidos (DONG, H. et al, 2010, p.110-146). Ambos utilizam uma fonte de corrente direta (mesmo que os melhores resultados de OPE sejam obtidos utilizando fontes de corrente alternada, mecanismo explicado posteriormente), uma cuba contendo uma solução aquosa condutora, e um cátodo inerte (CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A., 2019, p.1-5). A peça a ser tratada é colocada na posição do ânodo, a fonte fornece energia e o eletrólito o oxigênio para a reação de oxidação.

Atualmente estuda-se o segundo a fim de remediar alguns problemas encontrados com o primeiro (CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A., 2019, p.8). Por exemplo, os poros observados em peças anodizadas tendem a ser pequenos e não permitir a entrada de células, enquanto em peças que sofreram OPE, são maiores, favorecendo a adesão celular no implante (SONG, H. J. et al, 2009; BRÄNEMARK, P. I. et al, 1983)

Sabendo disso, utilizou-se uma das, se não a principal, liga de titânio para aplicações biomédicas, Ti6Al4V (GEETHA, M. et al, 2016). As ligas de titânio têm excelente biocompatibilidade e resistência a corrosão, então, tratamentos de superfície para essa aplicação tem finalidade de melhorar essas características, a primeira aumentando a área de superfície do implante e a segunda, crescendo a camada de óxido (SMEETS, R. et al, 2016).

Para isso, utilizou-se dois eletrólitos: um mais concentrado, contendo 1 M  $H_2SO_4$  e 1,5 M  $H_3PO_4$  e outro, mais diluído, de concentração 0,5 M  $H_2SO_4$  e 0,25 M  $H_3PO_4$  (LUZ, da A. R., 2013; GALVIS, O. A. et al, 2015). Por observar-se um tratamento bastante agressivo, buscou-se diminuir a tensão fornecida, junto com a variação do eletrólito. Para o primeiro, as peças foram tratadas com 250 V por 60s e para o segundo, foram tratadas com 180 V por 90 s. Além disso, a mudança da distância entre o cátodo e o ânodo também foi analisada.

## METODOLOGIA

Partindo de uma barra cilíndrica de Ti6Al4V, de 14mm de diâmetro, cortaram-se discos de 4mm de espessura. Esses, foram lixados, com lixas de carbetto de silício de granulometria crescente, até a 1200. Após lixadas, as amostras foram limpas com álcool isopropílico, submersas em banho de ultrassom por 10 minutos e, posteriormente foram secas.

A partir de trabalhos que discutem boa influência no uso de ácido sulfúrico e fosfórico na osseointegração de peças anodizadas (LUZ, da A. R., 2013), e estudos que mostram boas camadas formadas por OPE utilizando esses como eletrólitos (GALVIS, O. A. et al, 2015). A fim de analisar diferenças de condutividade dos eletrólitos na formação da camada, definiram-se duas soluções, apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Soluções utilizadas.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
SOLUÇÃO 1	1 M	1,5 M
SOLUÇÃO 2	0,5 M	0,25 M

Fonte: Autoria própria (2020).

Observando uma agressividade exagerada no processo de oxidação, além de diluir-se o eletrólito, afastaram-se os eletrodos e diminui-se a tensão inicial. Para a solução 1, as amostras ficaram expostas a 250 V por 60 s e para a solução 2, 180 V por 90 s, como mostra na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros utilizados para cada ensaio.

	DISTÂNCIA CÁTODO-ÂNODO (mm)	SOLUÇÃO	TEMPO (s)	TENSÃO INICIAL (V)
AMOSTRA 1	50	1	60	250
AMOSTRA 2	150	1	60	250
AMOSTRA 3	50	2	90	180
AMOSTRA 4	100	2	90	180
AMOSTRA 5	150	2	90	180

Fonte: Autoria própria (2020).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o processo de OPE, as fontes de corrente alternada são mais utilizadas que as de corrente direta. O processo de oxidação do metal só ocorre na fase catódica da onda, e, acima de um dado valor de tensão. A oxidação não é revertida na parte anódica, pois o óxido não permite a passagem de elétrons nesse sentido, promovendo o acúmulo de cargas na interface óxido/substrato (CLYNE, T. W., 2018; TROUGHTON, S. C. A., 2019).

Analisado isso, tratam-se os óxidos de metais tratáveis por PEO como semi-condutores para explicar como acontece a condução elétrica que viabiliza o processo de oxidação da peça. Porém deve-se excluir alguns parâmetros analisados em semi-condutores, quando se trata de condutividade elétrica, por exemplo a dopagem, pois se tiver alguma nessa camada, é acidental, por difusão do substrato ou impregnada no processo de formação (CLYNE, T. W., 2018; TROUGHTON, S. C. A., 2019).

A abertura de arco elétrico, pode ser entendida de duas maneiras: a primeira como a ruptura da rigidez dielétrica do material e a segunda, como o fornecimento de energia necessária para que os elétrons passem de uma camada de valência para uma camada condutora, à essa energia se dá o nome de espaçamento de bandas (CLYNE, T. W., 2018; TROUGHTON, S. C. A., 2019).

O acúmulo de cargas gerado na fase catódica da onda de tensão, gera campo elétrico, que atrelado com a alta temperatura na região da descarga, fornece a energia necessária para completar esse espaçamento de bandas. Observou-se que, o processo de OPE só ocorre se as transferências de cargas se derem dessa maneira (CLYNE, T. W., 2018; TROUGHTON, S. C. A., 2019).

Essa descarga elétrica atravessa a camada de óxido a uma temperatura entre 4000 – 12000K, vaporizando localmente o substrato e o filme óxido. Isso significa que a camada superficial está constantemente sendo reconstruída. Ainda vapor, o substrato não oxidado, reage com o eletrólito dando origem ao óxido (CLYNE, T. W., 2018; TROUGHTON, S. C. A., 2019).

Além da alta temperatura, as descargas de plasma também geram alta pressão da ordem de 100MPa, fazendo que esse óxido recém formado se deposite nas cavidades próximas a descarga antes de solidificar. Todo esse processo ocorre de maneira muito rápida, resultando também em uma têmpera no óxido, que fica mais cristalino e duro, comparado ao formado com anodização convencional (DONG, H. et al, 2010, p.110-146). O mesmo mecanismo de formação se dá quando se utilizam fontes de corrente direta, porém, como não há variação no sentido da corrente, não ocorre o acúmulo de cargas na interface, gerando campo elétrico.

Pela formação da camada de óxido se dar dessa maneira, há a formação de uma camada porosa, e devido ao desordenamento da deposição do óxido, os poros se interconectam (WHITESIDE, P. et al, 2010). Isso tende a promover a osseointegração, fornecendo maior área de superfície para a adesão celular, sem que se observe uma rugosidade muito alta (BRUYN, de H, 2000).

Apesar de alta rugosidade também auxiliar no processo de adesão, esse parâmetro está também ligado a maior acúmulo de bactérias no implante. Isso pode ocasionar uma doença chamada perimplantite que leva a perda de tecido ósseo e conseqüente rejeição do implante (BRUYN, de H, 2000).

Inicialmente, a fim de analisar o crescimento da camada pelo processo de OPE, foram definidos três eletrólitos, baseados em estudos que apontavam boa formação da camada e vantagens biomédicas (LUZ, da A. R., 2013). A Tabela 3, mostra quais eram essas soluções iniciais:

Tabela 3 - Soluções inicialmente definidas.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
OPÇÃO 1	1 M	0,5 M
OPÇÃO 2	1 M	1 M
OPÇÃO 3	1 M	1,5 M

Fonte: Autoria própria (2020).

Ao se utilizar a opção mais concentrada, notou queima na superfície, com fusão localizada. Por isso ser prejudicial para a aplicação, levantou-se a hipótese que, o aumento da resistividade da solução poderia diminuir a corrente, e, diminuição do efeito joule, minimizando a fusão, a Tabela 4 apresenta as soluções utilizadas.

Tabela 4 - Soluções utilizadas nos ensaios

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
SOLUÇÃO 1	1 M	1,5 M
SOLUÇÃO 2	0,5 M	0,25 M

Fonte: Autoria própria (2020).

A corrente observada se mantinha próximo a 1 A, implicando em uma densidade de corrente da ordem de 5 A/cm<sup>2</sup>, enquanto os dados da literatura sugerem cerca de 30-50 mA/cm<sup>2</sup> (GALVIS, O. A., 2015). Com diferenças de duas ordens de grandeza, apenas o aumento da resistividade da solução, seguindo a Lei de Ohm (CALLISTER, D. W. J., 2000), não seria suficiente para alcançar o esperado. A fim de chegar a valores mais próximos aos descritos, também se diminuiu a tensão.

Ainda assim, manteve-se a alta densidade de corrente. E ainda tentando aumentar a resistência do sistema, estudou-se como a distância entre o cátodo e o ânodo poderia estar atrelada a esse parâmetro, por criar um resistor mais longo ou mais curto (CALLISTER, D. W. J., 2000).

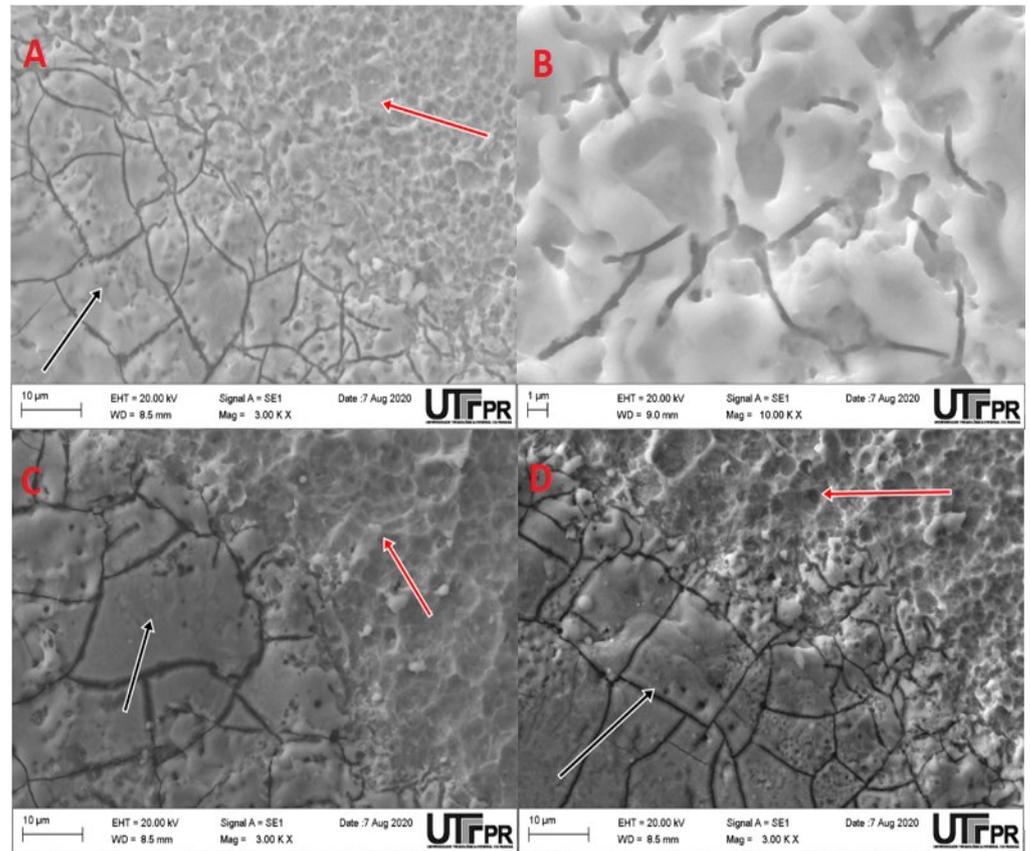
Como mesmo após essas tentativas a corrente manteve-se praticamente a mesma, o último parâmetro a ser mudado seria a área da superfície tratada. Para isso, removeu-se o flange cerâmico, expondo toda a face da amostra. Porém, quando a área de 153,9mm<sup>2</sup> tentou ser tratada, não se observou ocorrência do processo de oxidação (CALLISTER, D. W. J., 2000).

A principal característica analisada na formação das camadas, foi a porosidade. Por apresentar caráter fundamental no aumento da área de superfície e consequente melhora na osseointegração, esperava-se formar uma quantidade grande de poros, com tamanho próximo a 10 µm (HARTJEN, J. et al, 2018).

Além disso, com a análise feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV), concluiu-se que a oxidação não se deu de maneira homogênea. Enquanto em algumas regiões observou-se uma boa formação da camada, em outras a

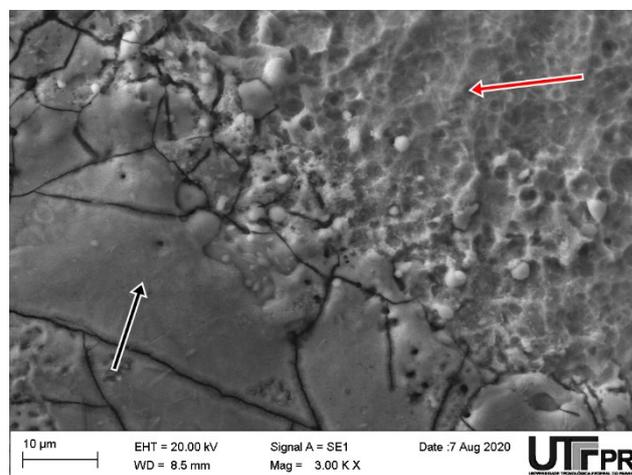
composição se manteve próxima a nominal, indicando que não houve crescimento de óxido. As Figuras 1 e 2, correspondem as respectivas amostras.

Figura 1 - Fotografias obtidas no MEV, referente as amostras 1, 2, 3 e 4, chamadas de A, B, C e D, respectivamente.



Fonte: MEV UTFPR (2020).

Figura 2 - imagem obtida pelo MEV, referente a amostra 5.



Fonte: MEV UTFPR (2020).

As imagens correspondem, com exceção da primeira, a divisão entre a camada de óxido formada e a camada atacada, mas sem crescimento de óxido. O crescimento pode ser constatado através da presença de oxigênio na superfície, constatado através das análises de EDS (espectroscopia por energia dispersiva) de cada amostra, nas regiões mostradas acima. As setas pretas indicam o óxido e as vermelhas a região não tratada. A tabela abaixo mostra os elementos presentes em cada região, segundo EDS.

Tabela 5 - Dados sobre a composição química da superfície das amostras, obtido por EDS.

Amostra	O	Al	P	S	Ti	V
1	17.61	4.96	0.78	0.70	85.42	3.91
2	10.27	5.69	0.37	0.44	88.43	3.92
3	22.67	5.10	0.42	0.92	81.70	3.45
4	25.90	5.33	0.42	0.81	81.12	3.25
5	25.53	5.34	0.36	1.07	80.77	3.58

Fonte: MEV UTFPR (2020).

Além disso, a análise de EDS também identificou a presença de enxofre e fósforo na superfície tratada. Esse é um ponto positivo e esperado do tratamento, uma vez que esses átomos aparecem na camada difundidos como íons que podem ajudar no processo de osseointegração (LUZ, da A. R., 2013).

Ademais, não se obteve o resultado esperado para aplicação biomédica, principalmente com o que se diz respeito à porosidade (WHITESIDE, P. et al, 2010; HARTJEN, J. et al, 2018). Mesmo que alguns apresentem tamanho satisfatório (da ordem de alguns micrômetros), apareceram em uma quantidade muito pequena. Observou-se também a um número bastante grande de trincas, o que pode comprometer a adesão da camada, um dos pontos principais da escolha desse tipo de tratamento.

## CONCLUSÕES

Ao se utilizar esses parâmetros não se observou o crescimento da camada com a morfologia esperada. Os poros formados foram muito pequenos e em pouca quantidade, o que não resultaria em uma boa aplicação biomédica. Ainda assim, para todas as amostras pode constar a presença de oxigênio, indicando o crescimento de óxido. Para próximos trabalhos, pretende-se formar camadas mais porosas e que atendam aos parâmetros necessários para a aplicação.

## REFERÊNCIAS

AMORIN, A. et al. Implantodontia: histórico, evolução e atualidades. **Rev. Mult. Psic.** v. 13, n. 45, p. 36-48, 2019. Disponível em: <https://idonline.emnuvens.com.br/id>. Acesso em: 27 jul. 2020.

BESSAUER, L. H.. **Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> em implantes de titânio**. 2011. Tese (Mestrado em Engenharia e tecnologia de materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BRANEMARK, P. I.; ADELL, R.; ALBREKTSSON, T. et al., Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness. **Biomaterials**, v. 4, n. 1, p. 25-28, jan. 1983.

BRUYN de H, et al. Implant roughness and patient factors on long-term peri-implant bone loss. **Periodontology**. Singapura. 2000. v. 73, 2017, p. 218-227.

CALLISTER, D. W. J.; **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução** The University of Utah: John Wiley & Sons, Inc, 2000.

CLYNE, T. W; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, Reino Unido, v. 64, n. 3, p. 127-162, abr. 2018. DOI: 10.1080/09506608.2018.1466492. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/loi/yimr20>. Acesso em: 20 out. 2020.

DONG, H. et a. **Surface engineering of light alloys**. Woodhead Publishing Limited, 2010.

GALVIS, O. A. et al. Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Elsevier**, Medellín, Colombia, v. 426, p. 238-249, mai. 2015.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIAA.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, mai. 2009.

HARTJEN J, et. Al. Plasma electrolytic oxidation of titanium implant surfaces: microgroove-structures improve cellular adhesion and viability. **In vivo, [S.l.]**, v. 37, n. 2, p. 241-247, 2018. Disponível em:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5905190/table/T1/>. Acesso em: 9 jun. 2020.

LUZ, A. R. da. **Caracterizações de superfícies de titânio modificadas anodicamente para aplicação biomédica**. Tese (mestrado em Engenharia e ciências dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Paraná, 2013.

RIBEIRO, N. L.. In: RIBEIRO, N. L. Titânio e suas ligas como biomateriais em substituição de tecidos duros. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais, 2014. p.17

SMEETS, R. et. al. Impact of Dental Implant Surface Modifications on Osseointegration. **BioMed Research International – Hindawi Publishing Corporation**, Alemanha, jul. 2016.

SONG, H. J.; PARK, S. H.; JEONG, S. H.; et al. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.864–870, jan. 2009.

WHITESIDE, P. et al GE: In vitro evaluation of cell proliferation and collagen synthesis on titanium following plasma electrolytic oxidation. **J Biomed Mater.** v. 94, n. 1, p. 38-46, 2010.