



## ESTUDO DA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO TRATAMENTO DE OXIDAÇÃO POR MICROARCO COM SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO NA LIGA TI45NB

Emanoel Carlos Simas Barboza<sup>(1)</sup>, Alana Santos Oliveira<sup>(1)</sup>, Mayesk Alves Rocha<sup>(1)</sup>, Myllena Vieira Silva<sup>(1)</sup>, Dario Ferreira Rocha<sup>(2)</sup>, Iris Sterfanie Santos<sup>(4)</sup> e Sandro Griza<sup>(1) (3)</sup>

1-P2CEM-Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de materiais-Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-SE

2-DEQ-Departamento de Engenharia Química-Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-SE

3-DCEM-Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais-Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-SE

4-PPGQ-Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão-SE

Email: emanoel589@gmail.com

### 1. Introdução

Biomateriais metálicos são comumente usados para fabricar implantes permanentes em cirurgias ortopédicas e em aplicações odontológicas. Na área dos biomateriais os implantes de titânio (Ti) e suas ligas são usados amplamente por apresentarem boa biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (Ming et al., 2016).

A liga de Ti-6Al-4V é a mais empregada para aplicações biomédicas, visto que apresenta boa biocompatibilidade. Porém, existe algumas incompatibilidades, como a diferença do módulo de elasticidade da liga (110 GPa) para o do tecido ósseo cortical humano (10-30 GPa). Essa diferença significativa entre os módulos e a permanência de diversos carregamentos mecânicos ao conjunto, torna propício a ocorrência do fenômeno de blindagem de tensões, *stress shielding*, o qual antecipa a falha do implante por reabsorção óssea adaptativa (Yi et al., 2021; Barreto, 2023). Outra incompatibilidade é a composição química de ligas contendo elementos tóxicos como Al e V, já que a depender da concentração e tempo de exposição de seus elementos químicos aos fluídos do sistema do corpo humano, isto pode ocasionar reações tóxicas e alérgicas, o que leva a rejeição do implante (Chaves, 2001). Também há pouca bioatividade da superfície, o que desacelera o processo de cicatrização, já que

não há interação do material da prótese com o sistema e os fluidos corpóreos (Gomes et al., 2011).

A substituição dos elementos de liga é uma das alternativas adotadas para resolver esses problemas. Vem ganhando notoriedade as ligas beta-metaestáveis por apresentarem menor módulo de elasticidade que as ligas  $\alpha + \beta$  (Ti-6Al-4V), e isto está relacionado com o empacotamento mais denso dos átomos da fase beta. Para além disso, as ligas beta ainda possuem resistência à corrosão elevada por exibirem óxidos mais compactos (Wang et al., 2019; Barreto, 2023).

Neste contexto, um elemento de liga beta estabilizador a ser considerado é o Nióbio. Ele é um elemento atóxico e não alergênico, que favorece baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão das ligas de Ti e melhora os resultados de adesão e crescimento do tecido ósseo sobre o implante (Eisenbarth et al., 2004). Com efeito, estudos tem se dedicado às propriedades da liga Ti-45Nb para uso como biomaterial.

A superfície do material também desempenha um papel importante na resposta do ambiente biológico aos dispositivos médicos. Após o evento de implantação, ocorrem interações entre o ambiente biológico e as superfícies dos materiais, onde o sistema corpóreo dará respostas específicas de adesão e proliferação celular (Liu et al, 2004).

Para melhorar as propriedades superficiais podem-se adotar alguns tipos de tratamento. Algumas possibilidades de tratamentos são os métodos baseados em oxidação, como ataque ácido, oxidação anódica, micro arco e plasma (Zhang et al., 2022; Roshchina et al., 2024; Li et al., 2021).

No processo de oxidação por micro arco (MAO), parâmetros como composição do eletrólito, a tensão aplicada, o tempo e a temperatura influenciam nas propriedades do revestimento obtido.

O presente estudo investigou propriedades eletroquímicas nos revestimentos formados na superfície da liga Ti-45Nb pelo processo MAO, em temperatura a 22°C, com o tempo de 10 minutos, a fim de comparar as camadas obtidas e a resistência à corrosão do revestimento por ensaios eletroquímicos como potencial de circuito aberto, polarização e impedância.

## 2. Materiais e Métodos

Discos da liga comercial Ti-45Nb deformada a frio em 90%, com 12,7 mm de diâmetro foram cortados em 20 mm de comprimento com uma serra a arco, embutidos a frio de forma que apenas ficassem expostas as faces das amostras, polidos mecanicamente com lixa de carbetto de silício, indo da granulometria #80 a #600 como visto em Torres-Sanchez *et. al.* (2020), para o processo de oxidação. Após o processo de lixamento elas foram lavadas em ultrassom, anodizadas e analisadas.

Para todos os processos de oxidação, que totalizaram 2, foram confeccionadas 15 amostras, as quais 6 para cada respectivo ataque e 3 para o controle. As amostras tiveram área de aproximadamente 132,7 mm<sup>2</sup> e foram embutidas a frio. Todos os corpos de prova foram limpos e desengraxados com álcool isopropílico em banho ultrassônico por 10 minutos e água destilada por 5 minutos.

Os eletrólitos de anodização tiveram a concentração de 1,5 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [solução 1], 1,5 M de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,5 M de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [solução 2] a 200 V. Após a anodização, as amostras foram retiradas imediatamente do eletrólito, enxaguadas com água destilada para limpeza da superfície e, por fim, secas em ar frio.

Para a evolução dos testes eletroquímicos foram utilizados uma célula de três eletrodos, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, um fio de platina (99,99%) como contra eletrodo e o eletrodo da amostra. Os testes foram realizados em uma solução de fluido corpóreo (SBF) 200 ml, à temperatura de 37 °C com concentrações respectivas dos íons que seguem na tabela 1 (Ungureanu et al., 2012).

Para avaliar a resistência à corrosão da liga de titânio e o efeito do tratamento de oxidação foram realizados testes eletroquímicos. As técnicas utilizadas foram: potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

*Tabela 1-Reagentes para preparação da SBF*

Reagentes	Quantidade(g)	Concentração SBF	
		Íon	
<i>NaCl</i>	7,9952	Na <sup>+</sup>	142,0
<i>NaHCO</i>	0,3529	K <sup>+</sup>	5,0
<i>KCl</i>	0,2237	Mg <sup>2+</sup>	1,5
<i>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></i>	0,1742	Ca <sup>2+</sup>	2,5
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	0,1428	Cl <sup>-</sup>	147,8
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0,2775	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,0
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,0709	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5
<i>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub></i>	6,0568		
<i>HCl</i>	Mililitros para ajuste em pH 7,4		

Para a medição do OCP as amostras ficaram imersas por 3600 segundos em solução de fluido corpóreo (SBF), para obter-se o potencial de equilíbrio entre os fenômenos de corrosão e passivação das superfícies expostas. As medições das curvas de polarização potenciodinâmica foram analisadas na faixa de -1 a 1,5 V. Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com amplitude de sinal de perturbação de 7 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), com número de frequência de 7 pontos/10 segundos, no intervalo de 10<sup>5</sup> a 1 Hz (Monteiro et. al., 2024).

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Morfologia das camadas

As micrografias de superfície das amostras são fornecidas na Figura 1. Uma estrutura porosa foi obtida para todos os revestimentos, mas algumas diferenças em morfologia podem ser observadas quando os eletrólitos dos tratamentos anódicos foram diferidos.

Na Figura 1B, a amostra apresentou bordas de poros bem definidas, evidenciando a formação de um filme com estrutura em forma de favo de mel. Já na Figura 1C, observa-se o crescimento do filme de óxido, com a formação de poros e paredes densas em seu contorno. No entanto, a morfologia resultante foi distinta daquela observada no tratamento da Figura 1B. A insuficiência de fusão durante a deposição por MAO pode ser justificada pela concentração excessiva de íons em áreas específicas. Isso faz com que a frente de reação de MAO entre no estágio de descarga de faísca, resultando na variação do número

ou do tamanho dos poros no revestimento e no surgimento de trincas, culminando na formação de uma camada irregular (Rossi et al, 2024).

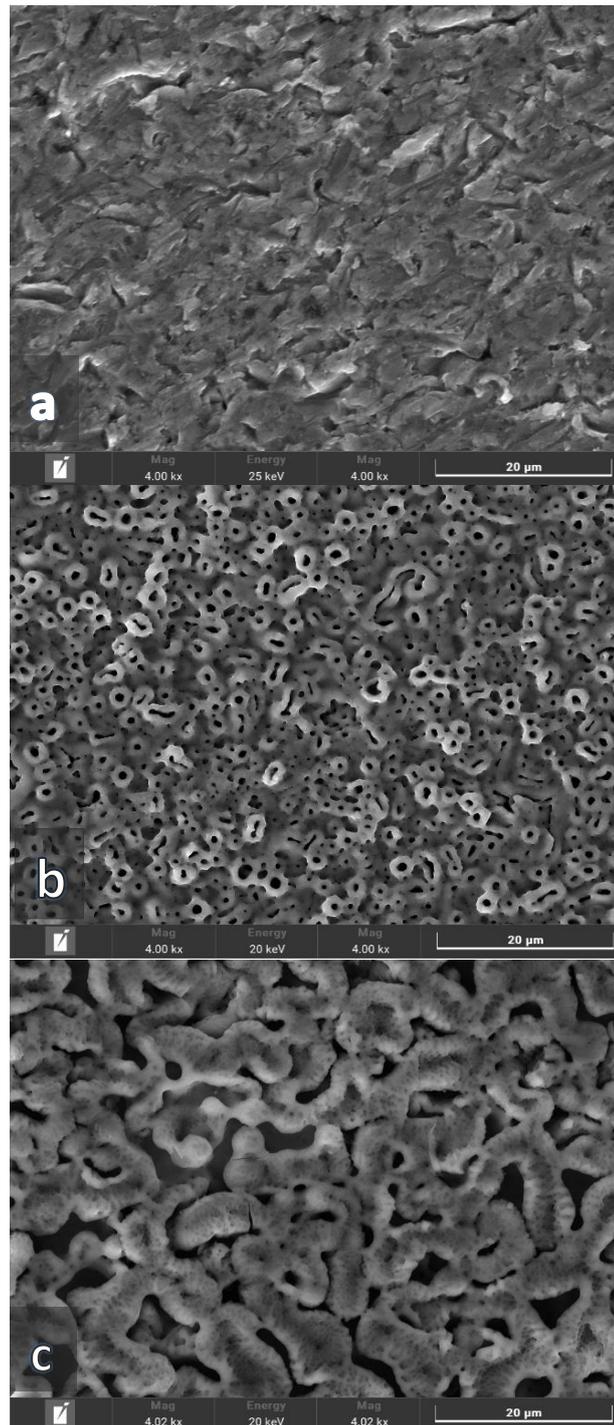


Figura 1- Micrografias dos revestimentos obtidos a) Controle, b) 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e c) 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Apesar da diferença do tamanho médio dos microporos ser observada nas micrografias, não há uma uniformidade nos tamanhos dos que apresenta ácido fosfórico no eletrólito, a espessura das paredes que os formam são,

notoriamente, mais espessas das que não apresentam ácido fosfórico. Segundo Kaseem *et al.*, estes resultados podem estar relacionados à formação da composição química dos óxidos formados nas superfícies.

### 3.2. Potencial de circuito aberto

O titânio e suas ligas são reconhecidos por serem altamente resistentes à corrosão em ambientes biológicos. Essa resistência é atribuída à formação espontânea dos óxidos superficiais sobre o substrato. A partir da modificação da superfície por tratamento de oxidação anódica por micro arco, há a possibilidade do aumento da propriedade de resistência à corrosão o que possibilita a diminuição de liberação de íons metálicos no organismo.

Ensaio eletroquímico foram utilizados para avaliar a influência de morfologias na resistência a corrosão. Os grupos tratados por MAO mostraram OCP significativamente maior (Figura 2), indicando que o crescimento do revestimento anódico pôde proporcionar maior proteção e diminuir a tendência à corrosão do material.

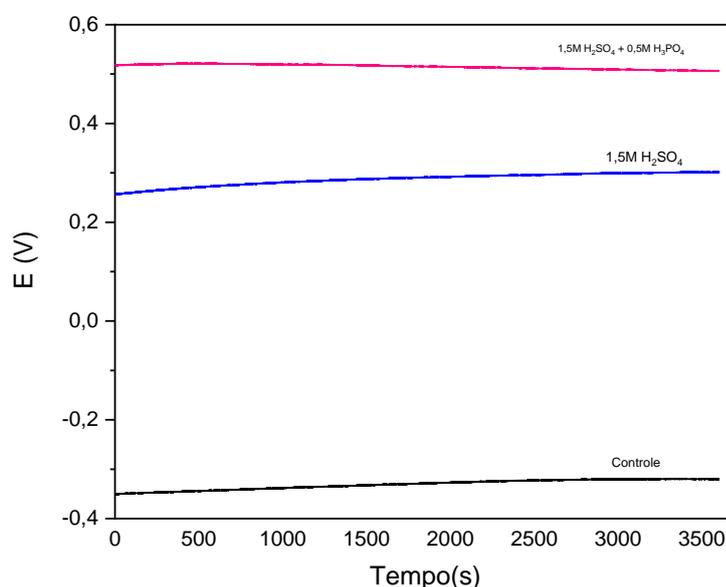


Figura 2 - Evolução das medições do potencial de circuito aberto (OCP) após 3600 s (1 h) de imersão em SBF a 37 °C. As curvas se referem as duas diferentes soluções usadas em comparação com a superfície não tratada (recebida).

Quanto maior o potencial, mais nobre a superfície do material no meio analisado. Como esperado, o Substrato Ti-45Nb não anodizado apresentou o

comportamento menos nobre. O tratamento MAO associado a mudança dos componentes do eletrólito gerou aumento nos valores de OCP devido à formação de um filme com a presença de microporos. Este comportamento corresponde a uma diminuição na cinética da reação anódica (Alves, 2017). As superfícies microporosas levam as amostras a uma condição com potencial mais nobre em comparação com o material lixado.

O aumento da resistência à corrosão obtido no caso da amostra com tratamento 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0,5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em função da amostra com tratamento em eletrólito de 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser atribuído aos efeitos combinados da porosidade, a formação e distribuição dos microporos e a composição química do revestimento.

### 3.3 Polarização

As curvas de polarização mostram, figura 3, diferentes potenciais de corrosão ( $E_{\text{com}}$ ) para as diferentes condições. Os maiores potenciais para amostras anodizadas na solução 1 e 2 a 200 V, apontam os microporos como responsáveis por aumentar a estabilidade do material em relação ao substrato apenas lixado. Os gráficos ainda apresentaram densidades de correntes de corrosão muito baixas com diminuição sutil entre a lixada e as oxidadas (Atapour, 2011).

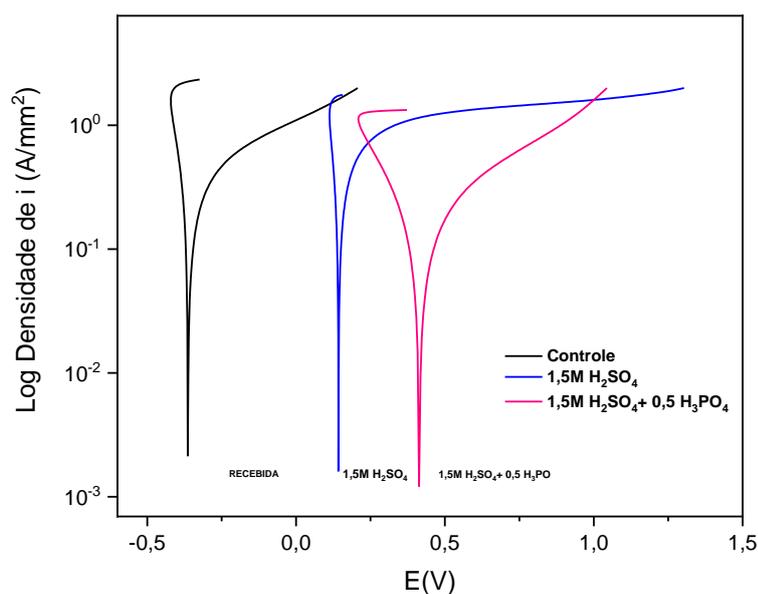


Figura 3- apresenta as curvas de polarização após 3600 s (1 h) de imersão em SBF a 37 °C.

### 3.4 Impedância

Neste estudo, as ligas tratadas por MAO apresentaram respostas melhores do que a controle. Pelos gráficos de Nyquist, quanto maior o raio do arco do semicírculo, maior será a resistência à corrosão do material. Logo, é possível visualizar, através das figuras 4a e 4b, que o tratamento de oxidação por micro arco com os diferentes eletrólitos testados promoveu aumento no diâmetro do anel apresentado (Qi, 2021).

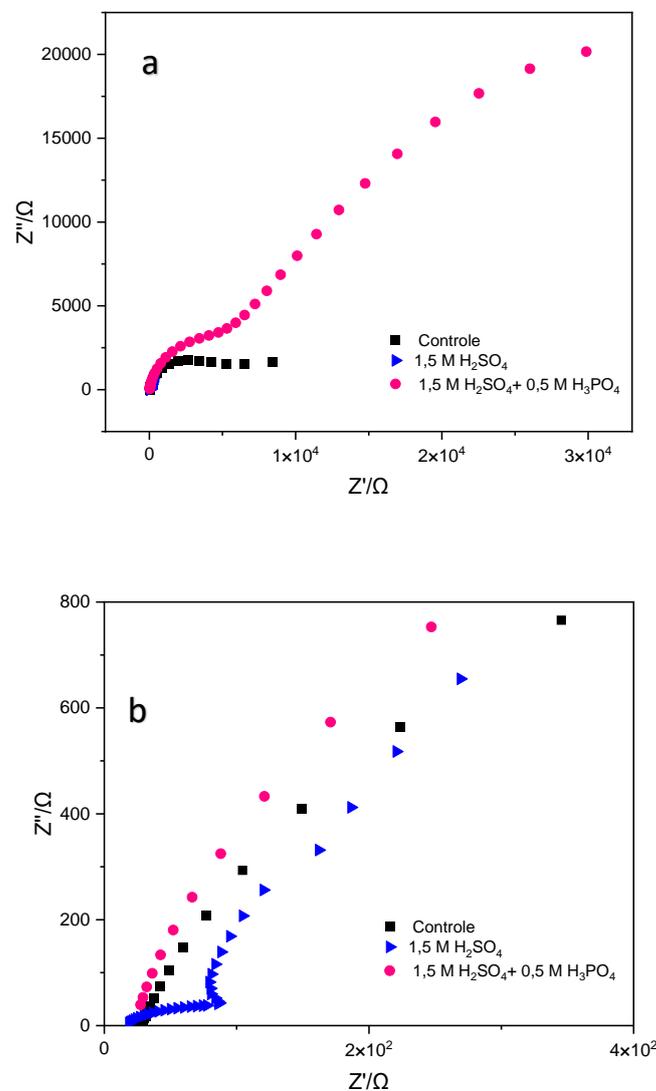


Figura 4- curva de impedância (a) após 3600 s de imersão em SBF a 37 °C. e A imagem (b) é a visão ampliada da porção inicial da curva, próximo da origem.

#### **4. Conclusão**

O estudo demonstrou que o tratamento de oxidação anódica por micro arco (MAO) aplicado a ligas de titânio resultou em melhorias significativas na morfologia e na resistência à corrosão das amostras. As micrografias das amostras revelaram que, embora todas apresentassem estruturas porosas, diferenças notáveis surgiram dependendo do eletrólito utilizado durante o tratamento. As amostras tratadas com eletrólitos contendo ácido fosfórico mostraram revestimentos com as paredes dos poros mais espessas e menos regular, comparados àquelas tratadas com eletrólitos sem ácido fosfórico.

Os ensaios eletroquímicos confirmaram que as amostras anodizadas possuíam potenciais de corrosão mais nobres e densidades de corrente de corrosão mais baixas em comparação com o substrato não tratado, destacando a eficácia do tratamento MAO em melhorar a proteção contra a corrosão. Em particular, a amostra tratada com a solução contendo ácido fosfórico exibiu o melhor desempenho.

Os resultados dos gráficos de polarização e dos diagramas de Nyquist corroboraram essas conclusões, indicando que o tratamento MAO, especialmente com eletrólitos que promovem uma formação de filme poroso mais eficiente, aumenta a resistência à corrosão ao melhorar a estabilidade da superfície do material. Este estudo ressalta a importância de otimizar as condições de tratamento e a escolha dos eletrólitos para maximizar a proteção e longevidade das ligas de titânio em ambientes desafiadores, como os biológicos.

#### **Agradecimentos**

Agradecemos a Capes, Finep convênio CV 01.22.0196.00 e a Petrobrás convenio TC 0050.0126199.23.9 pelo auxílio dado ao trabalho dos colaboradores

## REFERÊNCIAS

- ALVES, A.C.; WENGER, F.; PONTIAUX, P.; CELIS, J. P.; PINTO, A. M.; ROCHA, L. A.; FERNANDES, F.; Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, *Electrochim. Acta*, vol. 234, pp. 16–27, 2017.
- ATAPOUR, M. et al. Corrosion behavior of  $\beta$  titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p. 885-891, 2011.
- BARRETO, Brendon Costa. **Caracterização microestrutural, mecânica e eletroquímica de ligas Ti-35Nb-xY**; orientadora Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza. - São Cristóvão, 2023. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2023.
- CHAVES, Ricardo Risso. **Obtenção e caracterização de ligas Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopédicos**. 2001. 143p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1591124>. Acesso em: 9 fev. 2024.
- EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705-5713, 2004.
- GOMES C. C., MOREIRA, L. M., SANTOS, V. J. S. V., et al. 2011, “Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants”, **Genetics and Molecular Biology**, v. 34, n. 1, pp. 116–121.
- GRIZA, Sandro et al. Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 200-208, 2014.
- LI, Jinguang et al. Plasma electrolytic deposition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TiNb fibres and their mechanical properties. **Ceramics International**, v. 47, n. 23, p. 32915-2926, 2021.
- LIU, Xuanyong; CHU, Paul K.; DING, Chuanxian. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, 2004.
- MONTEIRO, E.S.; ELIAS, C. N.; SOARES, F. M. S.; RIBEIRO, K. S.; SANTANA, A. I. C.; SANTOS, C. Influence of heat treatment on the microstructure, wettability, and corrosion resistance of a Ti-30Nb-7Zr alloy used in biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, 2024.
- QI, Mingxing et al. Microstructure, mechanical properties and biocompatibility of novel Ti-20Zr-xMo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, p. 161478, 2021.
- ROSHCHINA, Marina Yu et al. Corrosion behavior of an oxide nanotube-coated  $\beta$ -type Ti-45Nb implant alloy in a simulated inflammatory solution. **Corrosion Science**, v. 227, p.111767, 2024.
- ROSSI, M. C. et al. Characteristics of ceramic-like coatings obtained by plasma electrolyte oxidation on different Ti alloys. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 63, n. 1, p. 33-46, 2024.
- TORRES-SANCHEZ, C.; NORRITO, M.; WANG, J.; BELL, H.; ZANI, L.; CONWAY, P. P.; Physico-chemical characterisation of Ti-Nb-Sn alloys surfaces and their osteogenic Properties; **Surface and Coating Technology**, v.403, 2020.

UNGUREANU, Dan Nicolae et al. Synthesis And Characterization of Bioactive Sol–Gel Glass: A Preliminary Study. **Advanced Materials Research**, v. 341, p. 21-25, 2012.

WANG, J. C., LIU, Y. J., QIN, P., et al. 2019, “Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior”, **Materials Science and Engineering: A**, v. 760, (Jul), pp. 214-224.

YI, ChangBo et al. Antibacterial Ti-35Nb-7Zr-xCu alloy with excellent mechanical properties generated with a spark plasma sintering method for biological applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160473, 2021.

ZHANG, Youcai et al. Microstructure and oxidation resistance of TiO<sub>2</sub> modified multilayer coating prepared by HAPC/MAO. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 109, p. 105964, 2022.

KASEEM, Mosab; CHOE, Han-Choel. Electrochemical and bioactive characteristics of the porous surface formed on Ti-xNb alloys via plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 378, p. 125027, 2019.