

Efeito da Concentração do Fluoreto sobre o Comportamento Eletroquímico do Ti e da liga Ti6Al4V em Tampões Citrato

Anelise M. Schmidt, Denise S. Azambuja

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves 9500 – CEP 91501.970 – Porto Alegre, RS, Brasil
e-mail: schmidt@iq.ufrgs.br, denise@iq.ufrgs.br

RESUMO

A corrosão do Ti e suas ligas em meio de fluoreto é bem conhecida. O presente trabalho descreve o efeito da concentração dos íons fluoreto no comportamento eletroquímico do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V em tampões citrato. O potencial de corrosão da liga em ácido cítrico contendo 0,1 mol/L NaF e pH 2 apresenta valores relativos a um processo de dissolução ($\sim -1,0$ V/ECS), entretanto em tampão citrato pH 7,6 o potencial de corrosão desloca-se para valores mais positivos ($\sim -0,1$ V/ECS), indicando a formação de um filme de óxido sobre a superfície do metal. A curva voltamétrica obtida no ácido cítrico contendo 0,1 mol/L NaF mostra um pico anódico em aproximadamente $-1,0$ V/ECS confirmando o processo de dissolução, seguido de uma região passiva. Aumentando-se o pH do tampão, as correntes anódicas diminuem significativamente e a curva voltamétrica no citrato pH 7,6 mostra um comportamento passivo. O processo de dissolução não é mais observado se a concentração dos íons fluoreto é reduzida à 0,01 mol/L. Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos no potencial de corrosão após 1 hora de imersão no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol/L NaF mostram um arco capacitivo seguido por uma impedância de Warburg. Este comportamento foi atribuído a um filme com duas camadas, uma interna mais compacta e a outra externa contendo poros. Os diagramas alteram-se quando o pH é reduzido à 5, onde um arco indutivo observado na região de baixas frequências foi atribuído a um processo de corrosão. Este efeito é menos pronunciado quando a concentração dos íons fluoreto é menor do que 0,05 mol/L. Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que a liga Ti6Al4V sofre processo de corrosão em tampões citrato com $\text{pH} \leq 5$ e concentrações de fluoreto maiores do que 0,01 mol/L.

Palavras chaves: Ti, Ti6Al4V, citratos, fluoreto.

Effect of the Fluoride Ions Concentration on the Electrochemical Behavior of Ti and Ti6Al4V Alloy in Citrate Buffers

ABSTRACT

The corrosive behavior of Ti and its alloys in fluoride media is well known. This work describes the effect of fluoride ions concentration on the electrochemical behavior of Ti and Ti6Al4V alloy in citrate buffers. The corrosion potential of the alloy in 0.1 mol/L NaF containing citric acid pH 2 presents values related to a dissolution process (~ -1.0 V/SCE), however, in citrate pH 7.6 the E_{corr} shifts to more positive values (~ -0.1 V/SCE) in relation to an oxide film formed on the metal surface. The voltammetric curve in 0.1 mol/L NaF containing citric acid shows an anodic peak at around -1.0 V/SCE which confirms the dissolution process followed by a passive region. On increasing the pH of the buffers the anodic currents decrease significantly and the voltammetric curve in citrate pH 7.6 shows a passive behavior. The dissolution process isn't anymore observed if the fluoride ions concentration is decreased to 0.01 mol/L. Electrochemical impedance spectroscopy plots obtained at E_{corr} after one hour immersion in 0.1 mol/L NaF containing citrate pH 7.6 show a capacitive loop followed by a Warburg impedance based on a two layer oxide film model consisting of a more compact inner layer and a porous outer layer. On decreasing the pH to 5 the diagrams change and an inductive loop can be seen at the lower frequency region related to a corrosion process. This effect is less pronounced when the fluoride ions concentration is lower than 0.05 mol/L. Some micrographs of Ti in the fluoride containing citrate buffers confirm the surface corrosion at $\text{pH} \leq 5$. The results obtained at the present work indicate that Ti and Ti6Al4V alloy undergo a corrosion process in citrate buffers $\text{pH} \leq 5$ with fluoride ions concentration higher than 0.01 mol/L.

Keywords: Ti, Ti6Al4V, citrate buffers, fluoride.

1 INTRODUÇÃO

O Ti e suas ligas são muito utilizados em implantes biomédicos, no entanto, sabe-se que o fluoreto pode fragilizar estes materiais. Soluções contendo mais que 20 ppm de fluoreto podem atacar o Ti em pHs inferiores a 6 [1]. De acordo com Reclaru e Meyer [2], a presença de íons fluoreto em salivas artificiais contendo 0,1 % NaF e pH < 4 pode dar início à corrosão por pites para o Ti e algumas ligas utilizadas em implantes dentários. Fernandez e col. [3] verificaram que a velocidade de crescimento de camadas de óxido sobre o Ti em saliva artificial é influenciada pela concentração de fluoreto. Através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), Frateur e col. [4] estudaram as características das camadas de óxido sobre o Ti em soluções ácidas contendo fluoreto (pH 2 e 3), e observaram um efeito dissolutivo deste ânion sobre o TiO₂. Schiff e col. [5], por sua vez, mostraram que a resistência à corrosão da liga Ti6Al4V em soluções de saliva artificial reduziu significativamente em pH 2,5. Inúmeros são os trabalhos que reportam o comportamento do Ti e suas ligas em meio de fluoreto, uma vez que a utilização destes materiais em implantes dentários requer um cuidado especial nos tratamentos com flúor. No entanto, pouco se tem notícia sobre o comportamento das ligas de Ti em ácido cítrico e/ou citrato contendo fluoreto. O presente trabalho tem por objetivo o estudo do efeito da concentração do fluoreto e do pH sobre o comportamento eletroquímico do Ti e da liga Ti6Al4V em tampões citrato através de medidas do potencial de corrosão (E_{corr}), voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 EXPERIMENTAL

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula convencional de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho foram fios de Ti grau 2 e liga Ti6Al4V (tabela 1), embutidos em Teflon, com áreas expostas de 0,0177 e 0,0314 cm², respectivamente. Estes eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas 600 e 1000, desengraxados em acetona e enxaguados com água destilada antes de cada ensaio. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi o eletrodo de referência, sendo todos os potenciais referidos a ele, e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

Chapas de Ti grau 2 de área 1 cm² foram utilizadas para a obtenção de micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas chapas foram polidas mecanicamente com lixas 600 e 1000, desengraxadas em acetona e enxaguadas com água destilada antes dos testes de imersão. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JSM5800 da JEOL.

Tabela 1: Composição química das amostras em % (valores máximos).

Amostra	N	C	H	Fe	O	Al	V
Ti grau 2	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	-	-
Ti6Al4V	0,05	0,10	0,0125	0,40	0,20	5,5-6,5	3,5-4,5

Os eletrólitos utilizados foram soluções aquosas de ácido cítrico e citrato de sódio 0,1 mol/L em uma faixa de pH de 2 a 7,6 contendo NaF nas concentrações de 0,01 a 0,1 mol/L. Os experimentos foram realizados em presença de ar e temperaturas de 25 ± 5°C.

As curvas voltamétricas e os diagramas de EIE foram obtidos em aparelho PG-STAT30 da Autolab. As medidas de EIE foram realizadas em uma faixa de frequências de 10 kHz a 10 mHz, com uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta a variação do E_{corr} (potencial de corrosão) do Ti6Al4V com o tempo de imersão nos tampões citrato contendo 0,1 mol.L⁻¹ NaF. Observa-se que o E_{corr} no ácido cítrico pH 2 decresce para -1,0 V, nos 5 minutos iniciais, indicando que os íons fluoreto atacam o filme previamente formado sobre a superfície da liga. O E_{corr} no citrato pH 5 desloca-se para valores próximos de -0,6 V e permanece neste valor após 1 hora, indicando que neste pH já existe a formação de um filme de óxido, provavelmente o Ti₂O₃ de acordo com o diagrama de estabilidade termodinâmica do Ti [6]. Em citrato pH 7,6 o E_{corr} da liga desloca-se para aproximadamente -0,5 V e aumenta com o tempo de imersão, alcançando valores relativos a estabilidade termodinâmica de um filme de óxido passivo [6]. O Ti grau 2 apresentou

resultados idênticos ao da liga. Estes fatos indicam que o processo dissolutivo do filme formado em tampões citrato contendo fluoreto é significativo em $\text{pH} < 5$.

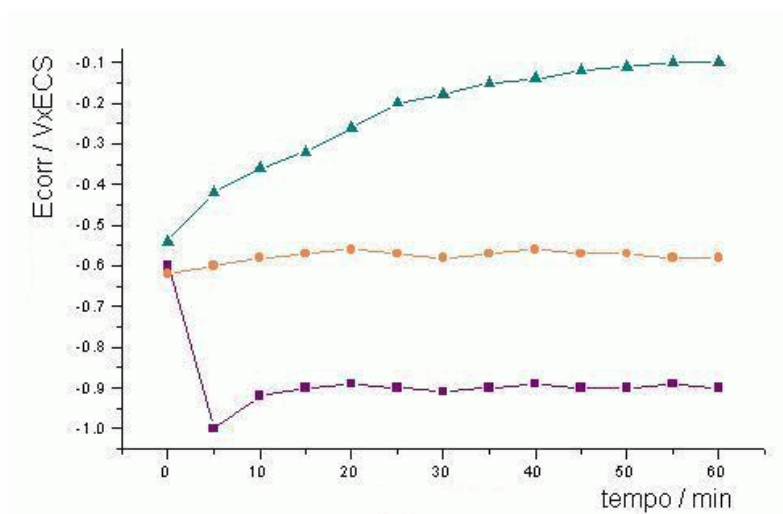


Figura 1: Variação do E_{corr} do Ti6Al4V com o tempo de imersão nos tampões citrato contendo 0,1 mol/L NaF: pH 2 (■), pH 5 (●) e pH 7,6 (▲).

O efeito da concentração do fluoreto sobre o valor do E_{corr} do Ti6Al4V após 1 hora de imersão no citrato pH 4 é mostrado na Figura 2. Observa-se que o E_{corr} da liga reduz de $-0,55$ a $-1,14$ V quando a concentração de NaF aumenta de 0,01 para 0,025 mol/L. Estes fatos mostram que a concentração do fluoreto também é parâmetro significativo no processo de corrosão dos materiais estudados nos tampões citrato, o que concorda com os resultados obtidos por outros autores [2-4].

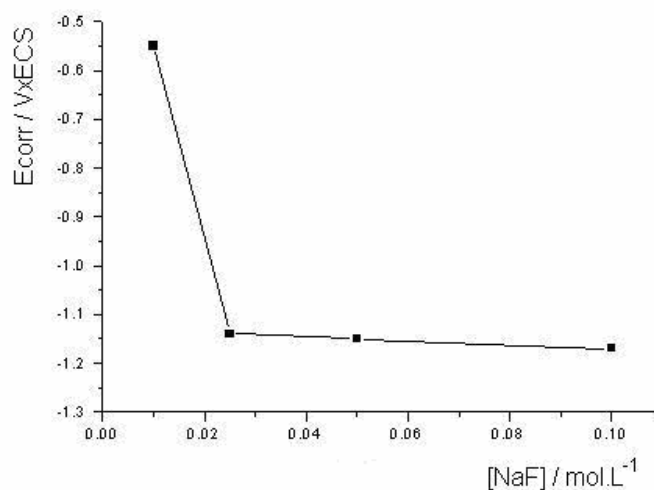


Figura 2: Efeito da concentração do fluoreto no E_{corr} do Ti6Al4V após 1 hora de imersão no citrato pH 4.

A curva voltamétrica do Ti grau 2 no ácido cítrico contendo 0,1 mol/L NaF, entre $-1,0$ e $4,0$ V com $v = 0,05$ V/s, da Figura 3, mostra um pico anódico em $-1,0$ V seguido de extensa região passiva. Correntes anódicas ainda são observadas na varredura reversa e o pico de reativação em $-1,0$ V mostram que o filme ainda é instável e, provavelmente, contém poros. A liga apresentou comportamento semelhante ao Ti nos mesmo meio e nas mesmas condições. Mesmo perfil voltamétrico foi obtido por outros autores para o Ti e suas ligas em salivas artificiais acidificadas contendo fluoreto [2-5]. A curva de polarização anódica obtida

por Ibris e col. [7], para a liga Ti7Al4,5V em saliva acidificada contendo 0,1 % NaF, apresentou uma transição ativo-passiva caracterizada por oscilações de corrente que foram atribuídas a um processo de competição entre a formação e a dissolução do filme. De acordo com estes autores, a região passiva mostra a estabilização do filme, no entanto, seus experimentos foram apenas de voltametria linear. Os dados obtidos no presente trabalho, portanto, discordam do modelo proposto por Ibris e col. [8], uma vez que o processo de reativação anódica na varredura reversa na curva da Figura 3 indica a não estabilidade do filme.

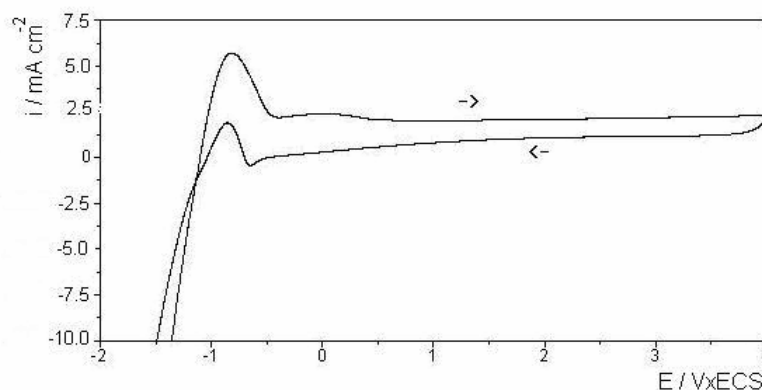


Figura 3: Curva voltamétrica do Ti grau 2 em ácido cítrico pH 2 contendo 0,1 mol/L NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05$ V/s.

Com o aumento do pH para 5 as correntes reduzem significativamente e o processo de reativação desaparece. A curva da Figura 4, obtida para o Ti6Al4V no citrato pH 5 contendo 0,1 mol/L NaF, apresenta um comportamento ativo-passivo em $\sim -0,5$ V seguido pela região passiva. No citrato pH 7,6 o perfil voltamétrico da liga é similar ao anterior, com um pico ativo-passivo seguido por extensa região onde a corrente praticamente não se altera, indicando o crescimento do filme (Figura 5). Os dados aqui obtidos concordam com aqueles da literatura confirmando que o pH é parâmetro significativo para o efeito do fluoreto na passivação do Ti e suas ligas [2-5].

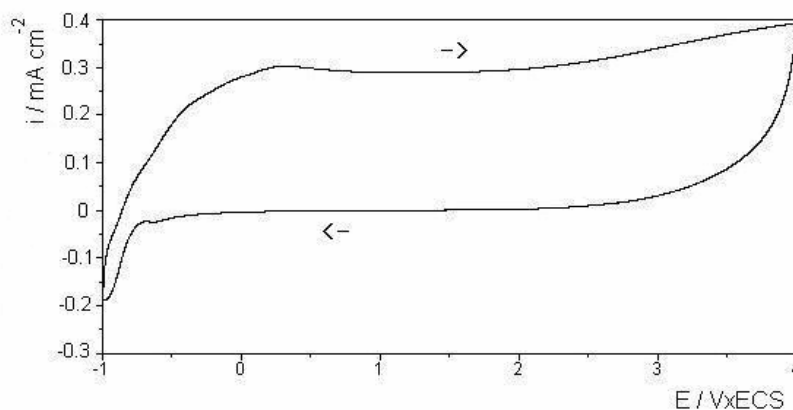


Figura 4: Curva voltamétrica do Ti6Al4V em citrato pH 5 contendo 0,1 mol/L NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02$ V/s.

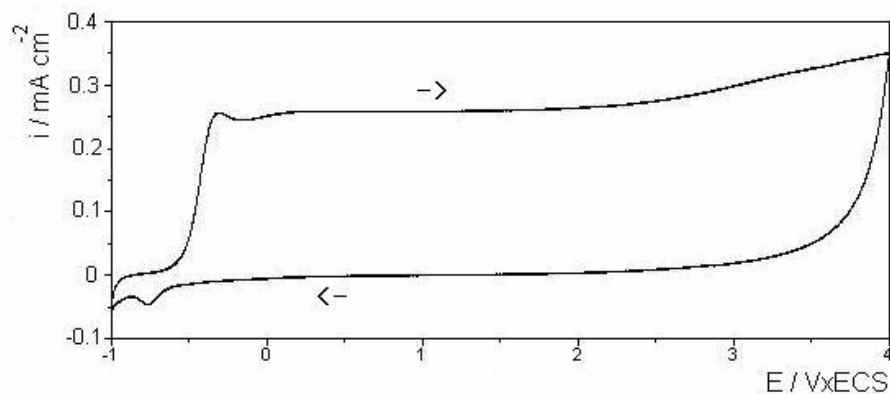


Figura 5: Curva voltamétrica do Ti6Al4V em citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol/L NaF, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,05$ V/s.

A Figura 6 mostra o efeito da concentração dos íons fluoreto na voltametria do Ti6Al4V em citrato pH 4, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02$ V/s. Densidades de corrente de aproximadamente 0,3 e 0,5 mA/cm² são observadas para as concentrações de 0,1 e 0,025 mol/L, respectivamente. O pico anódico em -1,0 V observado na curva obtida para a concentração de 0,05 mol/L mostra que o processo de dissolução torna-se significativo nesta concentração. Fernandez e col. [3] também observaram o aumento nas densidades de corrente para o Ti quando a concentração de NaF foi aumentada de 0,02 para 0,2 mol/L.

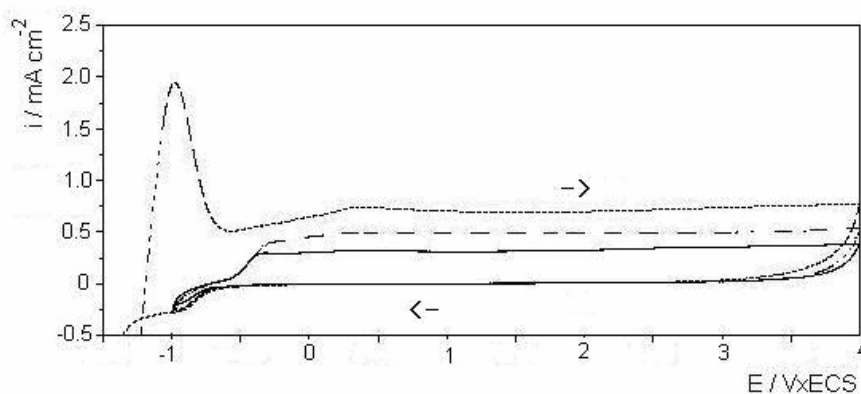


Figura 6: Efeito da concentração dos íons fluoreto na voltametria do Ti6Al4V em citrato pH 4, entre -1,0 e 4,0 V com $v = 0,02$ V/s; 0,01 mol/L (—); 0,025 mol/L (- -) e 0,05 mol/L (...).

Os gráficos de Bode do Ti6Al4V obtidos no Ecorr, após 1 hora de imersão nos citratos contendo 0,1 mol/L NaF, são apresentados na Figura 7. No citrato pH 7,6 observa-se duas constantes de tempo com ângulos de fase de -90° e -45° , nas médias e baixas frequências, respectivamente, indicando a associação em paralelo de um capacitor e uma impedância de Warburg. Este circuito, obtido pela simulação de dados experimentais, pode ser atribuído a um filme composto de duas camadas, uma interna fina e compacta e outra externa contendo poros, o que concorda com o modelo proposto por outros autores [9, 10]. Com o decréscimo do pH para 4 e 5 a resistência do filme reduz significativamente e a diminuição do ângulo de fase para valores próximos de 10° , nas baixas frequências, indica um processo indutivo que pode ser atribuído a um processo de dissolução da liga. Para efeito de comparação, os diagramas de Nyquist da liga nos citratos pH 4 e 5 contendo 0,1 mol/L NaF, indicam a corrosão do material com um arco capacitivo achatado seguido de um arco indutivo nas baixas frequências (Figura 8). Estes fatos mostram, uma vez mais, o efeito deletério

do fluoreto em $\text{pH} \leq 5$, confirmado pelas baixas resistências do filme e os ângulos de fase negativos nas baixas frequências.

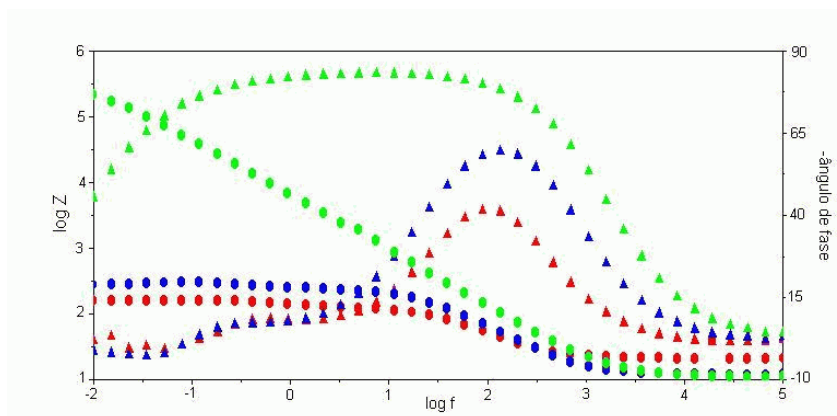


Figura 7: Gráficos de Bode do Ti6Al4V obtidos no Ecorr, após 1 hora de imersão nos citratos contendo 0,1 mol/L NaF; pH 4 (●▲), pH 5 (●▲) e pH 7,6 (●▲).

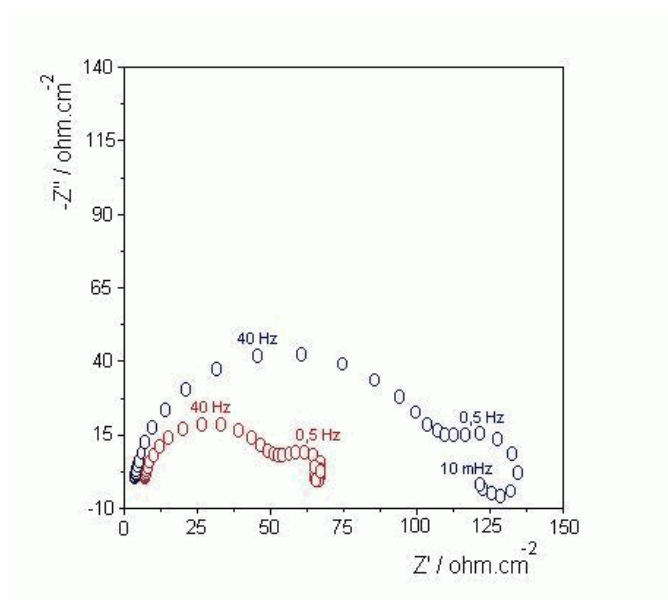


Figura 8: Diagramas de Nyquist do Ti6Al4V obtidos no Ecorr, após 1 hora de imersão nos citratos pH 4 (○) e pH 5 (○) contendo 0,1 mol/L NaF.

O efeito da concentração do fluoreto nos diagramas de impedância da liga após 1 hora de imersão no citrato pH 4 é mostrado na Figura 9. O diagrama de Bode para a concentração de 0,01 mol/L NaF mostra um comportamento capacitivo e o alargamento da curva do ângulo de fase indica a sobreposição de duas constantes de tempo, característica de um processo de adsorção. Com o aumento da concentração do fluoreto para 0,025 mol/L, a resistência do filme reduz significativamente e o ângulo de fase diminui para valores em torno de 5° , nas baixas frequências, indicando a corrosão do material. Estes fatos mostram que o processo dissolutivo do filme, neste meio, já é significativo na concentração de 0,025 mol/L NaF, confirmando o que foi observado nas curvas voltamétricas.

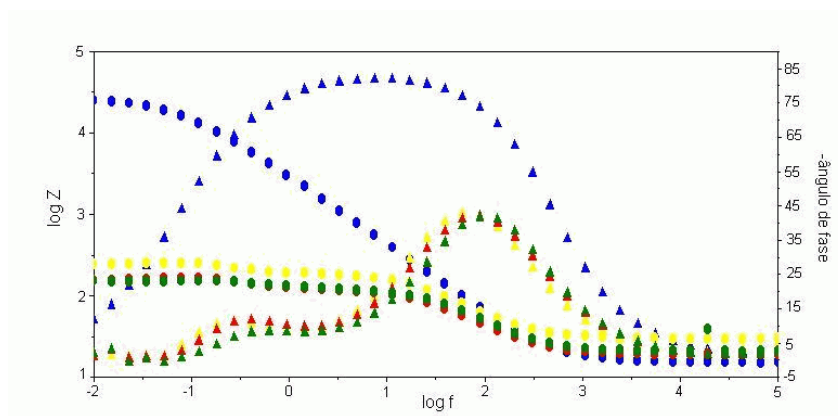


Figura 9: Efeito da concentração dos íons fluoreto nos diagramas de Bode do Ti6Al4V, após 1 hora de imersão no citrato pH 4; 0,01 mol/L (●▲); 0,025 mol/L (●▲); 0,05 mol/L (●▲) e 0,1 mol/L NaF (●▲).

A micrografia do Ti grau 2, após 7 dias de imersão no ácido cítrico contendo 0,1 mol/L NaF, apresenta uma superfície com corrosão generalizada, confirmando a dissolução do material neste meio (Figura 10). Com o aumento do pH do tampão para 5, a micrografia do Ti após 4 dias de imersão na mesma concentração de fluoreto, ainda apresenta um processo de corrosão, no entanto, menos acentuado neste pH (Figura 11). A micrografia do Ti no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol/L NaF, após 4 dias de imersão, não apresenta mais o processo de corrosão, confirmando o que foi observado nos estudos voltamétricos e nos ensaios de EIE (Figura 12).

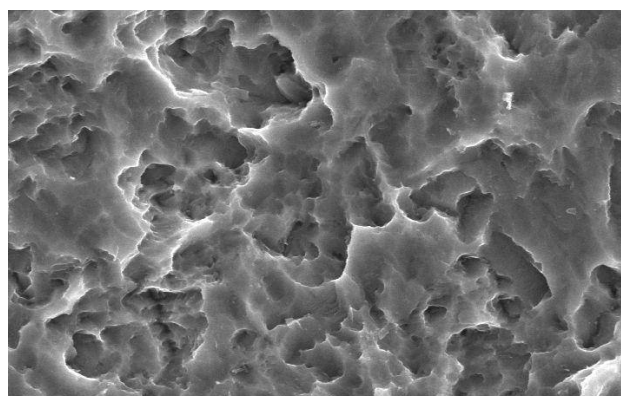


Figura 10: Micrografia do Ti grau 2 após 4 dias de imersão no ácido cítrico contendo 0,1 mol/L NaF.

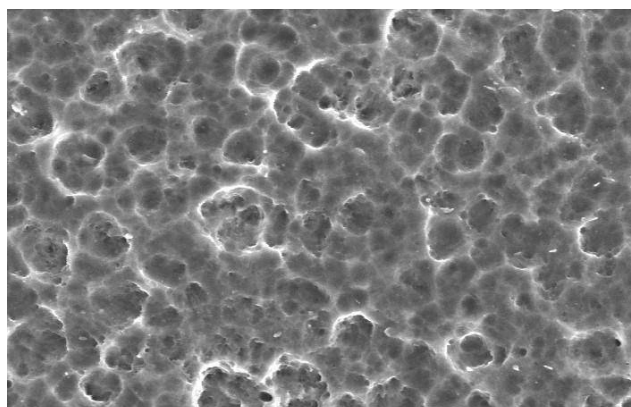


Figura 11: Micrografia do Ti grau 2 após 4 dias de imersão no citrato pH 5 contendo 0,1 mol/L NaF.

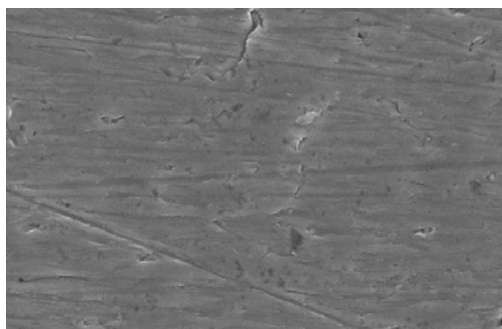


Figura 12: Micrografia do Ti grau 2 após 4 dias de imersão no citrato pH 7,6 contendo 0,1 mol/L NaF.

4 CONCLUSÕES

Os valores do E_{corr} do Ti grau 2 e da liga Ti6Al4V nos tampões citrato contendo NaF indicam que o fluoreto dissolve o filme previamente formado em $pH < 5$ e concentrações maiores do que 0,01 mol/L.

Um processo de dissolução anódica é observado nas curvas voltamétricas dos materiais estudados em $pH < 5$ e 0,1 mol/L NaF; para concentrações menores do que 0,05 mol/L NaF e $pH > 5$ os materiais mostraram-se passivos.

Os diagramas de EIE mostram que para concentrações de fluoreto maiores do que 0,01 mol/L e $pH > 5$ o processo corrosivo já é significativo, fato confirmado pelos arcos indutivos e as baixas resistências do filme.

Algumas micrografias obtidas para o Ti grau 2, após imersão nos tampões citrato contendo 0,1 mol/L NaF, mostram que já existe processo de corrosão generalizada no $pH > 5$.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o Ti grau 2 e a liga Ti6Al4V sofrem processo de corrosão em tampões citrato $pH \leq 5$ e concentrações de fluoreto maiores do que 0,01 mol/L.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES e da FAPERGS.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHUTZ, R.W., THOMAS, D.E., **Metals Handbook, Corrosion of Titanium and Titanium Alloys**, 9ª Ed., ASM International, v. 13, pp. 669-706, 1987.
- [2] RECLARU, L., MEYER, J.M., **Biomaterials**, v. 19, pp. 85-92, 1998.
- [3] FERNANDEZ, L.M., CORTIZO, M.C., **J. Applied Electrochem.**, Netherlands, v. 30, pp. 95-100, 2000.
- [4] FRATEUR, I., CATTARIN, S., MUSIANI, M., TRIBOLLET, B., **J. Electroanal. Chem.**, v. 482, pp. 202-210, 2000.
- [5] SCHIFF, N., GROSGOGÉAT, B., LISSAC, M., FRANCIS, D., **Biomaterials**, v. 23, pp. 1995-2002, 2002.
- [6] KELSALL, G.H., ROBBINS, D.J., **J. Electroanal. Chem.**, v. 283, pp. 135-157, 1990.
- [7] SIRILA, H.S., KÖNONEN, M., **The International J. of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 6, pp. 50-54, 1991.
- [8] IBRIS, N., MIRZA-ROSCA, J.C., **J. Electroanal. Chem.**, v. 526, pp. 53-62, 2002.
- [9] PAN, J., THIERRY, D., LEYGRAF, C., **Electrochim. Acta**, v. 41, n. 7/8, pp. 1143, 1996.
- [10] GONZÁLEZ, J.E., MIRZA-ROSCA, J.C., **J. Electroanal. Chem.**, v. 471, pp. 109, 1999.