

Comportamento eletroquímico de ligas de Ti-Mo-Nb as-cast para aplicações biomédicas

Bianca de Cássia Cardoso Beraldo¹; 0000-0001-9465-1995
Monique Osório Talarico da Conceição²; 0000-0002-7123-2840
Sinara Borborema²; 0000-0001-6866-5808
Emanuel Santos Junior¹; 0000-0002-2173-7285

1 – UniFOA, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, RJ.
emanuelsantosjr@gmail.com

2 – UERJ, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Resende, RJ

Resumo: Ligas à base de Ti são comumente empregadas na manufatura de dispositivos biomédicos para substituição óssea. No entanto, ligas de Ti comerciais podem conter elementos citotóxicos em suas composições, tais como: Al e V. Nesse sentido, ligas experimentais à base de Ti sem a presença de tais elementos têm sido desenvolvidas. O objetivo deste estudo é avaliar a resistência à corrosão de três ligas experimentais de Ti-12Mo-Nb com diferentes teores de Nb fundidas (*as-cast*). Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos por meio de polarização potenciodinâmica, em solução de Ringer, aplicando-se potenciais de -2000 mV à +2000 mV em relação ao eletrodo de calomelano. A partir das curvas de polarização, foram determinados o potencial de corrosão, o potencial de pite e a corrente de corrosão. Os resultados indicaram que o aumento do teor de Nb na composição das ligas de Ti-12Mo-Nb melhorou o desempenho quanto à resistência à corrosão. Isto é, a liga Ti-12Mo-13Nb é menos susceptível aos mecanismos de corrosão em comparação às ligas Ti-12Mo-3Nb, Ti-12Mo-8Nb e Ti comercialmente puro (controle). Do mesmo modo, a liga Ti-12Mo-13Nb também apresentou maior valor para o parâmetro de resistência à polarização, o qual é utilizado para avaliação de ocorrência de mecanismos de corrosão *in-situ*. Portanto, a liga Ti-12Mo-13Nb é pode ser considerada como uma alternativa interessante para aplicações biomédicas, pois não contém elementos potencialmente citotóxicos e apresentou propriedades anti-corrosivas satisfatórias nos ensaios eletroquímicos.

Palavras-chave: Ligas de Ti. Citotoxicidade. Corrosão. Biomateriais.

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida da população mundial, tanto em países desenvolvidos quanto em países em desenvolvimento, tem conduzido a um contínuo crescimento da demanda por materiais para implantes ortopédicos (GUNAWARMAN *et al.*, 2005; OLIVEIRA e GUASTALDI, 2008). Estima-se que, somente nos Estados Unidos, até 2030 sejam realizadas por ano cerca de 272 mil substituições totais de próteses de quadril (RACK e QAZI, 2006). Doenças ósseas degenerativas, tais como osteoporose, artrites reumáticas e hipercalcemia são patologias importantes e crescentes, as quais podem levar à necessidade de cirurgias utilizando-se materiais metálicos como substitutos ósseos. Um substituto ósseo metálico requer várias características mecânicas e biológicas importantes para ser empregado (BOEHLERT *et al.*, 2005). Algumas destas características incluem a biocompatibilidade, a excelente resistência à corrosão em meio corpóreo e propriedades mecânicas apropriadas. Por exemplo: alta resistência mecânica, resistência à fadiga, pequeno módulo de elasticidade, baixa densidade, resistência ao desgaste e, preferencialmente, a ausência de elementos citotóxicos para garantir um maior tempo de vida do implante (BOEHLERT *et al.*, 2005, GUNAWARMAN *et al.*, 2005, NAG *et al.*, 2005).

Neste contexto, esforços têm sido realizados quanto ao desenvolvimento de novas ligas de Ti visando aplicações ortopédicas. Considerando que as ligas do tipo α exibem menor módulo de elasticidade do que as ligas bifásicas $\alpha + \beta$, elas também satisfazem a maioria dos requerimentos para uma bioliga ideal (BANERJEE *et al.*, 2005; KUMAR e NARAYANAN, 2008; NAG *et al.*, 2005). De fato, há um impulso no sentido do desenvolvimento de ligas do tipo $\alpha + \beta$ compostas de elementos não tóxicos (BANERJEE *et al.*, 2005; BOEHLERT *et al.*, 2005; KUMAR e NARAYANAN, 2008; NAG *et al.*, 2005).

Em estudos preliminares realizados por Gabriel *et al.* (2015) concluiu-se que dentre as diferentes condições de processamento, a maior relação entre dureza específica e módulo de elasticidade foi obtida para a liga Ti-12Mo-13Nb (β - metaestável) na condição envelhecida (após forjamento a frio) a 500°C decorrente de uma microestrutura bifásica $\alpha + \beta$. Porém, ainda existem lacunas de conhecimento acerca

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

do comportamento eletroquímico deste tipo de liga metálica submetidas a processamentos termomecânicos. Isto posto, este estudo propõe avaliar a resistência à corrosão de ligas experimentais de Ti-Mo-Nb *as-cast* para aplicações biomédicas. Os ensaios eletroquímicos foram realizados por meio de polarização potenciodinâmica em solução mimetizadora de fluido corpóreo.

METODOLOGIA

O comportamento eletroquímico das ligas à base de Ti foi avaliado por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de Ringer (8,6 g/L NaCl, 0,3 g/L KCl e 0,33 g/L CaCl₂) com pH = 7,0 à temperatura ambiente (YETIM, 2011). A solução de Ringer é um meio eletrolítico comumente utilizado para mimetizar o fluido corpóreo (SILVA e COSTA, 2020). As seguintes ligas experimentais de Ti-Mo-Nb fundidas (*as-cast*) foram avaliadas: Ti-12Mo-3Nb, Ti-12Mo-8Nb, Ti-12Mo-13Nb. Os resultados foram comparados com o desempenho da liga de titânio comercialmente puro (Ti-cp). A célula eletrolítica contém três eletrodos: uma tela de Pt usada como contra-eletródo, Ag/AgCl (calomelano) saturado como eletródo de referência e a amostra metálica (liga de Ti) como eletródo de trabalho.

As amostras foram previamente lixadas e polidas e, então, submetidas aos ensaios eletroquímicos. A área exposta na solução de Ringer foi de 0,21 cm². As curvas de polarização anódica foram obtidas em relação ao potencial do eletródo de Ag/AgCl saturado, iniciando-se uma varredura de potencial de -2V até +2V, com velocidade de varredura de 1,0 mV/s. Para cada amostra foram realizados três ensaios no potenciostato Autolab PGSTAT302N do Laboratório de Caracterização de Materiais do CIT/UniFOA. As curvas de polarização obtidas foram analisadas no programa NOVA 2.1 (Autolab/EUA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

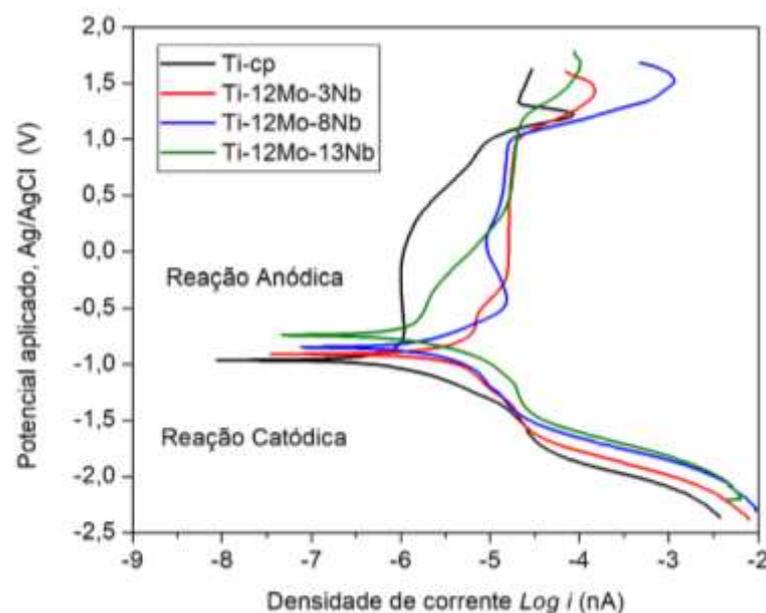
As curvas de polarização potenciodinâmica resultantes para as ligas Ti-Mo-Nb e Ti-cp são apresentadas na Figura 1. A partir de uma análise qualitativa, observa-se a tendência de deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) no sentido crescente com

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

o aumento de Nb na composição das ligas Ti-Mo-Nb. Para os intervalos de potenciais aplicados, o aumento da densidade de corrente indica que, na superfície passivada da amostra, existem regiões menos resistentes à corrosão quando em contato com a solução eletrolítica. Independentemente da amostra, para potenciais em torno de 1000 mV ocorreu o aumento abrupto das densidades de corrente, sugerindo o mecanismo de formação de pites, conforme reportado por Pereira *et al.* (2017). Em seguida, nota-se uma redução da densidade de corrente, sugerindo a ocorrência de processos de repassivação na superfície da amostra. Quando ocorre a passivação na superfície da amostra há queda da corrente no eletrólito, funcionando como uma barreira à difusão iônica (WOLYNEC, 2003). A curvatura apresentada pela amostra de Ti-cp pode estar relacionada à menor resistência à corrosão do filme passivo TiO_x formado naturalmente sobre a superfície. De fato, a partir do potencial nulo é notado o crescimento tênue da densidade de corrente, sugerindo a formação e ocorrência de mecanismos de formação de pites prematuramente em comparação às amostras de Ti-Mo-Nb. Deste ponto de vista, o Ti-cp parece ser mais susceptível à corrosão em solução de Ringer sob os potenciais aplicados.

Figura 1 – Curvas de polarização potenciodinâmica características obtidas em solução de Ringer para ligas: Ti-cp e Ti-Mo-Nb.



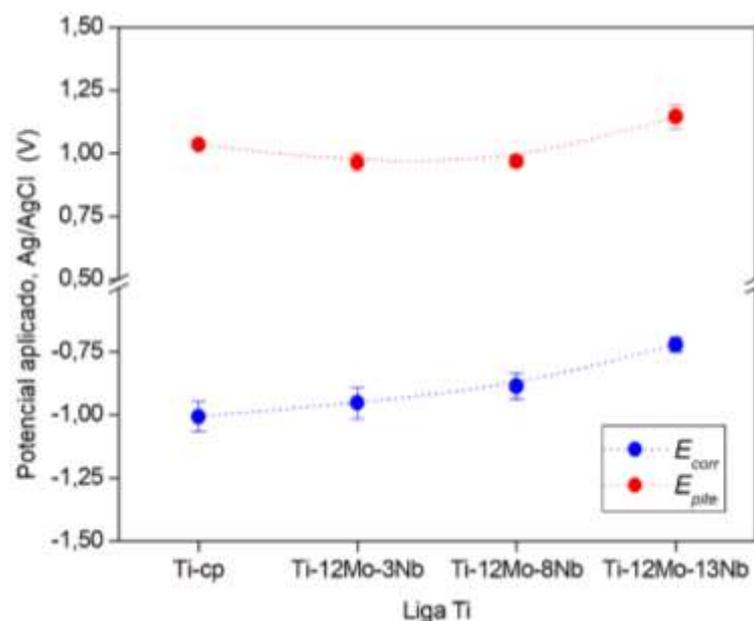
Fonte: os autores.

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

A Figura 2 mostra a análise qualitativa dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e os potenciais de pite (E_{pite}) para as ligas de Ti estudadas. É possível verificar a tendência de aumento de ambos os potenciais em relação à quantidade de Nb na composição das ligas Ti-Mo-Nb. De fato, as ligas Ti-12Mo-13Nb apresentaram os maiores valores para os potenciais E_{corr} (-721 mV) e E_{pite} (+1145 mV), corroborando a análise qualitativa das curvas de polarização mostradas na Figura 1. O potencial de corrosão é aquele no qual há predominância das reações catódicas e, elevando-se sua magnitude, inicia-se a reação no sentido anódico. A região passiva pode apresentar diferentes configurações, as quais indicam o comportamento da amostra durante a reação anódica, por exemplo, o mecanismo de repassivação da superfície da amostra.

Figura 2 – Potencial de corrosão (E_{corr}) e Potencial de pite (E_{pite}) de ligas de Ti-Mo-Nb.



Fonte: os autores.

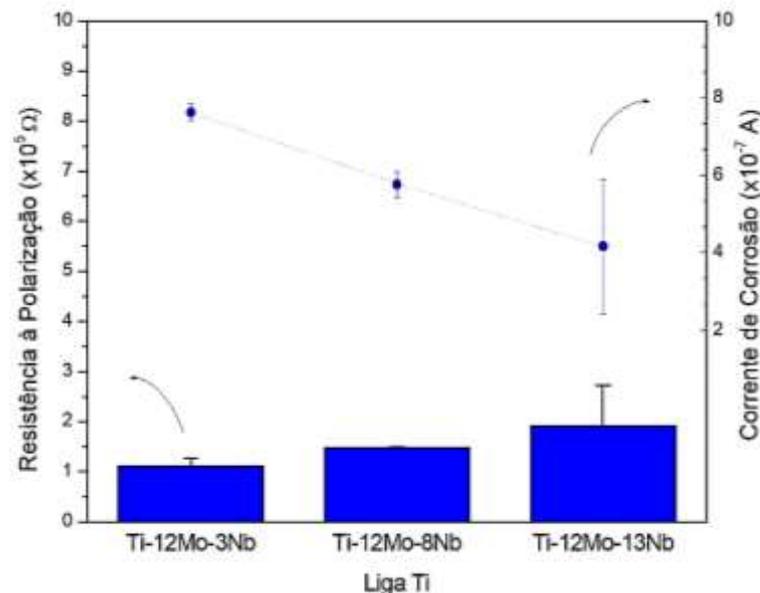
A Figura 3 mostra os resultados obtidos para resistência à polarização (R_p) e corrente de corrosão (I_{corr}) das ligas de Ti estudadas. As curvas catódica e anódica (Figura 1) tendem assintoticamente para o E_{corr} . Assim, os valores de I_{corr} foram obtidos pela extrapolação das retas, conforme o modelo de Tafel de determinação de corrente de corrosão, evitando-se a região onde apenas equação de Butler-Volmer é válida. Nota-se a tendência da corrente de corrosão reduzir com o aumento de Nb na composição

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

química das ligas Ti-Mo-Nb, indicando que a liga Ti-12Mo-13Nb possui superfície mais resistente aos processos de corrosão em ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de Ringer.

Figura 3 – Resistência à polarização (R_p) e Corrente de corrosão (i_{corr}) de ligas de Ti-Mo-Nb.



Fonte: os autores.

A resistência à polarização é um parâmetro aplicado pela indústria para monitorização *in-situ* do potencial de corrosão de um material (WOLYNEC, 2003). O cálculo de R_p considera as inclinações b_a e b_c das retas, de acordo com o modelo de Tafel, e da corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 1. De acordo com a equação de Stern-Geary (STERN e GEARY, 1957), temos que:

$$R_p = \frac{1}{2,303} \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (1)$$

Os resultados apresentados na Figura 3 indicam que o aumento de Nb na composição das ligas de Ti-12Mo-Nb levou à um aumento da resistência à polarização calculada a partir da Equação 1.

Em resumo, três diferentes ligas experimentais de Ti-Mo-Nb *as-cast* e a liga Ti-cp foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica para avaliação da

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

resistência à corrosão. Os testes foram conduzidos em solução de Ringer, o qual mimetiza a composição do plasma, embora não seja fisiologicamente perfeita (SILVA e COSTA, 2020). Os resultados para a região de reação anódica nas curvas de polarização (Figura 1), os potenciais de corrosão e de pite (Figura 2), bem como, a corrente de corrosão (Figura 3) sugerem que a liga Ti-12Mo-13Nb é menos susceptível aos mecanismos de corrosão. Apesar das diferenças de composição química, as ligas de Ti-Mo-Nb analisadas apresentam fase única β -metaestável e microestruturas semelhantes. Portanto, o acréscimo de Nb na composição química das ligas parece exercer influência sobre a resistência à corrosão das ligas Ti-Mo-Nb. Neste contexto, os resultados indicam que a liga Ti-12Mo-13Nb parece ser interessante para aplicações biomédicas em fluido corpóreo, com propriedades anti-corrosivas satisfatórias. Estudos de citotoxicidade da liga experimental deverão ainda ser conduzidos para avaliação da citotoxicidade *in-vitro*.

CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica sugerem que a liga Ti-12Mo-13Nb apresenta potencial de corrosão e potencial de pite levemente maiores quando comparados às ligas Ti-12Mo-3Nb e Ti-12Mo-8Nb. Da mesma forma, a resistência à polarização da liga Ti-12Mo-13Nb foi superior. Os achados indicam que a maior quantidade de Nb na composição química da liga Ti-12Mo-Nb foi responsável pelo melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos em solução de Ringer. Portanto, a liga experimental Ti-12Mo-13Nb *as-cast* pode ser considerada como uma alternativa às ligas que contém elementos citotóxicos (Al e V, por exemplo) para aplicações biomédicas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro de FOA/UniFOA.

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

REFERÊNCIAS

BANERJEE, R.; NAG, S.; FRASER, H. L. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 282-289, 2005.

BOEHLERT, C.J.; COWEN, C.J.; JAEGER, C.R. *et al.* Tensile and fatigue evaluation of Ti-15Al-33Nb (at.%) and Ti-21Al-29Nb (at.%) alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 263-275, 2005.

GABRIEL, S. B.; REZENDE, M.C.; ALMEIDA, L.H.; NUNES, C. A.; DILLE, J.; SOARES, G. A. Control of the Microhardness to Young Modulus Ratio by Mechanical Processing of a Ti-10Mo-20Nb Alloy. **Materials Research**, v. 18, suppl. 2, pp. 39-42, 2015.

GUNAWARMAN, B.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. *et al.* Mechanical properties of Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe and possibility for healthcare applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 296-303, 2005.

KUMAR, S.; NARAYANAN, T. S. N. S. Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **Journal of Dentistry**, v. 36, pp. 500-507, 2008.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 357-362, 2005.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys as biomaterial. **Corrosion Science**, v. 50, pp. 938-945, 2008.

PEREIRA, V.; SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L. *et al.* Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e super duplex em soluções simuladoras de água do mar. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 6, pp. 2442-2463, 2017.

Tudo é Ciência: do Big Bang ao Metaverso

1º Congresso Brasileiro de Ciência
e Saberes Multidisciplinares

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.

SILVA, W.A.; COSTA, D. A. A. Comparação entre solução salina 0,9% e cristaloides balanceados: revisão bibliográfica. **Journal of Surgical and Clinical Research**, v. 11, n. 2, pp. 113-127, 2020.

STERN, M.; GEARY, A.L., Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1957.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

YETIM, A. F.; ALSARAN, A.; CELIK, A.; EFEOGLU, I. Corrosion behaviour of Ti DLC deposition on prenitrided 316L stainless steel and Ti-6Al-4V alloy. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 439-444, 2011.