

Anodização a plasma eletrolítico de Ti6Al4V com variação no tempo e concentração do eletrólito para aplicação biomédica.

Plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V with variation in sample exposure time for biomedical application.

RESUMO

Luana Sypczuk Ianhez
luana.ianhez@gmail.com
Universidade Federal do Paraná,
Curitiba, Paraná, Brasil

Pietro Andreas Gruhn Pagani
pietro_pagani@hotmail.com
Universidade Federal do Paraná,
Curitiba, Paraná, Brasil

Marjorie Benegra
maribene@gmail.com
Universidade Federal do Paraná,
Curitiba, Paraná, Brasil

Rodrigo Lupinacci Villanova
villanova@utfpr.edu.br
Universidade 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.



Devido a sua alta biocompatibilidade, há anos o titânio tem sido utilizado como biomaterial. O metal possui baixo módulo de elasticidade, diminuindo a taxa de rejeição, maior resistência a corrosão e também apresenta crescimento espontâneo de camada de óxido (TiO_2) em sua superfície, o que melhora a osseointegração. Para melhorar essas propriedades, técnicas como a oxidação a plasma eletrolítico (em inglês, PEO) foram desenvolvidas. O processo estimula a formação de poros na superfície do metal, favorecendo a ancoragem óssea. Este trabalho tem como objetivo estudar a variação do tempo e da concentração do eletrólito no tratamento de amostras de Ti-6Al-4V submetidas ao processo de oxidação a plasma com corrente contínua. Os eletrólitos foram utilizados com as seguintes concentrações: 0,5 M de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) com 0,25 M de H_3PO_4 (ácido fosfórico) e 1 M de H_2SO_4 com 1,5 M H_3PO_4 . As amostras foram tratadas por 60, 90 e 120 segundos, a uma distância de 50 mm do contraeletrodo, com tensão de 180 V. As análises foram realizadas no MEV (Microscopia eletrônica de varredura), dentro da UTFPR. Os resultados apresentaram crescimento de camada de óxido em alguns pontos das amostras analisadas, porém o tratamento realizado não apresentou resultados adequados para aplicação biomédica.

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

ABSTRACT

Due to its high biocompatibility, titanium has been used as biomaterial for years. The metal has a low modulus of elasticity, decreasing the rejection rate, greater resistance to corrosion and also showing spontaneous growth of an oxide layer (TiO_2) on its surface, which improves osseointegration. To improve these properties, techniques such as oxidation to electrolytic plasma (PEO) have been developed. The process stimulates the formation of pores on the metal surface, favoring bone anchorage. This work aims to study the variation of time and electrolyte concentration in the treatment of Ti-6Al-4V samples submitted to the plasma oxidation process with direct current. The electrolytes were used with the following concentrations: 0.5 M H_2SO_4 (sulfuric acid) with 0.25 M H_3PO_4 (phosphoric acid) and 1 M H_2SO_4 with 1.5M H_3PO_4 . The samples were treated for 60, 90 and 120 seconds, at a distance of 50 mm from the counter electrode, with a voltage of 180 V. The analyzes were performed on SEM (Scanning Electron Microscopy), within UTFPR. The results showed an increase in the oxide layer in some points of the analyzed samples, however, the treatment performed did not show adequate results for biomedical application.

KEYWORDS: Anodizing. PEO. Biomaterials. Surface treatments.

INTRODUÇÃO

Após estudos sobre biocompatibilidade, os implantes são desenvolvidos utilizando-se metais (BESSAUER, 2011; AMORIN, 2019). O titânio é um metal que possui módulo de elasticidade mais próximo ao do osso (RIBEIRO, 2014) comparado aos outros materiais adequados para a aplicação. Branemark (1983) define osseointegração como a integração necessária para que ocorra a aceitação do implante pelo osso, e estudos recentes abordam que esse processo pode ocorrer por resposta imunológica do organismo.

O desenvolvimento da osseointegração ocorre em três fases, segundo Mendes (2016, p.167): durante a primeira, a osteocondução, células osteogênicas migram para a superfície do implante. Em seguida ocorre a segunda fase, nomeada por Von Ebner (1875) como “Formação e Adesão Óssea”, na qual fibras de colágeno formadas antes da diferenciação das células osteogênicas originam as “linhas cementantes” entre o implante e o osso. As fibras são mineralizadas, não possuem colágeno e ocupam a interface de remodelação óssea (SASAKI, K. et.al, 2016; ELIAS, C.N, et.al, 2005; SCHWARTZ, Z. et. al., 2011; SMEETS, R. et.al, 2016; TRINDADE, R. et.al., 2015).

A terceira fase, ancoragem óssea, diz respeito a resistência do implante endo-ósseo contra remoção (SASAKI, K. et.al, 2016). Nessa fase é possível introduzir a ideia de poros, devido a direta relação entre o tamanho dos poros presentes na superfície do material e a ancoragem que será estabelecida.

Características superficiais do implante são decisivas para a qualidade e velocidade da osseointegração, modificando a resposta osteogênica das células. A resistência interfacial implante-osso é melhorada em superfícies rugosas (COSTA da, L. J. et al., 2015), o que gera maior fixação, evitando micro movimentos que resultariam no “afrouxamento” do implante (GEETHA, M. et.al, 2009).

No que infere à função da porosidade, pode-se definir duas principais segundo BANYPDHYAY A, et al. (2010): é necessário que a vascularização, adesão óssea e crescimento entorno do implante sejam suportados, e também que o módulo de elasticidade do osso e do material implantado sejam equiparados. A porosidade também influencia nas concentrações de cálcio (C++) dentro dos poros. Desta forma, Hartjen J., et. al. (2018, p.246) conclui que poros de 10 micrometros são ideais para a aplicação, por proporcionarem melhora nas propriedades já citadas.

O sucesso da osseointegração depende também da análise química da superfície do implante - tornando evidente que a molhabilidade deve ser discutida. Estudos revelam que quando estudada a interação do titânio com a água ou SBF (simulated body fluid), encontra-se melhora na fase inicial da osseointegração (PEREIRA, B.L. et al., 2018). Sabe-se ainda que a alta energia de superfície tem influência positiva, aumentando a área de contato entre o osso e o implante, principalmente em superfícies hidrofílicas (ângulo menor que 90°).

O titânio possui elevada biocompatibilidade, devido a formação espontânea de filme de óxido de titânio (TiO₂) em sua superfície quando em contato com o oxigênio. Diversos tratamentos de materiais são utilizados industrialmente para melhorar as propriedades do titânio para a aplicação biomédica (PEREIRA, B.L. et

al., 2018; DAVIES, J. E., 2007; DONG, H. et.al., 2010), dentre eles a anodização a plasma (em inglês, PEO).

Assim, é necessário conceituar a anodização convencional, pois a anodização a plasma advém dessa técnica. A oxidação anódica ocorre em uma célula eletrolítica com dois eletrodos, sendo o catodo um metal inerte e o anodo o metal que necessita de tratamento de superfície (nesse trabalho, o titânio). Quando aplicada uma tensão constante, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do anodo, devido a formação de um campo elétrico que orienta a passagens de elétrons do eletrólito, formando o filme de óxido na superfície do metal (SOUZA, G. B., 2010; SANTOS, T., 2017). As reações que ocorrem a partir da anodização do titânio são (LIU, J. H. et.al., 2005):



Se a tensão aplicada for maior do que o limite de ruptura do óxido, o mesmo se comportará como condutor, gerando arcos em sua superfície (SOUZA, G. B., 2010; CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019; SONG, H. J. et.al, 2009). Esses arcos, quando ocorrem ao longo do processo inteiro, caracterizam o processo de anodização a plasma (PEO).

O processo de PEO é relativamente recente, com estudos registrados a partir de 1930, e segundo Song, H. J. et.al (2009) pode ser realizado utilizando-se corrente alternada ou contínua (DONG, H. et.al., 2010; SOUZA, G. B., 2010; CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019). Entre as vantagens do uso dessa técnica, pode-se listar propriedades ligadas a resistência ao desgaste, a corrosão, não causar danos significativos a propriedades mecânicas do metal utilizado, e também por apresentar melhores resultados quanto a adesão (PEREIRA, B.L. et al., 2018; DONG, H. et.al., 2010; CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019) e maiores microdurezas.

Pode-se explicar a PEO dividindo-a em duas fases, a catódica e a anódica (DONG, H. et.al., 2010; SOUZA, G. B., 2010; CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019). Para corrente alternada, durante a primeira, é fornecida tensão suficiente para a ruptura da rigidez dielétrica, o que gera vaporização do metal. O vapor reage com o eletrólito, formando óxido, que sob alta pressão gera deposição do óxido gasoso. Esse óxido solidifica e forma a camada de filme de óxido. Por sua vez, na fase anódica a oxidação não é revertida, pois o filme de óxido formado impede a passagem de elétrons neste sentido da reação, favorecendo o acúmulo de cargas na interface entre óxido e substrato, gerando campo elétrico.

Tratando-se de corrente contínua, utilizada nesse trabalho, o processo difere da corrente alternada apenas por não ocorrer a fase anódica (DONG, H. et.al., 2010). As descargas de abertura de arco não são influenciadas por acúmulo de carga elétrica na superfície do metal, e ocorrem nas regiões mais finas do material, que demandam menos energia para serem oxidadas. Esse fenômeno gera aumento na espessura da camada (PEREIRA, B.L. et al., 2018; DONG, H. et.al., 2010; CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019).

O conhecimento desse processo é de suma importância para a aplicação biomédica, pois o titânio tem alta afinidade com células do tecido ósseo (CLYNE, T.W.; TROUGHTON, S. C., 2019). A formação de poros durante a PEO permite o crescimento e proliferação dessas células durante a osseointegração, o que aumenta a vida útil do material dentro do organismo, devido a ancoragem óssea. Assim, a PEO pode melhorar o mecanismo dessa fase da osseointegração, entendendo que a resistência a remoção ocorre em virtude da porosidade criada.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram cortadas em formato de discos de 14 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, utilizando-se a IsoMet 4000. Após o corte, as mesmas foram uniformizadas utilizando-se lixas de Carbetto de Silício, de 300 a 600. Seguido do processo de equivalência superficial das superfícies, as amostras foram submetidas ao banho de ultrassom por 10 minutos, submersas em álcool isopropílico. Para realizar a anodização, foi utilizada uma cuba eletrolítica e uma fonte de tensão, desenvolvidas a partir de pesquisas dentro da UTFPR e o laboratório de metalografia da universidade.

A fim de se estudar as relações superficiais da liga de Ti-6Al-4V com o tempo de anodização para aplicação biomédica, foi utilizado o laboratório de plasma da UTFPR, onde ocorreram as anodizações. A análise foi realizada no MEV, também pela Universidade Tecnológica. Foi necessária uma cuba eletrolítica, uma solução de 1 M H_2SO_4 /1,5 M H_3PO_4 e outra de 0,5 M H_2SO_4 /0,25 M H_3PO_4 .

Para que se atinja o valor de ruptura dielétrica, parâmetros como os eletrólitos utilizados para a realização do trabalho precisam ser discutidos. As soluções deste trabalho foram escolhidas com base em na pesquisa de Pereira, B.L. et al. (2018, p. 1236). As concentrações foram de 0,5M H_2SO_4 com 0,25 M H_3PO_4 e 0,5 M H_2SO_4 com 0,75 M H_3PO_4 . Estudos de Luz, A. R. (2013) analisaram o comportamento eletroquímico das soluções relacionado ao crescimento do filme de óxido de titânio em diferentes ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , CH_3COOH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$), e concluíram que na presença de H_2SO_4 o crescimento de filme de óxido é maior. Pereira, B.L. et al. (2018, p.1236) constata que eletrólitos ácidos são mais eficientes na formação da camada de ácido do que hidróxidos.

O tempo de reação foi definido com base em LUZ, A. R. (2013), que mostra que para soluções que contenham ácido sulfúrico no tempo de reação de 120 segundos, forma-se óxido de titânio. As distâncias entre a peça e o cátodo foram definidas em função da cuba eletrolítica utilizada.

As concentrações das soluções precisaram ser alteradas ao longo do tratamento. Três soluções foram preparadas, com o auxílio do departamento de química da UTFPR, com concentrações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – concentrações das soluções

Solução	H ₂ SO ₄ (mol/l)	H ₃ PO ₄ (mol/l)
1	1	0,5
2	1	1
3	1	1,5

Fonte: Autoria própria (2020).

Entretanto, ao longo dos experimentos observou-se agressividade nas anodizações, que apresentaram densidade de corrente maior do que a esperada com base na pesquisa de LUZ, A. R., (2013). Desta forma, reduziu-se pela metade a solução 1, e a solução 2 não foi utilizada devido a não atender os parâmetros desejamos (PEREIRA, B.L. et al., 2018; LUZ, A. R., 2013). A Tabela 2 mostra as amostras, identificadas numericamente, e os parâmetros testados.

Tabela 2 – parâmetros utilizados

Amostra	Distância do cátodo (mm)	Solução	Tempo (s)
1	50	0,5 M H ₂ SO ₄ / 0,25 M H ₃ PO ₄	60
2	50	0,5 M H ₂ SO ₄ / 0,25 M H ₃ PO ₄	120
3	50	1 M H ₂ SO ₄ / 1,5 M H ₃ PO ₄	60
4	50	1 M H ₂ SO ₄ / 1,5 M H ₃ PO ₄	90

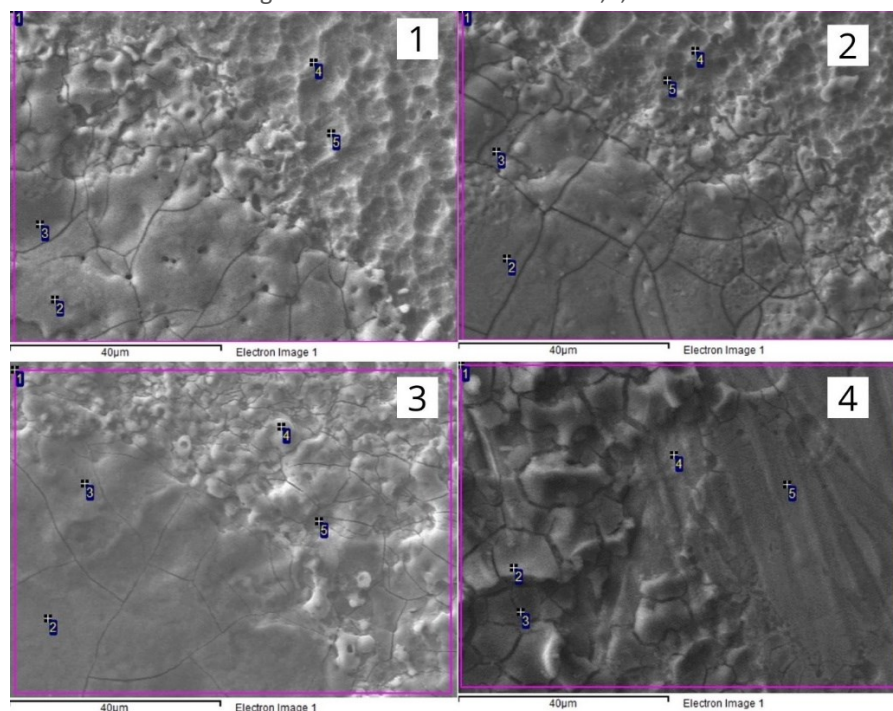
Fonte: Autoria própria (2020).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Entendendo-se os parâmetros utilizados, a importância do processo de oxidação eletrolítica para a aplicação biomédica e como os experimentos foram realizados, pode-se discutir acerca dos resultados. As amostras, apresentadas na Figura 1, mostram formação de trincas, justificadas pela mudança brusca de temperatura durante o processo de PEO. A superfície rugosa apresenta um comportamento plástico durante o processo das descargas, não sendo possível reverter as falhas apresentadas. A presença de trincas não é desejável para a aplicação biomédica pois ocasiona perda da camada de óxido, diminuindo a vida útil do material no corpo humano.

A Figura 1 apresenta a imagem obtida através do MEV para as amostras 1, 2, 3 e 4, nomeadas na figura. A análise de EDS (Espectroscopia por energia dispersiva) revelou que há formação de oxigênio nos pontos indicados nas imagens, o que significa que cresceu camada de óxido na região analisada.

Figura 1 – Análise das amostras 1,2,3 e 4



Fonte: MEV UTFPR (2020).

As amostras 1 e 3 mantiveram o mesmo tempo de reação (60 segundos), com eletrólitos em concentrações diferentes. A partir das imagens obtidas observa-se que a amostra 3, tratada com o eletrólito mais concentrado, apresentou alterações superficiais menores do que a amostra 1. A variação na quantidade de oxigênio varia mais uniformemente na amostra submetida ao eletrólito mais concentrado, porém a análise desses resultados apenas com o MEV e EDS não é suficiente para concluir se houve maior crescimento na camada de óxido de titânio.

Entre as amostras 1 e 2, a concentração dos eletrólitos era a mesma, mas o tempo de exposição aumentou duas vezes na segunda amostra. É possível observar a formação de poros mais uniformes na amostra dois, e uma superfície mais alterada, analisando apenas a imagens obtida através do EDS.

As amostras 3 e 4 também diferem no tempo de anodização (que aumenta 30 segundos), porém as duas utilizam o eletrólito mais concentrado. A amostra 4 apresenta maiores variações na quantidade de titânio em pontos analisados pelo EDS, porém é a amostra que sofreu menor variação na superfície em termos de porosidade e rugosidade.

Para a realização do tratamento na amostra 4, a flange cerâmica que fixa as peças na cuba eletrolítica foi removida, objetivando atingir densidade de corrente apresentada na literatura (30-50 mA/cm²), tratando assim toda a área da superfície (153,9 mm²). O aumento da área não foi suficiente para se atingir a densidade de corrente citada.

Sabe-se (SONG, H. J. et.al, 2009) que o ácido fosfórico faz com o que o filme anódico cresça mais rapidamente, o que justifica maiores variações quando o mesmo é mais concentrado. Porém, não pode-se concluir a influência do ácido fosfórico no crescimento da camada de óxido com o experimento realizado.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir:

- 1 - De acordo com as concentrações de eletrólito, tempo de exposição da amostra ao tratamento e tensão da fonte utilizada, houve formação parcial de camada de óxido na superfície das amostras. As regiões nas quais não observa-se crescimento de camada de óxido, apresentaram superfícies atacadas intensamente pelo eletrólito e pelos arcos formados durante o processo de anodização a plasma;
- 2 - Houve a formação de trincas nas regiões onde se forma camada, o que impede a utilização das amostras tratadas para aplicação biomédica;
- 3 - Pesquisas futuras, sugere-se que a área de contato da amostra seja aumentada, utilizando uma cuba eletrolítica maior e amostras cortadas de modo que maior área receba o tratamento, afim de promover uma formação uniforme de camada sobre a superfície da amostra, mantendo a anodização a plasma.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof^a Dr^a Marjorie Benegra por orientar a pesquisa, ao Prof. Dr. Rodrigo Villanova, ao Prof. Dr. Euclides, e a todos que ajudaram na pesquisa de alguma forma.

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.

BANYPDHYAY, A. et al. Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants. **Elsevier.** v. 6, n. 4, abril de 2010, p. 1640–1648. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.011>. Acesso em: 21 jan. 2020.

BESSAUER, Luciano Herbstrith. **Desenvolvimento e caracterização de nanotubos de TiO₂ 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. 25-8, jan. 1983.

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.

COSTA, L. J da. et al. Surface of titanium implants and your ability to stimulate bone formation: a review of literature. **Odontol. clín. cient.**, Recife, ano 14 v. 4, p.797 - 800, out./dez., 2015.

DAVIES, J. E. Bone bonding at natural and biomaterial surfaces. **Elsevier**, [S.l], n. 28, p.5058–5067, Jul. 2007. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/biomaterials>. Acesso em: 9 jun. 2020.

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

EBNER, V- von 1875. U b e r den feineren Bau der Knochensubs - tanz. Sitzuna berg. Oesterr. Akad. Wias. math-naturwias . K I . 72:49-138.

ELIAS, C. N. et.al. Dental implant surface treatment: basic research and clinical cases. **Inplantnews**, Rio de Janeiro, Série especial, p.467-475, maio de 2005.

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, maio de 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.

LIU, J. H.; WU, G. L.; YU, M., et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Elsevier**, v. 28, n. 6, p. 406–411, dezembro de 2004. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>. Acesso em: 1 jun. 2019.

LUZ, Aline Rosseto 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.

MENDES, V. Uma nova perspectiva sobre a biologia da Osseointegração. **REV ASSOC PAUL CIR DENT**. São Paulo, v. 70, n. 2, p.166-171, Abril de 2016.

PEREIRA, B.L. et al. Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation. **Elsevier**, v. 77, p.1235–1241, agosto de 2017. Disponível em:
[10.1016/j.msec.2016.10.073](https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.073). Acesso em: 3 set. 2019.

RIBEIRO, Natacha Lamounier. *In*: RIBEIRO, Natacha Lamounier. **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.

SANTOS, T. C. L. *In*: SANTOS, T. C. L. **Síntese de nanotubos de TiO₂ pelo processo de anodização e caracterização para aplicações fotoeletroquímicas**. 2017. Tese (mestrado em Engenharia dos materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – Rio grande do sul, 2017. p.74.

SASAKI, K. et al. **Interface oral health science 2016: innovative research on biosis–abiosis intelligent interface**. Japão: SpringerOpen, 2016.

SCHWARTZ, Z.; et.al.

The Effect of Substrate Microtopography on Osteointegration of Titanium Implants. **Elsevier**. Estados Unidos, v. 7, p.449-443, 2011.

SMEETS, R. et. al. Impact of dental implant surface modifications on osseointegration. **BioMed research international – hindawi publishing corporation**, Alemanha, julho de 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, janeiro de 2009.

SOUZA, G. B. de. **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédica**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná, 2010.

TRINDADE, R, et. al. Current concepts for the biological basis of dental implants Foreign Body Equilibrium and Osseointegration Dynamics. **Elsevier**, v. 27, n. 2, p.175-183, maio de 2015.