

## ESTUDO DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES DE CARBONO-TIPO DIAMANTE POR LÍQUIDOS BIOMIMÉTICOS

B. C. Ramos\*, F. S. Lopes\*, E. Saito\*\*, V. J. Trava-Airoldi\*\*, A. O. Lobo\* e F. R. Marciano\*

\* Universidade do Vale do Paraíba (Univap), Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento (IP&D), Laboratório de Nanotecnologia Biomédica (NanoBio), Av. Shishima Hifumi, 2911 - São José dos Campos, 12244-000, SP, Brazil.

\*\* Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), Av. dos Astronautas 1758, São José dos Campos, 12227-010, SP, Brazil.

e-mail: biacramos.oliveira@gmail.com

**Resumo:** O comportamento da corrosão eletroquímica dos filmes de carbono-tipo diamante (DLC) é fortemente dependente da técnica de deposição e do gás precursor. Neste trabalho, nanopartículas de diamante cristalino (NDC) foram incorporadas ao filme de DLC para investigar a resistência à corrosão eletroquímica do filme NDC-DLC em aplicações biomédicas. Os filmes foram crescidos em aço inoxidável 316L utilizando a técnica de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD). A concentração de diamante nanocristalino foi variada, a fim de obter diferentes revestimentos. Os filmes de NDC-DLC serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A ênfase deste trabalho está na investigação do comportamento da corrosão eletroquímica dos filmes de NDC-DLC em simulado do fluido corporal, o qual foi testado pelo método potenciodinâmico. Os resultados encontrados indicam a concentração de nanopartículas ideal a fim de maximizar o efeito protetor da superfície.

**Palavras-chave:** carbono tipo-diamante; corrosão eletroquímica; líquidos biomiméticos.

**Abstract:** *The diamond-like carbon (DLC) electrochemical corrosion behavior is heavily dependent on deposition techniques and precursor gas. In this work the nanocrystalline diamond (NCD) particles were incorporated into DLC structure in order to investigate electrochemical corrosion resistance in biomedical applications. The films were grown over 316L stainless steel using plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. The concentration of nanocrystalline diamond was varied in order to obtain different coatings. NDC-DLC films will be characterized by scanning electron microscopy. Emphasis is placed on the investigation of NDC-DLC electrochemical corrosion behavior in simulated body fluid, which was tested by potentiodynamic method. The results indicate the optimal concentration of nanoparticles in order to maximize the protective effect of the surface.*

**Keywords:** *diamond-like carbon, electrochemical corrosion, biomimetic liquid.*

### Introdução

O envelhecimento e o aumento da expectativa de vida média da população têm levado a uma maior incidência de doenças articulares, que em alguns casos, necessitam da substituição total ou parcial da articulação por implantes artificiais. Os materiais comumente utilizados nesta área são materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos, apresentando cada um deles suas vantagens e desvantagens e também podendo ser consideradas as inúmeras combinações de materiais na produção das próteses articulares, sendo a mais comum à combinação de materiais metálicos com poliméricos [1].

Infelizmente, todos esses materiais falham prematuramente quando solicitados em longo prazo, devido a fenômenos de citotoxicidade, liberação de partículas tóxicas, corrosão e/ou desgaste, pois o corpo humano apresenta um ambiente altamente corrosivo para as próteses ortopédicas.

Corrosão e, conseqüentemente, desgaste são, então, os problemas mais comuns que podem levar a falha de um implante articular. Além do mais, a liberação de partículas devido ao desgaste das superfícies pode levar a inflamações não somente a nível local, mas também em tecidos mais distantes, devido à migração dessas partículas. Acredita-se que, as partículas menores são a causa da perda asséptica do implante e osteólise através da inflamação dos tecidos [2]. A necessidade de evitar a liberação de resíduos de desgaste para o organismo reflete a importância da superfície dos implantes.

Atualmente, tem crescido o interesse pela modificação de superfícies, o que possibilita não só a melhoria das suas propriedades mecânicas e tribológicas, de modo a minimizar a produção de resíduos de desgaste, mas também promove a biocompatibilidade do material. Portanto, a utilização de revestimentos biocompatíveis com elevada dureza, incluindo nitreto de titânio, carbetos de silício, carbetos de tungstênio e carbono tipo-diamante (DLC), tem sido muito utilizada, pois promove o aumento da resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos [3]. Em particular, revestimentos de DLC têm sido apresentados como alternativa a modificação de superfícies para aplicações biomédicas

devido às suas excelentes propriedades como baixo coeficiente de atrito, alta dureza mecânica e biocompatibilidade. Entretanto, suas características peculiares proporcionam diversos inconvenientes, como a liberação de pequenas partículas provenientes do revestimento. Tal fato torna bastante problemática a implantação de componentes protéticos revestidos com DLC *in vivo*, onde a aplicação de forças em ambiente corporal provocou a delaminação e a falha dos revestimentos em serviço. Para evitar estes problemas têm sido propostas diversas soluções, entre elas a incorporação de nanopartículas na estrutura dos filmes. Isso porque a introdução de diferentes elementos possibilita a modificação da natureza e das propriedades dos revestimentos, mantendo a fase de carbono amorfo deste. Em especial, a incorporação de nanopartículas de diamante cristalino (NDC) aos filmes de DLC surge, assim, como possível resposta às limitações acima referidas. Através disso, as diferentes propriedades dos filmes podem ser continuamente adaptadas de modo a responder as especificações da aplicação do revestimento [4]. Esse trabalho avalia eletroquimicamente o efeito anticorrosivo dos filmes de DLC e NDC-DLC em diferentes concentrações quando imersos em líquido biomimético.

## Materiais e métodos

Os substratos utilizados para a realização dos experimentos neste trabalho foram amostras de aço inoxidável 316L com áreas aproximadas de 1 cm<sup>2</sup>. Esses substratos foram submetidos a alguns processos de limpeza, responsáveis pela total remoção de impurezas que possam vir a comprometer a aderência dos filmes de DLC à sua superfície. Inicialmente, os substratos metálicos de aço inox foram limpos, em banho de acetona PA e sonificados por 5 minutos. Após este processo, as amostras foram polidas seguindo uma sequência de lixas, indo da 220 a 2000 e finalizando com o polimento em feltro com pasta de diamante de 2,5 µm. Após o polimento, as amostras foram novamente limpas em banho de acetona PA, sonificadas por 10 minutos, e secas utilizando um jato de nitrogênio super seco.

A deposição dos filmes finos de DLC contendo nanopartículas de diamante incorporadas (NDC-DLC) foi realizada pela técnica de deposição química da fase vapor assistida por plasma (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). A sequência de gases injetada no interior da câmara pode ser observada na Tabela 1. Para a produção dos filmes de NDC-DLC, o hexano foi substituído por uma dispersão de nanopartículas de diamante cristalino nas concentrações 0,1 e 0,2 g/L em hexano.

Tabela 1: Etapas do processo de deposição dos filmes de DLC sobre substratos de aço inoxidável 316L.

Elemento	Fluxo (scm)	Pressão (Torr)	Tensão (V)	Tempo (min)
Argônio	1	8,8x10 <sup>-3</sup>	-515	20
Silano	1	1,1x10 <sup>-1</sup>	-640	30
Acetileno	1	9,0x10 <sup>-2</sup>	-660	30
Hexano	-	1,3x10 <sup>-1</sup>	-730	180

Para a investigação da resistência à corrosão eletroquímica em meio a líquido biológico foi utilizado um potenciostato/galvanostato com módulo de impedância eletroquímica AUTOLAB302N, tendo como eletrólito a solução de SBF 1,5 vezes concentrada, onde sua composição pode ser observada na Tabela 2, em concentração e pH fisiológico. A cela eletroquímica é constituída por um copo de Pyrex com capacidade para 250 mL e tampa de acrílico com orifícios adequados para acomodação dos eletrodos utilizados. A área do eletrodo exposta à solução corresponde a uma área circular de aproximadamente 0,27 cm<sup>2</sup>. Foi utilizado Ag/AgCl como eletrodo de referência e um eletrodo em disposição de rede de platina como contra-eletrodo. Nos testes de corrosão de polarização potenciodinâmica, inicialmente as amostras foram mantidas imersas em SBF por 6 horas para a estabilização do OCP (*Open Circuit Potential*), em seguida o potencial do eletrodo passou por uma taxa de varredura de 1 mV/s com o potencial inicial de -200 mV e o final de 100 mV. Com os resultados obtidos, foi calculado a eficiência na proteção da corrosão de cada amostra utilizando a Equação 1, onde  $P_i$  é a eficiência da corrosão,  $i_{corr}$  é o valor da corrente referente ao revestimento e  $i_{corr}^0$  é o valor da corrente referente ao substrato.

$$P_i = 100 \left( 1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \quad (1)$$

Tabela 2: Processo de preparação do SBF 1,5 vezes concentrado, utilizado como eletrólito nos testes corrosivos.

Reagentes	Quantidade em g/L	Quantidade em mL para 1L
NaCl	7,9946	-
KCl	0,3354	-
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,2613	-
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,5514	-
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,4575	-
NaHCO <sub>3</sub>	0,5292	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1065	-
HCl 0,1M		15
Tris (B21) 0,05M		até pH 7,4

## Resultados

De acordo com as análises de polarização potenciodinâmica e as micrografias apresentadas, a resistência à corrosão eletroquímica do aço inoxidável 316L aumenta quando este é revestido com filme de DLC. Com a inserção de nanopartículas de diamante na

estrutura deste filme, essa resistência à corrosão eletroquímica aumenta ainda mais, tornando-o assim o um revestimento promissor para aplicações biomédicas.

## Discussão

De acordo com a literatura, Sui et al. [5] menciona que aumento da resistência à corrosão dos filmes de DLC pela adição de nanopartículas de diamante fica evidenciado pelo deslocamento da curva de polarização na direção de menor densidade de corrente e maior potencial, o mesmo resultado foi encontrado no presente estudo, conforme mostra a Figura 1, onde é possível constatar que, quanto maior a concentração de nanopartículas na estrutura do filme de DLC maior será a resistência do filme ao teste corrosivo, tal resultado pode ser observado pelas análises de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), conforme Figura 2.

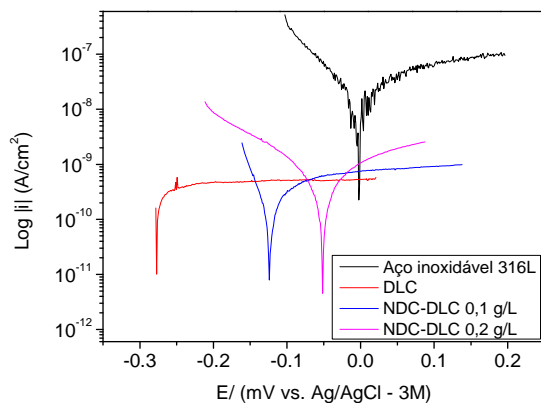


Figura 1: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras tendo como eletrólito a solução de SBF em concentração e pH fisiológico.

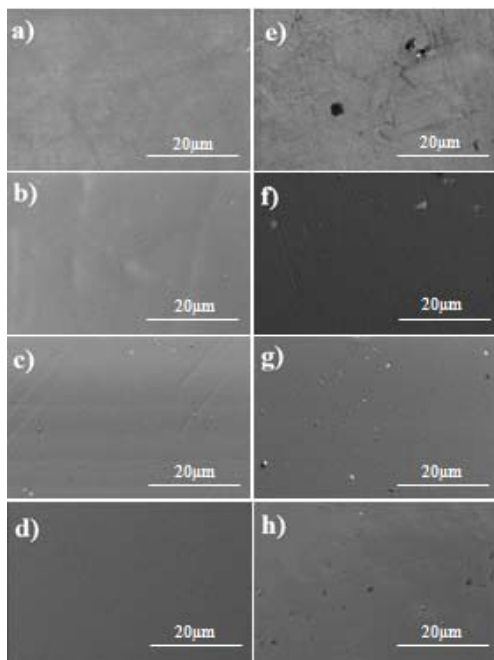


Figura 2: Micrografias antes da polarização potenciodinâmica a) aço inoxidável 316L, b) DLC, c)

NDC-DLC com 0,1 g/L, d) NDC-DLC com 0,2 g/L e depois do teste de polarização potenciodinâmica e) aço inoxidável 316L, f) DLC, g) NDC-DLC com 0,1 g/L, h) NDC-DLC com 0,2 g/L.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o substrato utilizado, o aço inoxidável 316L apresenta uma boa resposta quando submetido a testes de polarização potenciodinâmica, como previsto em literatura por Bou-Saleh et al. [6], Barbosa [7] e Gurappa [8].

Através dos testes de polarização e do cálculo da eficiência na proteção da corrosão Tabela 3, pode-se observar que a aplicação de filme fino de DLC sobre o substrato tem uma eficiência de 95,5%, isso deve-se ao fato do DLC possuir maior resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos como comprovado por Jin et al. (2009). No entanto como mencionado na literatura, o DLC quando submetido a ambientes corrosivos como o encontrado no corpo humano, o mesmo apresenta falha em serviço e delaminações, estas pequenas partículas do revestimento provenientes da delaminação, quando alojadas em tecidos causam inflamações não só em nível local, mas também em tecidos mais distantes. Acredita-se que as partículas menores são a causa da perda asséptica do implante e osteólise através da inflamação dos tecidos [2]. Visando solucionar este problema e possibilitar a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas, diminuindo os resíduos do desgaste e promovendo a biocompatibilidade do material, surge então a inserção de nanopartículas de diamante na estrutura do filme de DLC. Através de testes e cálculo já mencionado anteriormente, pode-se constatar que o filme de DLC com nanopartículas de diamante na concentração de 0,1 g/L quando confrontado com o filme fino de DLC, tem sua eficiência aumentada para 96,5%. Aumentando-se ainda mais a concentração de nanopartículas para 0,2 g/L a eficiência aumenta significativamente para 98,0%. Este aumento na eficiência da proteção é diretamente proporcional a concentração de nanopartículas na estrutura do filme, já que estas apresentam propriedades como elevada dureza, baixa rugosidade, baixo coeficiente de atrito e biocompatibilidade, reforçando assim estas propriedades.

Tabela 3: Resultados do cálculo da eficiência na proteção da corrosão.

Amostras	Eficiência na proteção da corrosão (%)
Aço inoxidável 316L	-
DLC	95,5
DLC com concentração de 0,1 g/L	96,5
DLC com concentração de 0,2 g/L	98,0

## Conclusão

Os resultados para os testes de polarização potenciodinâmica indicaram que a proteção do substrato melhora quando este é revestido pelo filme de DLC. No entanto tal revestimento perante aos testes corrosivos realizados ainda não foi o suficiente, pois o mesmo sofreu uma leve delaminação liberando desta forma algumas pequenas partículas para a solução que simulava o fluido corporal. Com o aumento da concentração de nanopartículas de diamante na estrutura do filme de DLC ficou evidenciado que a resistência à corrosão melhora consideravelmente, evitando assim a liberação de pequenas partículas para a solução que simulava o fluido corporal, tal resultado foi comprovado através do cálculo da eficiência na proteção da corrosão e através das micrografias, provando assim que o revestimento de NDC-DLC tem um futuro promissor para aplicações biomédicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), projetos 2011/20345-7 e 2011/17877-7 pelo apoio financeiro e a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## Referências

- [1] Escudeiro AIC. Estudo do comportamento tribológico em ambientes biológicos de revestimentos DLC dopado com Ti [dissertação] Coimbra: Universidade de Coimbra, 2010.
- [2] Batchelor AW, Chandrasekaran M. Service characteristics of biomedical materials and implants. Vol. 3. Imperial College Press; 2004.
- [3] Narayan R. (eds.) Biomedical Materials, Springer; 2009. p. 183-200.
- [4] Donnet C, Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films. Fundamentals and applications: Springer; 2008. p. 311-338.
- [5] Sui JH, Zhang ZG, Cai W. Surface characteristics and electrochemical corrosion behavior of fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films on the NiTi alloys. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009; 267: 2475-2479.
- [6] Bou-Saleh Z, Shahryari, A, Omanovic S. Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization. Thin Solid Films. 2007; 515: 4727.
- [7] Barbosa MA. The pitting resistance of AISI 316 stainless steel passivated in diluted nitric acid. Corrosion Science. 1983; 23:1293-1305.
- [8] Gurappa I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid

conditions. Material characterization. 2002; 49: 73-79.