

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E
ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE LIGAS DE TITÂNIO EM MEIOS
FLUORETADOS**

FAUSTO ENOKIBARA

DEDALUS - Acervo - EESC



31100109211

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP
EXEMPLAR REVISADO
Data de entrada no Serviço... 02 / 06 / 08
Ass.: Carol

São Carlos
2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FAUSTO ENOKIBARA

**CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL E
ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO
DE LIGAS DE TITÂNIO EM MEIOS
FLUORETADOS**



Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo, para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica, Área de concentração: Materiais Metálicos

ORIENTADORA: Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale

São Carlos
2008

Class.	TESE ✓
Cutt.	6636
Tombo	T103/08
Sysno	1668355

31100109211

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

E593c Enokibara, Fausto
Caracterização superficial e análise da resistência à
corrosão de ligas de titânio em meios fluoretados /
Fausto Enokibara ; orientadora Lauralice de Campos
Franceschini Canale. -- São Carlos, 2008.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Materiais)
-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2008.

1. Titânio. 2. Ligas de titânio. 3. Corrosão. 4.
Saliva artificial. 5. Fluoreto. 6. pH. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FAUSTO ENOKIBARA**

Dissertação defendida e julgada em 22/04/2008 perante a Comissão Julgadora:



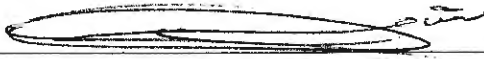
APROVADO

Prof.^a. Associada **LAURALICE DE CAMPOS FRANCESCHINI CANALE (Orientadora)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)



APROVADO

Prof. Dr. **LUIZ CARLOS CASTELETTI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)



Aprovado

Prof. Dr. **ARTUR DE JESUS MOTHEO**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)



Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica



Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedicatória

Aos meus pais pela dedicação, apoio e pela formação dos valores que foram fundamentais para a realização desse trabalho.

Ao meu irmão Rômulo pelo seu exemplo de força ao vencer os obstáculos impostos pela vida.

À minha namorada Domenica pelo companheirismo, amor, apoio e compreensão. Sua presença torna mais fácil encarar as incertezas da vida.

Agradecimentos

À Profa.Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale pela excelente orientação, amizade, motivação e confiança em meu trabalho. Sem o seu apoio certamente o trabalho não seria concretizado

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão de bolsa de estudo durante o período de preparo deste trabalho

Ao Prof.Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo pela co-orientação, auxílio em todas as etapas dos ensaios eletroquímicos e em deixar disponível todas as instalações do Laboratório de Transformação de Fases do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística.

À Flavia Farias Cardoso pela sua atenção no fornecimento das amostras das ligas de titânio estudadas

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela sua iniciativa em fornecer os fundamentos da eletroquímica e no auxílio na idealização do trabalho e nas etapas iniciais dos ensaios de corrosão.

Ao Dr. César Augusto Rodrigues do Laboratório de Transformação de Fases pela sua amizade e pelos ensinamentos na utilização do potenciostato.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística Tico, Silvano, Pedro, João e George pela dedicação e por estarem sempre aptos a auxiliar o trabalho em todas as suas etapas.

Aos amigos do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, Danilo, Betão, Karla, Ester, Carlos, Omar, Henrique, Cris, Luciana, Pará e todos os que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse concretizado e por proporcionar momentos que não serão esquecidos.

Ao Prof.Dr. Ricardo Faria Ribeiro pela contribuição na idealização do trabalho e pelo fornecimento de alguns materiais utilizados.

Ao Douglas e Fábio do Instituto de Química de São Carlos pelo auxílio nas etapas iniciais dos ensaios de corrosão.

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos pela disponibilidade em realizar os ensaios de XPS e auxílio na análise dos dados obtidos

Às funcionárias do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística Suzete, Eliete, Ana Maria, Maria José e Maria Regina pela disposição e estarem sempre aptas a auxiliar o trabalho.

À Profa. Dra. Ana Paula Rosifini pelo fornecimento das primeiras amostras da liga de titânio molibdênio

RESUMO

O titânio e suas ligas são empregados em odontologia por apresentarem propriedades como excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade. Embora a liga de titânio Ti-6Al-4V seja uma das mais utilizadas, estudos recentes contestam a biocompatibilidade do alumínio e do vanádio. Esse fato tem motivado a busca por outras ligas de titânio, como as ligas do sistema Ti-Mo. Este trabalho avalia a resistência à corrosão da liga Ti-10Mo, comparativamente à liga Ti-6Al-4V, em diferentes meios fisiológicos. Estuda a influência exercida por um meio similar à saliva, além de avaliar o comportamento devido à presença de íons fluoreto e de um meio ácido. A relação entre resistência à corrosão e porcentagem de molibdênio das ligas do sistema Ti-Mo foi analisada através da comparação entre as ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo. Foi verificado também o motivo pelo qual o aço inoxidável austenítico AISI 316L, utilizado em implantes ortopédicos, não possui aplicação em implantes odontológicos. O comportamento dos óxidos formados nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo nos eletrólitos estudados foi avaliado através das técnicas de EDX e XPS. Os resultados mostram que a resistência à corrosão das ligas de titânio estudadas tornam possível sua utilização em implantes dentários desde que obedeçam requisitos como a biocompatibilidade, mas a influência dos íons fluoreto e baixos valores de pH tornam-nas suscetíveis à corrosão. A avaliação superficial mostrou que existe uma variedade de óxidos para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo antes da polarização. Após a polarização, a liga Ti-6Al-4V apresenta somente o óxido TiO_2 enquanto que a liga Ti-10Mo apresenta uma variedade de óxidos de molibdênio permitindo uma melhor resistência à corrosão nesta condição.

Palavras-chave: titânio;ligas de titânio;corrosão;saliva artificial;fluoreto;pH.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are used in dentistry because of their excellent properties as corrosion resistance and biocompatibility. Although the Ti-6Al-4V alloy has been widely used, recent works have demonstrated deleterious effects of aluminum and vanadium. This fact has been motivated the demand for other titanium alloys as TiMo system. This aim of this study is to evaluate the corrosion resistance of Ti-10Mo comparing with Ti-6Al-4V performance in different body fluid environment. Study the influence of a salivary environment and the corrosion behavior in the presence of fluoride contents and different pH values. The relation between corrosion resistance and molybdenum contents in TiMo alloys was analyzed through a comparative study between Ti-10Mo and Ti-7,5Mo. It was verified the reason for the austenitic stainless steel AISI 316L widely used in orthopedic implants has not been recommended in dentistry. X-Ray electron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) were undertaken to study the elemental composition and structure of the surface films after and before the potenciodinamic polarization in acid-fluoride salivary solution. The results showed that the corrosion resistance of both alloys turns possible their use in dentistry since the biocompatibility had been proved, but the fluoride influence and low values of pH turn the alloys susceptible to corrosion. The XPS tests before the polarization showed a variety of titanium oxides for both alloys and only the presence of TiO_2 after the polarization, but for the Ti-10Mo the XPS showed a variety of molybdenum oxides after polarization giving the better corrosion resistance in the acid-fluoride salivary solution than Ti-6Al-4V.

Keyword: titanium, titanium alloys, corrosion, artificial saliva, fluoride, pH, XPS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Influência de cromo e níquel na formação da fase austenítica [Park, 2003].....	32
Figura 2.2 – Relação entre a tensão máxima em tração e a quantidade de trabalho a frio para a liga CoNiCrMo [Devine, 1975].....	36
Figura 2.3 – Diagrama de fases esquemático para estabilizantes β -isomorfos [Froes, 1985].....	40
Figura 2.4 – Microestrutura de ligas de titânio (aumento de 500x) [Hille, 1966].(a) Liga α recozida (b) Ti-6Al-4V liga α - β recozida (c) Liga β recozida (d) Ti-6Al-4V tratada termicamente a 1650° C e temperado [Imam, 1983].....	42
Figura 2.5 – Comparação da resistência específica de alguns materiais de implante [Hille, 1966].....	43
Figura 2.6 – Exemplar Gaillardot [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	47
Figura 2.7 – Peça de Torrey [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	48
Figura 2.8 – Fragmento de dentadura fixa estrusca que substituía o incisivo superior central direito [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	49
Figura 2.9 – Um dente canino direito superior duplamente preso com fio de ouro e dois incisivos direitos unidos entre si com fio de ouro [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	50
Figura 2.10 – Dentes de um crânio maia do século IX apresentando incrustações de jade e turquesa [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	51
Figura 2.11 – Molde confeccionado em madeira [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm].....	53
Figura 2.12 – Cirurgia para fixação do implante osseointegrado [www.zamba.com.br/alvaro/implantes4_jpg.htm].....	54
Figura 2.13 – Implante osseointegrado [www.dentistasrs.com.br/imagens/Implante2_jpg.htm].....	55

Figura 2.14 – Principais geometrias e acabamentos superficiais de implantes disponíveis [SPIEKERMANN, 1995].....	56
Figura 2.15 – Componentes de um sistema Branemark: (a) implante, (b) pilar prolongador, (c) parafuso do pilar, (d) cilindro de ouro, (e) parafuso de ouro [SPIEKERMANN, 1995].....	60
Figura 2.16 – Sistema de implantes Biolox e Oraltronics [SPIEKERMANN, 1995].....	61
Figura 2.17 – Implantes cilíndricos: (a) IMZ, (b) Calcitek, (c) Frialit-1, (e) Frialit-2 [SPIEKERMANN, 1995].....	61
Figura 2.18 – Implantes cilíndricos rosqueados: (a) antigo ITI de peça única, recoberto por plasma de titânio, (b) implante de Ledermann, jateado e posteriormente atacado com ácido, (c) Branemark, (d) implante ITI, recoberto por plasma de titânio [SPIEKERMANN, 1995].....	62
Figura 2.19 – Curvas de Polarização anódica (i_a) e catódica (i_c).[Wolyneec,2003].....	76
Figura 2.20 – Curvas de Polarização anódica e catódica num diagrama logarítmico. [Wolyneec,2003].....	77
Figura 2.21 – Curva de polarização de um metal passivável [Callister,2000].....	79
Figura 2.22 – Cano de aço carbono em trocador de calor – corrosão generalizada.....	80
Figura 2.23 – Corrosão galvânica em peça de aço revestida com TiN – ataque no fundo do poro[Santos, 2002].....	81
Figura 2.24 – Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão em frestas entre duas lâminas que foram rebitadas [Fontana, 1986].....	83
Figura 2.25 – Corrosão por pite em aço inoxidável AISI 304 [Santos, 2002].....	86
Figura 2.26 – corrosão intergranular em aço inoxidável austenítico(a) e ilustração esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis austeníticos tornando-os sujeitos à corrosão intergranular (b)[Callister,2000].....	88
Figura 2.27 – corrosão sob tensão em peça de aço dobrada em forma de U [LaQue, 1975].....	89

Figura 4.1 – Forno de fusão a arco a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento	94
Figura 4.2 – Microscópio ótico Olympus BX60M.....	96
Figura 4.3 – (a) Disposição da amostra no porta-amostra e (b) região de exposição do material.....	97
Figura 4.4 – Célula de corrosão.....	98
Figura 4.5 – Conjunto montado utilizado para os ensaios de corrosão consistindo em um potenciostato/galvanostato ligado à célula de corrosão.....	99
Figura 4.6 – Montagem utilizada para evitar a formação de bolhas.....	100
Figura 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L após ataque com água régia.....	103
Figura 5.2 – Microestrutura do Ti-6Al-4V após ataque com Reativo de Kroll.....	104
Figura 5.3 – Microestrutura do Ti-10Mo após ataque com Reativo de Kroll.....	105
Figura 5.4 – Microestrutura do Ti-7,5Mo após ataque com Reativo de Kroll.....	106
Figura 5.5 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto.....	110
Figura 5.6 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto.....	110
Figura 5.7 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	111
Figura 5.8 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	111
Figura 5.9 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto.....	112
Figura 5.10 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto.....	113

Figura 5.11 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	113
Figura 5.12 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	114
Figura 5.13 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto.....	115
Figura 5.14 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto.....	115
Figura 5.15 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	116
Figura 5.16 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	116
Figura 5.17 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto.....	117
Figura 5.18 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto.....	118
Figura 5.19 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	118
Figura 5.20 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH.....	119
Figura 5.21 – Microscopia óptica mostrando os pites formados no aço inoxidável austenítico 316L.....	123
Figura 5.22 – Microscopia eletrônica de varredura do Ti-6Al-4V após polarização(MEV, x50).....	124
Figura 5.23 – Microscopia eletrônica de varredura do Ti-6Al-4V após polarização mostrando ausência de pites(MEV, x500).....	124

Figura 5.24 – Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo após polarização (MEV,x50).....	125
Figura 5.25 – Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-7,5Mo após polarização (MEV,x500).....	125
Figura 5.26 – Espectrografia por dispersão de raios-X da liga Ti-10Mo após polarização.....	126
Figura 5.27 – Espectrografia por dispersão de raios-X da liga Ti-6Al-4V após polarização.....	127
Figura 5.28 – Espectro exploratório de XPS para a liga Ti-10 Mo antes da polarização.....	128
Figura 5.29 – Espectro exploratório de XPS para a liga Ti-6Al-4V antes da polarização.....	129
Figura 5.30 – Espectro de alta resolução para o pico Ti-2p para a liga Ti-10Mo antes da polarização.....	130
Figura 5.31 – Espectro de alta resolução para o pico Mo-3d para a liga Ti-10Mo antes da polarização.....	131
Figura 5.32 – Espectro de alta resolução para o pico Ti-2p para a liga Ti-6Al-4V antes da polarização.....	132
Figura 5.33 – Espectro exploratório de XPS da liga Ti-10Mo após polarização.....	134
Figura 5.34 – Espectro exploratório de XPS da liga Ti-6Al-4V após polarização.....	135
Figura 5.35 – Espectro de alta resolução para o pico Ti 2p da liga Ti-10Mo após polarização.....	136
Figura 5.36 – Espectro de alta resolução do pico Mo 3d para a liga Ti-10Mo após polarização.....	137
Figura 5.37 – Espectro de alta resolução para o pico Ti 2p da liga Ti-6Al-4V após polarização.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Polímeros de uso médico [Prado da Silva, 2006; Park, 2003]- continua.....	25
Tabela 2.1 – Polímeros de uso médico [Prado da Silva, 2006; Park, 2003]-conclusão.....	26
Tabela 2.2 – Aplicações de cerâmicas [Prado da Silva, 2006].....	28
Tabela 2.3 – Composição química do aço inoxidável AISI 316 L [ASTM, F139-86].....	34
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 316 L [ASTM, F139-86].....	34
Tabela 2.5 – Composição Química de ligas de cobalto-cromo [ASTM F75-87;F90-87;F562-84].....	35
Tabela 2.6 – Propriedades Mecânicas das ligas Co-Cr [Park,2003].....	37
Tabela 2.7 – Densidade de ligas metálicas utilizadas como biomateriais [Park,2003].....	39
Tabela 2.8 – Composição química do titânio comercialmente puro[ASTM F67; ASTM F136].....	39
Tabela 2.9 – Propriedades mecânicas do titânio puro e de ligas de titânio [Park,2003].....	43
Tabela 2.10 – A série Galvânica [Fontana, 1986].- continua	65
Tabela 2.10 – A série Galvânica [Fontana, 1986] – conclusão	66
Tabela 2.11 – Série de Potenciais de Eletrodo Padrão (Callister,2000).....	72
Tabela 4.1 – Composição química nominal dos materiais utilizados.....	93
Tabela 5.1 – Potencial de circuito aberto (mV/ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com diferentes concentrações de fluoreto e pH=7.....	107
Tabela 5.2 - Potencial de circuito aberto (mV/ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com pH=4.....	108
Tabela 5.3 – Parâmetros de corrosão para o 316L e o Ti-6Al-4V em eletrólitos com pH=7.....	120
Tabela 5.4 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH=7.....	121

Tabela 5.5 – Parâmetros de corrosão para o aço 316L e o Ti-6Al-4V em eletrólitos com pH=4.....	122
Tabela 5.6 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH=4.....	122
Tabela 5.7 – Análise da composição química das ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V através da espectrografia por dispersão de raios-X.....	127
Tabela 5.8 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti 2p, Mo 3d, O 1s, C 1s da liga Ti-10Mo antes da polarização.....	133
Tabela 5.9 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p, Al 2p, V 2p, O 1s, C 1s da liga Ti-6Al-4V antes da polarização.....	133
Tabela 5.10 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti 2p, Mo 3d, O 1s, C 1s da liga Ti-10Mo após polarização..	139
Tabela 5.11 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p, Al 2p, V 2p, O 1s, C 1s da liga Ti-6Al-4V após polarização.....	139

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Biomateriais.....	20
2.2 Materiais Poliméricos.....	24
2.3 Cerâmicas.....	26
2.4 Materiais Compostos.....	28
2.5 Biomateriais Metálicos.....	29
2.5.1 Aços Inoxidáveis.....	31
2.5.1.1 Aço Inoxidável Austenítico.....	31
2.5.2 Ligas de Base Cobalto.....	34
2.5.2 Titânio e Ligas de Titânio.....	38
2.6 Biomateriais na Odontologia.....	46
2.6.1 Prótese dentária.....	46
2.6.2 Implantes odontológicos.....	53
2.6.3 Classificação dos implantes endósseos.....	55
2.7 Corrosão.....	62
2.7.1 Corrosão em implantes metálicos.....	63
2.7.2 Método eletroquímico de avaliação de resistência à corrosão.....	67
2.7.2.1 Potencial de eletrodo.....	68
2.7.2.2 Medidas de potencial de eletrodo.....	69
2.7.2.3 Tabela de potenciais.....	70
2.7.2.4 Equação de Nernst.....	72
2.7.2.5 Polarização de um eletrodo.....	73
2.7.2.6 Polarização de um metal que pode sofrer passivação.....	78
2.7.3 Tipos de corrosão.....	79
2.7.3.1 Corrosão generalizada.....	79
2.7.3.2 Corrosão galvânica.....	80
2.7.3.3 Corrosão em frestas.....	82

2.7.3.4 Corrosão por pites.....	84
2.7.3.5 Corrosão intergranular.....	86
2.7.3.6 Corrosão sob tensão.....	88
2.7.3.7 Corrosão seletiva.....	89
2.7.3.8 Corrosão – fadiga.....	90
3. OBJETIVOS.....	92
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	93
4.1 Materiais usados como amostras.....	93
4.2 Preparação metalográfica.....	94
4.3 Ensaio eletroquímico.....	96
4.3.1 Materiais utilizados como amostras.....	96
4.3.2 Soluções eletrolíticas.....	97
4.3.3 Técnicas eletroquímicas.....	98
4.4 Microscopia eletrônica de varredura e EDX.....	100
4.5 Espectrografia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	101
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	103
5.1 Exame microestrutural.....	103
5.2 Potencial de circuito aberto.....	106
5.3 Curvas dos ensaios eletroquímicos.....	109
5.4 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura após os ensaios eletroquímicos.....	122
5.5 Espectrografia por dispersão de raios-X (EDX).....	126
5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	127
6. CONCLUSÕES.....	142
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

1. INTRODUÇÃO

A perda de um órgão ou de uma parte do corpo gera, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Um aumento significativo de pacientes com doenças degenerativas, devido ao aumento da expectativa de vida e ao grande número de traumas por acidentes automobilísticos e, pela prática de esportes radicais, tornou-se foco de avanços na medicina e na odontologia possibilitando o desenvolvimento de técnicas para uma melhor qualidade de vida. A disponibilidade dessas técnicas tem oferecido novas opções aos pacientes mutilados como, por exemplo, a substituição total ou parcial de ossos fraturados. Essa tendência tem sido também observada na odontologia, principalmente na implantodontia, em que pacientes edêntulos (com perda de dentes) têm optado, cada vez mais, pela utilização de implantes, ao invés das antigas próteses removíveis.

O desenvolvimento da implantologia tem dado incentivo à pesquisa de materiais para esse fim, bem como das reações que ocorrem na interface tecido – implante. Inicialmente utilizavam-se materiais inertes como os aços inoxidáveis e a alumina. Per-Ingvar Brånemark introduziu o conceito de osseointegração como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais, [Brånemark, 1985]. Com a introdução desse conceito, as pesquisas passaram a se concentrar em materiais visando acelerar a osseointegração, ou seja, diminuir o tempo necessário para a consolidação óssea.

Com esta finalidade tem se intensificado a utilização do titânio e de ligas de titânio, pois esses materiais aliam a capacidade de osseointegração com boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Um problema dos implantes

confeccionados de metais e ligas metálicas é que, quando dentro do organismo, sofrem com a agressividade de fluidos corpóreos contendo proteínas e ácidos, tornando-os vulneráveis à corrosão e liberando detritos metálicos, que podem gerar reações teciduais e danos aos implantes. O contato com os fluidos corpóreos altera também a composição dos filmes óxidos superficiais, através da adsorção de proteínas contidas nesses meios, alterando o comportamento à corrosão desses materiais, [Hanawa, 1999].

No estudo de implantes destinados à odontologia, é importante verificar também a presença de íons fluoreto contidos em produtos de higiene bucal e possíveis mudanças no pH devido à ingestão de alimentos e bebidas que tornam os implantes mais suscetíveis ao processo corrosivo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos, que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como:

“Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” [HELMUS, 1995].

Os biomateriais podem ainda ser classificados de acordo com a sua origem em materiais biológicos ou sintéticos.

Os materiais biológicos podem ser classificados em:

Autógeno: quando se realiza a retirada de um tecido para implante do próprio indivíduo.

Homógeno: quando o implante é originado de um órgão ou tecido de indivíduos diferentes, porém pertencendo a mesma espécie como é o caso de transplantes de órgãos.

Heterógeno: quando o implante é originário de uma espécie diferente, como é o caso de implantes que utilizam tecidos bovinos ou porcinos.

Os materiais sintéticos são materiais que obrigatoriamente apresentam características especiais e são denominados biomateriais.

A seleção do material a ser utilizado como biomaterial deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas, biológicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são:

Biocompatibilidade

É uma das principais características dos biomateriais e é definida como sendo a habilidade de um material desempenhar uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica, [Williams, 1987]. A biocompatibilidade envolve dois fenômenos fundamentais:

1. O material deve apresentar alta resistência à corrosão e ao desgaste quando em contato com meio fisiológico, geralmente soluções salinas contendo íons cloretos de fluidos orgânicos, evitando a liberação de partículas metálicas prejudiciais aos tecidos adjacentes e remotos.
2. O material não deve causar reações nos tecidos adjacentes e remotos. Essas reações podem ser caracterizadas com: necrose, perda de tecido, ação bacteriana, até reações sistêmicas como hipersensibilidade, toxicidade e carcinogenicidade, [Paschoal, 1998].

Com relação ao desempenho biológico os biomateriais podem ser classificados em:

Biotolerantes: o organismo aceita o contato com esse material, com reações negativas mínimas. Como exemplo pode-se citar o aço inoxidável austenítico utilizado em próteses ortopédicas que com o passar do tempo pode liberar detritos metálicos, [Sweetnam,XXXX].

Bioinertes: são materiais que uma vez implantados apresentam reações mínimas com os tecidos circunvizinhos, passando despercebido pelo organismo devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Normalmente forma-se uma cápsula fibrosa sobre esses implantes que auxiliam na integração do implante com os tecidos. Como exemplo pode-se citar o carbono, a alumina e a zircônia, [Ducheyne, 1992].

Bioativos: são materiais que uma vez implantados interagem positivamente com o organismo, promovendo o crescimento de células adjacentes e servindo como suporte e estímulo ao meio biológico. Ocorrem reações químicas devido à similaridade entre o material e o tecido que resultam na formação de camadas de materiais quimicamente e cristalograficamente similares aos tecidos circunvizinhos. Como exemplo pode-se citar o vidro bioativo e as cerâmicas de fosfato de cálcio,[Ducheyne, 1992].

Bioreabsorvíveis: são materiais que após certo tempo em contato com o tecido, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo sendo assim substituídos por tecido biológico. Como exemplo pode-se citar a cerâmica de fosfato tri-cálcio, [Prado da Silva,2006].

Além das reações teciduais os estudos de biocompatibilidade também analisam o impacto sobre o sistema imunológico, efeito na integridade do DNA (mutagenicidade) e seu efeito trombogênico.

DUCHEYNE (1984) cita ainda que os biomateriais para utilização ortopédica exigem certos requisitos que são citados a seguir:

Durabilidade

Os materiais devem manter sua funcionalidade durante o tempo previsto para a realização de seu serviço. Por exemplo, no caso de implantes permanentes deve-se desempenhar sua função durante toda a vida útil do paciente. Já no caso de fixadores internos, utilizados na sustentação em fraturas, até que tenha ocorrido a regeneração óssea. Para haver a garantia da durabilidade do material, este deve apresentar algumas propriedades mecânicas bem definidas como a resistência às solicitações impostas (resistência à tração, ao desgaste, à corrosão, à fadiga entre outros).

Resistência a cargas

Os biomateriais utilizados principalmente em ortopedia possuem partes estruturais sujeitas a cargas de ciclo natural que podem ser altas e de valores variados. As cargas aplicadas geram tensões sobre o material gerando deformações que podem ultrapassar o limite da região elástica do material, causando assim uma deformação permanente e conseqüentemente a falha no implante.

Baixo atrito e desgaste

Baixo atrito e desgaste são características que também devem ser observadas. Principalmente em próteses metálicas ortopédicas de articulações como de quadril e de joelho, deve-se evitar o contato entre duas superfícies metálicas que se atritam, pois nessas situações pequenos detritos podem se desprender dos materiais causando reações teciduais e interferindo no desempenho dessa junta. A fim de se evitar esse problema tem-se utilizado o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) entre dois componentes metálicos sujeitos ao atrito.

Os principais biomateriais sintéticos utilizados são: Polímeros, Cerâmicos, Materiais Compostos e Metais.

2.2 Materiais Poliméricos

Materiais confeccionados de polímeros sintéticos têm sido muito utilizados como substitutos de metais e cerâmicas em dispositivos médicos, materiais protéticos, materiais dentários, implantes, dispositivos extracorpóreos, sistemas de liberação controlada de drogas e produtos de engenharia de tecidos, [Lee, 1989]. As principais vantagens de biomateriais poliméricos, comparados aos metais e cerâmicas são: facilidade de fabricação para produzir diversas formas (tecidos, filmes, fibras, folhas, etc.), facilidade de um segundo processamento, custos razoáveis e propriedades mecânicas e físicas apropriadas em alguns casos. As propriedades requeridas para os polímeros são similares aos demais biomateriais:

ser biocompatível, permitir esterilização, apresentar propriedades físicas e mecânicas adequadas e possibilidade de manufatura, [Park,2003].

Apesar de centenas de polímeros serem facilmente sintetizados e de possível utilização como biomateriais, apenas de 10 a 20 polímeros são comumente utilizados na fabricação de dispositivos médicos. Uma lista desses materiais pode ser vista na tabela 2.1. O polímero de grande destaque na indústria biomédica atual é o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) utilizado, como já comentado, entre dois componentes metálicos protéticos de juntas artificiais em contato direto, diminuindo assim o desgaste desses componentes. Porém, apesar dos componentes metálicos não sofrerem desgaste, o polímero libera dezenas de milhares de partículas microscópicas de desgaste durante uma caminhada do paciente e, o acúmulo dessas partículas, pode causar reações teciduais adversas, levando até mesmo à perda óssea e à osteólise, causadora de grande desconforto e dor ao paciente, [Wang, 1999].

Tabela 2.1 – Polímeros de uso médico [Prado da Silva, 2006; Park, 2003] - continua

Polímero	Aplicação
Polietileno (PE)	Implantes ortopédicos, cateteres, frascos farmacêuticos, recipientes flexíveis.
Polipropileno(PP)	Seringas descartáveis, membranas de oxigenação do sangue, suturas, enxertos vasculares artificiais.
Polimetacrilato de metila(PMMA)	Bombas sangüíneas, membrana para diálise sangüínea, lentes oculares implantáveis e cimento ósseo.
Poliestireno (PS)	Frascos para cultura celular, frascos cilíndricos, dispositivos de filtração.

Tabela 2.1 – Polímeros de uso médico [Prado da Silva, 2006; Park, 2003] – conclusão

Poliéster (PET)	Suturas implantáveis, enxertos vasculares artificiais e válvulas cardíacas, balões para angioplastia
Borracha de silicone	Juntas para dedos, cateteres, válvulas cardíacas, curativos, cirurgia plástica.
Polioléfina	Suturas, balões para angioplastia, cateteres, corações artificiais.
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Cateteres e enxertos vasculares artificiais
Poliamida (Nylon)	Cateteres, suturas e partes móveis.
Policloreto de vinila	Tubulações utilizadas em administração intravenosa, cateteres, dispositivos para diálises, bolsas sangüíneas.

2.3 Cerâmicas

Entre os biomateriais cerâmicos destacam-se a cerâmica de alumina, a zircônia, o biovidro e as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio, sendo a mais difundida a hidroxiapatita. A grande vantagem dos materiais cerâmicos, como o biovidro e a hidroxiapatita, é que ambos são bioativos, permitindo a ligação de tecido e material através de uma resposta biológica específica da interface. As propriedades de biocompatibilidade e bioatividade dos materiais cerâmicos não são igualadas por nenhum outro material sintético.

O problema na utilização dos materiais cerâmicos como implantes é que suas propriedades mecânicas desfavoráveis, como a baixa resistência à tração e à fadiga, têm limitado sua aplicação como implantes em locais sujeitos a cargas aplicadas.

Por ser um material inerte na presença de fluidos corpóreos, possuir alta resistência à compressão e uma aparência agradável, as cerâmicas vêm sendo utilizadas em aplicações odontológicas, principalmente como coroas dentárias.

Alguns carbonos são utilizados como implantes, especialmente em contato com o sangue como nas válvulas cardíacas. Devido à sua alta resistência na forma de fibras e a sua biocompatibilidade, são também utilizadas como componentes de reforço em materiais compósitos para implantes sujeitos a tensões aplicadas, como em tendões artificiais e ligamentos, [Park, 1992].

Segundo PRADO DA SILVA (2006), as cerâmicas utilizadas em implantes podem ser classificadas em:

Cerâmicas não-absorvíveis como alumina, zircônia e carbonos mantêm as propriedades físicas e mecânicas dentro do organismo. São altamente resistentes à corrosão e desgaste e são utilizadas como suporte estrutural de implantes como placas e fixadores ósseos e em cabeça femural.

Cerâmicas biodegradáveis como fosfatos de cálcio degradam-se no organismo sendo substituída por tecidos ósseos. A similaridade de composição e cristalinidade ao osso humano favorece a integração do implante com o tecido ósseo através do desenvolvimento de células ósseas devido à presença de cálcio e fósforo, promovendo assim uma fixação direta do implante com o osso denominada osseointegração, tornando-a mais fácil e resistente e reduzindo assim o tempo de recuperação e a dor do paciente.

Cerâmicas bioativas ao serem introduzidas no organismo provocam uma ligação muito forte com os tecidos adjacentes. Exemplos são os vidros densos não-porosos como o Biovidro e a Ceravital que são utilizados principalmente como revestimentos de próteses metálicas.

Exemplos dos diversos tipos de cerâmicas e suas aplicações são apresentados na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Aplicações de cerâmicas [Prado da Silva, 2006]

Cerâmica	Aplicação
Vidros bioativos	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Vitro-cerâmicas bioativas	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva.
Alumina de alta densidade	Implantes odontológicos e ortopédicos
Alumina monocristalina	Implantes odontológicos e ortopédicos.
Hidroxiapatita	Recobrimentos em implantes endósseos.
Fosfatos tri-cálcios	Reparo ósseo
Zircônia	Implantes odontológicos e ortopédicos.

2.4 Materiais Compostos

De acordo com PARK (2003), pode-se considerar um material composto como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. No caso de biomateriais compósitos é importante verificar que ambas as fases devem ser biocompatíveis.

Para combinar a resistência mecânica dos materiais bioinertes ou biotoleráveis com a bioatividade dos materiais bioativos existem duas possibilidades.

A primeira consiste na preparação de materiais compostos ou compósitos, nos quais o material bioativo está homogeneamente disperso em uma matriz resistente do material bioinerte ou biotolerável. Esta forma apresenta como principal dificuldade a necessidade de uma boa união interfacial entre o componente bioativo e a matriz inerte (ou biotolerável) para evitar a concentração de defeitos na interface que conduziria à falha do material. Além disso, a superfície do compósito possuiria áreas bioativas e áreas inertes que provocariam um comportamento diferenciado do tecido ósseo em contato com o mesmo, [Park, 2003].

A segunda possibilidade consiste em recobrir o material bioinerte ou biotolerável de boa resistência mecânica com uma camada bioativa através da deposição de um material bioativo, [De Groot, 1998]. Além da bioatividade adquirida com o recobrimento, propriedades como resistência ao desgaste e à fadiga e a resistência à corrosão também são melhoradas, [Kurella, 2005]. De acordo com Prado da Silva (2006) entre as principais técnicas de recobrimento de biomateriais pode-se citar a aspensão térmica a plasma, a deposição por laser pulsado e a deposição eletrolítica.

2.5 Biomateriais Metálicos.

Metais são utilizados como biomateriais devido às suas propriedades mecânicas. Desde que alguns elétrons são livres nos metais, eles podem transferir cargas térmicas e elétricas rapidamente.

Alguns metais e ligas metálicas são utilizados como substitutos de tecidos duros, como é o caso das próteses de quadril e de joelho; para fraturas, como pinos, parafusos, placas ósseas; em dispositivos de fixação da espinha e; como implantes

dentários devido às excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Algumas ligas metálicas são utilizadas para outros tipos de dispositivos como *stents*, fio guia de cateteres e fios ortodônticos.

A primeira liga metálica confeccionada especialmente para utilização em implantes no corpo humano foi desenvolvida no início do século XX com o nome de “aço vanádio”, [Paschoal, 1998].

Em 1930, Venable e Stuck utilizaram uma liga de base cobalto (Vitallium) para fixação interna de fraturas e também o aço inoxidável AISI tipo 302. Esse foi rapidamente substituído pelo AISI tipo 316, que apresenta melhor resistência à corrosão dentro do corpo humano, [Paschoal, 1998].

Os materiais mais recentes introduzidos na prática ortopédica e odontológica foram o titânio e suas ligas que começaram a serem estudados a partir dos anos 30 como possíveis materiais para implante devido à comprovação de suas excelentes resistências à corrosão e biocompatibilidade, [Park, 2003].

Os biomateriais metálicos possuem suas propriedades de resistência à corrosão e biocompatibilidade associadas à capacidade de formação de filmes óxidos superficiais. Esses impedem o contato do material com o meio fisiológico no organismo que é extremamente agressivo. Dessa forma são evitados, além do fenômeno destrutivo, que pode causar a perda de resistência do implante, a liberação de detritos que podem causar reações nos tecidos vizinhos ao dispositivo.

Os dispositivos metálicos utilizados em implantes são confeccionados principalmente de aço inoxidável, ligas de base cobalto e de titânio e ligas de titânio.

2.5.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes à corrosão (oxidação superficial) em uma variedade de ambientes devido à presença de cromo, como elemento de liga predominante, em uma concentração mínima de 12%. O princípio pelo qual o cromo torna o aço resistente à corrosão é devido a sua propriedade em formar, na presença de oxigênio, um filme muito delgado de óxido de cromo, que é caracterizado pela alta resistência ao ataque da maioria dos agentes químicos. O cromo é um elemento reativo, mas suas ligas podem ser passivadas em 30% de ácido nítrico para melhorar a resistência à corrosão, [Park, 2003].

Os aços inoxidáveis estão divididos em classes com base na fase constituinte predominante na sua microestrutura: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação.

Porém, na utilização como biomaterial metálico o aço de ampla utilização é o aço inoxidável austenítico.

2.5.1.1 Aço Inoxidável Austenítico

Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em larga escala na medicina ortopédica, tanto em dispositivos temporários para correção como nos casos de fraturas, quanto em implantes permanentes como próteses de joelho e quadril.

Não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos, mas podem sofrer tratamentos de encruamento. São não-magnéticos e possuem resistência à corrosão melhor que os demais. A adição de molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites em soluções contendo cloreto, [Paschoal, 1998].

Esses aços caracterizam-se por apresentarem uma estrutura predominantemente austenítica, que é uma estrutura cúbica de face centrada, mantida a temperatura ambiente pela adição de elementos de liga. No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, o níquel é elemento de liga estabilizador, compondo pelo menos 8% das ligas convencionais, mas aços inoxidáveis austeníticos contendo nitrogênio como estabilizador da austenita vêm sendo desenvolvidos. Entretanto, a formação da fase austenítica é influenciada também pela presença de cromo que é um elemento ferritizante como pode ser observado na figura 2.1.

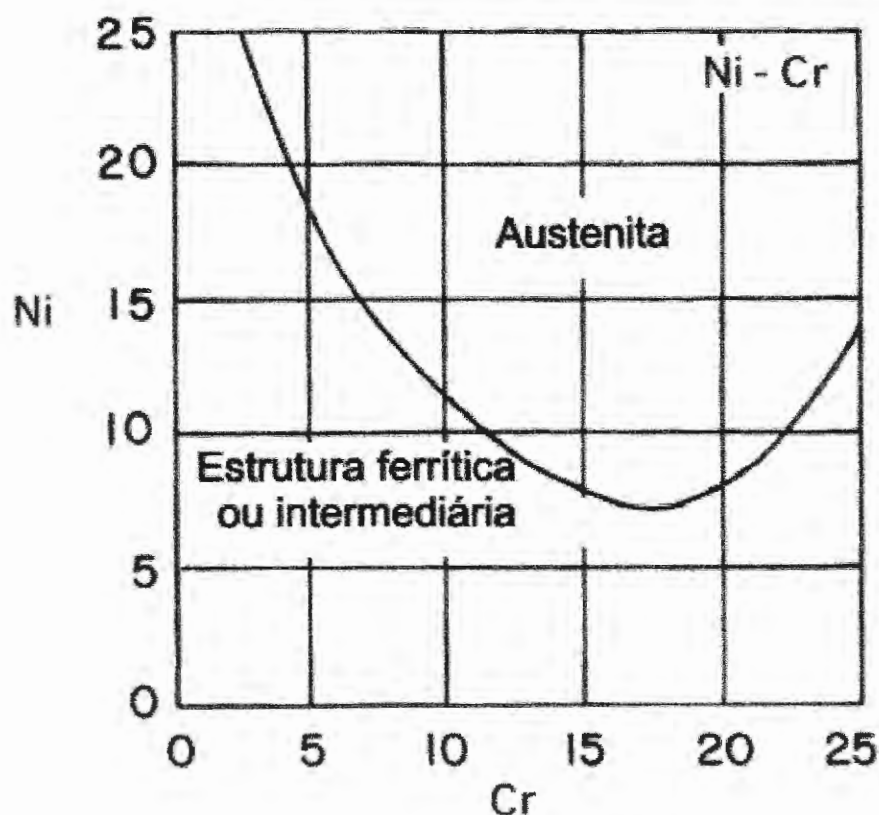


Figura 2.1 – Influência de cromo e níquel na formação da fase austenítica, [Park, 2003]

Assim, a estrutura austenítica é mantida pelo balanceamento dos elementos de liga que podem estabilizá-la como o carbono, nitrogênio, níquel, entre outros, ou desestabilizá-la como o cromo, molibdênio, nióbio, titânio, entre outros.

O principal aço inoxidável austenítico utilizado em dispositivos implantáveis é do tipo AISI 316L, cuja composição está descrita na tabela 2.3 e cujas propriedades mecânicas estão apresentadas na tabela 2.4. Segundo SWEETNAM (XXXX), apesar de apresentarem propriedades mecânicas e resistência à fadiga apropriada para utilização em dispositivos ortopédicos, a resistência à corrosão obtida pela formação do filme de óxido de cromo pode ficar comprometida em regiões com baixo índice de oxigênio, podendo estar susceptível à corrosão e à liberação de detritos metálicos. Esses detritos metálicos liberados podem causar a falha do dispositivo além de causar reações como sensibilidade e risco de tumores locais, [Walczak, 1998]. Por esse motivo esse material deve ser utilizado em dispositivos temporários como placas, parafusos e fixadores ou em dispositivos para pacientes mais idosos em que a expectativa de vida é limitada e o custo é o fator determinante, [Sweetnam, XXXX]. Devido ao custo mais acessível do dispositivo, PASCHOAL (1998) afirma que esta é a liga mais utilizada no Sistema Único de Saúde (SUS).

A liga possui uma baixa porcentagem de carbono para evitar o fenômeno da sensitização. A sensitização é a precipitação de carbonetos de cromo em contorno de grão (Cr_{23}C_6) deixando as regiões vizinhas ao carboneto com concentração de cromo abaixo dos 12 % necessário à inoxidabilidade do aço, tornando-o susceptível à corrosão intergranular. A American Society for Testing and Materials (ASTM) recomenda a utilização do aço inoxidável 316L em relação ao 316 na fabricação de implantes. [Park, 2003]

Tabela 2.3 – Composição química do aço inoxidável AISI 316L [ASTM, F139-86]

Elemento	Composição
Carbono	0,03 máx.
Manganês	2,00 máx.
Fósforo	0,025 máx.
Enxofre	0,010 máx.
Silício	1,00 máx.
Cromo	17,00-19,00
Níquel	13,00-15,50
Molibdênio	2,00-3,00
Nitrogênio	0,10 máx.
Cobre	0,50 máx.

Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 316L [ASTM, F139-86]

Propriedade	Recozido	Tratado a frio
Resistência à tração (MPa)	485	860
Tensão de escoamento (MPa)	172	690
Alongamento (%)	40	12
Dureza Rockwell B	95	-

2.5.2 Ligas de Base Cobalto

A ASTM lista quatro tipos de ligas de CoCr que são recomendadas como biomateriais: (1) CoCrMo fundido F75 (2) liga forjada CoCrWNi F90 (3) liga forjada CoNiCrMo F562 e (4) liga forjada CoNiCrMoWFe F563. A composição química de cada uma dessas ligas está apresentada na tabela 2.5. Atualmente apenas duas das quatro ligas apresentadas são utilizadas na fabricação de implantes : CoCrMo e CoNiCrMo.

Tabela 2.5 – Composição Química de ligas de cobalto-cromo [ASTM F75;F90;F562]

Elemento	CoCrMo(F75)		CoCrWNI(F90)		CoNiCrMo(F562)		CoNiCrMoWFe(F563)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cr	27,0	30,0	19,0	21,0	19,0	21,0	18,0	22,00
Mo	5,0	7,0			9,0	10,5	3,0	4,00
Ni		2,5	9,0	11,0	33,0	37,0	15,0	25,00
Fé		0,75		3,0		1,0	4,0	6,00
C		0,35	0,05	0,15		0,025		0,05
Si		1,00		1,00		0,15		0,50
Mn		1,00		2,00		0,15		1,00
W			14,0	16,0			3,0	4,00
P						0,015		
S						0,010		0,010
Ti						1,0	0,50	3,50
Co	balanceado		balanceado		balanceado		Balanceado	

Os dois elementos básicos das ligas CoCr formam uma solução sólida de no máximo 65% de Co. O molibdênio é adicionado para produzir grãos mais refinados, o que resulta em maior resistência depois de forjado ou fundido. O cromo melhora a resistência à corrosão e também a resistência da liga.

O CoNiCrMo, originalmente chamado de MP35N (Standard Pressed Steel Co.), contém aproximadamente 35%Co e 35%Ni. Esta liga é, sob a ação de cargas aplicadas, bastante resistente à corrosão em água salgada (contendo cloretos). O trabalho a frio pode aumentar a resistência mecânica da liga consideravelmente como mostra a figura 2.2. Entretanto existe uma dificuldade considerável em trabalhar a frio essa liga, especialmente em dispositivos grandes como hastes de próteses de ombro. Com esta liga, apenas forjamento a quente pode ser utilizado para fabricar implantes de dimensões maiores.

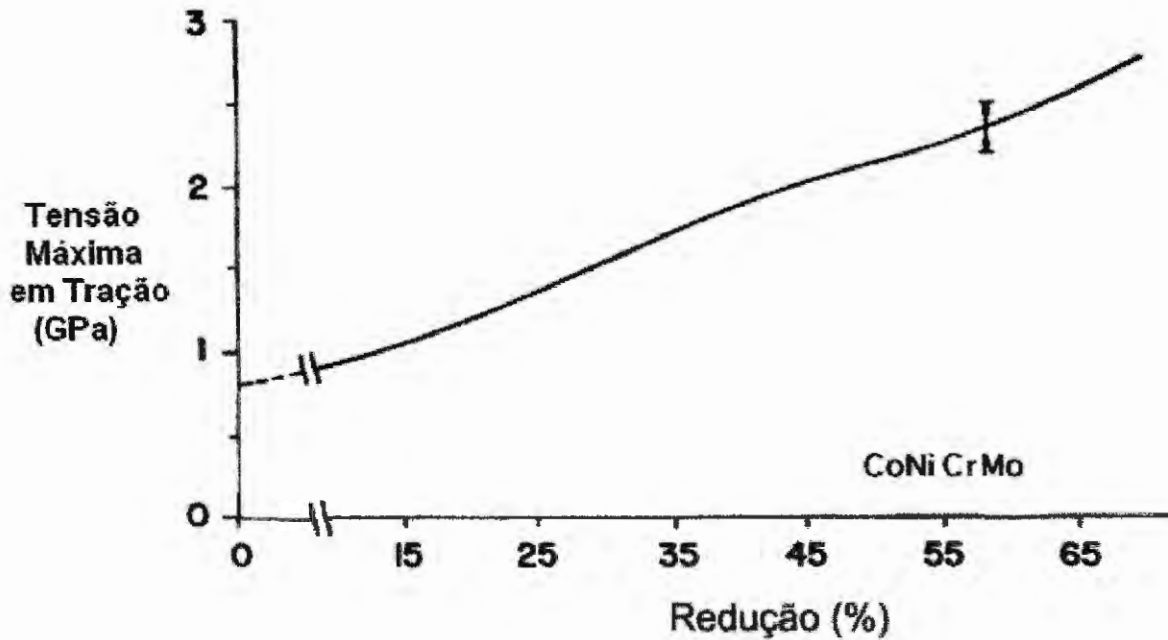


Figura 2.2 – Relação entre a tensão máxima em tração e a quantidade de trabalho a frio para a liga CoNiCrMo [Devine, 1975]

As resistências à fadiga e a à tração da liga CoNiCrMo tornam-na adequada para aplicações ortopédicas que requerem uma vida longa de serviço sem fratura, como é o caso das hastes de próteses de quadril, que requerem a utilização de um material de alta durabilidade para que não seja necessário uma revisão da prótese. A revisão de uma prótese produz resultados usualmente inferiores à primeira cirurgia em termos de funcionalidade, devido a um comprometimento da fixação do implante, além de ser uma cirurgia muito delicada pela dificuldade em remover a peça com falha do canal medular femoral. Porém, a utilização dessa liga em próteses de juntas é limitada porque, apesar de apresentar resistência ao desgaste similar à da liga CoCrMo usualmente utilizada, as suas propriedades friccionais são pobres, [Park, 2003].

As propriedades mecânicas das ligas CoCr são mostradas na tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Propriedades Mecânicas das ligas Co-Cr [Park, 2003]

Propriedades	CoCrMo	CoCrWNi	CoNiCrMo (F562)	
			Recozido	Tratado a frio e envelhecido
Resistência à tração	655	860	793-1000	1793 min.
Tensão de escoamento	450	310	240-655	1585
Alongamento	8	10	50,0	8,0
Redução de área	8	-	65,0	35,0
Resistência à fadiga	310	-	-	-

Os detritos metálicos liberados das próteses, devido ao desgaste e corrosão, podem ser prejudiciais a órgãos e tecidos. Estudos *in vitro* indicam que partículas de Co são tóxicas às células osteoblásticas e inibem a síntese de colágeno tipo I em meio de cultura. Entretanto, partículas de Cr são bem toleradas pelas células com insignificante toxicidade, [Park, 2003].

A determinação experimental da taxa de liberação de níquel para a liga CoNiCrMo e para o aço inoxidável AISI 316L em 37° C, em solução de Ringer, mostram um resultado interessante. Embora a liga de CoCr tenha uma liberação inicial maior de níquel na solução, a taxa de liberação foi quase a mesma ($3 \cdot 10^{-10}$ g/cm²/dia) para ambas as ligas [Richards Mfg. Company, 1980]. Isto é uma surpresa já que a porcentagem de níquel na liga de CoCr é aproximadamente três vezes a do aço 316L.

O módulo de elasticidade varia de 220 a 234 GPa, maior que o de outros materiais como o aço inoxidável 316L. Isso pode gerar algumas implicações como modos diferentes de transferência de carga do osso para a junta artificial, embora o efeito do aumento de módulo de elasticidade na fixação e na longevidade de implantes ortopédicos não seja bem claro, [Park, 2003].

Em dentes naturais, a distribuição de forças depende da estrutura rígida do dente e da prótese. Já nos implantes, devido à osseointegração que será descrita posteriormente, há uma restrição de micromovimentos dos implantes, tornando-os incapazes de se adequarem a uma distribuição inadequada de cargas mastigatórias, o que pode acabar gerando tensões na interface osso-implante, [Weinberg, 1993]. SKALAK (1983) afirma que a maneira como essas tensões são transmitidas para o tecido ósseo é crítica para o sucesso da reabilitação. Como o titânio utilizado na confecção do implante é mais rígido do que o osso, é esperado que as falhas por tensões inadequadas atinjam a interface de osseointegração. Um estudo realizado por HULTERSTROM (1994) com o objetivo de desenvolver uma técnica para a utilização de ligas de cobalto-cromo na infra-estrutura para prótese fixa implanto-suportada comprovou que as ligas de cobalto-cromo oferecem uma combinação favorável de biocompatibilidade, resistência à corrosão, boa fusibilidade, baixo peso específico, alta rigidez, além de um custo muito inferior às ligas de ouro utilizadas anteriormente. Entretanto esse tipo de liga vem caindo em desuso.

2.5.3 Titânio e Ligas de Titânio

A tentativa da utilização do titânio como implante data do fim dos anos 30. Foi verificado que o titânio era bem tolerado em fêmures de gatos, assim como o aço inoxidável e o *Vitallium* (CoCrMo) [Park, 2003]. A baixa densidade do titânio, como pode ser observada na tabela 2.7 e, boas propriedades mecânicas, tornam-no adequado para utilização como material de implante.

Tabela 2.7 – Densidade de ligas metálicas utilizadas como biomateriais [Park,2003]

Liga	Densidade (g/cm ³)
Titânio e suas ligas	4,5
Aço inoxidável AISI 316L	7,9
CoCrMo	8,3
CoNiCrMo	9,2

Há quatro graus de titânio comercialmente puro para aplicações cirúrgicas, como mostrado na tabela 2.8. O conteúdo de impurezas como oxigênio, ferro e nitrogênio separam essas classes e devem ser cuidadosamente controlados. O oxigênio, em particular, possui uma grande influência na ductilidade e resistência.

Tabela 2.8 – Composição química do titânio comercialmente puro [ASTM F67]

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanceado			

O titânio é um material alotrópico que existe em um empacotamento hexagonal compacto até 882° C, denominado titânio α e, acima dessa temperatura, cúbica de corpo centrado, denominado titânio β . Ligas de titânio podem ser endurecidas e as propriedades mecânicas podem ser variadas controlando a composição e as técnicas de fabricação termomecânicas. Uma liga de titânio comumente utilizada na fabricação de implantes é a liga Ti-6Al-4V que possui como principais elementos de liga o alumínio, que tende a estabilizar a fase α ,

aumentando a temperatura de transformação de α para β e, o vanádio, que estabiliza a fase β , diminuindo a temperatura de transformação de α para β , [Park, 2003]. O vanádio, assim como o molibdênio, nióbio e o tântalo são denominados elementos de liga estabilizantes- β isomorfos e um diagrama de fases esquemático que mostra a influência desses elementos nas fases finais das ligas é mostrado na figura 2.3.

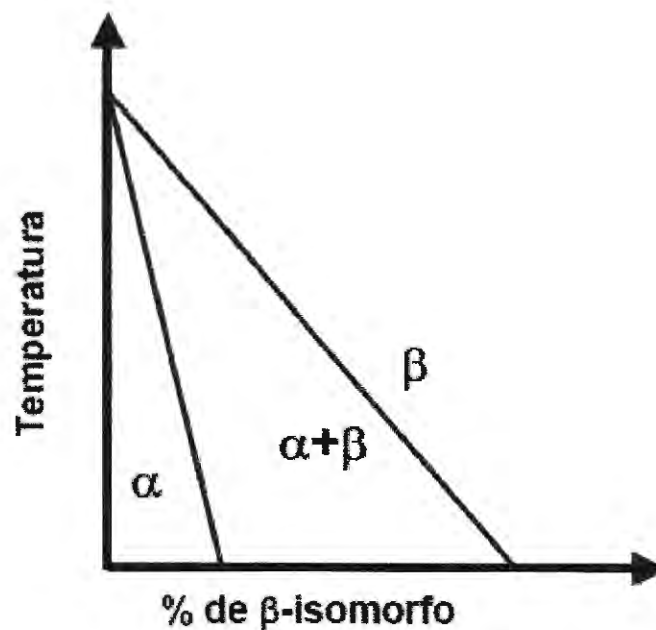


Figura 2.3 – Diagrama de fases esquemático para estabilizantes β -isomorfos

[Froes, 1985]

A liga Ti-6Al-4V, porém, apresenta algumas desvantagens. A implantação de dispositivos confeccionados com a liga Ti-6Al-4V, em meios fisiológicos, pode desestabilizar o filme óxido liberando detritos metálicos. O vanádio é um elemento que apresenta uma alta citotoxicidade e também, o acúmulo de alumínio no organismo está relacionado com distúrbios neurológicos, tais como distúrbios da fala e memória, mudanças de personalidade, problemas motores e mal de Alzheimer [Sweetnam, XXXX]. Devido a esses problemas com a liga Ti-6Al-4V, estudos vêm

sendo realizados para a substituição do alumínio e do vanádio por elementos de liga como o nióbio, tântalo, zircônio, silício e boro [Matsuno, 2001].

As ligas α possuem uma microestrutura com uma fase simples (fig. 2.4a). O uso de estabilizadores de α , nesses grupos de ligas de titânio, promove excelente resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas. Estas ligas não podem ser tratadas por precipitação, pois possuem apenas uma fase, [ASM Handbook, 1990].

A adição de quantidades controladas de estabilizadores da fase β como o vanádio e o molibdênio torna possível, abaixo da temperatura de transformação, a existência da fase β , que possui maior resistência, resultando em um sistema com duas fases, [ASM Handbook, 1990]. Os precipitados de fase β aparecem em tratamentos térmicos acima da temperatura de solução sólida com têmpera subsequente, seguida por envelhecimento em baixas temperaturas. O ciclo de envelhecimento causa a precipitação coerente de algumas partículas finas α originadas de partículas metaestáveis β (fig. 2.4b). Passando para uma estrutura α pode-se produzir um campo de tensões capaz de absorver energia de deformação e com isso as trincas são detidas pelas partículas α , [Park, 2003].

Porcentagens maiores de elementos estabilizantes da fase β (13%V na liga Ti13V11Cr3Al) resultam em uma estrutura que é predominantemente β e que podem ter suas propriedades mecânicas melhoradas por tratamentos térmicos (fig. 2.4c), [ASM Handbook, 1990].

Após têmpera em água e envelhecimento, algumas ligas de titânio predominantemente β ou α - β mostram uma estrutura martensítica que apresenta maior resistência à corrosão e menor módulo de elasticidade ($E=79\text{Mpa}$), [Davidson, 1994]. (fig.2.4d). A formação de placas de martensita induz uma considerável distorção elástica na estrutura cristalina e melhora a resistência mecânica da liga.

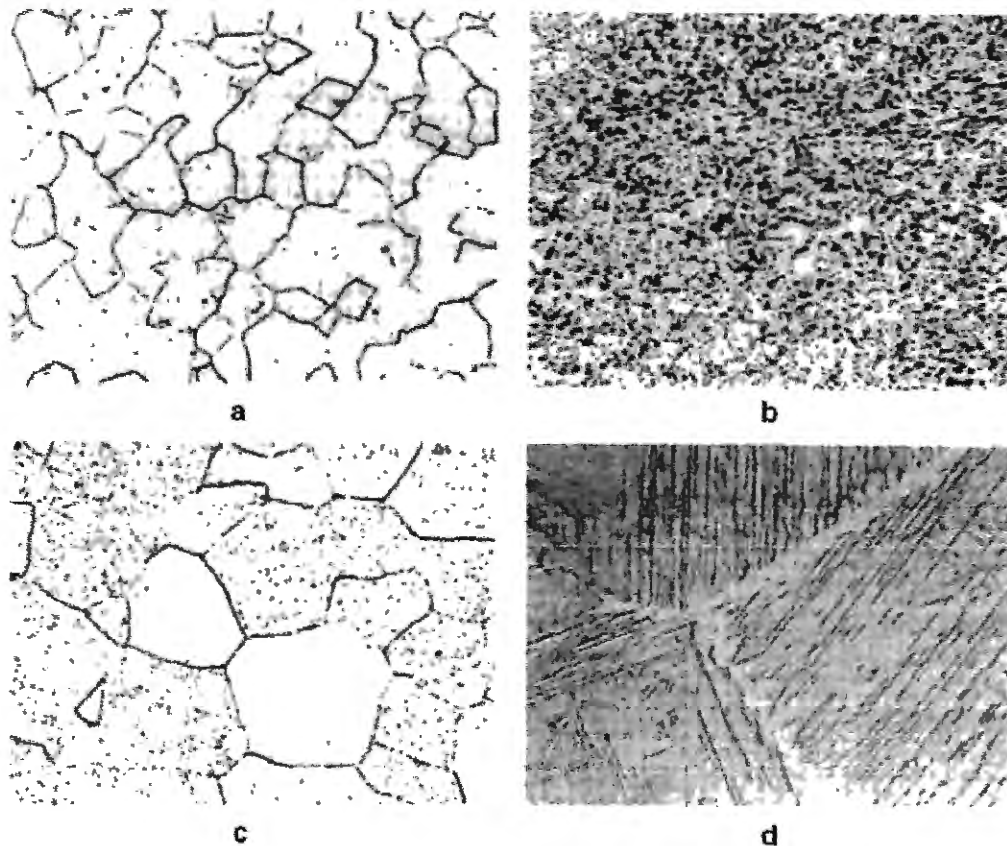


Figura 2.4 – Microestrutura de ligas de titânio (aumento de 500x)(a) Liga α recozida (b) Ti-6Al-4V liga α - β recozida (c) Liga β recozida (d) Ti-6Al-4V tratada termicamente a 1650° C e temperado [Imam, 1983]

As propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e suas ligas são mostradas na tabela 2.9. O módulo de elasticidade desses materiais é aproximadamente 110 GPa, com exceção da liga Ti13Nb13Zr. Da tabela pode-se observar que maiores quantidades de impureza no titânio comercialmente puro levam a maiores valores de resistência e menor ductilidade. A resistência à tração desse material varia de valores bem menores aos do aço inoxidável 316L ou ligas CoCr até valores iguais ao do aço 316L recozido e da liga CoCr fundida. Entretanto quando comparadas em relação à resistência específica (resistência por densidade)

as ligas de titânio superam qualquer outro material de implante, como pode ser observado na figura 2.5. Porém, o titânio possui uma baixa resistência ao cisalhamento, tornando-o pouco recomendável para utilização em parafusos ósseos, placas e aplicações similares.

Tabela 2.9 – Propriedades mecânicas do titânio puro e de ligas de titânio [Park,2003]

Propriedade	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4	Ti-6Al-4V
Resistência à tração (MPa)	240	345	450	550	860
Tensão de escoamento	170	275	380	485	795
Alongamento (%)	24	20	18	15	10
Redução de área (%)	30	30	30	25	25

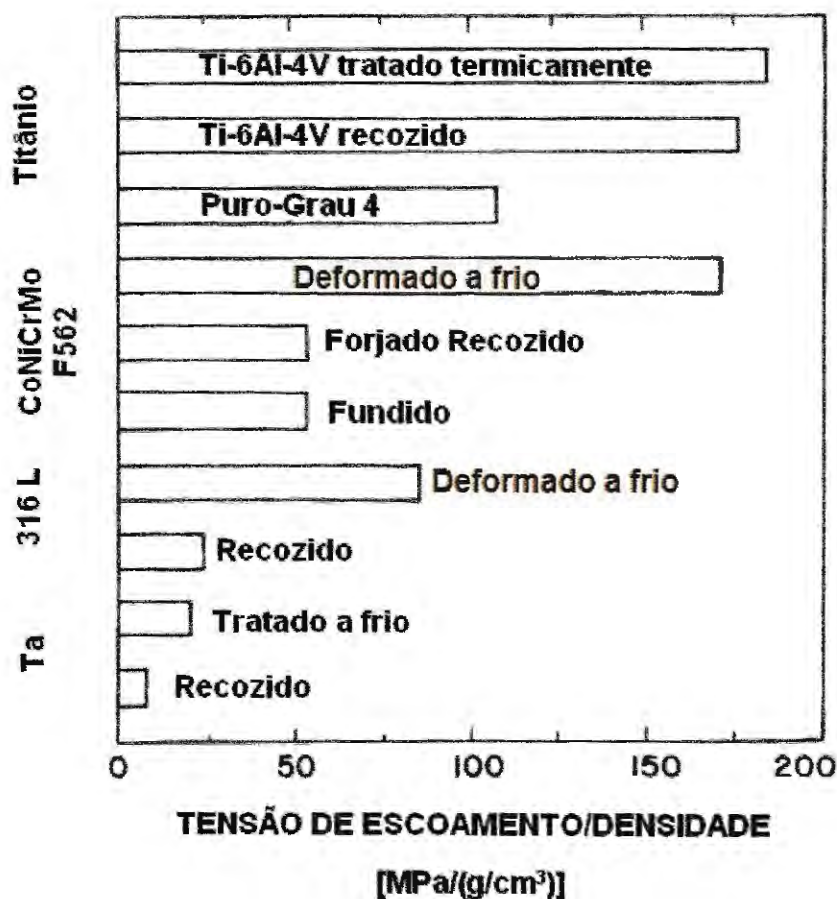


Figura 2. 5 – Comparação da resistência específica de alguns materiais de implante

[Hille, 1966]

O titânio é um metal bastante reativo e, em contato com parte por milhão de O_2 , ou água, forma óxido de titânio que pode ser TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo o último o mais comum. Uma contribuição para a biocompatibilidade do titânio é a sua grande resistência à corrosão, que é conferida por seu óxido, que forma uma película contínua e aderente, [Prado da Silva, 2003]. Segundo HANAWA (1999), no meio fisiológico altamente agressivo, existe uma constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas não a ponto de permitir que o material seja atacado. Entretanto, na repassivação existe uma alteração no filme de óxido em contato com o meio fisiológico, com adição de cálcio e fósforo no filme de titânio. A adsorção desses elementos no filme de óxido possibilita a bioatividade do material, existindo uma resposta biológica favorável para o crescimento de tecido ósseo sobre o implante, fixando-o biologicamente, causando assim a osseointegração do dispositivo.

Como já comentado, o termo osseointegração foi definido por BRANEMARK (1985) como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais. A osseointegração foi observada enquanto o professor Branemark estava realizando estudos clínicos *in situ* e *in vivo* de osso medular em fíbula de coelhos. Esses estudos foram realizados com uma técnica de microscopia que consistia em uma leve inserção de uma câmara de titânio contendo um sistema ótico na fíbula do coelho. Após um período de tempo essas câmaras óticas não puderam ser retiradas do osso ao redor, pois havia a adesão de osso nas câmaras.

O sucesso da osseointegração depende de seis fatores, [Branemark, 1985]:

Biocompatibilidade do implante: o titânio comercialmente puro, o nióbio e o tântalo são conhecidos por serem bioreativos. As ligas Co-Cr-Mo e os aços inoxidáveis têm demonstrado menor aceitabilidade no leito ósseo. De um modo geral, as ligas metálicas são menos aceitas devido á possibilidade de liberação de íons, que podem causar efeitos locais ou sistêmicos.

Características do desenho: existe atualmente extensa documentação sobre implantes rosqueados, que demonstraram funcionar durante décadas sem problemas clínicos.

Características de superfície: de um modo geral, as superfícies rugosas são preferidas. No entanto, não existe um nível ótimo de rugosidade estabelecido no trabalho de BRANEMAK (1985). Superfícies completamente lisas não resultam em boa adesão celular e acabam sendo ancoradas em tecido mole, seja qual for o material utilizado. Superfícies com rugosidade em uma escala que permita a vascularização são desejadas.

Estado do leito hospedeiro: é necessária presença de leito receptor saudável e com quantidade óssea suficiente. No entanto, pode ser que esses requisitos não sejam satisfeitos. Nesse caso, alternativas são adotadas a fim de se criar as condições favoráveis. Uma das técnicas mais utilizadas é a regeneração tecidual guiada, que é uma técnica de enxerto autógeno que reconstitui a perda óssea ocorrida.

Técnica cirúrgica: a técnica cirúrgica deve impor o menor trauma e o menor sobreaquecimento possíveis. Para tanto, utiliza-se baixa velocidade de rotação da

broca e refrigeração abundante. O sobreaquecimento pode causar desnaturação das enzimas ósseas, fosfatase alcalina, além da destruição das células que participariam na reparação óssea. O torque muito elevado no momento da inserção do implante também pode causar tensão no osso e uma resposta de reabsorção óssea.

Condições de aplicação de cargas: de acordo com a técnica estabelecida por BRANEMARK, utiliza-se uma espera de 3 meses para a aplicação de cargas a implantes dentários inseridos em mandíbula e de 4 a 6 meses para aqueles inseridos em maxila.

2.6 BIOMATERIAIS NA ODONTOLOGIA

2.6.1 Prótese dentária

A necessidade de um tratamento de uma enfermidade dentária surgiu em tempos remotos. As primeiras civilizações humanas, no início, desenvolveram técnicas para recolocar os próprios dentes avulsos, quando ocorriam acidentes ou traumas. Mas logo em seguida, passou-se para a substituição do dente perdido por um elemento similar, [História da Prótese, 2007].

Os Fenícios

Para muitos historiadores, os Fenícios foram os verdadeiros precursores da prótese dentária. Seus conhecimentos foram transmitidos aos outros povos do

mediterrâneo. Esses conhecimentos constavam de dados terapêuticos sobre a odontologia, principalmente referentes à habilidade da prótese, [Antonio, 2004].

Os elementos concretos, sobre os quais são baseados os conhecimentos da prótese dentária Fenícia, são principalmente duas testemunhas arqueológicas, conhecidas como exemplares Gaillardot e Torrey, que são os nomes de seus descobridores. O exemplar Gaillardot (fig. 2.6), atualmente, encontra-se no Louvre. Trata-se de seis dentes, dois caninos e quatro incisivos, ligados com grande habilidade por um fio de ouro puro do comprimento aproximado de trinta centímetros e de diâmetro extremamente fino. O central e o lateral direito pertencem a outra pessoa e substituem os ausentes. No conjunto, este sistema protético desempenha as funções de substituir os dentes ausentes e de fixar os outros dentes. Trata-se de uma prótese parcial fixa no maxilar superior feminino. A peça de Torrey (fig. 2.7) é uma mandíbula com prótese em ouro, construída por um fio de ouro que encerrava seis dentes anteriores com finalidade fixativa. A mandíbula, devido às rugosidades marcadas das inserções musculares devia pertencer a um homem muito forte, [História da Prótese,2007].



Figura 2.6 – Exemplar Gaillardot

[http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em 20/01/2007]



Figura 2.7 – Peça de Torrey [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em 20/01/2007]

Os Etruscos

A prótese dentária atinge um nível bem superior com os Etruscos, que eram ourives e nessa arte desenvolveram técnicas de valor. Eles usaram aros soldados para solidarizar grupos de dentes, criando assim, um esteio para os dentes postiços. A liga empregada era de ouro quase puro, fundido em lâminas espessas e resistentes. A solda era de tão boa qualidade que não se alterou em contato com a terra durante tanto tempo. Os dentes de substituição eram perfurados e depois fixados por meio de uma barra horizontal em toda a espessura (fig. 2.8). Certamente, devido ao caráter sagrado do corpo humano, não podiam usar a não ser dentes da própria pessoa. Então, recorreram aos dentes dos animais, os quais eram reduzidos e adaptados, para fazer as suas próteses parciais fixas, ou então, removíveis, [História da Prótese, 2007].



Figura 2.8 – Fragmento de dentadura fixa estrusca que substituía o incisivo superior central direito [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em 20/01/2007]

Os Egípcios

Os egípcios também realizavam próteses e estas são consideradas as raízes da tecnologia odontológica. As próteses procuravam substituir o membro que falhava e também procuravam fixá-lo.

O melhor exemplar egípcio está no Museu Roemer-Pelizaeus na cidade alemã de Hildesheim. Ele é uma tala de fio de ouro (fig.2.9) exumado pelo professor H. Junker, no ano de 1914, em um cemitério perto de Gisah, o qual data de 1500 a.C. Este antigo dispositivo protético consiste de dois dentes conectados com fio de ouro; são o primeiro ou segundo molar ligado ao terceiro molar. Este achado não é representativo de uma prótese dentária, mas demonstra a técnica do fio de ouro, [História da Prótese,2007].



Figura 2.9 - Um dente canino direito superior duplamente preso com fio de ouro e dois incisivos direitos unidos entre si com fio de ouro

[http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em 20/01/2007]

Os Romanos

Os Romanos usaram próteses removíveis, mas havia também a prótese parcial fixa. Acredita-se que as próteses eram executadas pelos ourives, mas seus trabalhos não foram descritos nos tratados médicos por razões sociais.

A lei romana permitia o enterramento de ouro, só se ele estivesse nos dentes. Na literatura médica romana, no entanto, não há referência às próteses porque elas eram executadas por técnicos, servindo apenas para efeitos estéticos.

A técnica dos Romanos permaneceu inalterada até a Renascença

Os Maias

Os Maias sabiam incrustar com habilidade lindas pedras em cavidades cuidadosamente preparadas nos incisivos superiores e inferiores e, em alguns casos, também nos primeiros molares (fig.2.10). Não há dúvida que as cavidades eram criadas em dentes vivos. Faziam girar, com as mãos ou com uma furadeira de

arco de corda, um tubo duro e redondo, parecido com um canudo de refresco. As pedras incrustadas se ajustavam de forma tão exata à cavidade, que muitas delas permaneceram no lugar durante mil anos! Como forma de aumentar a conservação das duas peças unidas, o espaço entre a pedra e a parede da cavidade era vedado por meio de cimentos, [Antonio, 2004].

Existem provas abundantes de que os Maias praticaram a implantação de materiais aloplásticos (não orgânicos) em pessoas vivas. Foi encontrado um fragmento de mandíbula de origem Maia, que datava do ano 600 d.C. Este fragmento, que se encontra atualmente no Peabdy Museum of Archeology and Ethnology da Universidade de Harvard, foi estudado por Amadeo Bobbio, de São Paulo, Brasil, uma autoridade em implantes reconhecida em todo o mundo. Estudos por ele realizados demonstraram que os fragmentos fora inseridos na pessoa quando ainda viva.



Figura 2.10 – Dentes de um crânio maia do século IX apresentando incrustações de jade e turquesa [http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em

20/01/2007]

Os Japoneses

As próteses japonesas antigas eram talhadas de um único bloco de madeira, normalmente de árvores de aroma doce como o bluxo, a cerejeira, ou o damasqueiro. Era confeccionado um molde do maxilar desdentado com cera de abelha, e com base neste molde talhava-se um modelo, geralmente de madeira (fig.2.11). Em seguida, talhava-se a dentadura, seguindo aproximadamente este modelo. Depois, o interior da boca do paciente era pintado com um pigmento vermelho, ou com tinta nanquim, e com base na impressão dos pontos salientes, a dentadura ia sendo trabalhada, ajustando-a à parte interior da boca.(Este procedimento não difere muito do método ocidental, em época mais recente, de modelar e ajustar na boca dentaduras com base de marfim).

Os dentes artificiais eram confeccionados com lascas de mármore ou osso de animais talhados sob medida, e algumas vezes também eram utilizados dentes humanos naturais. Em lugar das molas posteriores, pregavam na base de madeira cravos de cobre e ferro, visando aumentara eficácia da mastigação. Se os clientes assim o exigissem, os dentes e suas bordas eram pintadas de negro, para indicar a condição matrimonial da mulher que iria utilizar a dentadura; finalmente, a prótese era inteiramente recoberta por laca, para torná-la resistente à ação da saliva.



Figura 2.11 – Molde confeccionado em madeira

[http://www.colegiointegracao.com.br/historia/h_0.htm, acesso em 20/01/2007]

2.6.2 Implantes odontológicos

Segundo PRADO DA SILVA (2007), as razões pelas quais são empregados procedimentos cirúrgicos reconstrutivos que envolvem implantes variam consideravelmente, mas podem ser identificadas como:

- Substituição de um dente perdido por cárie, doença periodontal ou trauma;
- Substituição de osso perdido por um processo de reabsorção relacionado a distúrbios nos campos de tensão ou periodontite induzida por bactéria;
- Perda tecidual devido a tumores;

Três tipos principais de implantes têm sido usados: totalmente sepultos, subperiósticos e endoósseos, [De Groot, 1990].

- Implantes totalmente sepultos: a não existência de evidências científicas que justificassem essa técnica fez com que caíssem em desuso;

- Implantes justa-ósseo ou subperiósticos: Consistem em uma estrutura fundida moldada ao osso maxilar, com projeções na cavidade oral, onde é fixada a

prótese. São utilizados principalmente em mandíbula atrófica. Essa técnica permite bons resultados em curto prazo. A interface osso-implante é do tipo fibrosa, o que faz com que em períodos acima de 15 anos, a ocorrência de fracasso seja grande;

- Implantes endósseos: os implantes osteointegrados são inseridos no osso maxilar ou mandibular (fig.2.12). Esses implantes podem ser recobertos ou não com materiais bioativos e a cirurgia de implantação pode ser feita em uma ou duas etapas. Esses implantes foram desenvolvidos por P. I. BRANEMARK e colaboradores e levou ao desenvolvimento de diferentes geometrias, [DeGroot, 1990]. A maior quantidade de informações clínicas sólidas está relacionada ao sistema sueco Branemark de implantes osseointegrados (fig.2.13).



Figura 2.12 – Cirurgia para fixação do implante osseointegrado

[www.zamba.com.br/alvaro/implantes4_jpg.htm, acesso em 14/12/2006]

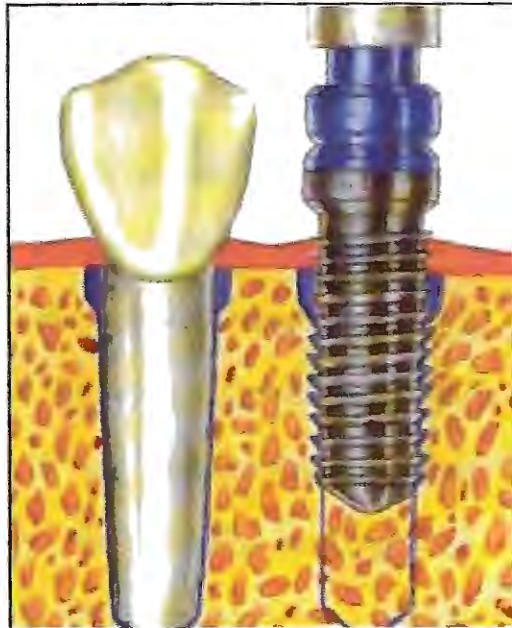


Figura 2.13 – Implante osseointegrado

[www.dentistasrs.com.br/imagens/Implante2_jpg.htm, acesso em 14/12/2006]

2.6.3 Classificação dos implantes endósseos

A. QUANTO À GEOMETRIA E AO ACABAMENTO DA SUPERFÍCIE

Os implantes endósseos do tipo osseointegrados oferecem um alto índice de sucesso, de forma que existe no mercado um grande número de sistemas de implantes. Esses implantes podem ter a forma de cilindros, lâminas, parafusos, cones, ou até mesmo imitar a geometria da raiz de um dente, [Prado da Silva, 2007].

Os primeiros implantes utilizados tinham o formato de lâminas com furos ou reentrâncias para promover aposição mecânica do tecido ósseo e eram genericamente conhecidos como "blade vent". Esses implantes eram inseridos em cavidades cuidadosamente preparadas no osso do paciente. Após o fracasso dos implantes blade-vent, surgiram os implantes transósseos (atravessavam a

mandíbula), que se assemelhavam a um grampo mandibular. Esse tipo de implante era restrito à mandíbula e requeria espessura óssea adequada. Uma grande desvantagem era o alto risco de infecção.

O implante de desenho cilíndrico ou cônico é atualmente sinônimo de implante odontológico. O implante cilíndrico pode ser rosqueado ou não. Quanto ao acabamento superficial, os implantes podem ser de titânio puro ou recobertos, sendo que os implantes de titânio puro podem ser lisos ou rugosos. Os recobrimentos são geralmente feitos com material bioativo, principalmente hidroxiapatita. No entanto, são encontrados também implantes recobertos com pó de titânio por aspersão térmica a plasma, visando o aumento da rugosidade superficial. Os implantes de titânio puro rugosos recebem vários tipos de tratamentos de superfície para criar essa rugosidade, como jateamento com partículas duras de óxidos e ataques químicos com ácido. Os óxidos mais utilizados no jateamento são Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . A Figura 2.14 apresenta algumas das várias geometrias de implantes disponíveis atualmente.



Figura 2.14 Principais geometrias e acabamentos superficiais de implantes disponíveis (SPIEKERMANN, 1995).

B. QUANTO À FIXAÇÃO AO OSSO

Quanto à fixação ao osso, os implantes odontológicos do tipo osseointegrados podem ser classificados em quatro categorias principais, [Hench,1993].

Implantes do tipo 1: esses implantes são feitos de materiais inertes e não fazem nenhuma ligação com o osso. A interface osso-implante consiste em tecido fibroso e esse tipo de implante não apresenta estabilidade em longo prazo.

Implantes do tipo 2: essa categoria abrange implantes feitos de materiais bioinertes e implantes feitos de materiais bioativos. Nessa categoria de implantes, se enquadram os implantes de cerâmicas porosas e recobertos com hidroxiapatita sobre metais porosos. Neste caso, a ligação com o osso é mais complexa e envolve fatores mecânicos e de bioatividade. Esse tipo de ligação é comumente chamado de fixação biológica.

Implantes do tipo 3: esses implantes fazem um tipo de fixação que é intermediária entre os implantes reabsorvíveis e os bioinertes. Nesses implantes, é formada uma camada equivalente em composição e estrutura à fase mineral do osso. Essa camada cresce como aglomerados policristalinos e fibras de colágenos são incorporadas à estrutura, ligando o implante inorgânico aos tecidos. A interface gerada é bastante semelhante àquela que ocorre entre o osso e os tendões e, osso e ligamentos, tanto em termos de constituintes quanto em termos de distribuição de tensões.

Implantes reabsorvíveis do tipo 4: os implantes reabsorvíveis são projetados para se degradarem a uma taxa igual à taxa de reparação do organismo. O resultado final deve ser uma camada muito fina ou inexistente do material

reabsorvível. Os melhores materiais para implantes reabsorvíveis são: fios de sutura compostos de poli (ácido lático) ou poli (ácido glicólico), que são metabolizados em dióxido de carbono e água; fosfato tricálcio, que é decomposto em sais de cálcio e fosfato e podem ser usados para preenchimento ósseo.

C. QUANTO À CIRURGIA

Os implantes odontológicos podem ser classificados, quanto aos estágios de cirurgia, em implantes de 1 ou 2 estágios cirúrgicos.

Implantes de 1 estágio: os implantes de 1 estágio são inseridos no leito receptor e de lá emerge para a cavidade oral. O tecido gengival que recebeu a incisão para se ter acesso ao osso é suturado cuidadosamente ao redor do implante. O implante permanece sem carregamento durante o período de regeneração óssea até que seja inserida a prótese sobre a porção do implante que está exposta. Esse sistema de implantes é utilizado principalmente em substituições de dentes unitários. A maioria dos implantes cilíndricos é feita de titânio puro ou de liga de titânio, especialmente a liga Ti-6Al-4V. Um exemplo de implante cilíndrico de 1 estágio é o sistema ITI, que é de titânio puro de superfície porosa [WILLIAMS, 1992].

Implantes de 2 estágios: os implantes desse tipo são inseridos no leito receptor, porém ficam totalmente submersos na mucosa. Esses implantes permanecem assim, protegidos de solicitações mecânicas e de interações com o meio exterior enquanto o tecido ósseo se regenera. Esse período varia de 16 a 18 semanas para osso mandibular e 20 a 24 semanas para maxila. Após esse período, a mucosa é reaberta e a prótese é fixada sobre o implante, [Prado da Silva, 2007].

O exemplo mais notório de sistema de implante de dois estágio é o sistema Nobelpharma (Branemark). Esse implante é um cilindro rosqueado confeccionado em titânio comercialmente puro. Esse sistema de implante é recomendado para pacientes totalmente edêntulos. O acesso ao osso é feito com uma broca, sob baixa rotação e irrigação farta, para evitar sobreaquecimento e subsequente necrose do tecido ósseo. O furo é então rosqueado, com o auxílio de um macho e os implantes são inseridos. O torque utilizado na inserção dos implantes deve ser minimizado e uma pequena cobertura é colocada sobre as terminações de cada implante. A cavidade é fechada e o implante permanece protegido durante o período de regeneração. Após o período de regeneração, as coberturas são removidas e são colocados "abutments", que são os componentes que fazem a ligação do implante com a prótese. A mucosa é suturada ao redor dos "abutments" e o tratamento protético é começado poucas semanas mais tarde. A Figura 2.15 apresenta os componentes básicos do sistema Branemark.

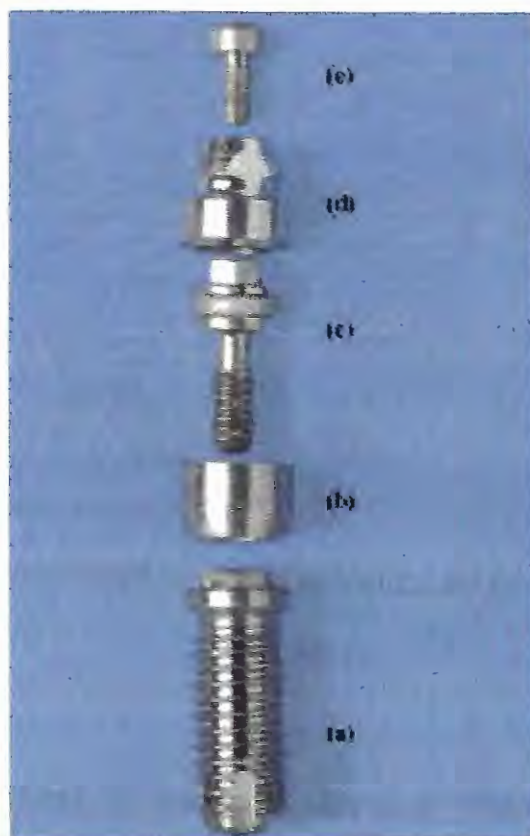


Figura 2.15 Componentes de um sistema Branemark: (a) implante, (b) pilar prolongador, (c) parafuso do pilar, (d) cilindro de ouro, (e) parafuso de ouro (SPIEKERMANN, 1995).

O sistema Core-Vent, projetado tanto para substituições de dentes unitários quanto para pacientes totalmente edêntulos, é confeccionado com uma liga de titânio com superfície porosa, [Prado da Silva, 2007]. A Figura 2.16 apresenta alguns sistemas de implantes do tipo core-vent.



Figura 2.16 Sistema de implantes Biolox e Oraltronic (SPIEKERMANN, 1995).

O sistema IMZ também emprega implantes cilíndricos para substituições unitárias ou múltiplas. Porém, esse sistema possui algumas características peculiares: esses implantes são multi-componentes e possuem um componente polimérico que é projetado para conferir ao conjunto um grau de resiliência. O sistema Calcitek Omnilock possui implantes cilíndricos recobertos com hidroxiapatita. Esses implantes apresentam perfurações na extremidade para promover fixação mecânica, [Prado da Silva, 2007]. As Figuras 2.17 e 2.18 apresentam vários sistemas de implantes que utilizam cilindros lisos e rosqueados.



Figura 2.17 Implantes cilíndricos: (a) IMZ, (b) Calcitek, (c) Frialit-1, (e) Frialit-2 (SPIEKERMANN, 1995).



Figura 2.18 Implantes cilíndricos rosqueados: (a) antigo ITI de peça única, recoberto por plasma de titânio, (b) implante de Ledermann, jateado e posteriormente atacado com ácido, (c) Branemark, (d) implante ITI, recoberto por plasma de titânio (SPIEKERMANN, 1995).

Em qualquer das técnicas empregadas ou em qualquer lugar que o implante será inserido, existe sempre a preocupação do desempenho desse biomaterial em relação à corrosão.

2.7 Corrosão

Uma das definições de corrosão mais atuais aceitas por WOLYNEC (2003) é a seguinte: "a corrosão é a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra". No caso dos metais essa interação determina a formação e liberação de íons metálicos no meio.

De acordo com KRUGER (1983) a corrosão em meio aquoso motivada por fluidos corpóreos é um processo eletroquímico, o processo de destruição eletroquímica por reação ao meio ambiente dá origem a uma interação de

eletricidade e transformação química, ocasionada por fluxo de elétrons, [Gentil, 1970].

Para a corrente escoar é necessário um circuito elétrico completo. Como o sistema de corrosão possui um circuito desses, ele é composto de quatro componentes básicos.

- a) **Ânodo:** é o eletrodo onde ocorre a oxidação (corrosão) e de onde a corrente, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- b) **Eletrólito:** é o meio condutor (geralmente um meio líquido) que contém os íons que transportam a corrente até o cátodo;
- c) **Cátodo:** é o eletrodo onde ocorre a redução e o local onde a corrente sai do eletrólito;
- d) **Circuito metálico:** é a ligação entre o ânodo e o cátodo, por onde escoam os elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

2.7.1 Corrosão em implantes metálicos

A menor energia livre de muitos metais em meios oxigenados e hidratados é a do óxido. A corrosão ocorre quando átomos metálicos tornam-se íons e vão para a solução ou combinam com oxigênio formando compostos que se dissolvem. O ambiente corpóreo é muito agressivo em relação à corrosão, pois além de ser um ambiente aquoso também contém íons e proteínas. Uma variedade de reações químicas ocorre quando o metal é exposto ao ambiente corpóreo. O eletrólito, que contém íons em solução, serve para completar o circuito elétrico, ânions são íons negativos que migram do ânodo e cátions são íons positivos que migram do cátodo.

No ânodo, ou eletrodo positivo, o metal sofre uma reação de oxidação perdendo ou cedendo elétrons, [Santos, 2002].



Os elétrons, gerados de cada átomo do metal que é oxidado, devem ser transferidos para outro componente químico, tornando-se parte integrante dele, no que é chamado reação de redução. Em soluções ácidas, que têm concentrações altas de íons hidrogênio (H^{+}) existe a reação de redução do hidrogênio:



e o gás hidrogênio (H_2) é liberado.

Outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o material está exposto. No caso de uma solução ácida que possua oxigênio dissolvido ocorre a seguinte reação:



A solução eletrolítica pode alcançar valores ácidos devido a reações de hidrólise como, por exemplo:



No caso de soluções aquosas neutras ou básicas onde também existe oxigênio dissolvido, existe a reação de redução do oxigênio:



Qualquer íon metálico presente na solução pode ser reduzido a partir de um estado metálico iônico para um estado neutro:



Outras reações de redução importantes no estudo da corrosão de biomateriais metálicos segundo PARK (2003) são:





A tendência do metal em sofrer corrosão é expressa na série galvânica (tabela 2.10) que representa as reatividades relativas de uma série de metais e ligas comerciais quando imersas em água do mar. As ligas próximas do topo da lista são catódicas e não reativas, enquanto as que se encontram na parte de baixo são as mais anódicas.

Se dois metais distintos forem colocados em um mesmo meio, aquele com o menor potencial da série galvânica irá se tornar o anodo e a corrosão irá ocorrer. A corrosão galvânica pode ser bem mais rápida que a corrosão em um metal separado. Conseqüentemente, implantes confeccionados de metais diferentes devem ser evitados.

A ordem de nobreza observada pode ser diferente, pois existem metais que formam um filme passivo que protege o material dos ataques.

Tabela 2.10 – A série Galvânica [Fontana, 1986], continua

Platina
Ouro
Grafite
Titânio
Prata
Aço inoxidável 316 (passivo)
Aço inoxidável 304 (passivo)
Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passivo)
Níquel (passivo)
Monel (70Ni30Cu)
Ligas cobre-níquel
Bronzes (liga Cu-Sn)
Cobre
Latão(liga Cu-Sn)

Tabela 2.10 – A série Galvânica [Fontana,1986], conclusão

Inconel (ativo)
Níquel (ativo)
Estanho
Chumbo
Aço inoxidável 316 (ativo)
Aço inoxidável 304 (ativo)
Ferro fundido
Ferro e aço carbono
Ligas de alumínio
Cádmio
Alumínio comercialmente puro
Zinco
Magnésio e ligas de magnésio

Segundo TAKEMOTO (2005) os implantes dentários, confeccionados de titânio, podem sofrer alterações em seu filme óxido pela adsorção de proteínas contidas na saliva que variam de 200 a 500 mg/l. Essas proteínas adsorvidas alteram o filme óxido formado, após a implantação do dispositivo, tornando-o mais susceptível à corrosão e reduzindo suas propriedades mecânicas. HUANG (2003) cita que a albumina presente no sangue em contato com dispositivos, principalmente nas próteses ortopédicas, sofre o mesmo fenômeno que as proteínas salivares e também alteram a composição do filme óxido.

Nesses dispositivos utilizados em odontologia, HUANG (2003) cita que é importante verificar a resistência à corrosão desses dispositivos em presença de íons fluoreto, pois estes são encontrados em pastas de dente e enxagüantes bucais utilizados com frequência para prevenção de cáries. Segundo RECLARU (1998) os íons fluoretos contidos na saliva, após a utilização de componentes para prevenção de cáries, penetram nas pequenas fendas da cavidade bucal e são dificilmente

retirados. Esses íons são bastante agressivos principalmente ao titânio e suas ligas devido à formação de moléculas complexas de titânio-fluoreto que são muito estáveis e solúveis na solução eletrolítica. O titânio tri e tetrahaletos tendem a formar complexos com átomos oxidáveis. Os complexos $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ e $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ são conhecidos como espécies moleculares com potencial a formar sais solúveis com NH_4^+ e metais alcalinos. A formação desses tipos de sais explica a dissolução do titânio na presença de HF e íons fluoreto, [Reclaru, 1998].

KOIKE (2001) afirma ainda que possíveis mudanças no pH do eletrólito também podem causar alterações na resistência à corrosão desses metais. Em dispositivos utilizados em odontologia esse é um fator importante a ser observado, pois o pH da saliva humana está sujeita a alterações radicais devido a alimentos e bebidas ingeridos que podem fazê-lo variar de forma significativa.

2.7.2 MÉTODO ELETROQUÍMICO DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

De acordo com WOLYNEC (2003), através de métodos eletroquímicos, pode-se avaliar de forma quantitativa e qualitativa qual a capacidade que o material ou o revestimento tem em resistir à corrosão frente a um determinado meio. Os diferentes ensaios eletroquímicos são utilizados com as seguintes finalidades:

- Estudo do mecanismo do processo corrosivo;
- Indicação do sistema metal / meio mais adequado;
- Determinação do valor protetor do revestimento;
- *Controle do processo de fabricação de um material adequado para um determinado fim;*

2.7.2.1 Potencial de Eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação, com formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da chamada dupla camada, [Santos, 2002].

O primeiro modelo de dupla camada é devido a Helmholtz em 1953. Segundo este, as cargas se apresentam como cargas de um capacitor, fixas junto a interface e separadas por uma distância d_H . Gouy em 1910 e Chapman em 1913 modificaram este conceito com o argumento que, ao lado do eletrólito, devido a energia cinética e para evitar o surgimento de uma pressão osmótica elevada entre íons da dupla camada e na solução, as cargas não estariam fixas na interface, mas apenas tem sua concentração aumentada na direção da interface, formando uma camada difusa, [Wolyneec, 2003].

Um metal que forma uma dupla camada é chamado de eletrodo.

O exame de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas, tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. Para haver esta ddp é necessário uma separação de cargas na interface: maior concentração de cargas positivas de um lado e maior concentração de cargas negativas do outro. Para a região do metal

isto é obtido através da concentração de elétrons junto à interface e, para o eletrólito, pela maior ou menor concentração de cátions e ânions, [Wolyneec, 2003].

O potencial de eletrodo pode fornecer informações valiosas em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos e na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão.

2.7.2.2 Medidas de potencial de eletrodo

A medida do valor absoluto da diferença de potencial entre o metal e a solução é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão, dentro da solução, de um terminal metálico que irá dar origem a um outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência, pois desse modo, o potencial de eletrodo é medido em relação a uma referência pré-estabelecida através de um voltímetro de alta impedância, [Wolyneec, 2003].

Um eletrodo de referência adequado é aquele que tem uma interface incapaz de sofrer alterações de potencial, mesmo que haja imposição externa de uma diferença de potencial e sobre o qual se deve verificar, permanentemente, o estado de equilíbrio de uma determinada reação. O eletrodo de hidrogênio é universalmente adotado como padrão, mas de difícil utilização. Normalmente são usados outros eletrodos de referência cuja utilização é mais prática. Tais eletrodos apresentam uma diferença de potencial bem definida em relação ao eletrodo de hidrogênio, de modo que é possível a conversão do potencial de eletrodo de um determinado sistema, medido em relação aos mesmos, para valores referenciados ao de hidrogênio. [Wolyneec, 2003]

Segundo WOLYNEC (2003) os principais eletrodos de referência utilizados são:

- Prata-cloreto de prata: consiste de prata revestida de Ag-Cl. Este eletrodo tem como vantagem a possibilidade de ser utilizado em pequenas dimensões, como por exemplo, um fino fio de prata. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a $+0,2225 \text{ V}$ a 25° C . $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl}_{(aq)}$

- Calomelano: consiste de mercúrio coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é $+0,242 \text{ V}$ a 25° C . É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.

- Cobre-sulfato de cobre: consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre. É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, aqueodutos, entre outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a $+0,316 \text{ V}$ a 25° C .

2.8.2.3 Tabela de potenciais

A tabela de potenciais dá a possibilidade de uma reação processar-se, mas não diz nada quanto à sua velocidade. Algumas reações, possíveis pelos valores de potenciais, não ocorrem na prática. Esta contradição aparente deve estar relacionada com o fato de a reação ser tão lenta que não pode ser observada em um pequeno espaço de tempo. Esta tabela foi estabelecida para condições padronizadas. É utilizado um eletrodo padrão de hidrogênio que consiste em um

eletrodo inerte de platina imerso em uma solução 1M de íons H^+ , saturada com gás hidrogênio, que é borbulhado através da solução a uma pressão de 1 atm e a uma temperatura de 27° C. A platina, por sua vez, não participa da reação eletroquímica; ela atua somente como uma superfície sobre a qual os átomos de hidrogênio podem ser oxidados ou os íons hidrogênio podem ser reduzidos. A série de potenciais de eletrodo é gerada pelo contato de vários metais com uma solução de seus íons na concentração de 1M ao eletrodo padrão de hidrogênio e em seguida os metais são classificados de acordo com a voltagem medida. Se a concentração for diferente de 1M os valores de potenciais serão alterados, podendo mudar assim a posição relativa do elemento na tabela, [Santos, 2002].

Relacionando a série de F.E.M. com dados experimentais observa-se que:

- Metais com potencial mais positivo são ditos **nobres** e têm pouca tendência a oxidar-se. Quanto maior for o potencial, mais estáveis são.
- Metais com potencial mais negativo são ditos **ativos** e possuem tendência a oxidar-se. Um exemplo são os alcalinos terrosos que são tão ativos que reagem e se decompõem na água e à temperatura ambiente.
- Os potenciais aplicam-se exatamente a cada reação. Assim, íons com número de valência diferentes possuem também potenciais diferentes.

Quanto mais afastadas as formas oxidadas e reduzidas, mais facilmente reagirão, [Callister, 2000].

Tabela 2.11 – Série de Potenciais de Eletrodo Padrão (Callister,2000)

Substância	Reação	Potencial Termodinâmico A 25° C(mV)
Ouro	$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	+1.700
Ouro	$Au^{2+} + 2e \leftrightarrow Au$	+1.500
Oxigênio	$O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2 H_2O$	+1.229
Prata	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+799
Mercúrio	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow 2Hg$	+789
Cobre	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+337
Hidrogênio	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	+0,000
Chumbo	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-126
Níquel	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-250
Ferro	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-440
Zinco	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-763
Titânio	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti$	-1.630
Alumínio	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1.660

2.8.2.4 Equação de Nernst

Na prática nem sempre é possível, nem de interesse, ter-se concentrações iônicas, das espécies presentes, iguais a 1M ou atividade unitária. Assim sendo, tem-se valores de potenciais diferentes dos apresentados na tabela de potenciais padrão. Para determinação destes novos potenciais, emprega-se a equação desenvolvida por Nernst, [Ticianelli, 2005]:

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln (a_{\text{red}}/a_{\text{ox}}) \quad (9)$$

Onde:

E: potencial encontrado [V]

E^0 : potencial padrão [V]

R: constante dos gases perfeitos [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]

T: temperatura [K]

n: número de elétrons envolvidos (modificação do número de oxidação das espécies químicas) ou número de elétrons recebidos pelo agente oxidante ou cedidos pelo agente redutor.

F: constante de Faraday [C.mol^{-1}]

a_{red} : atividade no estado reduzido do eletrodo

a_{ox} : atividade no estado oxidado do eletrodo

2.8.2.5 Polarização de um Eletrodo

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de equilíbrio apresenta interesse tanto prático como teórico.

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de equilíbrio é necessário a utilização de uma fonte externa de potencial. Um controle

adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência. A polarização de um eletrodo consiste na aplicação de um potencial controlado ao material em estudo, imerso em meio cuja interação se deseja estudar, medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado. O objetivo é alterar o potencial de corrosão, polarizando o sistema e, conseqüentemente, modificando a velocidade das reações anódica e catódica que participam do processo corrosivo, [Santos, 2002].

No processo com potencial controlado, as curvas de polarização podem ser divididas em: potenciodinâmica, onde ocorre uma variação contínua de potencial em função do tempo e registra-se a variação de corrente que também varia de uma forma contínua e potenciostática, onde aplica-se valores discretos, crescentes ou decrescentes e em cada potencial registra-se o correspondente valor da corrente, [Wolyneec,2003].

A curva obtida após a varredura de potencial fornece uma indicação sobre a resistência do material à passagem de corrente. Quanto mais alto for o potencial correspondente ao aparecimento de uma corrente elétrica, melhor será o sistema,[Santos,2002].

De acordo com TICIANELLI (2005), a diferença de potencial imposta pelo potenciostato é chamada de sobrepotencial ou sobretensão η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se, então:

$$\eta = E_x - E_e \quad (10)$$

Se η for positiva tem-se polarização anódica e se η for negativa, polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensões anódica (η_a) e sobretensões catódica (η_c), respectivamente.

Conforme SANTOS (2002), se a polarização for anódica, isto é, se o potencial do metal for deslocado para valores mais positivos (mais nobre), estarão criadas condições para a remoção de elétrons produzidos na reação que se dará no sentido de oxidação, ou dissolução anódica. Ter-se-á uma densidade de corrente anódica, i_a , positiva por convenção.

Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, o potencial do metal for deslocado para valores mais negativos, existirá suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido da redução ou deposição catódica, ou seja:



Ter-se-á uma densidade de corrente catódica, i_c , negativa por convenção.

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através de representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) em função da densidade de corrente (i). As curvas que se obtêm são chamadas de Curvas de Polarização. A figura 2.19 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a valores positivos e i_c valores negativos. Observa-se que, no potencial de equilíbrio (E_e) a densidade de corrente i medida assume valor nulo.

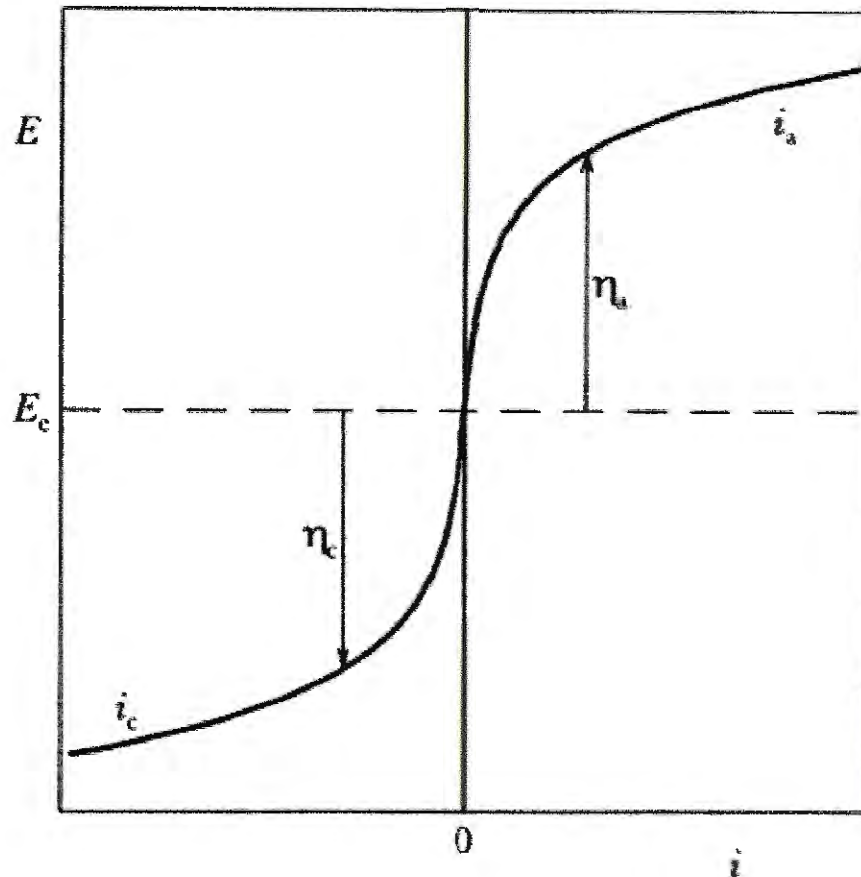


Figura 2.19: Curvas de Polarização anódica (i_a) e catódica (i_c). [Wolyneec,2003]

Um método para determinação da taxa de corrosão baseado em curvas de polarização é o método de Tafel, em que a equação é logarítmica em sua natureza, [Ticianelli,2005].

Portanto, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E em função do $\log i$ (fig 2.20).

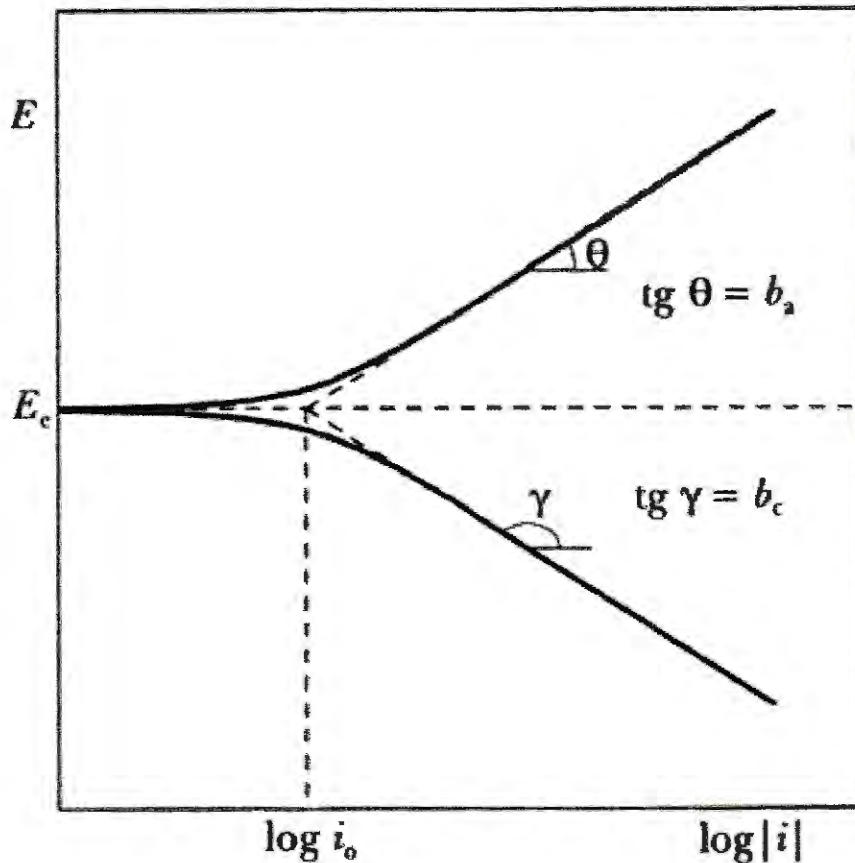


Figura 2.20: Curvas de Polarização anódica e catódica num diagrama logarítmico.

[Wolyneec,2003]

A vantagem é que, neste diagrama, a região das curvas é válida para a equação de Tafel. Além disso, nele aparecem todos os coeficientes da equação: os coeficientes de Tafel são as inclinações das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i_0 é a intersecção das retas com o eixo de $\log(i)$, passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_0$), [Santos,2002].

A taxa de corrosão do material pode ser determinada através da extrapolação das retas de Tafel no ponto em que o potencial de equilíbrio (E_e) é igual ao potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de troca i_0 é igual à taxa de corrosão i_{corr} , [Wolyneec,2003].

Convém lembrar ainda que a equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores aproximadamente 0,03V. Para sobretensões inferiores a este valor é válida somente a equação geral da cinética de eletrodo e as curvas de polarização neste trecho de potenciais de eletrodo tendem assintoticamente para o potencial de equilíbrio E_e , à medida que a densidade de corrente i tende para zero, [Santos,2002].

2.8.2.6 Polarização de um metal que pode sofrer passivação

Alguns metais e ligas normalmente ativos, sob condições ambientais específicas, perdem a sua reatividade química e se tornam extremamente inertes. Esse fenômeno, conhecido por passividade, é exibido pelo cromo, ferro, níquel, titânio e muitas ligas desses metais. Conforme já comentado, acredita-se que esse comportamento passivo resulte da formação de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, que serve como uma barreira contra uma corrosão adicional, [Callister,2000].

Esse fenômeno de passivação pode ser explicado em termos das curvas de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente. A curva de polarização para um metal que se passiva terá o formato geral mostrado na figura 2.21. Em valores de potencial relativamente baixos, dentro da região ativa, o comportamento é linear, como acontece para os metais normais. Com o aumento de potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor muito baixo, que permanece independente do valor do potencial; isso é chamado de região passiva. Finalmente, em valores de potencial ainda maiores, a densidade de

corrente aumenta novamente em função do potencial na região conhecida por transpassiva,[Callister,2000].

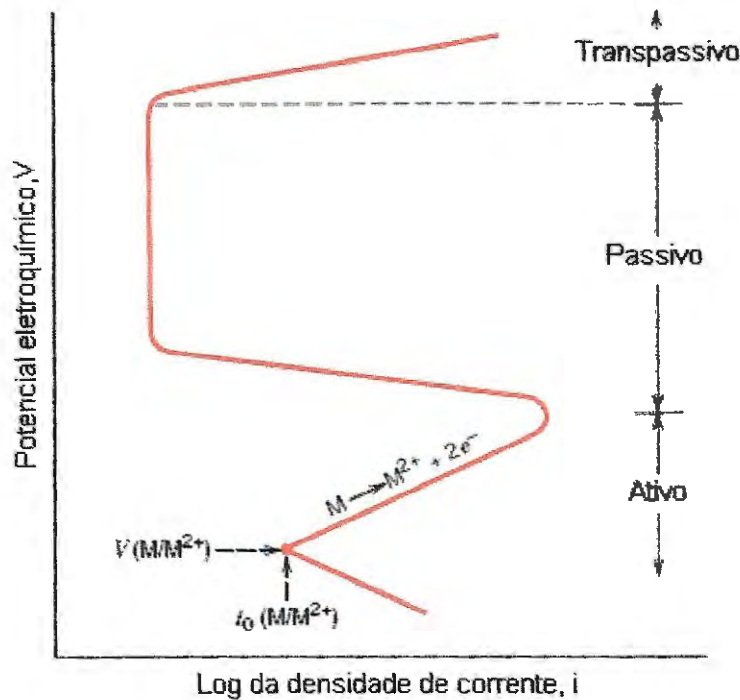


Figura 2.21 – Curva de polarização de um metal passivável [Callister,2000]

2.8.3 TIPOS DE CORROSÃO

2.8.3.1 Corrosão Generalizada

A corrosão generalizada (figura 2.22) é caracterizada pela corrosão eletroquímica com mesma intensidade em toda a superfície do metal exposto a um determinado meio, resultando em uma diminuição gradativa da espessura. Ela ocorre em consequência de múltiplas células espalhadas na superfície do metal, ou seja, áreas anódicas e catódicas distribuídas aleatoriamente (superfície metálica

com uma grande heterogeneidade, impurezas, fases distintas e outros), [Callister,2000].

Exemplos de corrosão generalizada:

- Zinco e ferro em soluções ácidas;
- Alumínio em solução alcalina;
- Corrosão atmosférica do cobre e do aço carbono.

A avaliação do grau de corrosão generalizada pode ser feita por ensaios de perda de massa ou espessura em função do tempo de exposição ao meio corrosivo. As unidades mais comuns são: mm/ano (milímetros/ano) ou $\mu\text{m}/\text{ano}$ (micron metros/ano) ou ainda m.d.d (miligrama por decímetro quadrado), [Santos,2002].

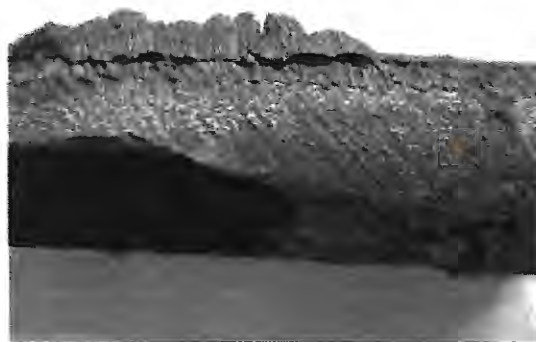


Figura 2.22: Cano de aço carbono em trocador de calor – corrosão generalizada, [Santos, 2002]

2.8.3.2 Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica (fig.2.23) ocorre quando dois metais ou ligas metálicas que possuem composições diferentes são acoplados eletricamente, ao mesmo tempo em que são expostos a um eletrólito. O metal menos nobre, ou mais reativo,

naquele ambiente específico irá sofrer a corrosão, enquanto que o metal mais inerte estará protegido contra a corrosão. A série galvânica apresentada anteriormente na tabela 2.10 mostra as reatividades relativas na água do mar. Quando duas ligas são acopladas em meio à água do mar, aquela que está mais abaixo da série irá sofrer corrosão. Todas as situações que dão origem ao surgimento de um par galvânico darão origem a uma corrosão galvânica (sempre que houver diferença de potencial), [Callister,2000].

Exemplo de pares galvânicos, [Santos,2002]:

- Dois metais com composições químicas diferentes;
- Metais com mesma composição, mas com estrutura metalográfica diferente;
- Mesmo metal exposto a meio heterogêneo.

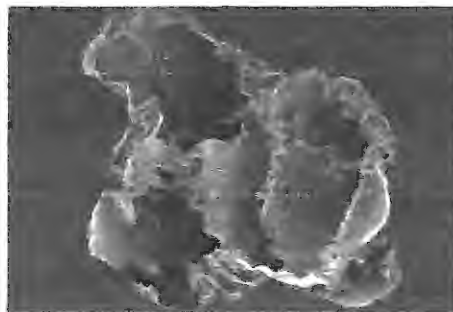


Figura 2.23: Corrosão galvânica em peça de aço revestida com TiN – ataque no fundo do poro[Santos, 2002]

Os fatores que determinam a corrosão galvânica são:

- Potenciais de corrosão de cada um dos metais constituintes do par no meio considerado;
- Natureza e condutividade do meio;

- Reação catódica na superfície do metal mais nobre (cátodo) e reação anódica na superfície do metal mais ativo (ânodo);
- Fatores geométricos como área relativa dos metais constituintes do par e distância entre os mesmos.

Segundo Santos (2002), a prevenção pode ser feita:

- Usando metais próximos da série galvânica;
- Evitando relações desfavoráveis entre áreas anódicas e catódicas (usar área anódica maior que a área catódica sempre);
- Isolando juntas e flanges;
- Adicionando inibidores de corrosão;
- Instalando um terceiro metal mais ativo que ambos;
- Aplicando revestimento protetor.

2.8.3.3 Corrosão em frestas

É caracterizada pela ocorrência de uma intensa corrosão (generalizada ou por pites) devido à diferenças nas concentrações dos íons ou dos gases que estão dissolvidos na solução eletrolítica, [Santos,2002].

Um bom exemplo desse tipo de corrosão ocorre em fendas e recessos, sob depósitos de sujeira, de produtos de corrosão e de outros sólidos, trincas e outros defeitos metalúrgicos, onde a solução se torna estagnada e existe uma exaustão localizada do oxigênio dissolvido. Na corrosão em frestas, a fenda deve ser grande o suficiente para permitir o acesso do meio corrosivo, e pequena o suficiente para que

haja estagnação do fluido. O mecanismo proposto para a corrosão em frestas está ilustrado na figura 2.24. Em muitos ambientes aquosos foi determinado que a solução que se encontra no interior da fenda desenvolve concentrações altas de íons H^+ e Cl^- . Isso ocorre porque dentro da fenda ocorrem reações de hidrólise produzindo altas concentrações de íons H^+ fazendo com que haja a migração de íons Cl^- para dentro da fenda na tentativa de manter a neutralidade da carga. Os biomateriais metálicos são suscetíveis a esse tipo de corrosão porque a camada protetora de óxido é destruída pelos íons Cl^- e não são facilmente repassiváveis devido à falta de oxigênio dissolvido, [Callister,2000].

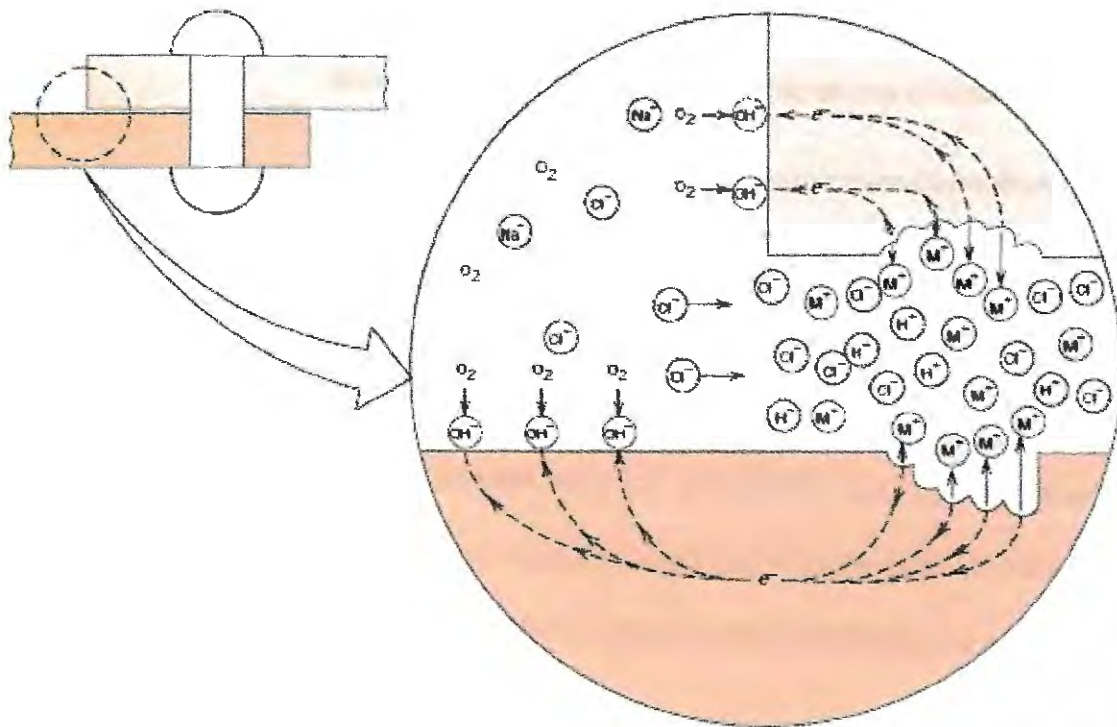


Figura 2.24 -Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão em frestas entre duas lâminas que foram rebiadas [Fontana, 1986]

Conforme Santos (2002) a prevenção pode ser feita:

- Calafetando flanges e usando juntas de baixa porosidade e não absorventes;
- Soldando ou calafetando juntas;
- No caso de tanques, o desenho deve permitir drenagem completa e deve-se remover sólidos em suspensão;
- Evitando embalagens úmidas em contato com metais;
- Usando inibidores de corrosão.

2.8.3.4 Corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma muito localizada de ataque em que pequenos pites ou buracos se formam no material. Ocorre em materiais passiváveis como o aço inoxidável 304 (fig.2.25) devido à destruição química da camada passiva de óxido expondo um discreto ponto da superfície do metal a íons agressivos. O pite irá se propagar se uma repassivação não prevenir a produção de uma alta concentração local de íons metálicos produzidos pela dissolução junto ao ponto de início, [Paschoal,1998].

O íon metálico produzido pelo processo de destruição será precipitado como produto sólido de corrosão cobrindo a abertura do pite e impedindo a entrada ou saída de íons para dentro ou fora do pite ocorrendo assim um mecanismo de corrosão semelhante à corrosão em frestas. A oxidação ocorre no interior do próprio pite com uma redução complementar da superfície. A força da gravidade faz com que os pites se direcionem para baixo, com a solução na extremidade do pite se

tornando cada vez mais concentrada e densa à medida que o crescimento do pite progride, [Callister, 2000].

Para evitar o crescimento rápido dos pites é necessário que a liga, sendo utilizada como biomaterial, possua um potencial de circuito aberto ou de repouso abaixo do potencial crítico para pite, pois dessa maneira ocorre uma repassivação eficaz da camada passiva de óxido, [Prado da Silva, 2006].

Santos (2002) descreve que para que o pite ocorra, são condições básicas:

- Metal no estado passivo;
- Meio estagnado e metal imóvel;
- Meio contendo íons agressivos (Cl^- , Br^- , ClO^-);
- Presença de falhas no filme óxido protetor;
- Superfície horizontal (pites se desenvolvem no sentido gravitacional devido ao represamento da solução dentro da cavidade).

A corrosão por pite não é um tipo de corrosão de fácil controle, pois sua ocorrência não pode ser prevista com a mesma facilidade como no caso de corrosão generalizada. Além disso, possui pequena dimensão, dificultando a detecção [Callister, 2000].



Figura 2.25: Corrosão por pite em aço inoxidável AISI 304 [Santos, 2002]

Segundo Santos (2002) alguns exemplos de metais suscetíveis à corrosão por pite são: alumínio, aços inoxidáveis, ligas de titânio. A adição de alguns elementos de liga como Mo, Cr e Ni aumentam a resistência do aço inoxidável à corrosão por pites.

A sua prevenção engloba, [Santos,2002]:

- Agitar a solução;
- Manter o potencial do metal abaixo do potencial de pite;
- Adicionar inibidores de corrosão;
- Revestir com metal mais anódico (ex. zinco sobre aço).

2.8.3.5 Corrosão Intergranular

É um ataque localizado, no qual uma faixa estreita, situada ao longo dos contornos de grãos de uma liga metálica, é corroída preferencialmente. Esse tipo de ataque pode ter como origem a presença de precipitados de segunda fase nos contornos de grão, presença de segregações nos contornos de grão, enriquecimento

de uma fina zona adjacente aos contornos por um dos elementos de liga e empobrecimento de uma fina zona adjacente aos contornos por um dos elementos de liga. Neste caso, a corrosão de um percentual mínimo da liga causa desintegração, pois os contornos de grãos são responsáveis pela coesão da estrutura, [Santos, 2002]. O caso mais conhecido é o da sensitização por soldagem do aço inoxidável austenítico, que ocorre a partir da precipitação de carbonetos ricos em cromo no contorno de grão como mostrado nas figuras 2.26a e 2.26b, [Callister,2000].

Neste caso a prevenção seria possível, [Santos, 2002]:

- Fazendo tratamento de solubilização dos carbonetos seguido de resfriamento rápido;
- Usando aços inoxidáveis estabilizados com Nb e Ti (estes elementos são mais ávidos por carbono que o Cr);
- Reduzindo o teor de carbono na liga.

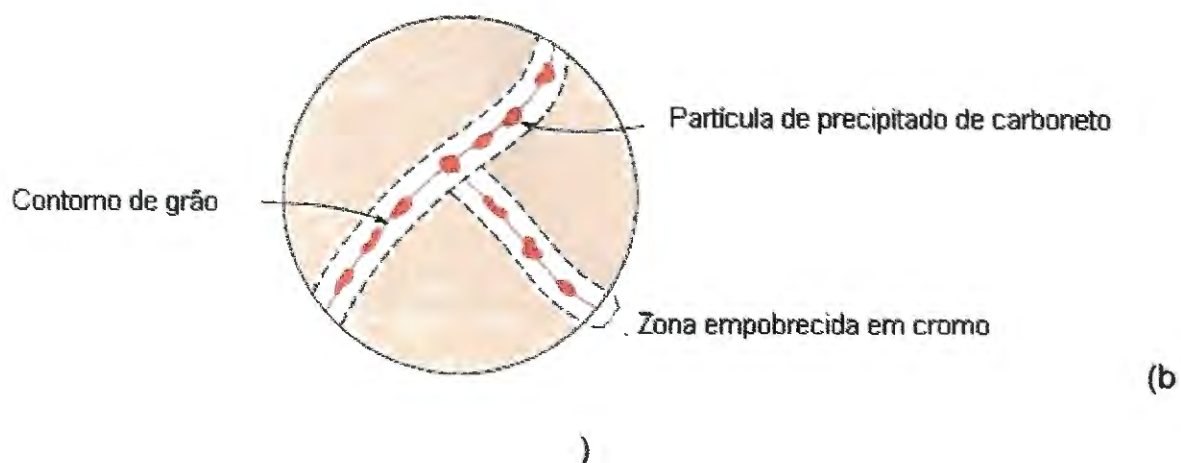
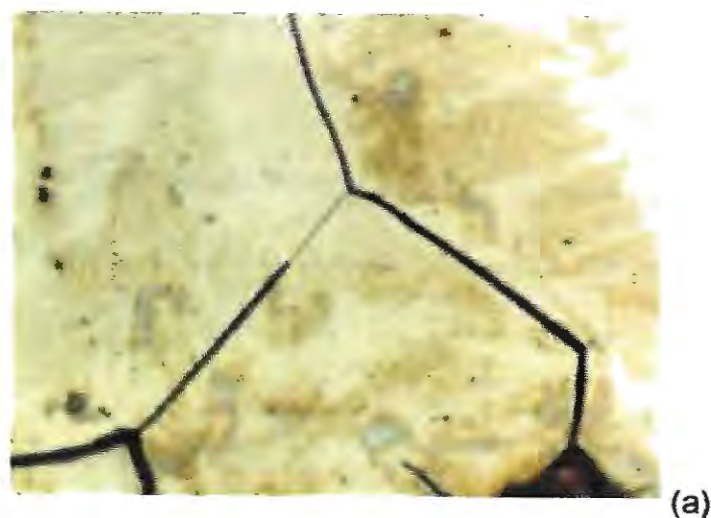


Figura 2.26: (a) corrosão intergranular em aço inoxidável austenítico e (b) ilustração esquemática da precipitação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis austeníticos tornando-os sujeitos à corrosão intergranular [Callister,2000]

2.8.3.6 Corrosão sob tensão

Esse processo é resultante da ação simultânea de um meio agressivo e de tensões residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga que promovem a ruptura da

camada passiva na superfície de um metal. A falha resultante da corrosão sob tensão é o aparecimento de trincas sobre a superfície metálica aparentemente intacta (figura 2.27), [Callister,2000].

Os casos mais clássicos de corrosão sob tensão ocorrem em latões devido à presença de amônia e em aços inoxidáveis devido à presença de cloretos, [Santos,2002].



Figura 2.27: corrosão sob tensão em peça de aço dobrada em forma de U [Laqué,1975].

Conforme Santos (2002) como prevenção recomenda-se:

- Reduzir as tensões (recozimento);
- Eliminar os agentes corrosivos;
- Trocar o material, adicionar inibidores ou aplicar proteção catódica

2.8.3.7 Corrosão Seletiva

A corrosão seletiva consiste na remoção de um dos elementos em uma liga. Toda superfície exposta pode ser atacada, deixando a forma geométrica da peça inalterada. No entanto a remoção do elemento mais ativo na liga deixa o material

poroso e sem resistência mecânica. Algumas vezes o efeito é muito localizado e, neste caso, pode ocorrer uma perfuração. A causa primordial para este tipo de corrosão é o efeito galvânico entre os diferentes elementos ou fases que compõem a liga. Fatores como a diferença de aeração e a temperatura também são importantes. Em particular, a perda de zinco em latões é chamada de dezincificação; a perda de níquel, alumínio e estanho em ligas de cobre são conhecidas respectivamente, como desniquelificação, desaluminização e desestanhificação, [Santos, 2002].

Medidas de prevenção incluem, [Santos, 2002]:

- Reduzir a agressividade do meio;
- Usar ligas de latão com baixos teores de zinco;
- Adicionar 1% de estanho na liga de latão 70-30;
- Adicionar As, Sb, P aos latões.

2.8.3.8 Corrosão-fadiga

Esta falha difere da corrosão sob tensão, pois envolve situações em que as tensões são cíclicas ao invés de suportar uma tensão estática. Pode ocorrer fratura do material abaixo do limite de escoamento e após um número elevado de ciclos. A resistência à fadiga é sensivelmente reduzida quando há ação do meio corrosivo. Pode ocorrer em qualquer material, preferencialmente em meios em que o material é suscetível a pites. Normalmente ocorrem trincas do tipo transgranular, sem ramificações, [Santos, 2002].

Como prevenção Santos (2002) sugere:

- Elaborar projeto adequado (evitar entalhes que permitam estagnação do fluido);
- Empregar materiais mais resistentes à corrosão;
- Aplicar revestimentos protetores, usar inibidores ou aplicar proteção catódica.

3. OBJETIVOS

No contexto apresentado, o objetivo do trabalho foi avaliar a resistência à corrosão de novas ligas de titânio sugeridas para a confecção de implantes dentários. As ligas ensaiadas foram Ti-10Mo e Ti-7,5Mo e, com propósitos comparativos, os biomateriais metálicos comumente utilizados em implantes dentários e ortopédicos, a liga Ti-6Al-4V e o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

A análise da resistência à corrosão desses materiais foi realizada através de curvas de polarização potenciodinâmica utilizando como eletrólitos a saliva artificial e o soro fisiológico com diferentes concentrações de íons fluoreto e valores de pH variáveis. Um estudo dos filmes superficiais formados nos materiais nesses diferentes meios eletrolíticos foi realizado através das técnicas de EDX e XPS.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais usados como amostras

Os materiais utilizados na confecção dos corpos de prova foram:

AISI 316L – aço inoxidável austenítico

Liga Ti-6Al-4V

Liga Ti-10 Mo

Liga Ti-7,5 Mo

As composições químicas desses materiais são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química nominal dos materiais utilizados

Material	C	Ni	Cr	Si	Mn	Ti	Al	V	Mo	Fe
AISI 316 L	0,03	12,00	17,00	0,75	2,20	-	-	-	-	bal
Ti-6Al-4V	-	-	-	-	-	91	5,5	3,5	-	-
Ti-10Mo	-	-	-	-	-	89,70	-	-	10,30	-
Ti-7,5Mo	-	-	-	-	-	91,93	-	-	8,07	-

Todas as amostras foram confeccionadas com aproximadamente 10 mm de diâmetro por 5 mm de espessura. As amostras de aço inoxidável austenítico e da liga Ti-6Al-4V foram retiradas de dispositivos ortopédicos comerciais e as amostras de Ti-10 Mo e Ti-7,5 Mo foram obtidas através de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre, e submetidas a tratamento de homogeneização a 1000 °C por 24

horas, forjamento a quente até o diâmetro da amostra, tratamento de alívio de tensões a 1000° C por uma hora seguido de um resfriamento em água. O forno possui um sistema de vácuo e injeção de argônio que garantem a fusão das ligas sob uma atmosfera inerte. A pressão durante a fundição é mantida constante, o eletrodo utilizado é de tungstênio e não é consumível. A figura 4.1 mostra os detalhes do equipamento.

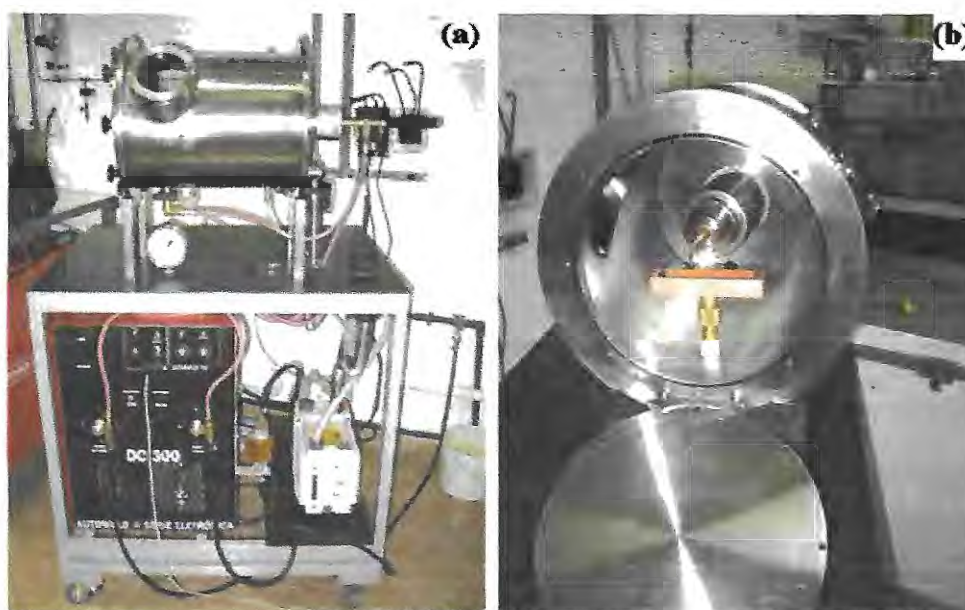


Figura 4.1. Forno de fusão a arco a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento

4.2 Preparação metalográfica

Todas as amostras foram embutidas em resina acrílica, passando então pelos processos de lixamento e polimento segundo técnicas convencionais de laboratório e em seguida foi realizado o ataque químico e fotomicrografia.

O lixamento foi realizado utilizando-se várias lixas (lixas 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2000), iniciando-se com as granulações maiores, sempre atento às recomendações de limpeza e de movimentação da amostra em 90° após o lixamento em cada granulação. O polimento foi realizado em politriz automática utilizando feltro

com óxido de cromo de granulação 20 μm e pano de polimento com alumina de granulação 0,3 μm e 0,05 μm , sempre atento à movimentação da amostra em movimentos circulares.

Após a planificação da amostra pelo lixamento e das duas etapas do polimento obteve-se uma superfície perfeitamente espelhada para a realização do ataque químico. As amostras foram limpas, e então foi realizado o ataque com os seguintes reagentes químicos:

Para o aço inoxidável austenítico (AISI 316L):

Água régia – 30 ml de HCl

10 ml de HNO_3

Para as três ligas de titânio (Ti-6Al-4V, Ti-10Mo e Ti-7,5Mo):

Reativo de Kroll: 1-3 ml de HF

2-6 ml de HNO_3

100 ml de água destilada

Após a revelação da microestrutura foram realizadas análises microscópicas através de fotomicrografias obtidas por um microscópio óptico de luz refletida, modelo Olympus BX60M no Laboratório de transformação de fases da escola de Engenharia de São Carlos. O equipamento está mostrado na figura 4.2.



Figura 4.2 - Microscópio óptico Olympus BX60M

4.3 Ensaio eletroquímicos

4.3.1 Materiais utilizados como amostras

Os materiais utilizados para os ensaios eletroquímicos foram os mesmos que passaram pela avaliação metalográfica, tendo sido realizados os mesmos processos de embutimento, lixamento e polimento da preparação metalográfica. As amostras foram então retiradas da resina acrílica, desengorduradas com álcool etílico em ultra-som e secas com ar aquecido para serem introduzidas em um porta amostra de teflon com área da superfície de contato com o eletrólito de $0,12 \text{ cm}^2$. O porta amostra utilizado nos ensaios de corrosão pode ser visualizado na figura 4.3 (a) e (b) que mostram a disposição da amostra e a região de exposição do material, respectivamente. Foram ensaiadas cinco amostras para cada teste de corrosão.

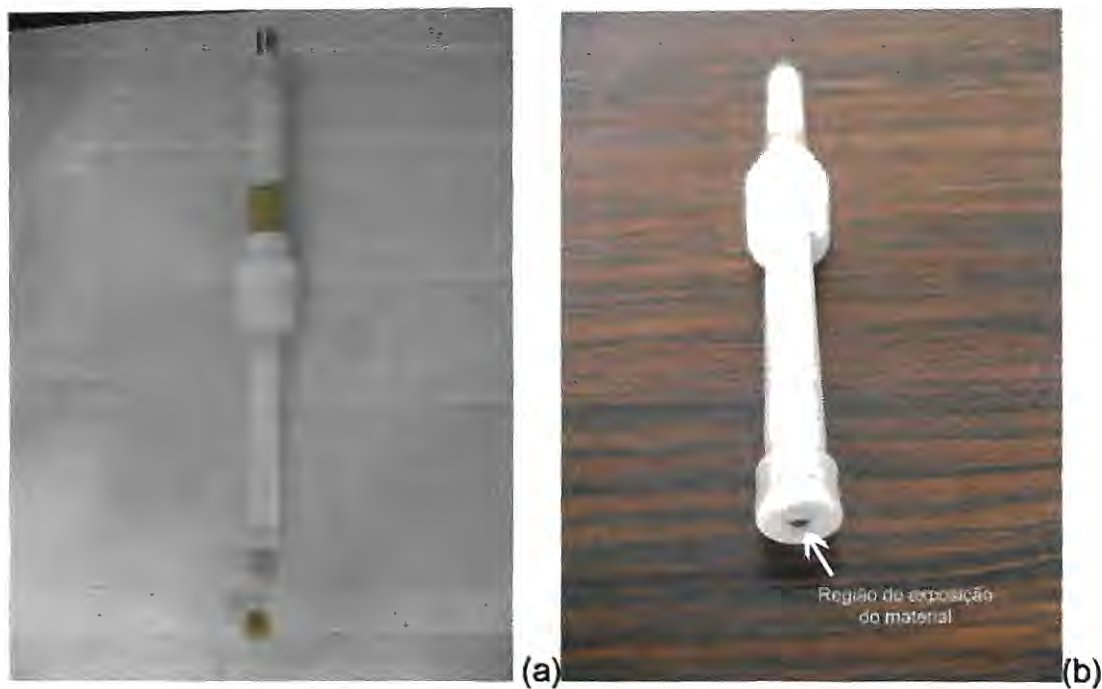


Figura 4.3 – (a) Disposição da amostra no porta-amostra e (b) região de exposição do material.

4.3.2 Soluções eletrolíticas

Os eletrólitos utilizados para os ensaios de corrosão foram: soro fisiológico e saliva artificial (similar à descrita por FUSAYAMA (1963)). Foi adicionado em cada eletrólito sais de NaF em diferentes concentrações: 0,1%; 0,5% e 1,0% de acordo com o trabalho de HUANG (2003). A concentração de íons fluoreto de 0,1 % corresponde ao das pastas dentais utilizadas no mercado, mas concentrações mais altas foram estudadas para se obter uma avaliação mais precisa do comportamento desses íons nos materiais.

A modificação no pH dos eletrólitos foi realizada com a adição de HCl para a saliva artificial e o soro fisiológico sem concentração de fluoreto e com 1,0% de

fluoreto. As soluções partiram de um valor inicial de pH neutro igual a 7 e, para a simulação de um meio ácido, com pH igual a 4.

4.3.3 Técnicas eletroquímicas

Os ensaios eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente em um Potenciostato/Galvanostato VOLTALAB PGZ-402 da Radiometer Analytical, e o software Voltmaster 4 foi utilizado para a análise das curvas potenciodinâmicas. Um eletrodo de calomelanos saturado (ECS) e de platina foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. A célula de corrosão consistiu em uma cuba de vidro com capacidade para 400 ml de eletrólito e está representada na figura 4.4. O conjunto montado para os ensaios eletroquímicos está mostrado na figura 4.5.

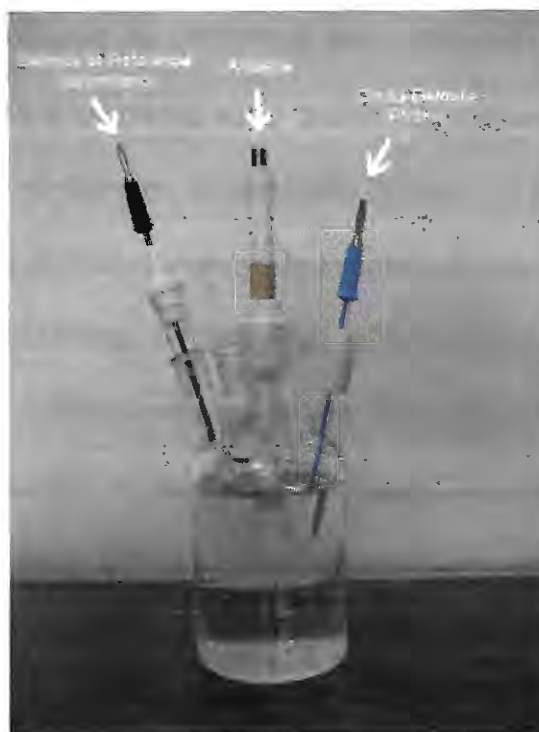


Figura 4.4 - Célula de corrosão

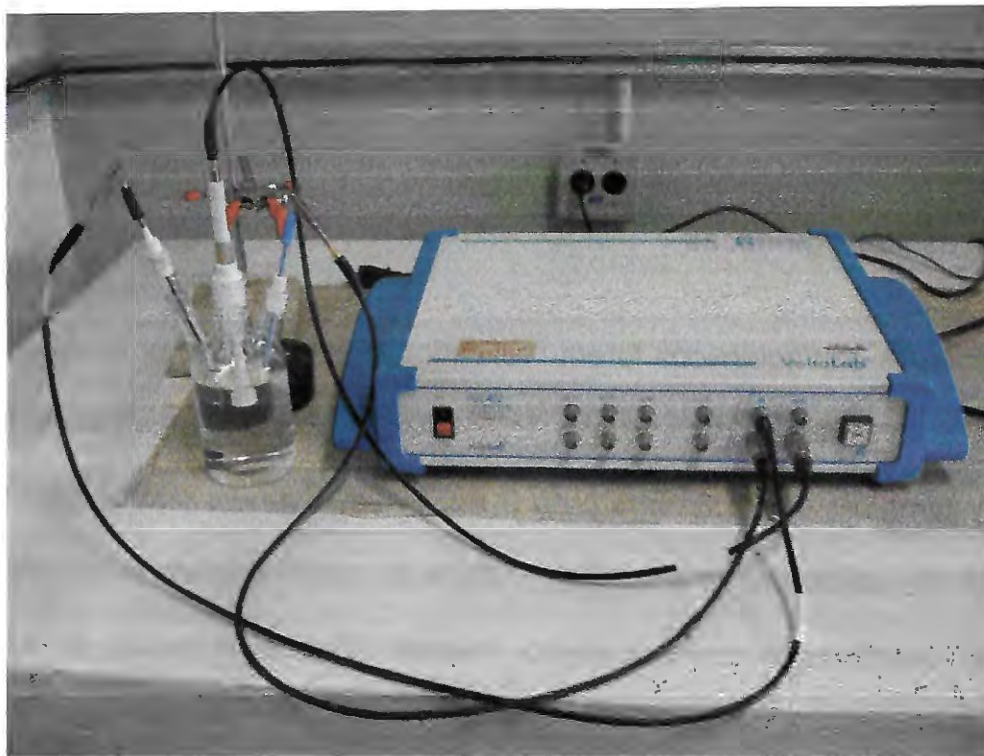


Figura 4.5 – Conjunto montado utilizado para os ensaios de corrosão consistindo em um potenciostato/galvanostato ligado à célula de corrosão

Inicialmente foi realizada uma avaliação do potencial de circuito aberto de cada material nos diferentes eletrólitos. Esse potencial é assumido pelo material no determinado eletrólito e foi medido diretamente em relação ao eletrodo de referência por 15 minutos. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram medidas a partir de -300 mV desse potencial e a varredura do potencial foi interrompida quando este atingiu valores acima de 2500 mV. A taxa de varredura utilizada foi de $0,5$ mV/s. Os parâmetros de corrosão, incluindo o potencial de corrosão, taxa de corrosão e a densidade de corrente de passividade (obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas) foram utilizados para avaliação da resistência à corrosão das ligas nos diferentes meios eletrolíticos. Para os ensaios com eletrólitos de baixo valor de pH foi utilizado um agitador, a fim de impedir a formação de bolhas formadas pela redução de íons de hidrogênio para H_2 , que provocam alterações na

área de contato do material com o eletrólito. A montagem é apresentada na figura 4.6.

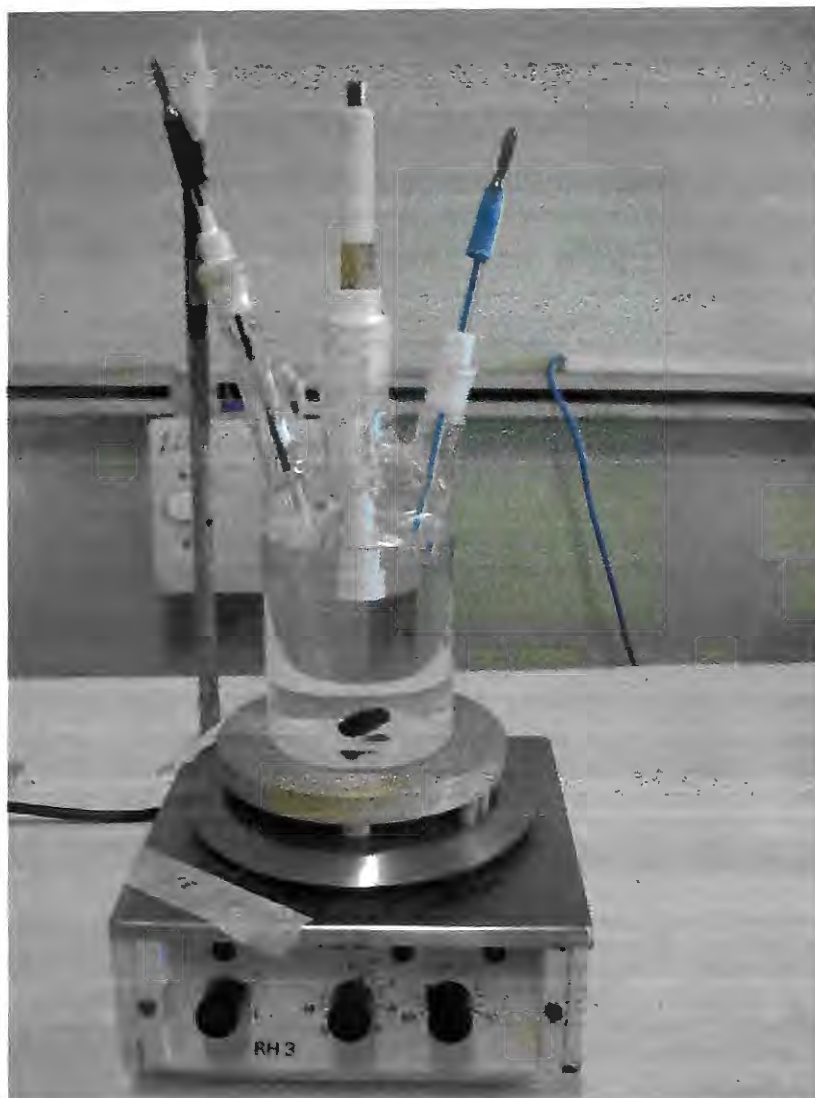


Figura 4.6 – Montagem utilizada para evitar a formação de bolhas

4.4 Microscopia eletrônica de varredura e EDX

Para realizar a análise superficial dos materiais utilizou-se amostras de Ti-10Mo e Ti-6Al-4V que foram polarizadas até 8000 mV no meio eletrolítico mais agressivo, a saliva artificial com 1,0% de NaF e pH = 4, com taxa de varredura de 0,5 mV/s. As amostras foram então limpas com água destilada e analisadas por



meio de microscopia eletrônica de varredura. O microscópio eletrônico de varredura permite estudar a superfície dos materiais com excelente profundidade de foco tornando possível a verificação da formação de possíveis pites ou micropites na superfície.

Para se obter uma análise inicial da composição química dos óxidos formados foi realizada uma espectrografia por dispersão de energia de raios-X em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL modelo QX2000 acoplado ao microscópio eletrônico de varredura LEO440 com um detector Oxford na Central de Análise Química e Instrumental (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos. A técnica de dispersão de raios-X utilizada na análise qualitativa e semi quantitativa é baseada na observação da energia específica dos picos de raios-X característicos para cada elemento.

4.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. A amostra é atingida por raios-X monoenergéticos, como a radiação Mg K α ou Al K α , e a energia transportada por um fóton desses raios-X é absorvida por um elétron de um átomo presente no alvo, levando a um estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron. A energia cinética do fotoelétron que deixa o átomo é característica de cada elemento, assim a distribuição de energia dos fotoelétrons emitidos identifica todos os elementos presentes na superfície, exceto hidrogênio e hélio.

Para as análises de XPS foi empregado um espectromicroscópio da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-alto vácuo, instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, do Departamento de Materiais da

Universidade Federal de São Carlos. Como a energia dos raios-X é bem definida (neste caso utilizou-se a radiação Mg K α com energia $h\nu=1253,6$ eV), os fotoelétrons ejetados tem uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de 0,5 nm a 2,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material foi analisada.

A potência do feixe de raios-X foi de 180 W, com emissão de 15 mA e voltagem de 12 kV. Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 80 eV, enquanto que os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Como referência de energia de ligação foi utilizado o valor 284,8 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Exame microestrutural

Nas figuras de 5.1 a 5.4 são mostradas as microestruturas obtidas dos materiais metálicos ensaiados

A figura 5.1, do aço inoxidável austenítico AISI 316L, mostra uma estrutura austenítica com presença de maclas e grãos poligonais característicos da estrutura cúbica de face centrada. A estrutura é refinada respeitando os requisitos da norma.



Figura 5.1 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 316L após ataque com água régia

A liga Ti-6Al-4V mostrada na figura 5.2 é uma liga α - β . A fase α possui estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp) e a fase β estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). A presença das duas fases é evidenciada através das regiões claras

e escuras na forma de precipitados. A microestrutura mostra que o material está em seu estado recozido, pois não há evidências de qualquer tratamento térmico. As ligas α - β , quando submetidas a tratamentos térmicos como têmpera, sofrem transformação martensítica e sua estrutura é basicamente fase α sob forma de agulhas e fase β metaestável.

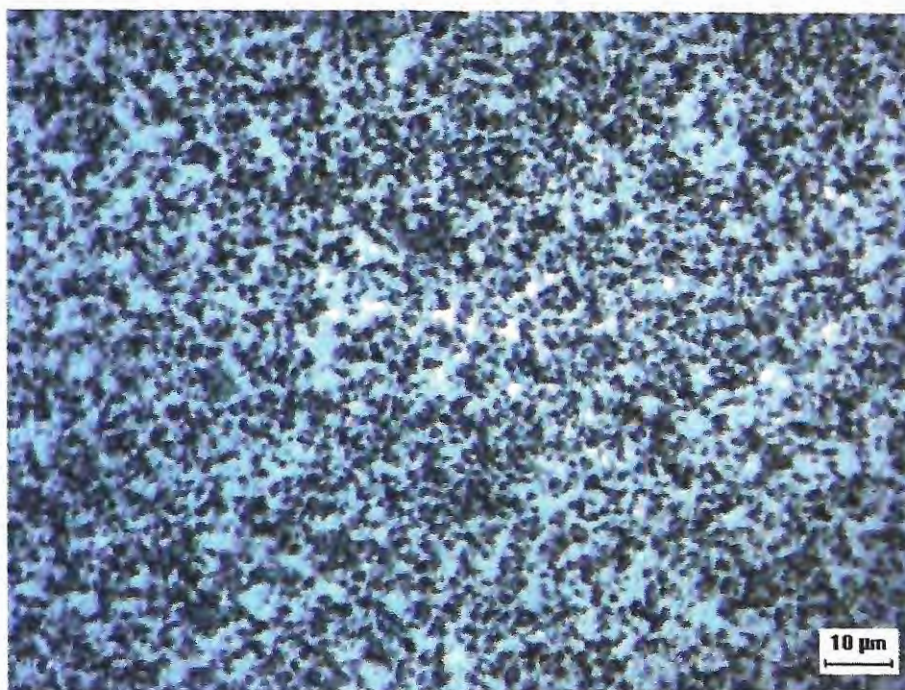


Figura 5.2 – Microestrutura do Ti-6Al-4V após ataque com reativo de Kroll

As ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo, representadas nas figuras 5.3 e 5.4 respectivamente, apresentam o molibdênio como elemento estabilizante da fase β , porém a quantidade de molibdênio para a liga Ti-7,5Mo não é suficiente para uma estrutura predominantemente β . Assim ficou evidenciado na amostra uma estrutura do tipo α - β . Para ambos os casos nota-se grãos grosseiros típicos de um estado bruto de fusão e sem qualquer evidência de tratamento térmico como a precipitação da fase α .

A liga Ti-10Mo possui microestrutura predominantemente beta com granulação heterogênea, apresentando grãos de diferentes tamanhos, mas com

predominância de grãos grosseiros, além de precipitados da fase alfa como pontos escuros. Nota-se que a liga Ti-10Mo apresenta pequena quantidade de precipitados, pois a quantidade de molibdênio é suficiente para a formação de uma estrutura muito estável.



Figura 5.3 – Microestrutura do Ti-10Mo após ataque com reativo de Kroll

A liga Ti-7,5Mo apresenta grãos mais refinados nas proximidades da interface amostra/cadinho, pois uma diminuição da taxa de resfriamento torna a estrutura mais grosseira com tamanhos muito variados. Quando uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$ é resfriada a partir de temperaturas acima de 1000 °C, há a formação da fase α a partir da fase β . Dessa maneira, a fase β encontra-se entre as placas de fase α como pode ser observado pelas regiões claras e escuras, [Mello, 2004].



Figura 5.4 – Microestrutura do Ti-7,5Mo após ataque com reativo de Kroll

5.2 Potencial de circuito aberto

Como análise inicial do comportamento em relação á corrosão dos materiais nos eletrólitos estudados, foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto e seus valores são mostrados nas tabelas 5.1 e 5.2. Nos eletrólitos sem adição de fluoreto nota-se, para o aço inoxidável austenítico AISI 316L, uma maior agressividade do soro fisiológico comparado com a saliva artificial, porém para as ligas de titânio estudadas os valores de potencial de circuito aberto são muito semelhantes nos dois meios eletrolíticos.

Tabela 5.1 – Potencial de circuito aberto (mV vs. ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com diferentes concentrações de fluoreto e pH = 7.

Eletrólito	Ti-6Al-4V	Ti-10Mo	Ti-7,5 Mo	316L
Soro fisiológico	-40	-140	-120	-210
Soro fisiológico + 0,1% de NaF	-140	-270	-240	-240
Soro fisiológico +0,5% de NaF	-330	-380	-360	-270
Soro fisiológico +1,0% de NaF	-540	-430	-490	-320
Saliva Artificial	0	-150	-130	-130
Saliva Artificial + 0,1% de NaF	-230	-220	-280	-140
Saliva Artificial +0,5% de NaF	-450	-340	-330	-160
Saliva Artificial + 1,0% de NaF	-560	-420	-500	-220

A tabela 5.1 apresenta valores em que a influência de íons fluoreto pode ser observada pela adição de diferentes porcentagens de fluoreto de sódio seguindo o trabalho realizado por Huang (2003) com a liga Ti-6Al-4V. Os íons fluoreto não apresentam grande influência no comportamento do aço inoxidável austenítico em nenhum dos meios, pois o potencial de circuito aberto não se altera de forma significativa nesse material, o que significa que uma análise inicial por esse método leva a conclusão de que em termos de corrosão, o aço inoxidável austenítico não é suscetível a esse meio. Porém, outros métodos eletroquímicos mostram uma falha nessa análise como pode ser visto na seção 5.3. Para as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a que apresenta maior suscetibilidade ao ataque desses íons, pois possui as maiores alterações nos valores de potencial quando comparada às ligas Ti-10 Mo e Ti-7,5 Mo. As duas ligas do sistema Ti-Mo apresentam variações bem aproximadas nos potenciais de circuito aberto mostrando que os íons fluoreto

atacam de forma semelhante as duas ligas e que a diferença na quantidade de molibdênio não altera o comportamento em relação à suscetibilidade desses materiais aos íons. É também verificado que no caso da saliva artificial, esta também influencia o comportamento das ligas, pois o filme óxido formado nesse meio é bastante diferente àquele formado de maneira natural. Para as ligas do sistema TiMo esse fenômeno é mais efetivo, como pode ser observado pelas menores alterações comparadas ao Ti-6Al-4V.

Tabela 5.2 - Potencial de circuito aberto (mV vs. ECS) nos diferentes meios eletrolíticos com
pH = 4.

Eletrólito	Ti-6Al-4V	Ti-10Mo	Ti-7,5Mo	316L
Soro fisiológico	-160	-350	-190	-180
Soro fisiológico +1,0 % NaF	-1000	-940	-940	-360
Saliva Artificial	-120	-330	-140	-140
Saliva Artificial + 1,0 % NaF	-980	-900	-880	-270

A tabela 5.2 mostra a influência do meio ácido. Pode-se observar que a presença de íons fluoreto aliada a valores baixos de pH, leva a condições de extrema agressividade para as ligas de titânio estudadas, mas não tem uma alteração tão significativa para o aço inoxidável austenítico. Isso mostra que mesmo em meio ácido os íons fluoreto não atacam o filme de óxido formado nesse material, enquanto não é aplicado uma diferença de potencial. A liga Ti-10Mo é a que apresenta maior influência do meio ácido, especialmente nos eletrólitos sem adição de fluoreto, mostrando que se deve ter uma cautela especial para aplicações em que estará sujeito à acidez do meio.

5.3 Curvas dos ensaios eletroquímicos

A seguir estão representadas as curvas de potencial vs. densidade de corrente dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica.

As figuras 5.5 e 5.6 apresentam o comportamento do aço inoxidável austenítico em soro fisiológico e saliva artificial, respectivamente, com diferentes concentrações de NaF e as figuras 5.7 e 5.8 apresentam o comportamento do material em soro fisiológico e saliva artificial, respectivamente, com alterações no pH. Nota-se que os eletrólitos estudados são bastante agressivos ao aço inoxidável austenítico AISI 316L pela presença de uma zona nas curvas em que há um aumento gradativo da densidade de corrente, com provável formação de pites. Além disso, as curvas possuem irregularidades provenientes da instabilidade do filme passivo nesses meios. A presença de íons fluoreto pela adição de porcentagens diferentes de NaF produz alterações suaves nas curvas mostrando que transmite uma leve agressividade ao material e esse mesmo comportamento é observado pela influência do meio ácido.

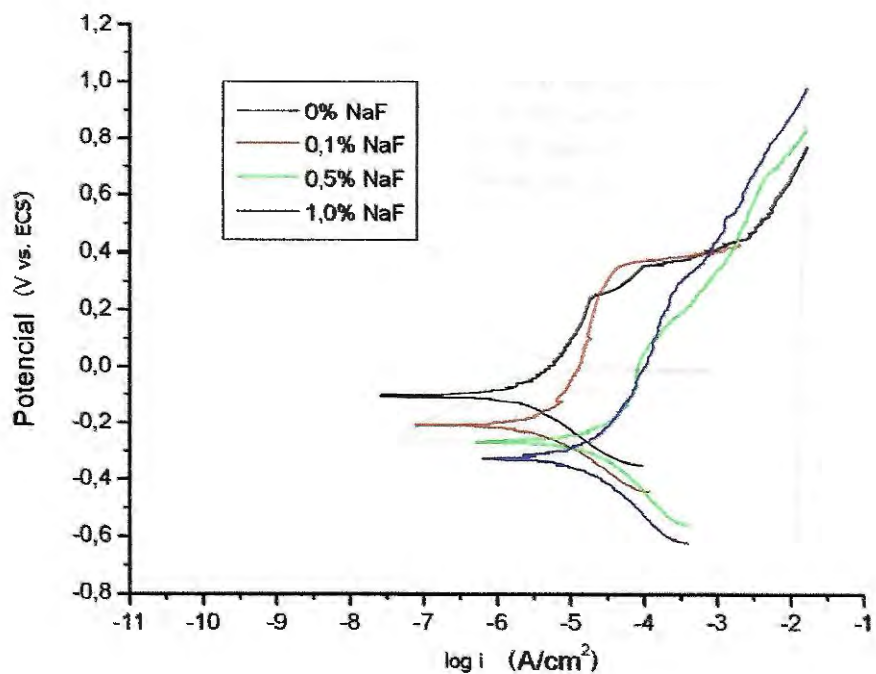


Figura 5.5 – Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto

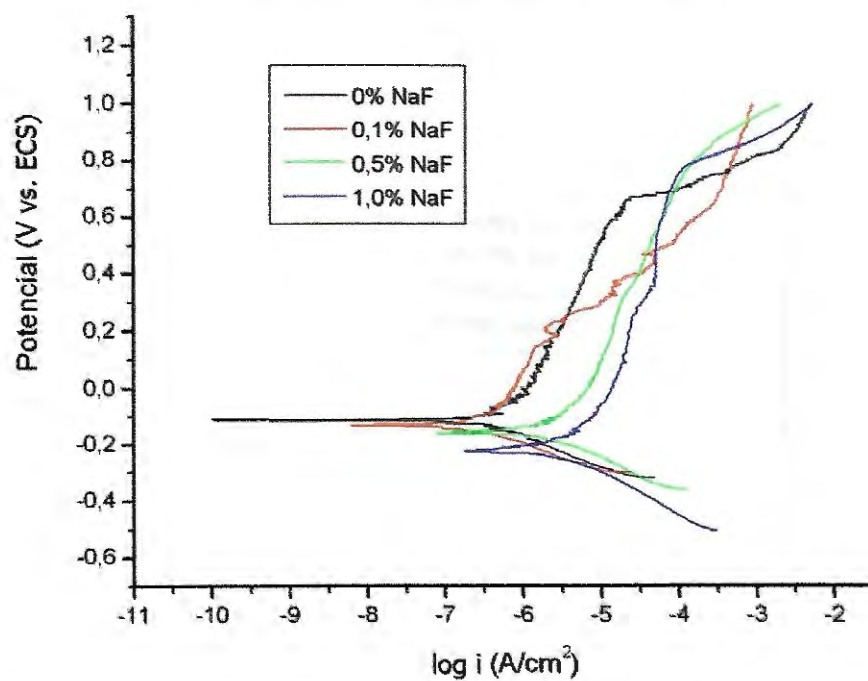


Figura 5.6 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto

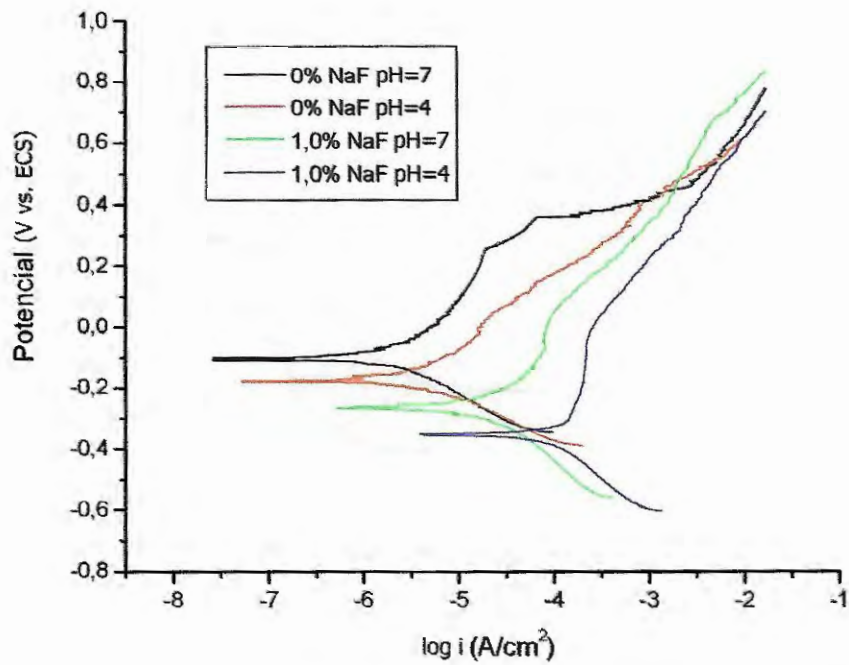


Figura 5.7 - Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

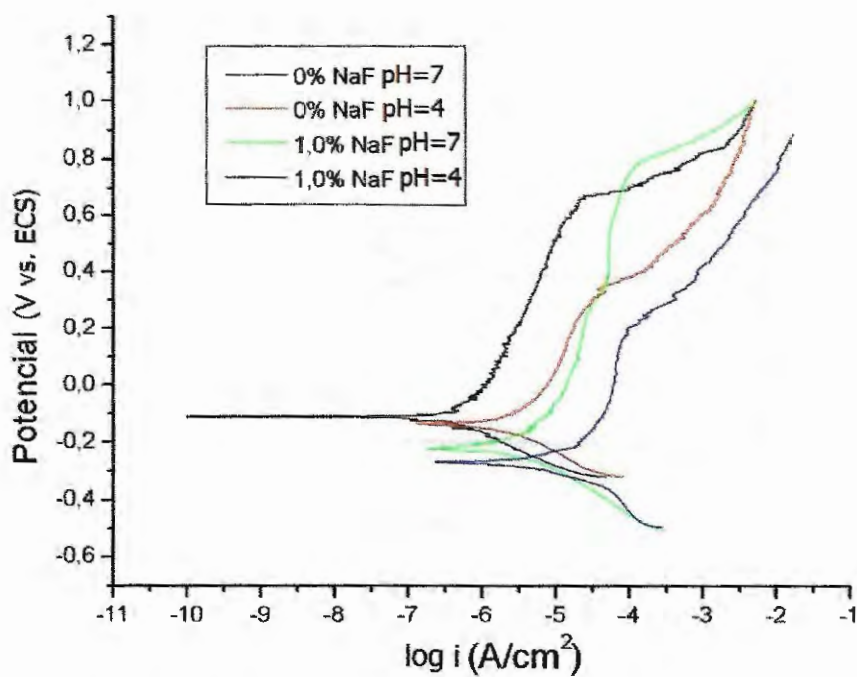


Figura 5.8 Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o aço 316L com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

As figuras 5.9 a 5.12 apresentam o comportamento da liga Ti-6Al-4V nas mesmas condições que as curvas anteriores. Nota-se a ausência da zona com aumento de densidade de corrente, mostrando que não há formação de pites, além de curvas com grande regularidade evidenciando a estabilidade do óxido formado. A presença de íons fluoreto provoca modificações bastante significativas nas curvas, mostrando a agressividade desses íons ao filme superficial de óxido de titânio. Embora exista o ataque constante desses íons à camada passiva formada, há uma repassivação eficiente, evitando a formação de pites. Alterações nos valores de pH são mais evidentes para a liga de titânio do que para o aço inoxidável austenítico, pois a influência do meio ácido é somada à agressividade dos íons fluoreto.

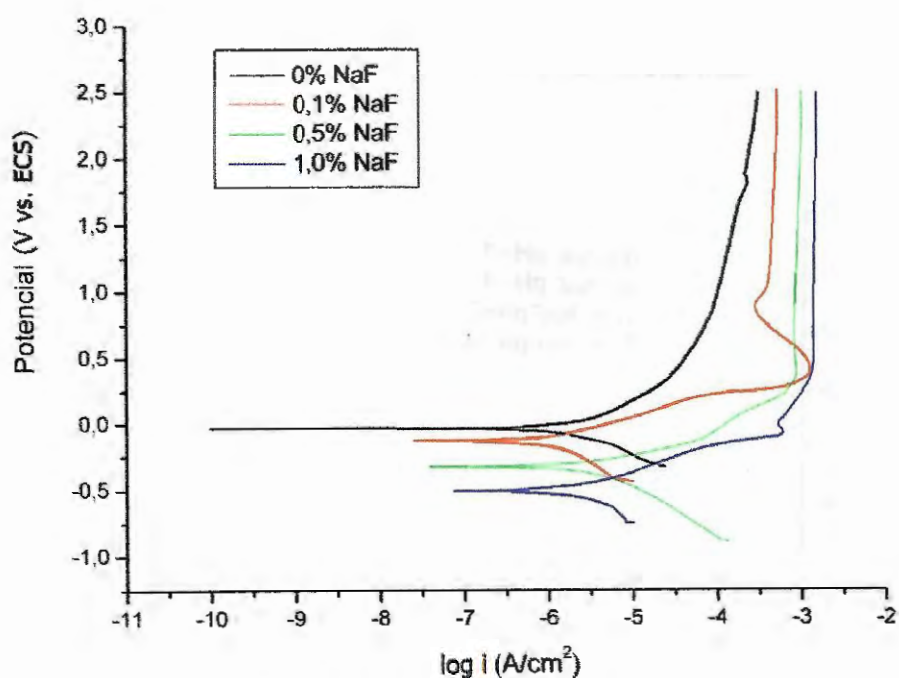


Figura 5.9 Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto

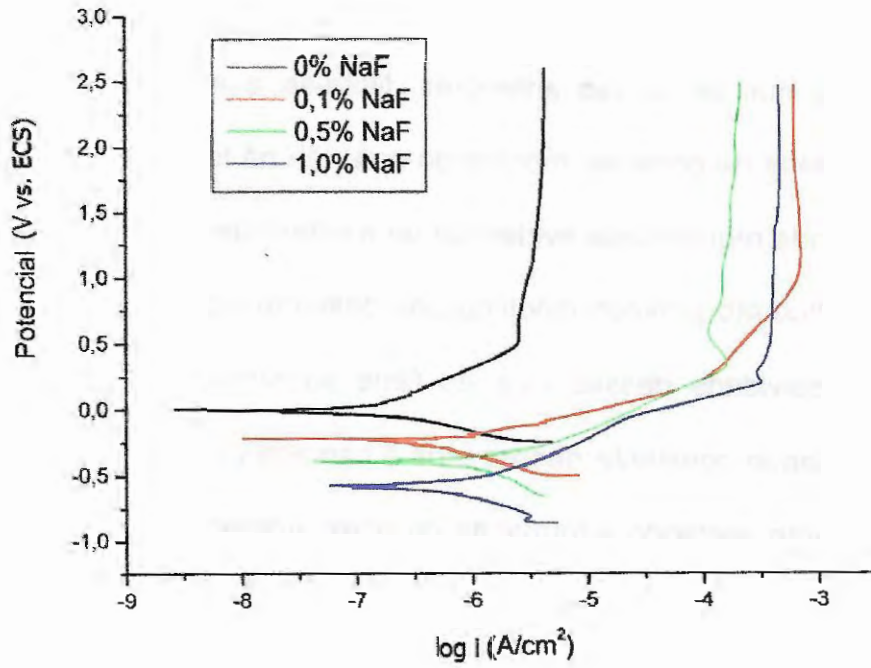


Figura 5.10 – Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto

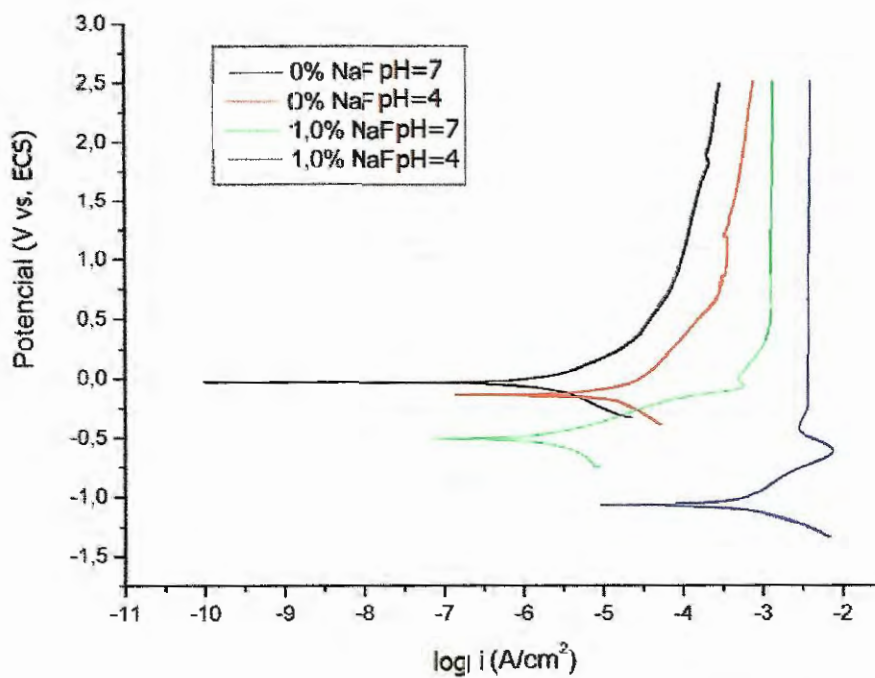


Figura 5.11 Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

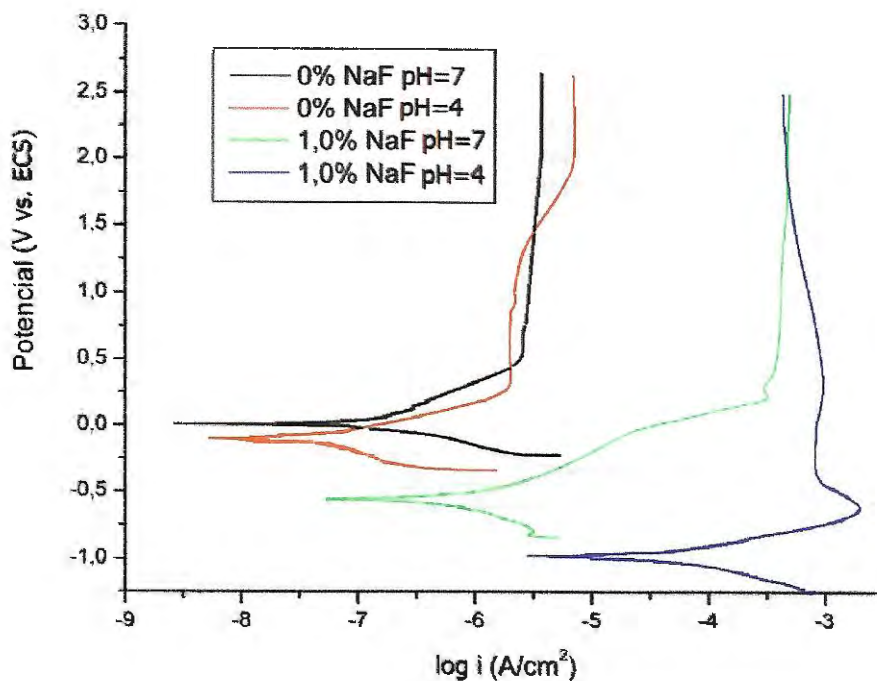


Figura 5.12 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-6Al-4V com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

As figuras 5.13 a 5.16 mostram o comportamento da liga Ti-10Mo nas mesmas condições anteriores. Estas curvas apresentam um comportamento semelhante às curvas de Ti-6Al-4V mostrando que a resistência à corrosão dessas ligas é semelhante. A liga Ti-6Al-4V é um biomaterial com características de resistência à corrosão que o adequam a esta aplicação. Assim, comportamentos em relação à corrosão semelhantes, provam que a utilização em implantes médicos e odontológicos é possível, se os outros requisitos, incluindo a biocompatibilidade, forem encontrados nessa nova liga.

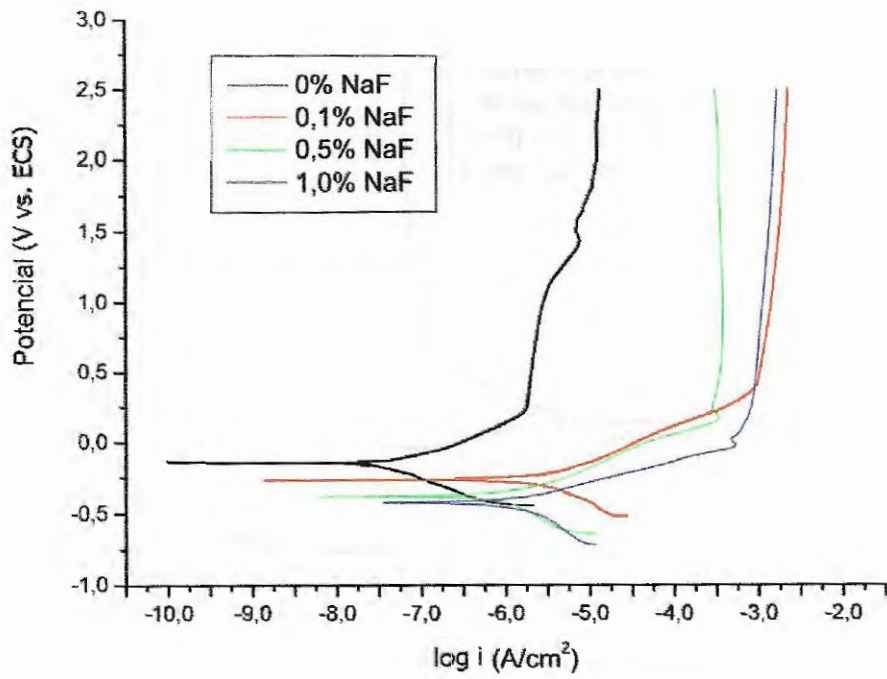


Figura 5.13 - Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto

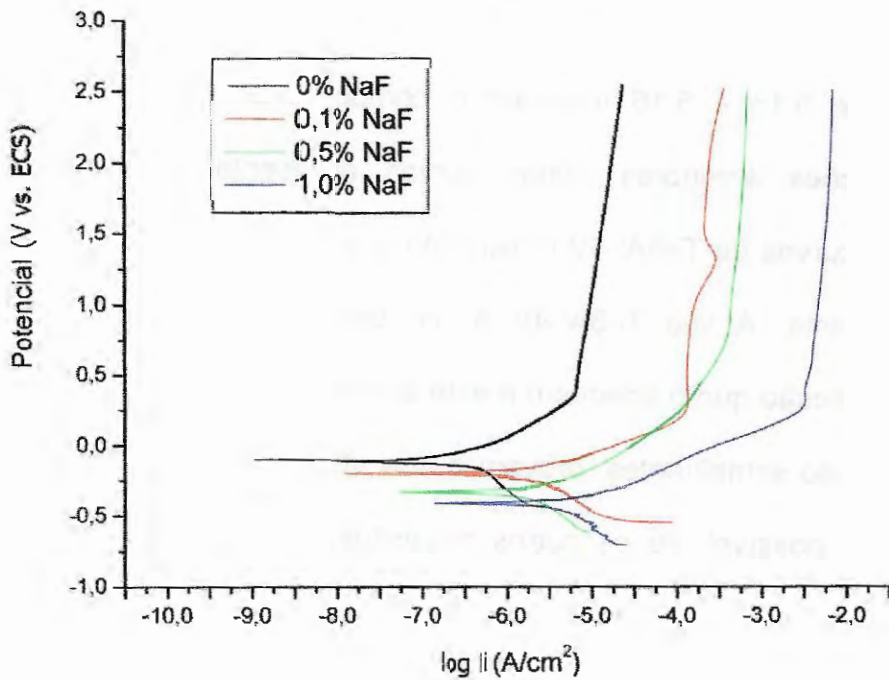


Figura 5.14 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto

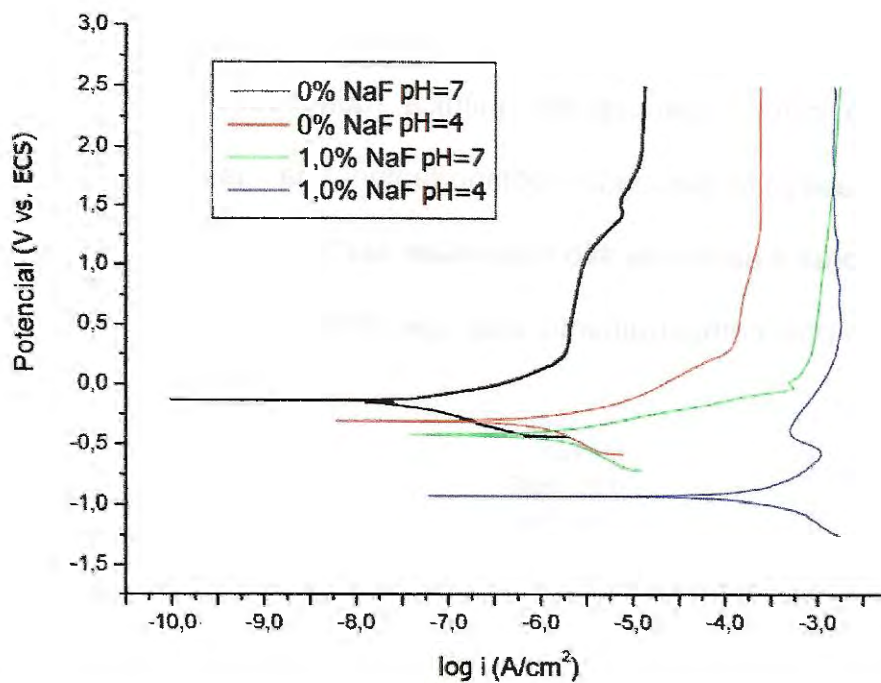


Figura 5.15 - Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

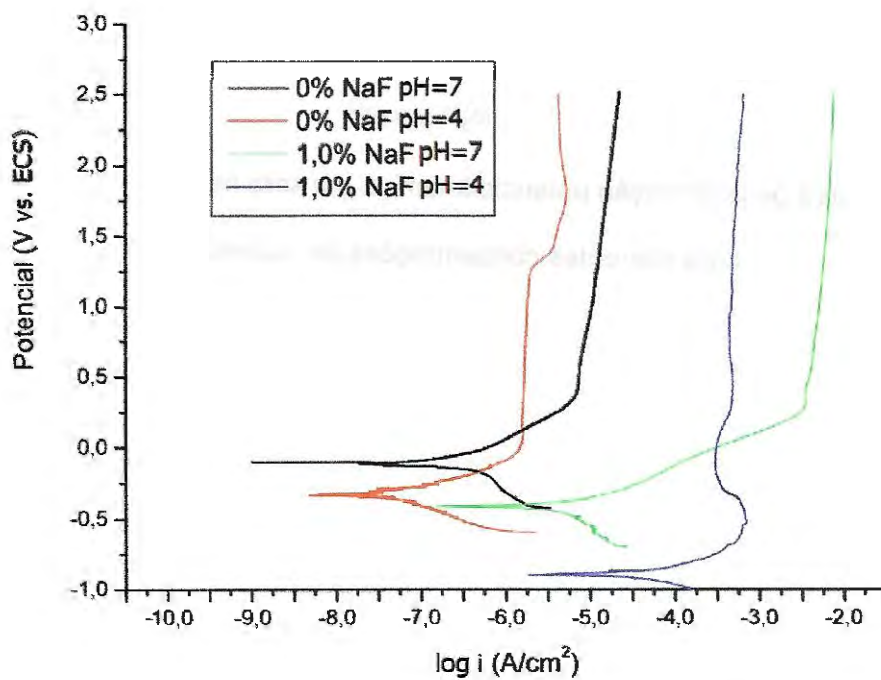


Figura 5.16 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-10Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

Com a finalidade de propor uma relação da resistência à corrosão de ligas titânio-molibdênio com a composição química (quantidade de molibdênio como estabilizante da fase β) foi estudado o comportamento da liga Ti-7,5 Mo nas mesmas condições anteriores e as curvas são mostradas nas figuras 5.17 a 5.20. A liga Ti-7,5 Mo apresenta um bom comportamento, mas ligeiramente inferior à liga Ti-10Mo.

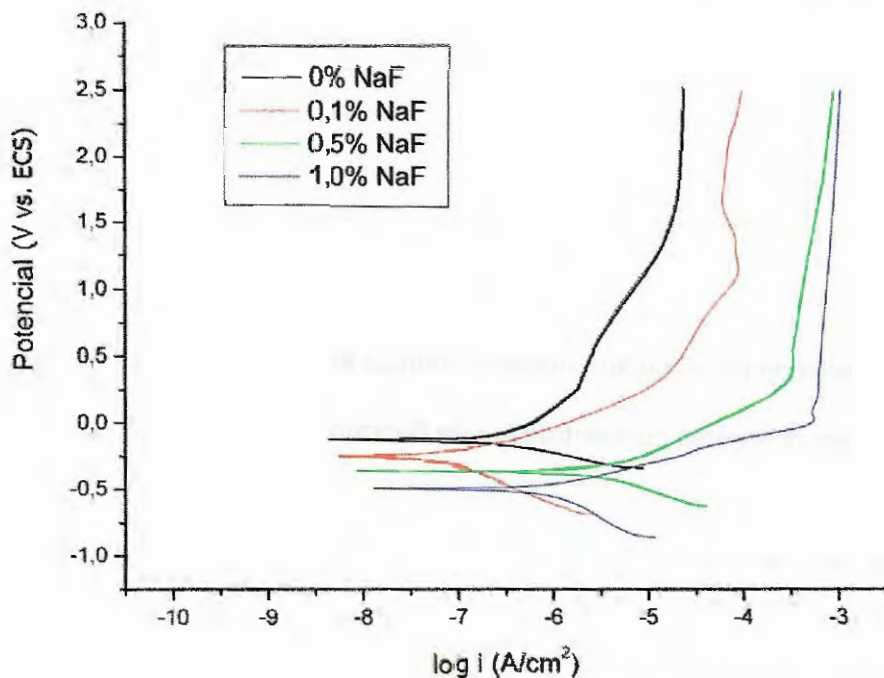


Figura 5.17 - Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto

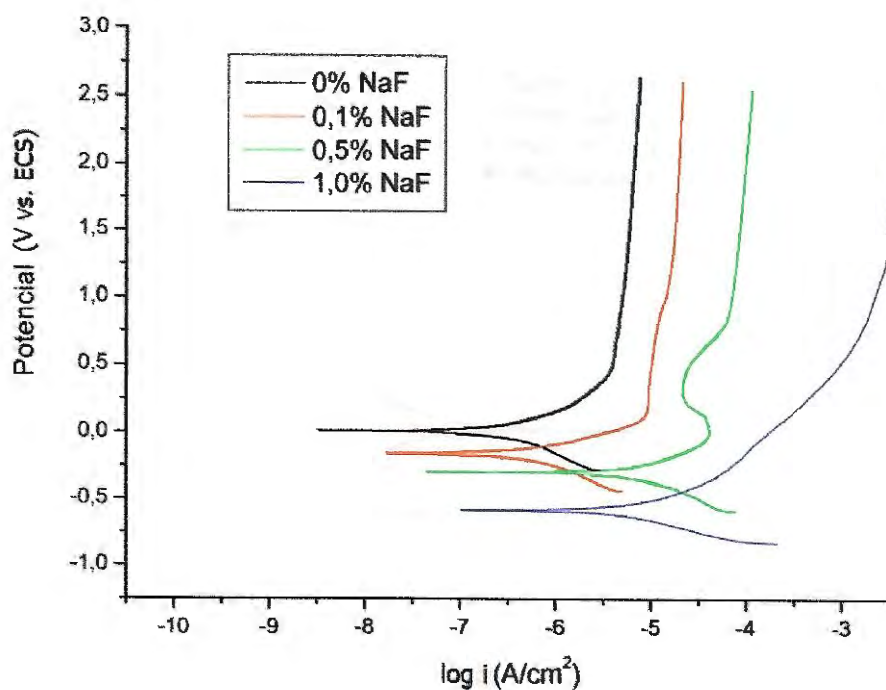


Figura 5.18 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto

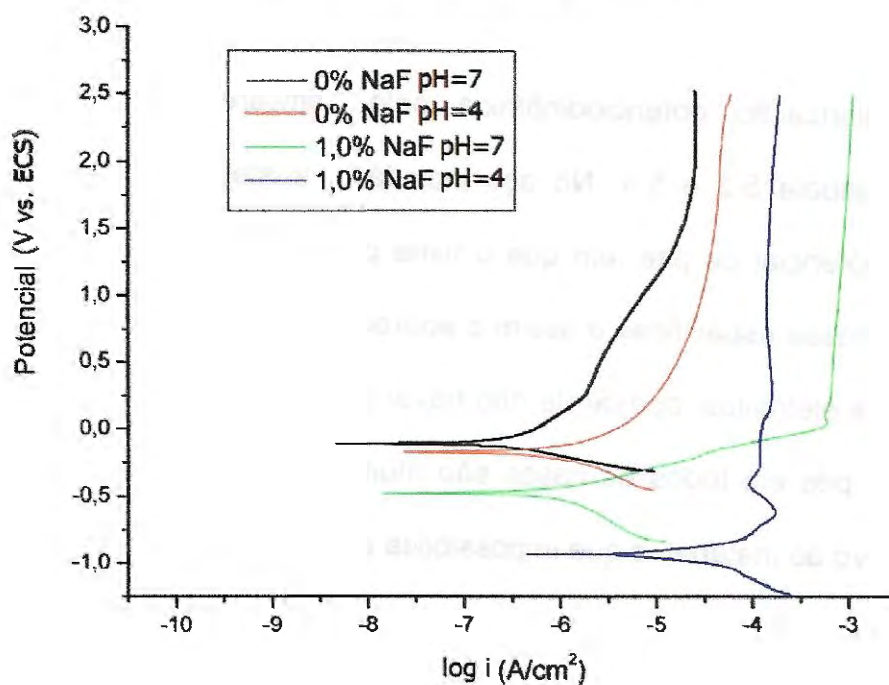


Figura 5.19 - Curva de polarização potenciodinâmica em soro fisiológico para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

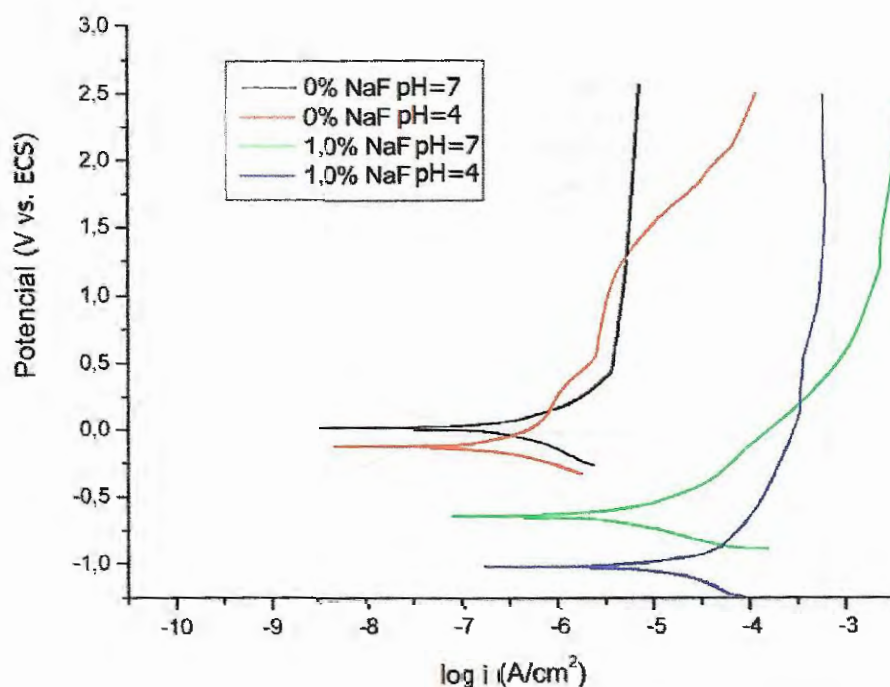


Figura 5.20 - Curva de polarização potenciodinâmica em saliva artificial para o Ti-7,5Mo com diferentes concentrações de fluoreto e variações de pH

Os parâmetros de corrosão mais importantes foram obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica pelo software Voltmaster4 e são mostrados na tabela 5.3 e 5.4. No aço inoxidável austenítico é mostrado como parâmetro, o potencial de pite, em que o filme passivo é rompido e iniciam-se as reações de corrosão específicas e assim o aparecimento de pites no material. Nota-se que nos dois eletrólitos, apesar de não haver grande influência dos íons fluoreto, o potencial de pite em todos os casos são muito baixos, evidenciando que, esse meio é agressivo ao material, o que impossibilita a sua utilização.

Nas ligas de titânio o filme passivo formado é extremamente estável e não há indícios de seu rompimento, portanto não há o aparecimento do potencial de pite. Todas as outras amostras apresentaram comportamentos semelhantes nos eletrólitos estudados, com uma pequena diferença de comportamento entre a liga Ti-6Al-4V e as ligas do sistema TiMo, que em soro fisiológico, apresentaram maior

suscetibilidade ao ataque desse meio. Nota-se também que, em saliva artificial, o comportamento da liga Ti-6Al-4V em baixas quantidades de fluoreto é pior que as ligas do sistema TiMo. Entretanto, nas quantidades de NaF superiores a 0,5% seu comportamento é semelhante. Isso ocorre porque os óxidos formados nesses materiais são diferentes. A liga Ti-6Al-4V apresenta apenas o óxido de titânio TiO_2 , enquanto que as ligas TiMo apresentam, além desse óxido, uma variedade de óxidos de molibdênio, responsáveis pela maior resistência à corrosão em saliva artificial com quantidades inferiores a 0,5% de NaF. Acima dessa porcentagem os óxidos de molibdênio não são tão eficazes para a proteção dos materiais e, por isso, o comportamento das três ligas de titânio estudado tornam-se semelhantes.

Tabela 5.3 – Parâmetros de corrosão para o 316L e o Ti-6Al-4V em eletrólitos com pH 7

Eletrólitos	316L		Potencial de Pite (mV)	Ti-6Al-4V	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)		Densidade de corrente de corrosão ($\mu A/cm^2$)	Taxa de corrosão ($\mu m/ano$)
Soro fisiológico	1,229	9,064	400	0,288	2,445
Soro fisiológico + 0,1 % de NaF	2,369	17,471	300	1,154	9,776
Soro fisiológico + 0,5 % de NaF	4,005	29,503	180	2,374	20,111
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	6,609	48,728	200	3,637	30,811
Saliva Artificial	0,288	2,126	700	0,165	1,400
Saliva artificial + 0,1 % de NaF	1,517	11,185	600	0,751	6,369
Saliva artificial + 0,5 % de NaF	2,325	17,146	800	1,984	16,807
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	4,337	31,555	820	2,560	21,685

Tabela 5.4 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH 7

Eletrólitos	Ti-10Mo		Ti-7,5Mo	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Soro fisiológico	0,246	2,088	0,295	2,503
Soro fisiológico + 0,1 % de NaF	0,976	8,270	0,833	7,062
Soro fisiológico + 0,5 % de NaF	1,508	12,777	0,940	11,399
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	2,502	21,195	2,306	19,533
Saliva Artificial	0,160	1,355	0,366	3,049
Saliva artificial + 0,1 % de NaF	0,457	3,874	0,471	3,995
Saliva artificial + 0,5 % de NaF	1,401	11,873	2,003	16,966
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	2,879	24,391	3,467	29,374

A influência dos íons fluoreto, aliada à um meio ácido, é mostrada nas tabelas 5.5 e 5.6 que mostram os parâmetros de corrosão em soro fisiológico e saliva artificial sem adição de fluoreto e com 1,0% em que o pH foi alterado para um valor ácido (pH 4). Esses meios eletrolíticos mostraram-se extremamente agressivos para todos os materiais estudados, como pode ser observado pelos valores das taxas de corrosão que tiveram extremas alterações comparados aos eletrólitos com pH 7.

O aço inoxidável sofre grandes alterações quanto ao seu comportamento, principalmente em soro fisiológico. Os potenciais de pite são muito baixos, mostrando que o material sofre gravemente com a agressividade desse meio e que a utilização do material nesses meios pode ocasionar corrosão prematura e falhas nos dispositivos.

As ligas de titânio também sofrem grande influência do meio ácido necessitando-se de uma cautela especial quando utilizadas nesses meios. A liga Ti-6Al-4V possui a maior suscetibilidade à esses meios devido aos óxidos que se

formam no material que, conforme já comentado, não possuem a mesma eficácia dos óxidos formados na ligas do sistema TiMo. A liga Ti-7,5Mo possui comportamento superior à liga Ti-10Mo, principalmente por conter uma maior porcentagem de fase α , que apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão, [Infomet,2007].

Tabela 5.5 – Parâmetros de corrosão para o aço 316L e o Ti-6Al-4V em eletrólitos com pH 4

Eletrólitos	316L		Potencial de Pite (mV)	Ti-6Al-4V	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)		Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Soro fisiológico	5,073	37,460	100	16,943	143,562
Soro fisiológico + 0,1 % de NaF	46,570	343,347	50	107,237	908,378
Saliva artificial	2,2317	16,430	330	12,814	108,548
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	28,66	211,300	200	107,642	911,814

Tabela 5.6 – Parâmetros de corrosão para o Ti-10Mo e Ti-7,5Mo em eletrólitos com pH 4

Eletrólitos	Ti-10Mo		Ti-7,5Mo	
	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Soro fisiológico	2,427	20,563	1,226	10,385
Soro fisiológico + 1,0 % de NaF	41,662	352,891	43,870	317,612
Saliva artificial	3,891	32,960	1,250	11,399
Saliva artificial + 1,0 % de NaF	35,230	298,424	35,500	300,711

5.4 Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de Varredura após os Ensaios eletroquímicos

As amostras de aço inoxidável austenítico sofreram um ataque corrosivo por pites bastante agressivo em todos os meios eletrolíticos e esse ataque pôde ser

observado por microscopia ótica, enquanto que as ligas de titânio não sofreram qualquer alteração superficial observável. Foi realizada então uma microscopia eletrônica de varredura nas amostras após polarização em altos potenciais (8000 mV) para verificar se nesses valores de potenciais existe a formação de micropites. Para realizar essa comparação foi escolhido o meio eletrolítico mais agressivo utilizado no trabalho, a saliva artificial com 1,0% de NaF e pH = 4. A figura 5.21 mostra a formação de inúmeros pites no aço inoxidável austenítico mesmo com polarização interrompida pelo sistema de corrosão em potenciais abaixo de 1,5V.

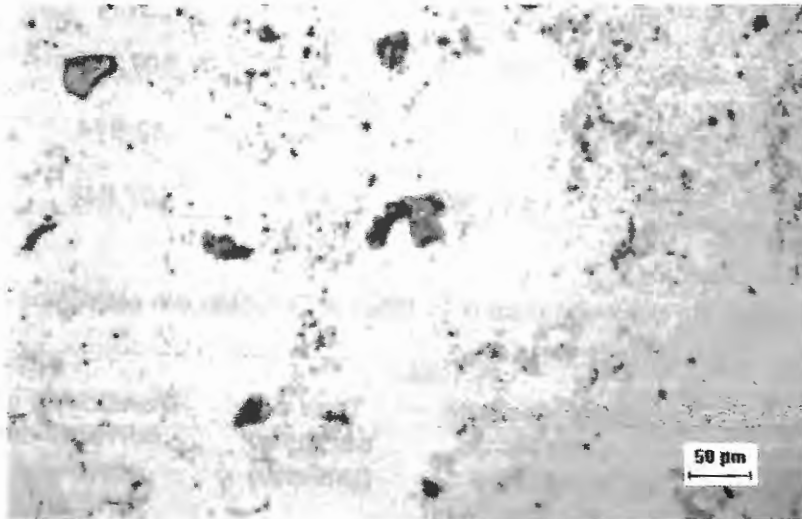


Figura 5.21 – Microscopia ótica mostrando os pites formados no aço inoxidável austenítico

316L

As figuras 5.22 e 5.23 mostram a superfície da liga Ti-6Al-4V após polarização até 8000 mV por microscopia eletrônica de varredura e verifica-se a ausência de qualquer pite ou micropite na superfície mostrando a excelente resistência à corrosão por pite dessa liga, mesmo em meio bastante agressivo e a potenciais elevados.

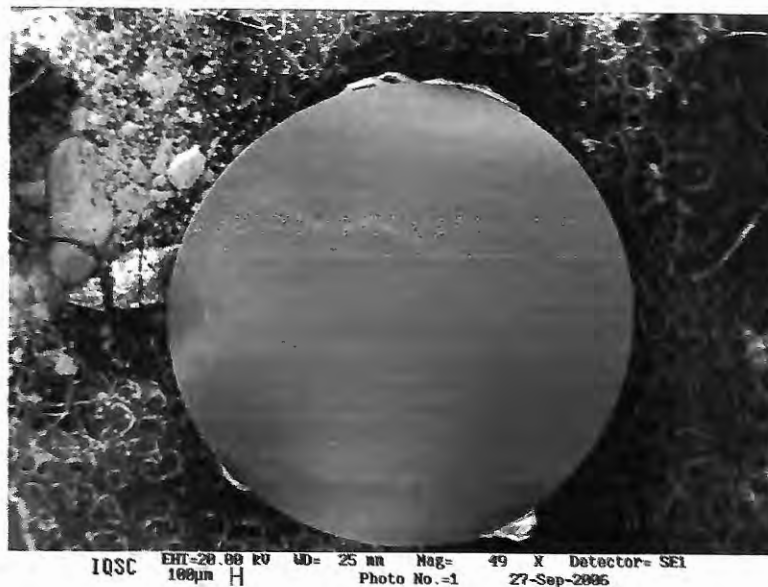


Figura 5.22 – Microscopia eletrônica de varredura do Ti-6Al-4V após polarização(MEV, x50)

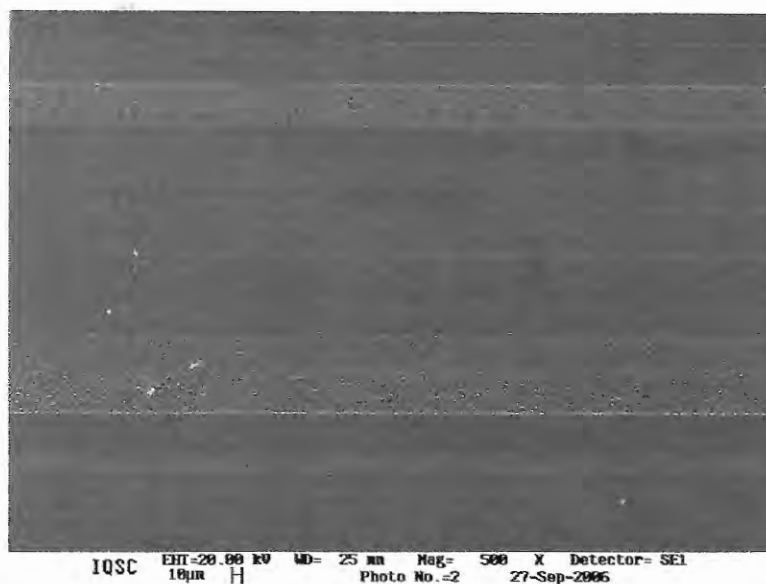


Figura 5.23 – Microscopia eletrônica de varredura do Ti-6Al-4V após polarização mostrando ausência de pites(MEV, x500)

As ligas do sistema TiMo estudadas, Ti-10Mo e Ti-7,5Mo representadas nas figuras 5.24 e 5.25 , respectivamente, apresentam o mesmo comportamento da liga Ti-6Al-4V e da mesma forma não apresentam qualquer evidência de formação de pites ou micropites. A corrosão dessas ligas ocorre por um processo generalizado

em suas superfícies com a constante dissolução e repassivação dos filmes de óxido de titânio superficiais, que levam a uma degradação extremamente lenta do material.

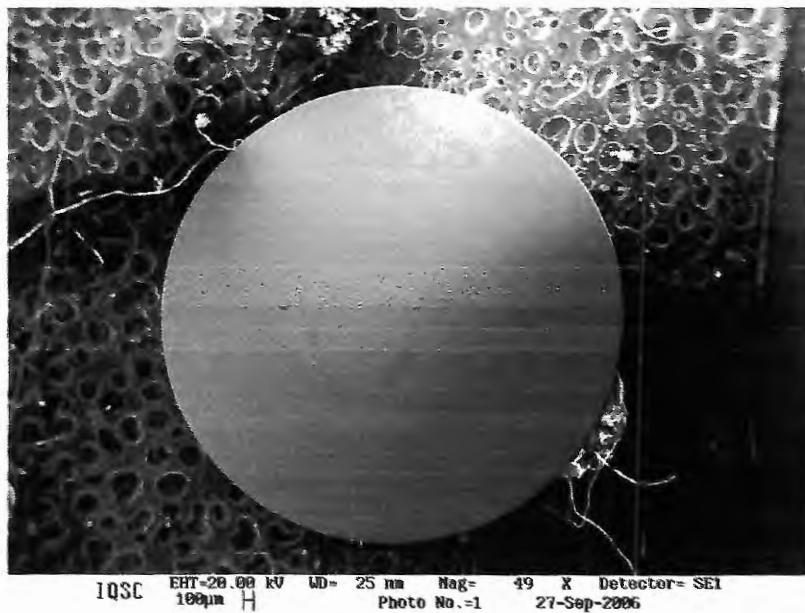


Figura 5.24 – Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo após polarização
(MEV,x50)

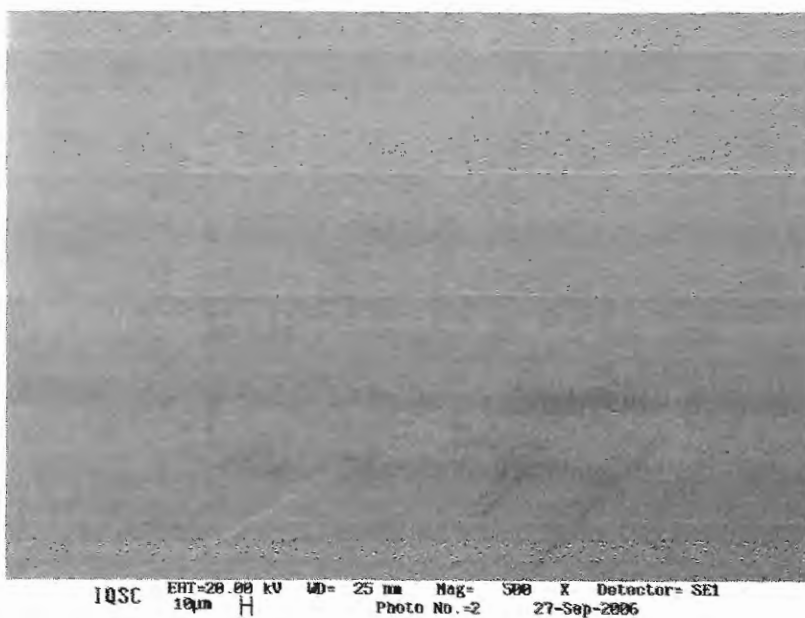


Figura 5.25 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-7,5Mo após polarização
(MEV,x500)

5.5 Espectrografia por Dispersão de raios-X (EDX)

Uma análise de espectrografia por dispersão de raios-X foi realizada após a observação por microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V com a finalidade de se obter uma melhor caracterização da superfície do material com uma avaliação quantitativa dos elementos presentes, porém a técnica não é a ideal para o estudo dos óxidos formados nos materiais, pois a profundidade de foco de análise ultrapassa a camada superficial, analisando não só o óxido superficial, mas também o metal base. As curvas de EDX para as ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4v após polarização até 8000 mV em saliva artificial com 1,0 % de NaF e pH 4 estão representadas nas figuras 5.26 e 5.27 respectivamente. Observa-se os picos dos elementos formadores de ligas para ambos os casos, assim como pico de oxigênio indicando a presença do óxido superficial. A análise da composição química dos materiais é dada na tabela 5.7 e mostra apenas que existe a formação de óxidos superficiais nas amostras, mas não possibilita o detalhamento desses óxidos.

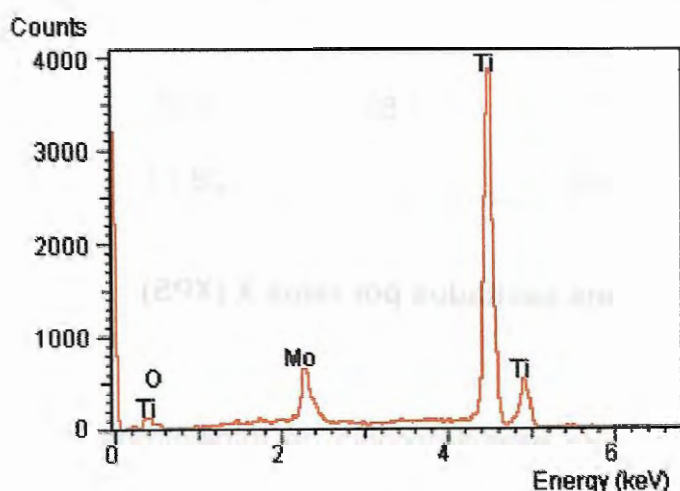


Figura 5.26 – Espectrografia por dispersão de raios-X da liga Ti-10Mo após polarização

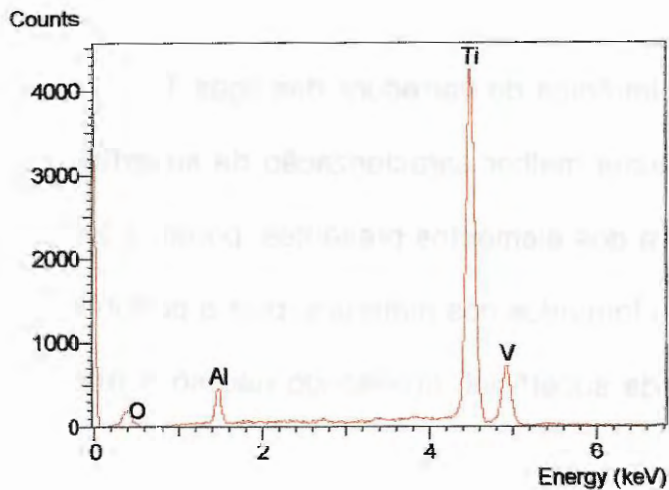


Figura 5.27 – Espectrografia por dispersão de raios-X da liga Ti-6Al-4V após polarização

Tabela 5.7 – Análise da composição química das ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V através da espectrografia por dispersão de raios-X

Material	Al	V	Mo	O	Ti
Ti-10Mo	-	-	7,50	3,62	88,88
Ti-6Al-4V	5,56	2,88	-	28,71	62,85

5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para as ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V. O objetivo deste ensaio foi estudar a composição dos óxidos formados antes e após a polarização até 8000 mV em saliva artificial com 1,0% de NaF em pH4.

A figura 5.28 apresenta o espectro exploratório de XPS para a liga Ti-10Mo, antes de polarizar. A amostra foi lixada, polida e lavada em água destilada.

Pode se observar os picos de Ti 2s, Ti 2p, Ti 3s, C 1s, O 1s, Mo 3p e Mo 3d. Em uma primeira análise pode-se concluir que a amostra possui em sua superfície elementos formadores de liga, Ti e Mo, além de impurezas como o carbono, presente na superfície da amostra devido a uma série de fatores, dentre eles a preparação da amostra, a água de lavagem, manuseio da amostra e da própria bomba de vácuo que por muitas vezes libera moléculas de carbono. Essa análise mostra uma semelhança no que ocorre para a liga Ti-6Al-4V em que foram encontrados picos de Ti 2s, Ti 2p, C 1s, O 1s, Al 2p e V 2p, mostrando a presença de formadores da liga metálica Ti, Al e V. O espectro exploratório para a liga Ti-6Al-4V está representado na figura 5.29.

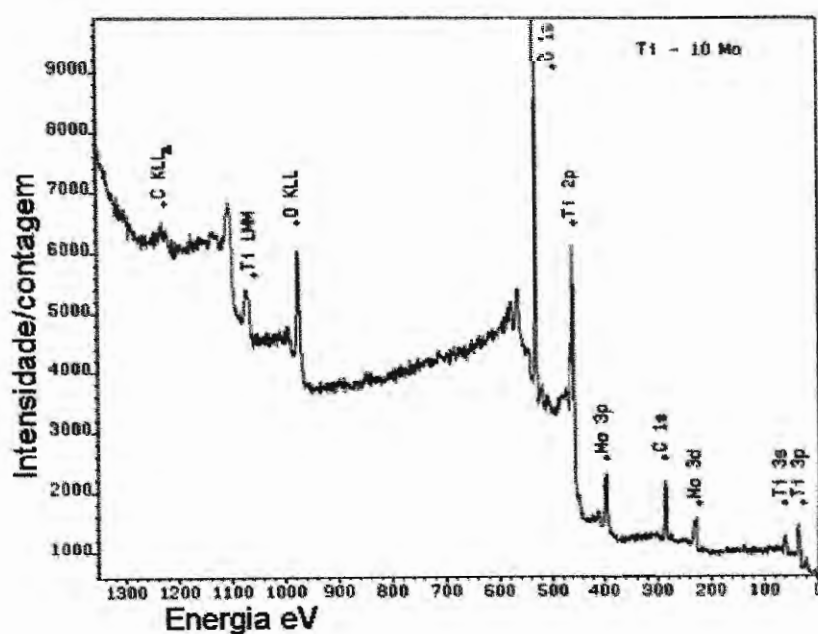


Figura 5.28 - Espectro exploratório de XPS para a liga Ti-10 Mo antes da polarização

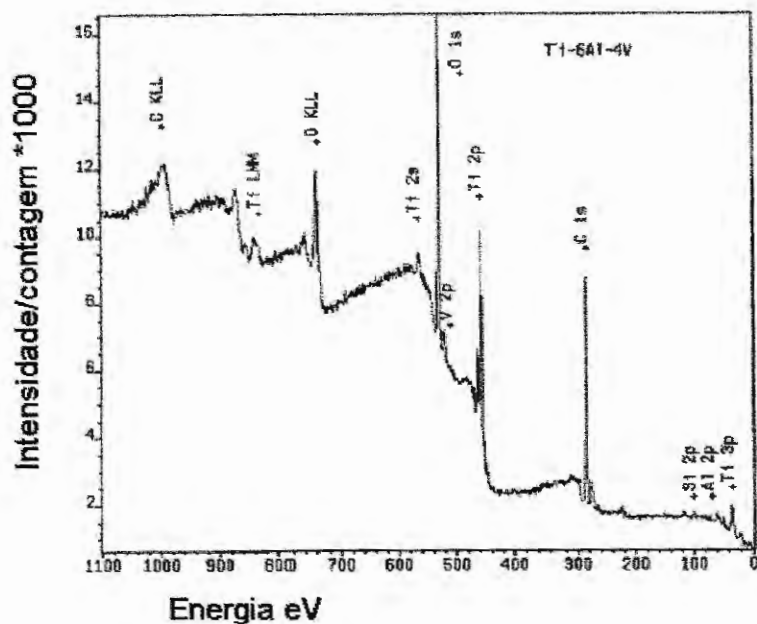


Figura 5.29 - Espectro exploratório de XPS para a liga Ti-6Al-4V antes da polarização

As figuras 5.30 e 5.31 representam os espectros de XPS de alta resolução da região do pico Ti 2p e Mo 3d respectivamente, para a liga Ti-10Mo decomposto em algumas contribuições. O espectro para a liga Ti-10Mo mostra um pico com energia de ligação para o titânio de 451,65 eV correspondente ao titânio metálico, 456,34 eV corresponde ao óxido Ti_2O_3 , 458,47 eV correspondente ao TiO_2 e para o molibdênio picos com energia de ligação de 228,51 eV correspondente ao molibdênio metálico e 231,537 eV correspondente ao óxido MoO_3 .

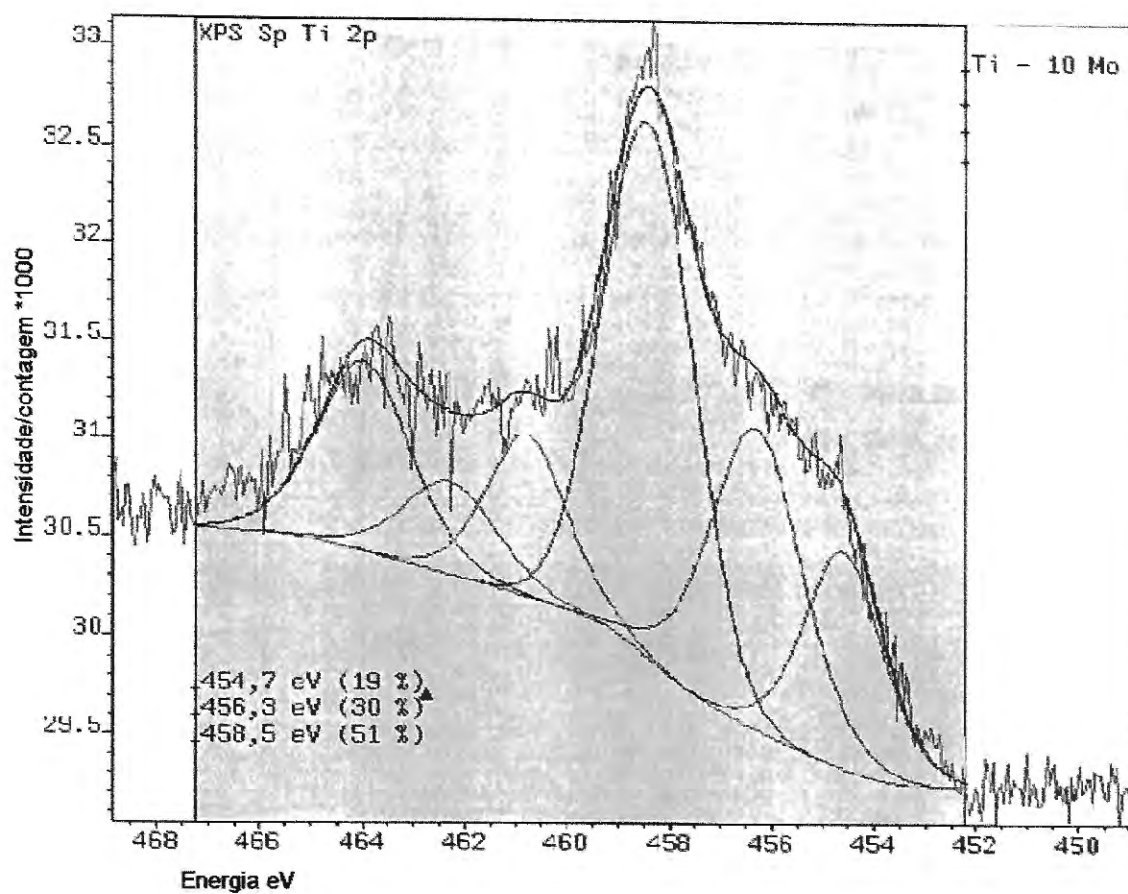


Figura 5.30 - Espectro de alta resolução para o pico Ti-2p para a liga Ti-10Mo antes da polarização

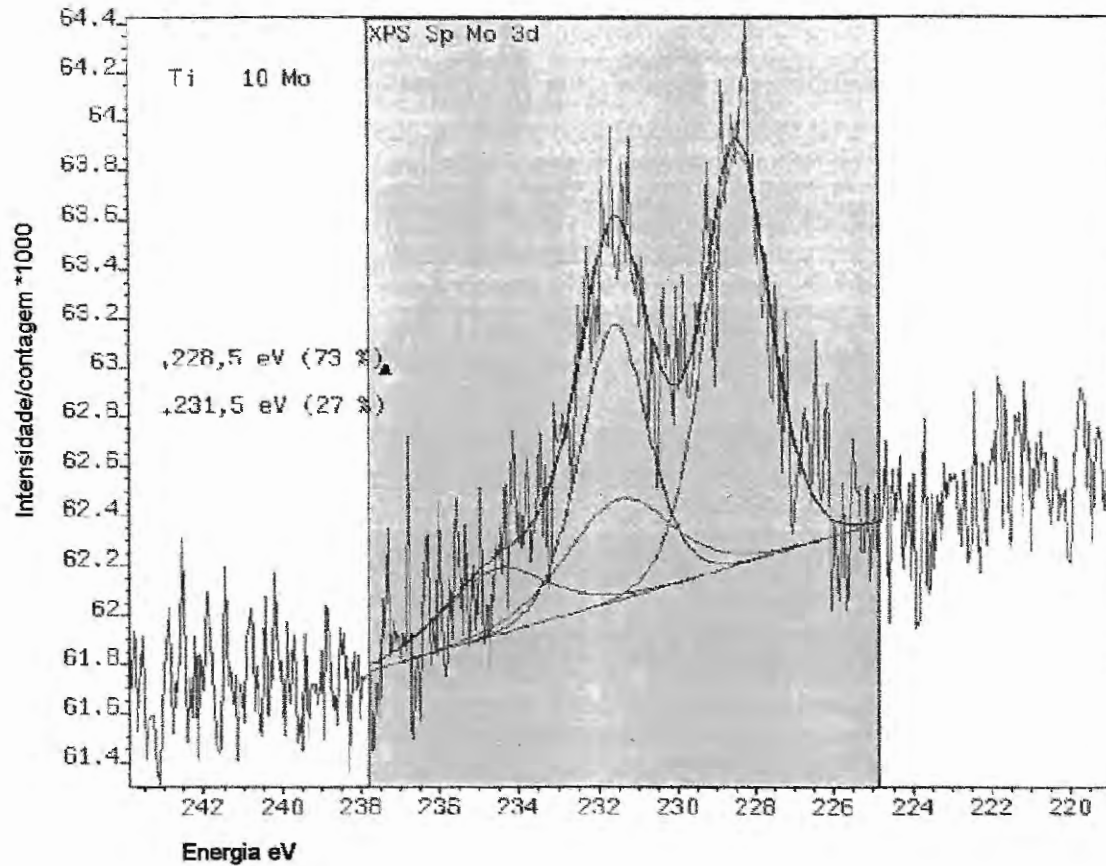


Figura 5.31 - Espectro de alta resolução para o pico Mo-3d para a liga Ti-10Mo antes da polarização

A figura 5.32 mostra o XPS de alta resolução do pico Ti 2p para a liga Ti-6Al-4V. Foram encontrados picos com energia de ligação de 454,93 eV correspondente ao titânio metálico, 456,79 eV correspondente ao Ti_2O_3 e 458,59 eV correspondente ao TiO_2 .

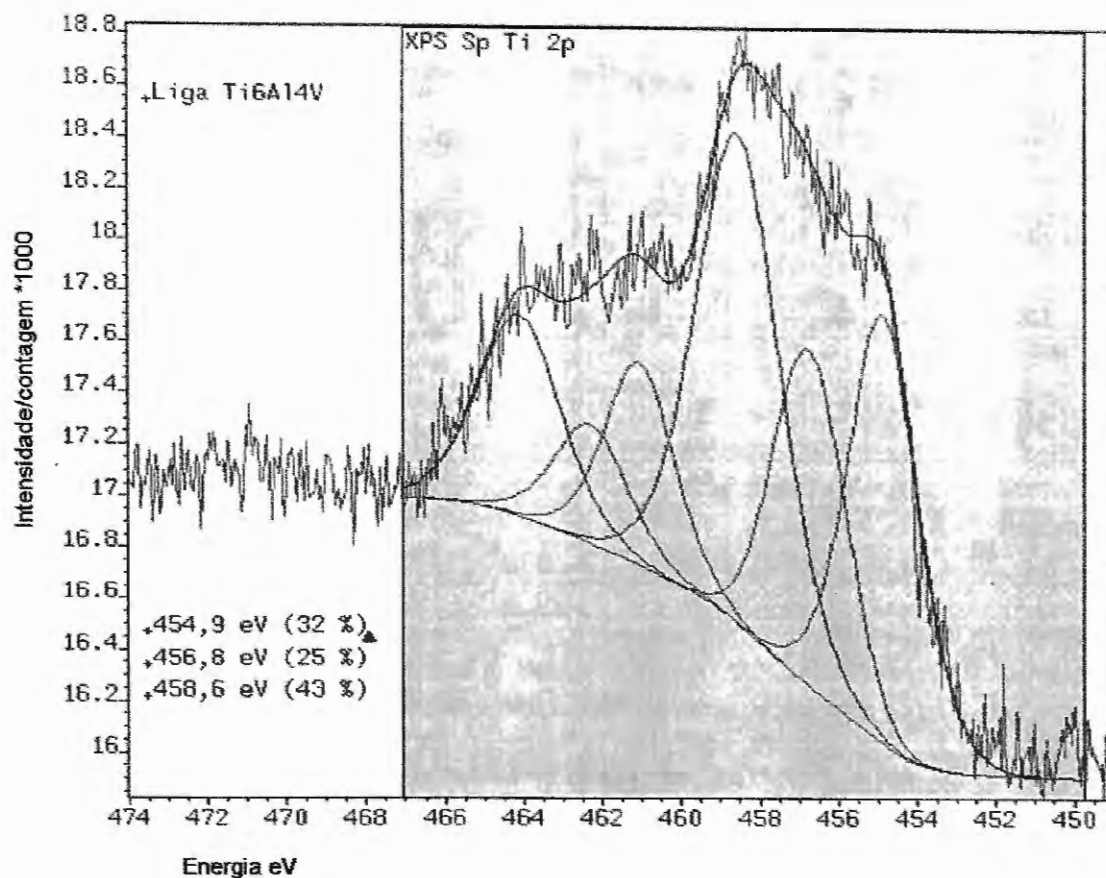


Figura 5.32 - Espectro de alta resolução para o pico Ti-2p para a liga Ti-6Al-4V antes da polarização

A tabelas 5.7 e 5.8 mostram, para as ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V respectivamente, as energias de ligação e contribuições dos compostos que estão presentes na superfície da liga. Pode se observar uma variedade de óxidos e também a presença de elementos metálicos, indicando que os filmes formados naturalmente ao ar não recobrem perfeitamente as superfícies dos materiais.

Tabela 5.7 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti 2p, Mo 3d, O 1s, C 1s da liga Ti-10Mo antes da polarização

	Energia de ligação (eV)	Contribuição	Composição
Ti 2p	454,650	19%	Titânio metálico
	456,344	30%	Ti (Ti ₂ O ₃)
	458,457	51%	Ti (TiO ₂)
Mo 3d	228,511	73%	Molibdênio metálico
	231,537	27%	MoO ₃
C 1s	284,800	83	C-C, C-H
	286,650	10	C-O
	288,510	7	O-C=O
O 1s	529,747	69	TiO ₂
	531,108	21	C=O
	532,304	10	C-O

Tabela 5.8 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p, Al 2p, V 2p, O 1s, C 1s da liga Ti-6Al-4V antes da polarização

	Energia de ligação (eV)	Contribuição	Composição
Ti 2p	453,3	8	Titânio metálico
	454,9	8	TiO
	456,8	17	Ti ₂ O ₃
	458,6	67	TiO ₂
Al 2p	71,5	20	Alumínio metálico
	74,0	80	Al ₂ O ₃
V 2p	512,14	42	Vanádio metálico
	515,1	58	V ₂ O ₃
O 1s	529,72	35	TiO ₂ , V ₂ O ₃
	531,63	18	Al ₂ O ₃ , C=O
	533,45	30	C-O
	534,84	17	-OH
C 1s	284,8	35	C-C, C-H
	286,5	49	C-O
	289,1	16	O-C=O

A figura 5.33 apresenta o espectro exploratório de XPS para a liga Ti-10Mo, após a polarização. Pode-se observar picos de Ti 2p, Ti 3p, Mo 3d, C 1s e O 1s. Em uma análise inicial observa-se a ausência do pico Ti 3s e uma redução significativa dos picos Mo 3p e Mo 3d. A liga Ti-6Al-4V, apresentou resultados semelhantes à liga Ti-10Mo com a ausência do pico Ti 2s e uma redução significativa do pico Ti 2p e o espectro exploratório de XPS está representado na figura 5.34.

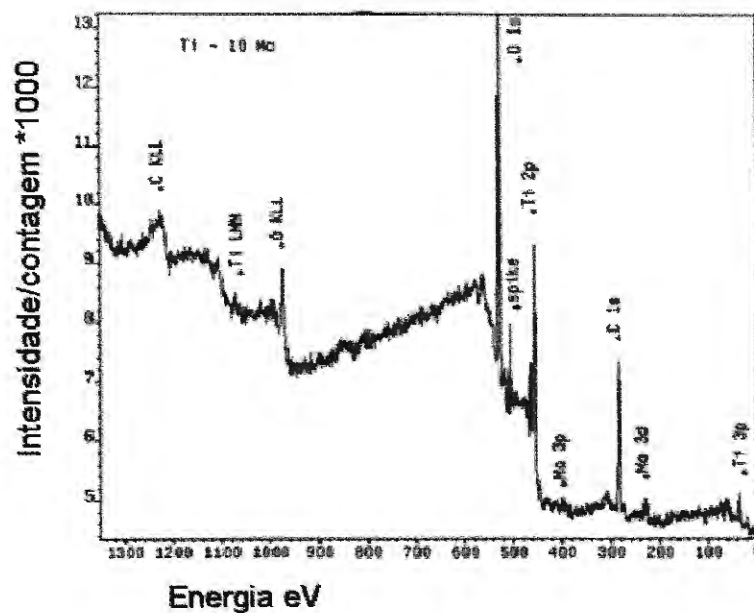


Figura 5.33 – Espectro exploratório de XPS da liga Ti-10Mo após polarização

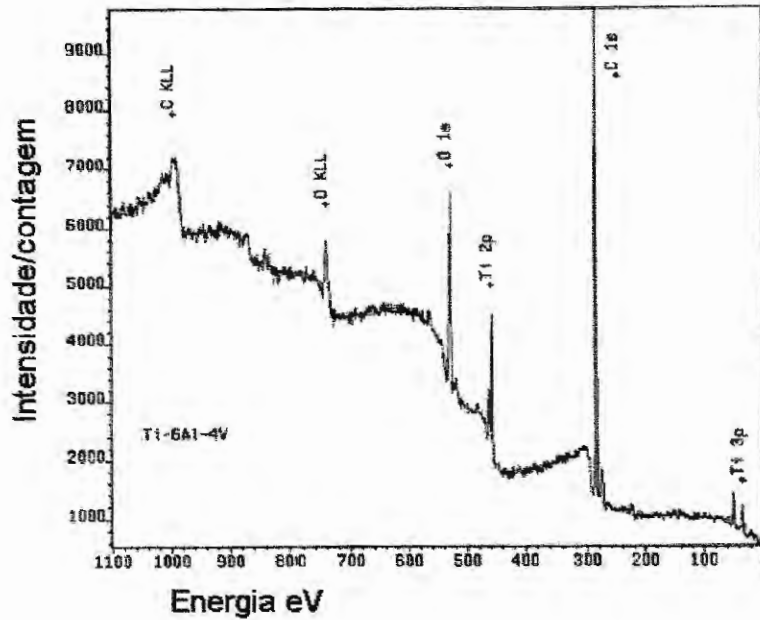


Figura 5.34 – Espectro exploratório de XPS da liga Ti-6Al-4V após polarização

Os espectros de alta resolução da liga Ti-10Mo para os picos de Ti 2p e Mo 3d estão representados nas figuras 5.35 e 5.36 respectivamente. O pico para o Ti 2p mostra apenas a presença de TiO_2 com energia de ligação a 458,4 eV na superfície da liga e para o pico Mo3d existe, além do pico de energia em 232, 52 eV correspondente ao óxido MoO_3 , um outro óxido formado com energia de 229,166 eV correspondente ao óxido MoO_2 e em 226,84 eV correspondente ao intermetálico Mo-Ti.

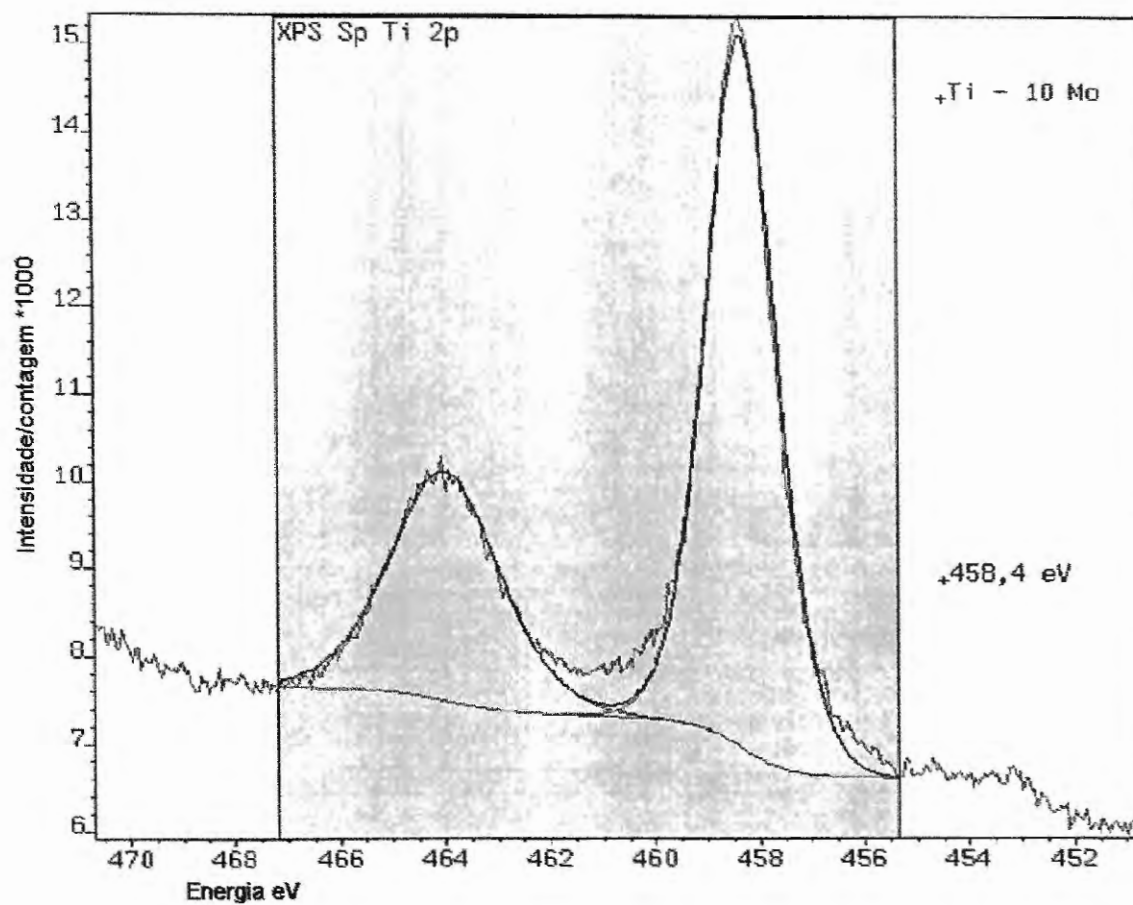


Figura 5.35 – Espectro de alta resolução para o pico Ti 2p da liga Ti-10Mo após polarização

Figura 5

obtido em VA

espectro de alta

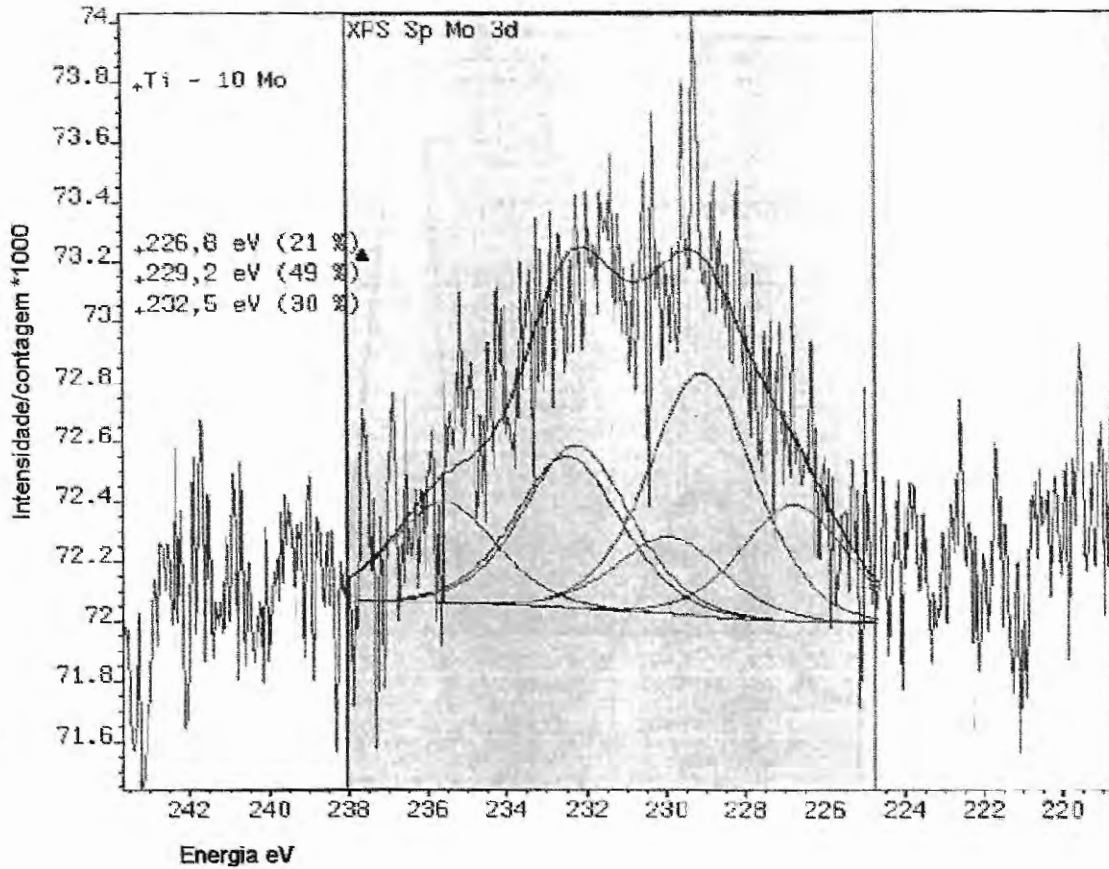


Figura 5.36 – Espectro de alta resolução do pico Mo 3d para a liga Ti-10Mo após polarização

A figura 5.37 mostra o espectro de alta resolução para o Ti 2p na liga Ti-6Al-4V, mostrando semelhança com o Ti-10Mo somente com a presença de TiO_2 na superfície da liga.

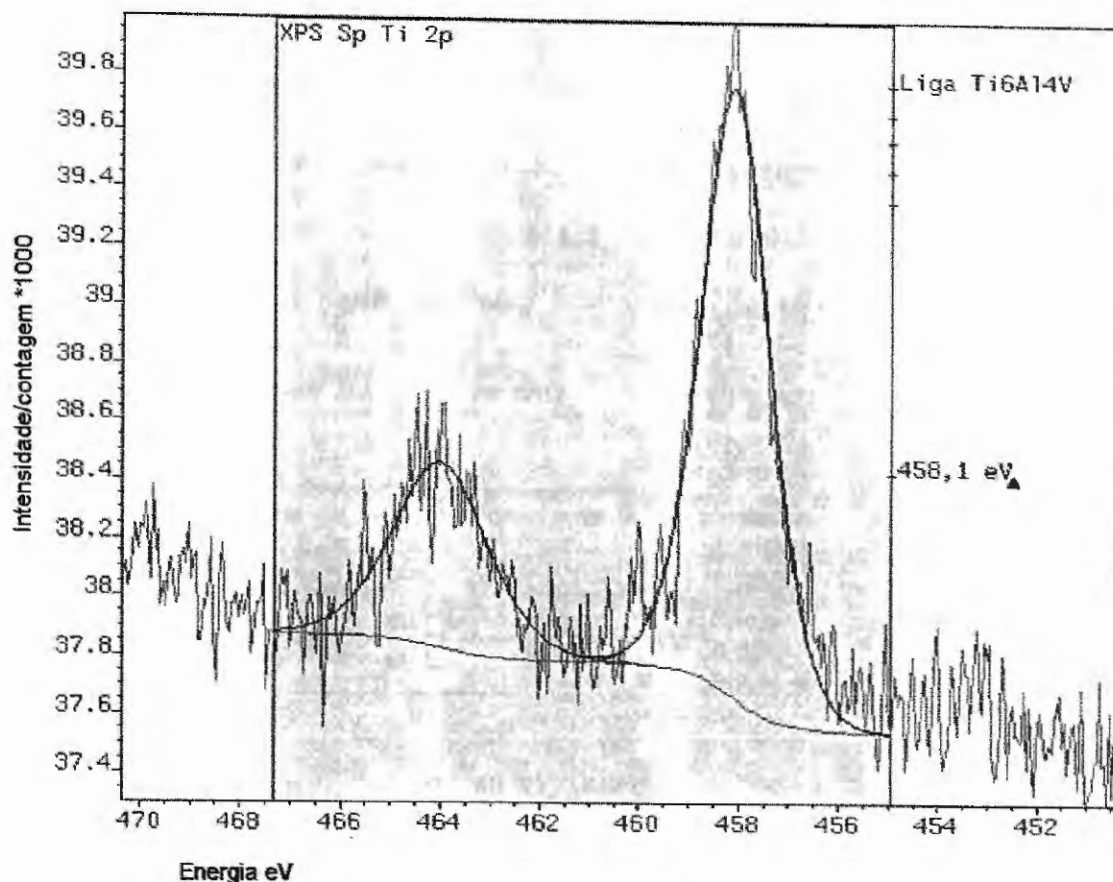


Figura 5.37 – Espectro de alta resolução para o pico Ti 2p da liga Ti-6Al-4V após polarização

As tabelas 5.9 e 5.10 representam, para as ligas Ti-10Mo e Ti-6Al-4V respectivamente, resumos das energias de ligação e contribuições dos picos após a polarização. Os resultados mostram que para as duas ligas o pico de maior contribuição é o TiO_2 , mostrando que é o único óxido de titânio presente na superfície das ligas. A liga Ti-10Mo apresenta além do óxido de titânio TiO_2 , uma variedade de óxidos de molibdênio mostrando que após o ataque do meio eletrolítico existe uma maior proteção do material comparado à liga Ti-6Al-4V que possui apenas óxido de titânio TiO_2 , justificando assim a menor variação da resistência à

corrosão quando aplicadas quantidades diferentes de íons fluoreto e com eletrólitos de pH baixo.

Tabela 5.9 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti 2p, Mo 3d, O 1s, C 1s da liga Ti-10Mo após polarização

	Energia de ligação (eV)	Contribuição	Composição
Ti 2p	458,3	100	TiO ₂
Mo 3d	226,84	21	Mo-Ti
	229,16	49	MoO ₂
	232,52	30	MoO ₃
O 1s	529,7	69	TiO ₂
	531,1	21	C=O
	532,3	10	C-O
C 1s	284,8	83	C-C, C-H
	286,6	10	C-O
	288,5	7	C=O

Tabela 5.10 – Energias de ligação e contribuição dos espectros de alta resolução do Ti2p, Al 2p, V 2p, O 1s, C 1s da liga Ti-6Al-4V após polarização

	Energia de ligação (eV)	Contribuição	Composição
Ti 2p	458,1	100	TiO ₂
O 1s	529,72	35	TiO ₂
	531,6	18	C=O
	533,4	30	C-O
	534,8	17	-OH
C 1s	284,8	35	C-C, C-H
	286,5	49	C-O
	289,1	16	O-C=O

A influência de meios fluoretados na resistência à corrosão de biomateriais metálicos ficou evidente pelas técnicas eletroquímicas apresentadas e pelos parâmetros de corrosão analisados em todas as ligas nos diferentes meios eletrolíticos estudados. A relação entre a porcentagem de íons fluoreto contidos na solução é proporcional à queda de resistência à corrosão em todos os casos, exceto

no aço inoxidável austenítico AISI 316L que apresentou comportamento similar mesmo com alterações da quantidade de fluoreto.

Apesar de não sofrer grande influência dos meios fluoretados o aço inoxidável não pode ser aplicado como implante dentário, pois os potenciais de pite encontrados para o material são muito baixos, o que evidencia uma baixa resistência do filme passivo formado e que pode ocasionar corrosão prematura do dispositivo.

As ligas de titânio apresentaram suscetibilidade ao nível de fluoreto estipulado nos diferentes meios, mas em nenhum caso foi observada a quebra do filme passivo e a conseqüente formação de pites, adequando-os para a utilização nesses meios.

A liga Ti-10Mo avaliada pelo trabalho possui comportamento bastante similar à liga amplamente utilizada Ti-6Al-4V em todos os meios eletrolíticos estudados, mostrando que sua utilização como material de implante é perfeitamente aceitável. A formação de uma variedade de óxidos de molibdênio identificados por espectrografia de fotoelétrons excitados por raios-X quando esse material é submetido à um meio salivar contendo fluoreto faz com que essa liga em aplicações em que o nível de fluoreto não ultrapassa 5000 ppm possua uma maior resistência à corrosão comparada à liga Ti-6Al-4V.

Quantidades diferentes de molibdênio como estabilizante da fase β não alteram de forma significativa a resistência à corrosão das ligas do sistema TiMo como pôde ser observado pela comparação entre as ligas Ti-10Mo e Ti-7,5Mo. Apesar de possuírem microestruturas diferentes e pertencerem a diferentes classes de ligas de titânio, a liga Ti-10Mo é predominantemente β , enquanto que a liga Ti-7,5Mo possui fases $\alpha + \beta$, os parâmetros de corrosão são bastante similares com uma pequena vantagem para a liga Ti-7,5Mo que possui em sua estrutura a fase α , mais resistente ao ataque de meios agressivos.

A influência do meio ácido foi também identificada pelas bruscas alterações em todos os parâmetros de corrosão para todos os materiais. Ficou evidente que meios salivares fluoretados em meio ácido produzem uma condição de extrema agressividade aos materiais estudados e deve-se ter uma cautela especial, pois o meio bucal possui grandes variações de pH devido à ingestão de alimentos e bebidas.

6. CONCLUSÕES

- A resistência à corrosão das ligas do sistema Ti-Mo torna-as indicadas à utilização como implante dentário desde que seja comprovada sua biocompatibilidade.
- A influência de meios fluoretados e ácidos foi observada nas ligas de titânio por quedas bruscas na resistência à corrosão. O aço inoxidável austenítico AISI 316L não possui uma influência acentuada desses fatores, mas essa característica não torna o material apropriado para a utilização em implantes dentários, uma vez que foi comprovado que o filme passivo formado possui uma baixa resistência à formação de pites no meio fisiológico.
- A relação da porcentagem de molibdênio nas ligas do sistema Ti-Mo não afeta significativamente a resistência à corrosão das ligas como foi mostrado no estudo comparativo entre Ti-10Mo e Ti-7,5Mo.
- A caracterização superficial das ligas de titânio mostrou que em condições próximas às encontradas no meio bucal, as ligas do sistema Ti-Mo apresentam melhor comportamento à corrosão que a liga Ti-6Al-4V, pois uma vez que há a dissolução do filme óxido formado naturalmente, há a formação de uma variedade de óxidos de molibdênio, além do óxido de titânio (TiO_2) também formado na liga Ti-6Al-4V, que aumentam consideravelmente a resistência do material ao ataque do meio fisiológico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[Alves, 2004] ALVES, A.P.R., et.al. , “A study of corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods”, *Materials Science and Engineering C* vol 24 p.693-696, 2004

[Alves, 2005] ALVES, V.A., BRETT, C.M.A., MONTEMOR, M.F., “Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato”, *Química Nova*, Vol.28, No.2, p.204-210, 2005

[Antonio, 2004] ANTONIO, A.M., “A bioengenharia no Brasil. Século XX: Estado da Arte”.Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto/Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo , São Carlos, 2004

[ASM Handbook, 1990] ASM HANDBOOK Volume 2, “Properties and Selection: Nonferrous alloys and Special-purpose materials”, ASM International, 1990

[Branemark,1985] BRANEMARK, P.-I, ZARB, G.A., ALBREKTSSON,T. “ Tissue-Integrated Prostheses – Osseointegration in Clinical Dentistry” Chicago: Quintessence Publishing, 1985

[Callister, 2000] CALLISTER JR, W.D., “Ciência e engenharia de materiais: uma introdução”, 5ed; LTC, Rio de Janeiro, 2000

[Chiaverini, 1984], CHIAVERINI, V., Aços e Ferros Fundidos, 5ª ed, São Paulo, SP, Associação Brasileira de Metais, ABM

[Davidson, 1994] DAVIDSON, J.A. et.al. , "New surface hardened, low-modulus, corrosion resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty" Biomedical Materials Engineering, Vol.4, p.231-243, 1994

[De Groot, 1990] DE GROOT, K. et. al. "Chemistry of calcium phosphate ceramics" In: CRC Handbook of Bioactive Ceramics 2, YAMAMURO, T., HENCH, L., WILSON, J. (Eds), CRC Press, Boca Raton, Florida, EUA, 1990

[De Groot, 1998] DE GROOT, K., " Calcium Phosphate Coatings: Alternatives to Plasma Spray", Bioceramics, Vol.11, p. 41-44, 1998

[Devine, 1975] DEVINE, T.M., WULFF, J., "Cast vs. wrought cobalt-chromium surgical implant alloys", Journal of Biomedical Materials Research, Vol.9, p.151-167, 1975

[Ducheyne, 1984] DUCHEYNE, P., HASTINGS, G.W., "Functional Behavior of orthopedic biomaterials", ed. CRC Press, Florida, USA

[Ducheyne,1992] DUCHEYNE,P., KOHN,D.H., "Materials for Bone and Joint Replacement", Materials Science and technology – A Comprehensive Treatment, Vol. 14, p. 29-109, 1992

[Fontana, 1986] FONTANA, M.G.,"*Corrosion Engineering*", 3rd edition, ed. McGraw-Hill, EUA, 1986

[Froes, 1985] FROES,F.H., EYLON,D., BOMBERGER,H.B., "Titanium Technology: Present status and Future Trends", The Titanium Development Association, 1985

[Fusayama, 1963] FUSAYAMA,T.,KATAYORI,T.,NOMOTO,S., Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other, Journal of Dental Research, v.42, p. 1183-1197,1963

[Gentil, 1970] GENTIL, V. " *Corrosão*", ed. G.B. Almeida, Rio de Janeiro, 1970

[Granchi, 1996] GRANCHI, D. et. Al., " Assesment of metal extract toxicity on human lymphocytes cultured in vitro", Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 31, p. 183-191, 1996

[Hanawa, 1999] HANAWA, T., In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Materials Science and Engineering A Vol. 267*, p. 260-266, 1999.

[Hanawa, 2001] HANAWA, T. et al, "*Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification*", IN: "Structural Biomaterials for the 21st Century"., 2001

[Helmus,1995] HELMUS, M.N., TWEDEN,K., " Materials Selection" In: Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, part. A, Vol.1, p. 27-59, 1995

[Hench, 1993] HENCH,L.L., WILSON,J., "An introduction to bioceramics" 1st ed. Singapore: World Scientific Publishing, 1993

[Hille, 1966] HILLE, G.H., "Titanium for surgical implants" , Journal of Materials, vol. 1, p.373-383, 1966

[História da Prótese, 2007] História da Prótese, Portal de Prótese dentária do Colégio Integração. Disponível em <<http://www.colegiointegracao.com.br/historia/historia.htm>>. Acesso em 20/01/2007

[Hobkirk, 1996] HOBKIRK, J.A. ; WATSON, R.M., "Implantologia dental e maxillofacial" São Paulo: Artes Médicas, 1996

[Huang, 2003] HUANG, H., "Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V", *Biomaterials* vol. 24, p. 275-282, 2003

[Hulterstrom, 1994] HULTERSTROM, M., NILSSON, U., "Cobalt-chromium as a framework material in implant-supported fixed prostheses: A 3-year follow-up", *International Journal of Maxillofacial Implants*, v.9, n.4, p.449-454, 1994

[Infomet, 2007] INFOMET, "Propriedades Físicas e Químicas do titânio" em http://www.infomet.com.br/ti_capitulo02.php . Acesso em 02/07/2007

[Jacques, 2000] JACQUES, L.B., "Análise do estresse gerado em componente de prótese fixa implanto-suportada através do uso de extensômetros", Dissertação (mestrado), Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, 2000.

[Khan, 1999] KHAN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F., "Conjoint corrosion and wear in titanium alloys", *Biomaterials vol.20*, p.765-772, 1999

[hd.m](#)

[Khan, 1999a] KHAN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F., "The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions", *Biomaterials vol. 20*, p.631-637., 1999

[Kim, 1997] KIM, T., 'New titanium alloy for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity', *Bio-Medical Materials and Engineering vol.7*, p.253-263, 1997.

[Koike, 2001] KOIKE, M., FUJII, H., "The corrosion resistance of pure titanium in organic acids", *Biomaterials* vol.22, p.2931-2936, 2001

[Kruger, 1983] KRUGER, J., "Fundamental aspect of the corrosion of metallic implants", In : RUBIN,R. "Biomaterials in Reconstructive Surgery", EUA, cap14, p.145-157, 1983

[LaQue, 1975] LAQUE,F.L., "Marine Corrosion", Wiley, New York, 1975

[Lee, 1989] LEE,H.B., "Application of synthetic polymers in implants".In: "Frontiers of Macromolecular Science", SEASUGA,T.,HIGASHIMURA,T., ABE,A., Eds.,p.579-584, Blackwell Scientific, Oxford, 1989

[López, 2001] LÓPEZ, M.F., GUTIÉRREZ, A., JIMÉNEZ, J.A., "Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials", *Surface Science* vol. 482-485, p.300-305, 2001

[Matsuno, 2001] MATSUNO, H. et al , "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium", *Biomaterials* vol.22, p. 1253-1262, 2001

[Mello,2004] MELLO, G.M.R., "Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos",

Tese(Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas

[Okazaki, 2005] OKAZAKI, Y., GOTOH, E., Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials vol.26*, p.11-21, 2005

[Panossian, 1993] PANOSSIAN, Z. "*Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*", v.1, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1993.

[Park, 1992] PARK, J.B., LAKES, R.S., "Biomaterials- An introduction" Plenum Press, New York, 1992

[Park, 1999] PARK, J.B. , "*Biomaterials*", Ed. Plenum Press, Nova York, EUA, 1999

[Park, 2003] PARK, J.B., BRONZINO, J.D., "Biomaterials: principles and applications", CRC Press LCC. EUA, 2003

[Paschoal, 1998] PASCHOAL, A.L., "Avaliação da resistência à corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio". Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

[Prado da Silva, 2006] PRADO DA SILVA, M.H., "Apostila de biomateriais" . Disponível em <www.mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/ApostilaBiomateriais.pdf>. Acesso em 13/10/2006

[Ramires, 2002] RAMIRES, I. , GUASTALDI,A.C., "Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS", Química Nova, vol 25 No.1 P.10-14, 2002

[Reclaru, 1998] RECLARU, L., MEYER, J.M., "Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry", *Biomaterials* vol. 19, p.85-92., 1998.

[Richards Mfg. Company, 1980] RICHARDS, Mfg.Company, "Biophase Implant Material, technical information publication 3846 (Memphis, TN)", 1980

[Rigo, 1999] RIGO, E.C.S.,et.al., "Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita", Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, Vol.15, No.1-2, p.21-29, 1999

[Santos, 2002] SANTOS, C.B., " Curso de Corrosão e proteção de metais", Instituto de Química de São Carlos, 2002

[Schiff, 2002] SCHIFF, N. et al, "Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloy", *Biomaterials* vol.23, p.1995-2002, 2002

[Silva,2007] SILVA, A.L.C, MEI, P., Aços e ligas especiais, 2ª ed. Revista e ampliada, Ed. Edgard Blucher

[Skalak, 1983] SKALAK, R., "Biomechanical considerations in osseointegrated prostheses", Journal of prosthetic dentistry, v. 49, n. 6, p. 843-848, 1983

[Spiekermann, 1995] SPIEKERMANN, H., " Implantology". New York:Thieme, (Color Atlas of dental medicine), 1995

one

[Sweetnam, XXXX] SWEETNAM, D., *Metals in orthopaedic surgery*, Disponível em <<http://www.orthopaedics.com/institute/teaching/talks/Metals%20%20orthopaedics.htm>>. Acesso em 01/08/2005.

[Takemoto, 2005] TAKEMOTO, S. et. al., "Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin", *Biomaterials* vol.26, p.829-837, 2005

[Ticianelli,2005] TICIANELLI,E.A., GONZALEZ, E.R., "Eletroquímica: Princípios e Aplicações", Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005

[Walczak, 1998] WALCZAK, J., SHAHGALDI, F., HEATLEY, F., In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products, *Biomaterials* 19, p.229-237, 1998

[Wang,1999] WANG,A., et. al. " Surface characterization of Metal-on-metal hip implants tested in a hip simulator", Wear, Vol. 225-229, p. 708-715, 1999.

[Weinberg, 1993] WEINBERG, L.A., "The biomechanics of force distribution in implant-supported prostheses", International Journal of Maxillofacial Implants, v.8, n.1, p. 19-31, 1993

[Williams, 1987] WILLIAMS, D. F., " Definitions in biomaterials".In: Progress in Biomedical Engineering [Proceedings of a consensus conference of the European society for biomaterials]. Amsterdam: Elsevier. Vol.4.,p.49-59, 1987

[Williams, 1992] WILLIAMS, D. F., "Medical and Dental Materials ", Materials Science and Technology, Volume 14, Ed. D.F. Williams, 1992,

[Woly nec, 2003] WOLYNEC, S., "Técnicas eletroquímicas em corrosão", Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003