



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V para implantes dentários
em ambientes aerados e deaerados**

LARISSA OLIVEIRA BERBEL

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora: Profa. Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V para
implantes dentários em ambientes aerados e deaerados**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LARISSA OLIVEIRA BERBEL

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Profa. Dra. Isolda Costa

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

BERBEL, L. O. ***Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V para implantes dentários em ambientes aerados e deaerados.*** 2021. 180 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Berbel, Larissa Oliveira

Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V para implantes dentários em ambientes aerados e deaerados / Larissa Oliveira Berbel; orientadora Isolda Costa. -- São Paulo, 2021. 180 f.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Ti-6Al-4V. 2. biomateriais. 3. corrosão. 4. implantes dentários. I. Costa, Isolda, orient. II. Título.

Dedico este trabalho ao meu noivo André por ser meu ombro amigo, meu companheiro e o maior incentivador para a conclusão desta jornada. Obrigada por sempre me apoiar. Te amo!

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

É um grande desafio agradecer em poucas páginas todas as pessoas de alguma maneira estiveram presentes durante estes 4 anos, sem vocês essa caminhada seria ainda mais árdua.

Agradeço primeiramente minha orientadora Isolda Costa, pela confiança no meu trabalho, na resolução de dúvidas e problemas encontrados ao longo da fase experimental, pelos conselhos e paciência. A senhora é exemplo de profissionalismo e dedicação, o que a torna uma inspiração para todos aqueles que tiveram a oportunidade de conhecê-la. Obrigada por tudo!

Ao Dr. Georgios Kotsakis pelo fornecimento das amostras de titânio utilizadas neste estudo. Muito obrigada!

Ao professor Dr. Everson do Prado Banczek, obrigada pelas palavras de conforto e incentivo quando mais precisei e também pela ajuda na fase inicial da execução deste trabalho. Obrigada por tudo!

À minha mãe, Maria Lucia Berbel e minha irmã Leticia Oliveira Berbel, por acreditarem em mim e me confortarem com suas palavras de amor e ternura quando eu mais precisei, sem vocês nada disso seria possível. Amo vocês!

Ao meu noivo, André T. Nedilha, por ser meu suporte nesta caminhada, e por se fazer presente nestes 4 anos em que estivemos à 670 Km de distância. Obrigada por me fazer acreditar que seria capaz de chegar até aqui, foi você quem me deu forças para concluir este trabalho. Obrigada por tudo!

Aos amigos que fiz durante a pós-graduação e que sempre estiveram presentes quando mais precisei: Aline Bugarin, Bárbara V. G. de Viveiros, Camila Pucci, Caio Justino, Lilian Ninoska e Maicon C. de Alencar. Vocês tornaram meus dias mais leves e alegres, saiba que vocês estarão sempre comigo, independente da distância. Desejo a cada um de vocês muito sucesso, obrigada por tudo!

À primeira pessoa que me acolheu e me orientou quando cheguei em São Paulo. Ladyjane, muito obrigada pelos momentos compartilhados durante a disciplina "Fontes intensas de Radiação". Deus a abençoe sempre, muito obrigada!

A todos os colegas do LABERP – Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores. Obrigada pelas conversas e risadas, muito sucesso a todos vocês!

À minha amiga Bárbara V. G. de Viveiros, só tenho que agradecer pela supervisão durante o ensaio de SVET e também por toda a ajuda com os ensaios de SIET. Sua participação e orientação na metodologia destas análises fizeram toda a diferença para a conclusão desta tese. Muito obrigada!

Ao professor Jesualdo Rossi, Frederico Nigro e Ana Ligia Micelli, por confiarem no meu trabalho, com vocês aprendi muito sobre materiais odontológicos. Muito obrigada!

Um agradecimento especial aos membros da banca do exame de qualificação (Dr. Renato Altobelli Antunes e Dr. Caio Palumbo de Abreu) e aos membros da banca de defesa (Dr. Renato Altobelli Antunes, Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins e a Dra. Maysa Terada) pelas contribuições e também pelo interesse e disponibilidade para correção deste trabalho.

Um agradecimento especial ao CELAP/IPEN (“Centro de Lasers e Aplicações”) por disponibilizar o MEV e perfilômetro, estes resultados foram muito importantes para a conclusão deste trabalho.

À Larissa Otubo do CECTM/IPEN (“Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais”) por se dispor a comparecer ao IPEN para que fosse possível a utilização do MEV, principalmente durante a pandemia. Muito obrigada!

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa para a realização deste trabalho.

À Bruna e Paula, membros da secretaria da Pós-Graduação do IPEN pela colaboração e retirada de dúvidas nesta fase final da tese. Muito obrigada!

A todos os familiares e amigos de longa data que contribuíram para a finalização desta tese, a palavra de incentivo de vocês é que me fizeram continuar. Serei eternamente grata a cada um de vocês!

RESUMO

BERBEL, Larissa Oliveira. **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Ti-6Al-4V PARA IMPLANTES DENTÁRIOS EM MEIOS AERADOS E DEAERADOS**. 2021. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN. São Paulo.

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na odontologia, principalmente como implantes dentários, devido à sua biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. A resistência à corrosão do titânio ocorre pela formação de um filme fino de óxido passivo de TiO_2 em contato com o oxigênio. Esta camada é aderente e estável na superfície, e capaz de atuar como barreira protetora entre o substrato e o meio corrosivo. No entanto, a literatura associa a peri-implantite a grandes aumentos de produtos de corrosão de titânio e suas ligas ao redor de implantes em presença da inflamação em comparação com implantes em pessoas saudáveis. Assim, é importante a identificação dos fatores presentes no microambiente peri-implantar que possam reduzir a resistência à corrosão do titânio. O objetivo deste estudo foi investigar e simular condições inflamatórias *in vitro* a fim de determinar quais fatores afetam a resistência à corrosão de implantes dentários fabricados com a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) utilizada para simular o efeito dos fluidos corpóreos. Foram investigados os efeitos do peróxido de hidrogênio, presente em infecções orais, da albumina, a deaeração do meio (para simulação das condições de pO_2 reduzida durante a inflamação) e de íons fluoreto, em solução de PBS com pH ajustados para 3,0, 4,5 e 7,0. Também foi investigada a resistência à corrosão de implantes com conexão do tipo cone Morse de Ti-6Al-4V conectado a um pilar protético de aço inoxidável 316L por meio da avaliação da influência do efeito da conexão mecânica por batidas (3, 5 e 7) no mecanismo de corrosão. A avaliação da resistência à corrosão da liga de titânio foi realizada por técnicas eletroquímicas e caracterização da superfície (MEV). Os resultados mostraram que as condições mais favoráveis ao ataque corrosivo da liga Ti-6Al-4V são a presença no meio de um forte oxidante (H_2O_2), do pH ácido (pH 3,0), seja em presença ou ausência de fluoreto, presença de proteína e deaeração do meio fisiológico. As condições mais agressivas são típicas de situações presentes em infecções peri-implantares e de condições de fresta. O estudo da conexão pilar-implante mostrou que na junção entre um implante de Ti-6Al-4V e o pilar protético de aço inoxidável 316 L, a condição de fresta entre as interfaces foi o fator predominante no mecanismo de corrosão prevalecendo sobre o efeito de acoplamento galvânico.

Palavras-chave: Ti-6Al-4V, biomateriais, corrosão, implantes dentários.

ABSTRACT

BERBEL, Larissa Oliveira. **EVALUATION OF RESISTANCE TO CORROSION OF Ti-6Al-4V ALLOY FOR USE IN DENTAL IMPLANTS IN AERATED AND DEAERATED MEDIUM.** 2021. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN. Sao Paulo.

Titanium and its alloys are widely used in dentistry, mainly as dental implants, due to their biocompatibility and high resistance to corrosion. The corrosion resistance of titanium occurs through the formation of a thin passive film of TiO_2 by contact with oxygen. This layer is adherent and stable on the Ti surface, capable of acting as a protective barrier between the substrate and the corrosive medium. However, the literature associates peri-implantitis with large increases in corrosion products of titanium and its alloys around implants in the presence of inflammation compared to implants in healthy people. Thus, it is important to identify the factors present in the peri-implant microenvironment that can reduce the corrosion resistance of titanium. The aim of this study was to investigate and simulate inflammatory conditions *in vitro* for the purpose of determine which factors affect the corrosion resistance of dental implants manufactured with Ti-6Al-4V alloy in phosphate buffer solution (PBS) used to simulate the effect of body fluids. The effects of hydrogen peroxide present in oral infections, albumin, deaeration of the medium (to simulate the conditions of reduced pO_2 during inflammation) and fluoride ions, in PBS solution with pH adjusted to 3.0, 4.5 and 7.0 were investigated. The corrosion resistance of implants with a Ti-6Al-4V Morse taper connection joined to a 316L stainless steel prosthetic abutment was also investigated by evaluating the influence of the effect of mechanical connection by tapping with strikes (3, 5 and 7) in the corrosion mechanism. The evaluation of the corrosion resistance of the titanium alloy was carried out by electrochemical techniques and surface characterization (SEM). The results showed that the most favorable conditions for the corrosive attack of the Ti-6Al-4V alloy are the presence of a strong oxidizer (H_2O_2), acid pH (pH 3.0) whether in the presence or absence of fluoride ions, presence of protein and deaeration of the physiological environment. The most aggressive conditions are typical of situations present in peri-implant infections and crevice conditions. The study of the abutment-implant connection showed that at the junction between a Ti-6Al-4V implant and the 316 L stainless steel prosthetic abutment, the gap between the interfaces was the predominant factor in the corrosion mechanism, prevailing over the effect of galvanic coupling.

Key-words: Ti-6Al-4V, biomaterials, corrosion, dental implants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações sobre corrosão galvânica em implantes dentários ao longo dos anos.....	27
Figura 2 - Ilustração dos diferentes tipos de conexão de implantes dentários.	32
Figura 3 - Ilustração dos diferentes tipos de corrosão que podem atingir implantes dentários.....	35
Figura 4 - Mecanismo de corrosão em frestas.	40
Figura 5 - Exemplo de acoplamento galvânico entre implantes dentários.	41
Figura 6 - Distribuição de cargas em proteínas com relação ao pH do meio.	51
Figura 7 - Forma estrutural da molécula de BSA em pH em condições fisiológicas normais (7,4) (Tipo N) e em pH abaixo do ponto isoelétrico (Tipo F).	52
Figura 8 - Isoterma de Langmuir.	54
Figura 9 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H ₂ O à 25 °C.	62
Figura 10 - Mapas de SVET do aço inoxidável ASTM F139 com potencial aplicado (E_{apl}) de $E = -435$ mV em (A); aumento do potencial de $E = -435$ mV até 610 mV (B); aumento do potencial de $E = -435$ mV até 660 mV e início da corrosão (C), superfície da amostra no eletrólito, MO (D); Imagem de MEV após o ensaio (E) e mapa gerado logo após imersão no eletrólito e $E_{apl} = 660$ mV (F).	65
Figura 11 - Discos de Ti-6Al-4V utilizados neste estudo (A) e a imagem de MEV da rugosidade da superfície dos discos de Ti anteriormente aos ensaios, aumento de 1800x (B).	70
Figura 12 - Ilustração esquemática da célula eletroquímica utilizada neste estudo para avaliação da resistência à corrosão dos discos de Ti-6Al-4V.....	71
Figura 13 - Em (A) disposição das entradas na célula eletroquímica, em (1) contra-eletrodo, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada de N ₂ (g), (4) saída de O ₂ (g) e (5) eletrodo de referência e (B) eletrodo de trabalho com área de 0,28 cm ² para inserção dos discos de titânio.	72
Figura 14 - Fluxograma das condições dos eletrólitos utilizados neste estudo.	74
Figura 15 - Representação esquemática de um implante em contato com região saudável e região com peri-implantite mostrando regiões com diferentes valores de pH em contato com o implante.	75
Figura 16 - Conexão pilar-implante utilizada neste estudo, tipo cone Morse (A) e martetele utilizado para fixar os componentes (B).	79

Figura 17 - Amostra conexão pilar-implante após embutimento e preparação da superfície, na sessão longitudinal (A) e sessão transversal (B), em [1] o aço inoxidável 316L e [2] Ti-6Al-4V.	79
Figura 18 - Arranjo experimental utilizado no estudo do acoplamento galvânico do conjunto pilar-implante, sendo [1] o eletrodo de trabalho, [2] contra eletrodo e [3] eletrodo de referência.	80
Figura 19 - Disposição dos eletrodos na célula eletroquímica, com o eletrodo vibratório em [1], o eletrodo de referência e terra em [2] e a amostra a ser ensaiada em [3].	81
Figura 20 - Disposição dos eletrodos e montagem da célula utilizada nos ensaios SIET.	85
Figura 21 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) com o tempo de imersão do Ti-6Al-4V em solução de PBS pH 3,0 em meio aerado e deaerado.	87
Figura 22 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) em função do tempo de imersão da liga Ti-6Al-4V em solução de PBS deaerada (pH 3,0) e com 1 % (v/v) de peróxido de hidrogênio em meio deaerado.	89
Figura 23 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) com o tempo de imersão da liga Ti-6Al-4V em solução de PBS pH 3,0 deaerada em presença de peróxido de hidrogênio sem e com albumina (BSA).	91
Figura 24 - Diagramas de Nyquist para o Ti-6Al-4V imerso em solução de PBS com pH 3,0 e em meio aerado e deaerado.	93
Figura 25 - Diagramas de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meios aerado e deaerado.	94
Figura 26 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS (pH 3,0) e deaerado com 1 % de peróxido de hidrogênio.	95
Figura 27 - Diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado contendo 1 % (v/v) de peróxido de hidrogênio.	96
Figura 28 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS com pH 3,0 e com 1% (v/v) de H ₂ O ₂ e deaerada com 1% (v/v) de H ₂ O ₂ e 1% de BSA.	97
Figura 29 - Diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS (pH 3,0) com 1% de H ₂ O ₂ ou com 1% de H ₂ O ₂ e 1% de BSA.	98
Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meio aerado, deaerado, deaerado com 1% de peróxido de hidrogênio e deaerado com 1% de peróxido de hidrogênio e 1% de BSA.	99

Figura 31 - Imagens obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V antes (metal base) e após ensaios eletroquímicos em vários meios (pH 3,0 e meio aerado e deaerado, H ₂ O ₂ em meio deaerado e o efeito sinérgico do H ₂ O ₂ e do BSA em meio deaerado).	102
Figura 32 - Análise por EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução PBS em diferentes condições: (A) pH 3 meio aerado; (B) pH 3 meio deaerado; (C) pH 3 meio com 1 % (v/v) H ₂ O ₂ e (D) pH 3 meio com 1 % (v/v) H ₂ O ₂ + 1 % (m/v) albumina.	103
Figura 33 - Potencial de circuito aberto para diferentes valores de pH em meios aerados.	107
Figura 34 - Potencial de circuito aberto para diferentes valores de pH em meios deaerados.	109
Figura 35 - Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) aerada em pH 7,0 ou 4,5.	110
Figura 36 - Diagrama de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) aerada e com pH 7,0 ou 4,5.....	111
Figura 37 - Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato deaerada e acidificada (pH 3,0 e 4,5).....	112
Figura 38 - Diagrama de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS deaerada em pH 4,5 e 3,0.	112
Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 4,5 e 7,0 em solução aerada.	114
Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 4,5 e 3,0 em solução deaerada.	114
Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após polarização anódica em meio (A) aerado pH 7,0, (B) aerado pH 4,5, (C) deaerado pH 4,5 e (D) deaerado pH 3,0.	116
Figura 42 - Espectros de EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios de polarização potenciodinâmica anódica solução PBS em diferentes condições: (A) pH 7,0 aerado; (B) pH 4,5 aerado; (C) pH 4,5 deaerado e (D) pH 3,0 deaerado.....	117
Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após imersão por 60 dias em meio (A) aerado pH 7,0; (B) aerado pH 4,5, (C) deaerado pH 4,5 e (D) deaerado pH 3,0.	120
Figura 44 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto para a liga de Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução tampão de fosfato (pH = 7,0), em solução aerada sem NaF e com adição de 1000 ppm de NaF, em meios aerado ou deaerado.....	121

- Figura 45 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS com pH 7,0 e com 1000 ppm de NaF em meio aerado e deaerado. 123
- Figura 46 - Diagramas de Bode (B) para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS com pH 7,0 e com 1000 123
- Figura 47 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) com pH ajustado em 7,0 em meio aerado com adição de 1000 ppm de NaF em meio aerado e deaerado. 125
- Figura 48 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após polarização anódica em pH 7,0 em meio (A) aerado sem fluoreto (B) aerado com 1000 ppm de fluoreto e (C) deaerado com 1000 ppm de fluoreto. 126
- Figura 49 - Análise por EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato em diferentes condições: (A) pH 7,0 aerado; (B) pH 7,0 + 1000 ppm de NaF aerado e (C) pH 7,0 + 1000 ppm de NaF deaerado..... 127
- Figura 50 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (pH 3,0) em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado. 129
- Figura 51 - Diagramas de Nyquist para a liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 3,0 em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado..... 132
- Figura 52 - Diagramas de Bode para a liga Ti-6Al-4V em contato com solução PBS (pH=3,0) com adição de diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado..... 133
- Figura 53 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH = 3,0 em meio deaerado em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado..... 134
- Figura 54 - Imagens da superfície da liga Ti-6Al-4V obtidas por MEV após polarização em solução tampão de fosfato (pH = 3,0) nas condições: (A) sem adições; (B) H₂O₂ + BSA (C) 1000 ppm de NaF, (D) NaF + H₂O₂, (E) NaF + BSA e (F) NaF + H₂O₂ + BSA. 136

- Figura 55 - Análise de EDS dos discos de Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato (pH = 3,0) em diferentes condições: (A) sem aditivos; (B) H₂O₂ + BSA (C) + 1000 ppm de NaF, (D) 1000 ppm de NaF + H₂O₂, (E) 1000 ppm de NaF + BSA e (F) 1000 ppm de NaF + H₂O₂ + BSA. 137
- Figura 56 - Resultados de medidas de perfilometria ótica do pilar protético de aço inoxidável 316L conectado ao implante dentário de Ti-6Al-4V após junção mecânica com 3, 5 e 7 batidas. 141
- Figura 57 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do implante de Ti-6Al-4V conectado ao pilar protético de aço inoxidável 316L por junção mecânica correspondente a 3, 5 e 7 batidas. Eletrólito: PBS com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) H₂O₂. 142
- Figura 58 - Mapas de SVET para a liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com números de batidas correspondentes a (A) 3, (B) 5 e (C) 7 após 2h de imersão em PBS (pH 3,0) com 1% (v/v) de H₂O₂. 145
- Figura 59 - Mapas de SVET para amostras da liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com número de batidas correspondente a (A) 3, (B) 5 e (C) 7 após 24h de imersão em PBS (pH 3,0) com 1% (v/v) de H₂O₂. 146
- Figura 60 - Visão geral e imagens obtidas por MEV da região de interface (seção longitudinal) das amostras da liga Ti-6Al-4V conectada ao aço 316L utilizando número de batidas correspondentes a (A) 3, (B) 5 e (C) 7, após 24h na solução PBS, com pH 3,0 e 1% (v/v) de H₂O₂. 147
- Figura 61 - Mapas de SVET das amostras com a seção transversal exposta ao meio corrosivo. As amostras correspondem a liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas, após 2h, 14h e 24h em PBS (pH 3,0) e com 1% (v/v) de H₂O₂. 149
- Figura 62 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras conectadas utilizando (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas e expostas por 24 h à solução PBS (pH 3,0) e com 1% (v / v) de H₂O₂. 150
- Figura 63 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 3 batidas após imersão (15 minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂. 151
- Figura 64 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 5 batidas após imersão (15 minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂. 151
- Figura 65 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 7 batidas após imersão (15

minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H ₂ O ₂	152
Figura 66 - Imagens de MEV das amostras de Ti conectado ao aço 316L obtidas (sessão longitudinal) com (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas, após imersão por 1, 4 e 7 dias em solução PBS, com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.	153
Figura 67 - Imagens por MEV da superfície das amostras (seção transversal) obtidas com (A) 3 batidas, (B) 5 batidas e (C) 7 batidas após 7 dias de exposição à solução PBS (pH 3,0) e 1% (v/v) de H ₂ O ₂ . (D) Corrosão no aço 316L da amostra com 3 batidas e (E) magnificação de (D).....	154
Figura 68 - Espectro de EDS da superfície da junção pilar-implante da amostra conectada com 3 batidas, após 7 dias de imersão em solução tampão de fosfato.....	155
Figura 69 - Proposição de mecanismo de corrosão predominante nas amostras deste estudo.....	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela de susceptibilidades do Ti e suas ligas em fluidos corpóreos:	39
Tabela 2 - Composição química (% massa) da liga Ti-6Al-4V usada neste estudo.	70
Tabela 3 - Condições da solução de PBS utilizada no estudo da simulação de condições inflamatórias.	74
Tabela 4 - Condições da solução de PBS utilizada no estudo do efeito das condições do meio.	76
Tabela 5 - Condições da solução de PBS utilizada no estudo do efeito de íons fluoreto.	76
Tabela 6 - Diferença de potencial entre os discos de Ti-6Al-4V em solução PBS (pH 3,0) aerada e deaerada.	88
Tabela 7 - Diferença de potencial entre os discos de Ti imersos em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado com 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.	90
Tabela 8 - Diferença de potencial entre a liga Ti-6Al-4V imersa em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado com 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.	92
Tabela 9 - Valores de potenciais obtidos no PCA após 3600 segundos, em meio de solução de PBS (pH 3,0).	92
Tabela 10 - Diferença de potencial entre a liga de Ti imersa em solução de PBS com 1 % (v/v) H ₂ O ₂ e 1 % (m/v) BSA com pH ajustado em 7,0 e 4,5, com condições de aeração.	108
Tabela 11 - Diferença de potencial entre a liga de Ti imersa em solução de PBS com 1 % (v/v) H ₂ O ₂ e 1 % (m/v) BSA com pH ajustado em 4,5 e 3,0, em condições com baixo acesso ao oxigênio.	109
Tabela 12 - Valores de potenciais no início e após 1 hora de ensaio para a liga de Ti imersa em solução de PBS com pH ajustado em 7,0 em presença ou não de íons fluoreto, em condições aeradas e deaeradas.	122
Tabela 13 - Valores de potenciais no início e após 1 hora de ensaio para a liga de Ti imersa em solução de PBS com pH ajustado em 3,0 nas seguintes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA + 1% H ₂ O ₂ , [2] 1000 ppm de NaF, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H ₂ O ₂ , [4] 1000 ppm de NaF + 1 % BSA, [5] Sem adição de fluoreto e outros compostos e [6] 1% de BSA + 1 % H ₂ O ₂ , todas em condições de deaeração.	131

Tabela 14 - Valores de potenciais em mV (no início e após 24 horas de exposição) na solução de PBS com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂ para o implante de Ti-6Al-4V e pilar protético de aço inoxidável 316L separados ou conectados com 3, 5 e 7 batidas. 144

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Atomic force microscopy (Microscópio de Força Atômica)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSA	Bovine serum albumin (albumina de soro bovino)
CECTM	Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais
CELAP	Centro de Laser e Aplicações
EDS	Energy dispersive x-ray spectroscopy (espectroscopia de energia dispersiva)
E_{corr}	Potencial de corrosão
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i_{pass}	Densidade de corrente de passivação
LABERP	Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores
LPS	Lipopolissacarídeos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PCA	Potencial de circuito aberto
PBS	Phosphate buffer solution (Solução tampão de fosfato)
PI	Ponto isoelétrico
PO	Perfilometria óptica 3D
ROS	Reactive oxygen species (Espécies de oxigênio reativas)
SECM	Scanning electrochemical microscopy (Microscópio Eletroquímico de Varredura)
SIET	Scanning ion-selective electrode technique (Técnica de varredura do eletrodo de íon seletivo).
SVET	Scanning vibrating electrode technique (Técnica de varredura do eletrodo vibratório)
XRF	X-Ray fluorescence (Fluorescência de Raios-x)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
2.3 Justificativa	26
3 REVISÃO DA LITERATURA	28
3.1 Biomateriais metálicos	28
3.2 Passivação do titânio	29
3.3 Tipos de conexão pilar-implante	31
3.4 Corrosão de implantes dentários	34
3.4.1 Corrosão em Frestas.....	39
3.4.2 Corrosão Galvânica.....	40
3.5 Peri-implantite	43
3.6 Influência do peróxido de hidrogênio na resistência à corrosão	47
3.7 Influência da proteína na resistência à corrosão	49
3.8 Influência de íons fluoreto na resistência à corrosão	57
3.9 Efeito do pH na resistência à corrosão de implantes dentários	60
3.10 Técnicas Eletroquímicas locais	63
3.10.1 Técnica de varredura do eletrodo vibratório	63
3.10.2 Técnica do eletrodo seletivo de íons de varredura	66
4 MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1 Avaliação da corrosão das ligas de Ti-6Al-4V em diferentes meios	70
4.1.1 Materiais.....	70
4.1.2 Arranjo experimental	71
4.1.3 Meios de ensaio	72
4.1.3.1 Simulando condições inflamatórias e presença de albumina.....	72
4.1.3.2 Efeito das condições do meio (influência do pH).....	74
4.1.3.3 Efeito da adição de íons fluoreto.....	76
4.1.4 Ensaios eletroquímicos	77

4.1.4.1	Medidas de potencial de circuito aberto (PCA).....	77
4.1.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	77
4.1.4.3	Polarização potenciodinâmica anódica (PPA).....	77
4.1.5	Condições do ensaio	77
4.1.6	Ensaio de imersão	78
4.1.7	Caracterização dos discos de Ti-6Al-4V.....	78
4.2	Avaliação da corrosão por acoplamento galvânico de implante dentário de Ti-6Al-4V conectado a pilar protético de aço inoxidável 316L	78
4.2.1	Materiais.....	78
4.2.2	Arranjo experimental	80
4.2.3	Técnicas eletroquímicas globais	80
4.2.3.1	Medidas de potencial de circuito aberto (PCA).....	80
4.2.4	Técnicas eletroquímicas locais.....	81
4.2.4.1	Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET).....	81
4.2.4.2	Técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET).....	83
4.2.5	Ensaio de imersão.....	85
4.2.6	Perfilometria ótica.....	86
4.2.7	Caracterização da superfície.....	86
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1	Simulando condições inflamatórias e presença de proteína (albumina)	87
5.1.1	Medidas de potencial de circuito aberto (E) em função do tempo.....	87
5.1.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	93
5.1.3	Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)	99
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	101
5.2	Efeito das condições do meio (Influência do pH).....	107
5.2.1	Resultados de potencial de circuito aberto.....	107
5.2.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	110
5.2.3	Resultados de polarização potenciodinâmica anódica.....	113
5.2.4	Observação da superfície da liga Ti-6Al-4V por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e após ensaio de imersão por 60 dias.	115
5.3	Efeito das condições do meio (Influência de íons fluoreto)	121
5.3.1	pH neutro.....	121

5.3.1.1 Potencial de circuito aberto.....	121
5.3.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	122
5.3.1.3 Polarização potenciodinâmica anódica.....	124
5.3.1.4 Observação da superfície da liga de Ti por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semi-quantitativa da superfície após polarização anódica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	126
5.3.2 pH ácido	129
5.3.2.1 Potencial de circuito aberto.....	129
5.3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	132
5.3.2.3 Polarização potenciodinâmica anódica.....	134
5.3.2.4 Observação da superfície da liga de Ti por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semi-quantitativa da superfície após polarização anódica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	135
5.4 Acoplamento galvânico	141
5.4.1 Perfilometria ótica.....	141
5.4.2 Potencial de circuito aberto (PCA)	142
5.4.3 Técnica de varredura do eletrodo vibratório – seção longitudinal	145
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura após ensaio de SVET	147
5.4.5 Técnica de varredura do eletrodo vibratório – seção transversal	148
5.4.6 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras expostas ao meio pelo ensaio SVET.....	149
5.4.7 Técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET).....	150
5.4.8 Análise por MEV da superfície exposta a ensaios de corrosão.....	153
CONCLUSÕES	158
TRABALHOS FUTUROS.....	160
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161

1 INTRODUÇÃO

O titânio (Ti-cp) e suas ligas são amplamente utilizados na manufatura de implantes dentários devido às suas propriedades favoráveis para inserção nos fluidos corpóreos tais como, excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, estabilidade química e boa osseointegração (ASSIS et al., 2006; MOUHYI et al., 2012; DAI et al., 2016; ALVES et al., 2017). Entre as propriedades citadas, o foco deste estudo é a resistência à corrosão.

A resistência à corrosão do titânio e suas ligas se deve à formação espontânea de um filme de óxido (TiO_2), compacto e aderente, cuja formação ocorre assim que este metal entra em contato com o oxigênio e meios aquosos (DAI et al., 2016; PRASAD et al., 2015). Apesar da proteção conferida às ligas de Ti devido à presença do filme de óxido, vale ressaltar que esse filme não é isento de defeitos, ou seja, as camadas protetoras de óxido que separam o metal do meio não são barreiras isolantes perfeitas (BOLAT et al., 2013). Os fluidos corpóreos quando em contato com biomateriais metálicos, por se tratarem de meios corrosivos, podem desencadear processos de corrosão nestes materiais. Dessa forma, é importante o estudo da corrosão de implantes dentários em condições próximas àquelas ao qual este implante estará submetido.

Segundo MANAN et al. (2017), as condições internas do corpo humano são muito diferentes daquelas observadas em outros ambientes. Por exemplo, um metal que apresenta boa resistência à corrosão ao ar pode sofrer corrosão dentro do corpo humano, dependendo das condições do meio. A região bucal apresenta várias condições que são capazes de acelerar os processos corrosivos nos implantes dentários, tais como, variação de pH (MORENO et al.; 2013), presença de proteínas (SILVA-BERMUDEZ; RODIL, 2013), presença de bactérias (APAZA-BEDOYA et al., 2017), propriedades físicas e químicas dos alimentos e líquidos (MANAN et al., 2017), presença de agentes corrosivos, como os íons fluoreto, encontrados em cremes e enxaguantes bucais (APAZA-BEDOYA et al., 2017), alta concentração de íons cloreto em saliva (REVATHI et al., 2016), temperatura e variação de temperatura, condições da saúde oral (MANAN et al., 2017) e, principalmente, a combinação de um meio fisiológico corrosivo com cargas cíclicas e desgaste, estes

fatores tendem a aumentar a liberação de íons metálicos na região bucal (JUANITO et al.; 2015).

As características do meio em contato com os materiais metálicos de implante são importantes para uma inserção segura destes biomateriais nos fluidos corpóreos, uma vez que o sucesso dos implantes depende da biocompatibilidade e aceitação deste pelo tecido vivo. A biocompatibilidade dos metais depende de seu comportamento frente à corrosão, pois, quanto maior a taxa de corrosão dos implantes, maior será a liberação de íons metálicos nos fluidos corpóreos, aumentando os riscos de efeitos adversos (ASRI et al., 2017).

O estudo da corrosão em implantes dentários é de grande importância porque a dissolução de íons metálicos das ligas utilizadas na região bucal pode causar inflamação e alergias próximas ao local do implante (GAO et al., 2018). No caso da liga Ti-6Al-4V, o vanádio é um elemento tóxico em sua forma elementar e seus óxidos, sendo associado à iniciação da inflamação que leva a osteólise, que é a reabsorção do tecido ósseo pelos osteoclastos (CORDEIRO et al., 2017), efeitos neurotóxicos (CORDEIRO et al., 2017), neuropatia, que é um distúrbio neurológico que atinge os nervos (BOLAT et al., 2013) e também, a osteomalácia, que é a deficiência de vitamina D e cálcio dos ossos, tornando-os frágeis e quebradiços (BOLAT et al., 2013). Além disso, o alumínio (Al) tem sido relacionado às doenças neurodegenerativas, tais como o Alzheimer, (BOLAT et al., 2013, CORDEIRO et al., 2017). A dissolução de íons metálicos de implantes também pode desencadear condições inflamatórias, como a peri-implantite.

A peri-implantite é uma doença inflamatória que pode levar a falha e, posteriormente, à perda do implante dentário. Apesar de ser comum, sua etiologia ainda não foi totalmente desvendada. Todavia, estudos têm correlacionado a peri-implantite com muitas causas, tais como, a presença de biofilme (RODRIGUES et al.; 2016), produtos de corrosão (RODRIGUES et al., 2016; MOUHYI et al., 2012), excessivo estresse mecânico (MOUHYI et al., 2012) e histórico de doenças periodontais (RODRIGUES et al., 2016). Devido a todos estes fatores, há grande interesse em se conhecer os principais causadores de processos corrosivos em implantes dentários, durante inflamação peri-implantar.

Vários tipos de corrosão localizada são comuns em implantes dentários, entre estes, a corrosão em frestas e a galvânica. A corrosão em frestas está associada a

áreas de difícil acesso de oxigênio entre duas superfícies próximas, e/ou regiões oclusas (PRASAD et al., 2015). Dentro da fresta ocorre redução do pH do meio e aumento do teor de íons cloreto, os quais atuam na iniciação e propagação desta forma de corrosão. Com o aumento da acidez do meio, a camada de óxido da superfície de titânio pode ser atacada, acelerando o processo de corrosão (PRASAD et al., 2015). Este tipo de condição é comum em regiões de implante, especificamente entre o tecido biológico e o material metálico do implante e também na região da interface pilar-implante. Devido a estas condições, o ambiente peri-implantar é muito agressivo e pode afetar o comportamento frente à corrosão de materiais metálicos. Neste ambiente há grande variedade de espécies biológicas, entre elas, proteínas como a albumina, e espécies reativas de oxigênio (ROS), como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (ZHANG et al., 2018; BHOLA et al., 2011).

A corrosão galvânica ocorre quando próteses dentárias são fabricadas com ligas dissimilares, isso porque, em contato com a saliva, que atua como um eletrólito, é formada uma célula galvânica *in vivo*, devido a diferença de potencial entre os metais (BHOLA et al., 2011; CHATURVEDI, 2009). A diferença de potencial gerada a partir da célula galvânica produz um fluxo de corrente elétrica que acelera a corrosão do metal menos nobre, além disso, este fluxo de corrente elétrica pode passar pela junção metais/tecidos, causando dores ao paciente (CHATURVEDI, 2009).

Assim que os biomateriais metálicos entram em contato com os fluidos corpóreos, os processos de corrosão podem ser iniciados. Portanto, é importante a investigação da resistência à corrosão *in vitro* de implantes dentários inseridos em meios que apresentem condições próximas àquelas encontradas na região bucal. Para avaliação da corrosão podem ser utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas pois o processo corrosivo é impulsionado por reações eletroquímicas entre o metal e o meio ao qual está exposto (IZQUIERDO et al., 2014).

Neste trabalho, a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V foi investigada por meio de ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato (PBS). A hipótese para este estudo foi que, em ambientes com baixo teor de oxigênio (baixa pO₂), a repassivação do Ti é dificultada, reduzindo a resistência à corrosão da liga. O presente estudo concentrou-se em simular condições típicas de fresta e de inflamação no comportamento frente à corrosão da liga Ti-6Al-4V. A investigação

sobre os efeitos dos principais componentes em meios inflamatórios no comportamento eletroquímico da liga de titânio, como o pH, presença de albumina, presença de H₂O₂, adição de íons fluoreto e condições de aeração, é recente.

Este estudo também avaliou o efeito do acoplamento galvânico de implantes dentários no mecanismo de corrosão da liga de Ti-6Al-4V conectada a um pilar protético de aço inoxidável 316L. Esta investigação ainda é nova e a revisão da literatura permitiu observar que não existem estudos que avaliaram o mecanismo de corrosão da junção destas duas ligas nas condições de fluidos corpóreos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V utilizada em implantes dentários em meios que simulem condições típicas de frestas e de peri-implantite às quais os implantes são submetidos.

2.2 Objetivos Específicos

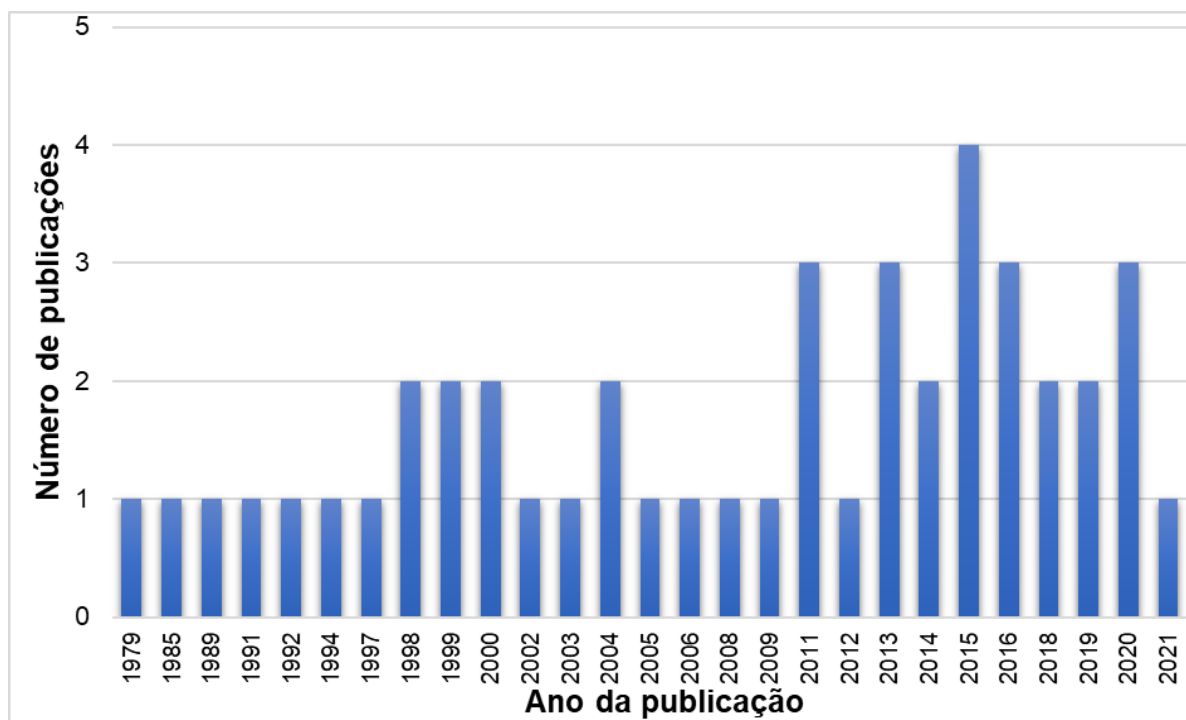
1. Investigar o efeito da remoção de oxigênio (deaeração para simulação de condição de frestas), alteração do pH do meio corrosivo e a adição do peróxido de hidrogênio.
2. Investigar a influência de proteína (albumina) na resistência à corrosão de implantes dentários.
3. Investigar a influência da presença de íons fluoreto no meio corrosivo.
4. Avaliar o comportamento frente à corrosão de um implante dentário de Ti-6Al-4V conectado a um pilar protético de aço inoxidável 316L.

2.3 Justificativa

A inserção de materiais metálicos nos fluídos corporais requer muitos cuidados, uma vez que partículas dos implantes podem ser liberadas no corpo humano. Um biomaterial metálico deve atender a certos requisitos antes de ser inserido no corpo humano, apresentando propriedades tais como, biocompatibilidade; osseointegração; resistência mecânica e resistência à corrosão. Estudos minuciosos da resistência à corrosão de ligas utilizadas na manufatura de implantes dentários devem ser realizados de maneira a simular as condições mais próximas do meio ao qual o biomaterial metálico estará inserido. Este trabalho teve como objetivo investigar os determinantes da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V, empregando o uso de H_2O_2 como um substituto das espécies reativas de oxigênio (ROS) encontradas em processos inflamatórios, albumina (proteína típica de fluidos fisiológicos), deaeração para simular condições reduzidas de pO_2 durante inflamação, e redução do pH, simulando a acidez encontrada em condições de frestas e inflamação e a adição de íons fluoreto que são frequentemente encontrados em géis e enxaguantes bucais, a fim de avaliar a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V em diferentes meios. A investigação sequencial dos principais componentes na determinação do comportamento eletroquímico da liga de titânio em meios inflamatórios de acordo com o seu pH, presença de albumina, presença de H_2O_2 e condições de aeração, ainda é nova.

Do total de 45 trabalhos publicados ao longo dos últimos 42 anos, conforme observado na Figura 1, a avaliação da corrosão galvânica entre um implante dentário do tipo cone-Morse de Ti-6Al-4V conectado a um pilar protético de aço inoxidável 316L, ainda não foi profundamente estudada. Este estudo ainda é recente, uma vez que a proposição do uso deste tipo de implante conectado a um pilar protético com material dissimilar é nova. A abordagem e a metodologia aplicada neste estudo que conta com a aplicação de técnicas eletroquímicas locais e investiga o efeito do número de batidas para a conexão do pilar e implante na avaliação da corrosão galvânica de implantes dentários, não foram encontradas na literatura.

Figura 1 - Publicações sobre corrosão galvânica em implantes dentários ao longo dos anos.



Fonte: autor da tese, adaptado de SCOPUS (2021).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomateriais metálicos

Biomaterial é definido como qualquer material de origem sintética ou natural, que pode ser utilizado na substituição de tecidos, órgãos ou função do corpo, por curto ou longo período de tempo, melhorando a qualidade de vida do paciente (RAVOIU et al., 2018).

WILLIAMS (2009) define os biomateriais como:

“Uma substância projetada para assumir uma forma que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é utilizada para direcionar por controle de interações em sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico em humanos e medicina veterinária.”

A história dos primeiros implantes remete aos povos egípcios e culturas da América do Sul utilizando diversos materiais tais como, pedra, bambu, cobre e o ferro. O uso de biomateriais metálicos vem sendo estudado desde o século 19, porém, na década de 50, os metais comumente utilizados para substituição óssea na área ortopédica eram o ferro, o ouro e a prata. Nos últimos 50 anos, a ciência e engenharia de biomateriais apresentou um enorme avanço no desenvolvimento e na seleção de biomateriais biocompatíveis, dentre eles, os metais e ligas que melhor atendem aos requisitos necessários para seu uso no corpo humano (ASRI et al., 2017; NANDA et al., 2021; SAINI et al., 2015).

Os biomateriais utilizados na manufatura de dispositivos médicos e instrumentos que entram em contato com o corpo humano devem atender a alguns requisitos essenciais para serem inseridos no corpo com segurança, tais como, biocompatibilidade, excelente propriedade mecânica, força adequada, módulo de elasticidade equivalente ao da estrutura óssea, alta resistência ao desgaste, resistência à fadiga, dureza e alta resistência à corrosão (RAVOIU et al., 2018; ASRI et al., 2017; PATEL; GOHIL, 2012).

Dentre os biomateriais metálicos comumente utilizados na área médica e odontológica pode-se citar o titânio e suas ligas, o aço inoxidável 316L, o magnésio e suas ligas, ligas à base de cobalto (Co-Cr), tântalo e o níquel-titânio (NiTi) (ASRI et al., 2017). No presente estudo foi avaliada a resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V e o aço inoxidável 316L como pilar protético. A liga de Ti apresenta excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, estabilidade química e boa osseointegração, porém, seu custo é alto em comparação com o aço inoxidável 316L, que apresenta as seguintes propriedades: biocompatibilidade, baixo custo, resistência à corrosão e fácil processamento (ASSIS, 2006; MOUHYI et al., 2012; DAI et al., 2016; ALVES et al., 2017; SIMIONESCU et al., 2018).

A biocompatibilidade é uma das propriedades mais importantes para implantes dentários. Ela pode ser definida como a capacidade de um material ser utilizado em tecidos vivos sem causar reações adversas, ou seja, quando um biomaterial é inserido no corpo humano ele deve evitar processos inflamatórios, irritação, toxicidade e ação mutagênica ou carcinogênica (ASRI et al., 2017).

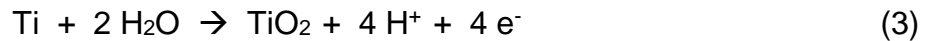
3.2 Passivação do titânio

O titânio é um metal muito reativo que, quando exposto ao ar ou à água, forma rapidamente uma fina camada de óxido com uma espessura de 2 a 10 nm, passivando e protegendo a superfície do metal (GALAN Jr; VIEIRA, 2013). O filme passivo formado sobre o Ti ou suas ligas é uma mistura de TiO (parte interna), TiO₂ e Ti₂O₃, ambos localizados no topo do filme passivo (RAHIMI et al., 2021a). Devido a formação desta camada de óxido, espessura controlada, rápida formação e a capacidade de se reparar instantaneamente quando danificada, o Ti e suas ligas é uma das primeiras escolhas para aplicações intraósseas (SAINI et al., 2015).

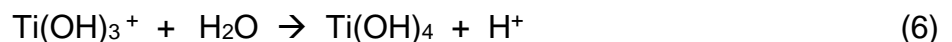
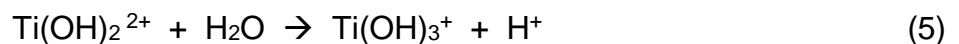
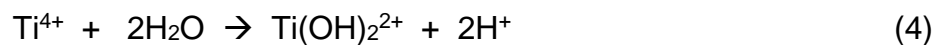
O oxigênio, por ser um elemento relativamente eletronegativo que precisa de 2 elétrons para completar o octeto, é capaz de se ligar aos elétrons de valência do átomo de titânio (Ti⁴⁺), formando uma fina camada de óxido na superfície do metal (PRASAD et al., 2015). A formação do filme de óxido é determinada pela difusão de íons metálicos para a superfície, ou seja, é necessária a oxidação do titânio para a formação do TiO₂, de acordo com a Equação 1 (ASSERGHINI et al., 2018).



O Ti quando em contato com o ar e a água, irá reagir formando a camada de óxido na superfície, de acordo com as Equações 2 e 3 (PRASAD et al., 2015).



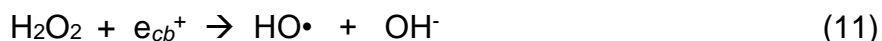
Porém, o Ti^{4+} não é estável em solução aquosa, de maneira que o Ti sofre hidrólise em reação aquosa, formando o $\text{Ti}(\text{OH})_4$. As Equações 4-6 mostram as reações de hidrólise do Ti^{4+} em solução aquosa (ASSERGHINI et al., 2018).



Apesar da formação da camada de óxido na superfície do titânio, essa barreira protetora não é indestrutível, podendo ocorrer a quebra do filme de óxido e a sua repassivação (BOLAT et al., 2013; IZQUIERDO et al., 2014). A camada de TiO_2 não é estável sob condições ácidas e depende do pH do meio para seu bom desempenho como protetor da corrosão do Ti e suas ligas (POZHITKOV et al., 2015).

O filme de óxido presente no titânio e suas ligas em contato com a água, pode gerar espontaneamente H_2O_2 e seus produtos de oxidação, conforme as Equações 7-11 (SHIBATA; TANIMOTO, 2015):





ASSERGHINI et al. (2018) investigaram a formação do filme de TiO_2 utilizando microscópio eletroquímico de varredura (SECM) e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. O SECM em modo potenciométrico mostrou que ocorreu formação do óxido na superfície do titânio (Ti-cp) polido e em contato com solução de PBS em pH 7,3 após vários minutos, com diminuição local do pH na solução. Ensaios de impedância constataram que a resistência superficial aumentou com o crescimento do TiO_2 .

ASSERGHINI et al. (2017) verificaram o crescimento de óxido em solução de PBS com pH 7,3 em discos de Ti-cp polidos utilizando o SECM com um microeletrodo de platina com diâmetro de 25 μm , este microeletrodo foi colocado a 100 μm da superfície do Ti em solução de PBS contendo 1,2 mM de ferricianeto metanol (FcMeOH), na qual, uma série de curvas de aproximação Z foram registradas em diferentes tempos, desde o momento da imersão até 40 minutos, mostrando que o tempo de formação da camada passiva sobre a superfície do titânio foi relativamente longo. Os valores do coeficiente de taxa efetiva (K_{eff}) para a reação da regeneração do mediador foram estimados por meio do método de Wittstock, e este foi apresentado na forma de curvas em diferentes tempos, de maneira a interpretar a cinética de redução de FcMeOH^+ na superfície do Ti-cp. Os resultados mostraram que há diminuição dos valores de K_{eff} entre 9 e 20 minutos, o que significa uma mudança no comportamento do titânio de condutor para isolante, sugerindo o crescimento do filme passivo. Medidas de potencial de circuito aberto comprovaram que a formação do filme de óxido (TiO_2) é dependente do tempo e pode levar alguns minutos até ser formado.

3.3 Tipos de conexão pilar-implante

Existem diversos tipos de sistemas de implantes, com diferentes conexões da interface pilar-implante, como internas, externas e cônica (Figura 2).

Figura 2 - Ilustração dos diferentes tipos de conexão de implantes dentários.



Fonte: autor da tese, adaptado de IMPLANTART (2021).

As conexões entre as partes (pilar-implante) deve apresentar estanqueidade ou estabilidade biológica, evitando a entrada de componentes presentes nos fluidos corpóreos na região interna do implante, e isso pode ser conseguido por diferentes tipos de vedação (KHORSHIDI et al., 2016; BAJOGHLI et al., 2016).

As vedações dos implantes dentários podem ser do tipo flange ou cone Morse, no qual, os implantes do tipo hexágonos externos ou internos usam uma vedação do tipo flange, neste modelo um parafuso toca duas das superfícies dos flanges, permitindo que a parte interna do implante seja selada. Já a vedação de um implante do tipo cone Morse se deve à sua configuração cônica interna, na qual um pilar protético e um implante se encaixam em uma imagem espelhada (MICELLI et al., 2020).

Trabalhos da literatura têm reportado que como os implantes dentários são implantados com o ombro do implante no nível da crista óssea alveolar e na região crestal, a interface pilar-implante pode sofrer a infiltração bacteriana no interior do implante, devido a presença de uma fresta entre as partes e, conseqüentemente,

perda óssea quando comparado com implantes dentários de uma única peça (TSUGE et al., 2008).

Os implantes dentários com conexão do tipo cone Morse se tornaram uma alternativa aos outros tipos de conexão pilar-implante. Isto ocorreu por este tipo de conexão apresentar melhor ajuste entre as partes, dificultando a entrada de bactérias na parte interna do implante, como também a diminuição do afrouxamento do pilar e melhora da estabilidade mecânica, diminuindo a reabsorção óssea peri-implantar (PERUZZETO et al., 2016; BOZKAYA; MÜFTÜ, 2005; MORIS et al., 2012). Porém, estudos da literatura com o objetivo de avaliar a entrada de bactérias em diferentes tipos de conexões pilar-implante mostram que pode ocorrer infiltração bacteriana ou de fluídos corpóreos em implantes do tipo cone Morse (HUNG et al., 2019; HARDER et al., 2012; ALOISE et al., 2010; BAJOGHLI et al., 2016).

Quando as peças - implante e pilar protético - são submetidas a esforços, pode ocorrer deformação de ambas e, conseqüente, afrouxamento da conexão, este efeito pode levar à infiltração por saliva, microrganismos, glicoproteínas e outros componentes dos fluidos corpóreos, fazendo com que o implante atue como um reservatório de bactérias, o que pode resultar na inflamação do tecido peri-implantar e, conseqüentemente, reabsorção óssea (ROMANOS et al., 2021; ALSHEHRI et al., 2017; BINON, 2000; SAHIN; AYYILDIZ, 2014; NASCIMENTO et al., 2012).

A infiltração por fluidos corpóreos pode permitir a entrada de bactérias comensais e/ou patogênicas, principalmente bactérias anaeróbias, devido à baixa disponibilidade de oxigênio (NASCIMENTO et al., 2012; SHADID et al., 2013; WENG et al., 2008).

O tamanho da fresta entre o pilar protético e o implante tende a aumentar a probabilidade de colonização bacteriana e seu alojamento na parte interna do implante, levando à acidificação local e condições inflamatórias. Um dos processos inflamatórios mais frequentes em pacientes com implantes dentários de duas partes é a peri-implantite, que é capaz de afetar o tecido mole e rígido ao redor do implante, levando a retenção óssea e que, a longo prazo pode levar a falha do implante (BAGGI et al., 2013).

Em seu estudo, HARDER et al. (2012) avaliaram a capacidade de vedação de conexões cônicas inoculadas com lipopolissacarídeos (LPS) com o objetivo de investigar a microinfiltração na região de fresta entre os implantes. Foi utilizado o LPS devido a seu pequeno tamanho molecular, sendo este capaz de penetrar até em espaços muito pequenos. Os resultados obtidos mostraram que mesmo em condições estáticas e de acordo com as referências de ajustes do fabricante entre o pilar e o implante pode ocorrer microinfiltração por LPS em nível molecular sendo que, este efeito pode ser ainda maior quando o implante é submetido a carga cíclica.

FARIA et al. (2011), compararam a contaminação das partes internas de diferentes tipos de implantes (hexagonal externa, hexagonal interna e cone Morse) inoculados com *Escherichia Coli*. As amostras permaneceram em tubo de ensaio por um período de 7 dias. Após este período, as amostras que estavam imersas em soluções que ficaram turvas foram transferidas para uma placa de Petri contendo TSA (Tryptic Soy Agar) e incubadas em estufa a 37 °C por 24 horas, para avaliação da viabilidade bacteriana. Os resultados deste estudo mostraram a presença de um baixo nível de contaminação na interface pilar-implante e a quantidade de infiltração bacteriana foi semelhante em todos os tipos de conexões estudados.

3.4 Corrosão de implantes dentários

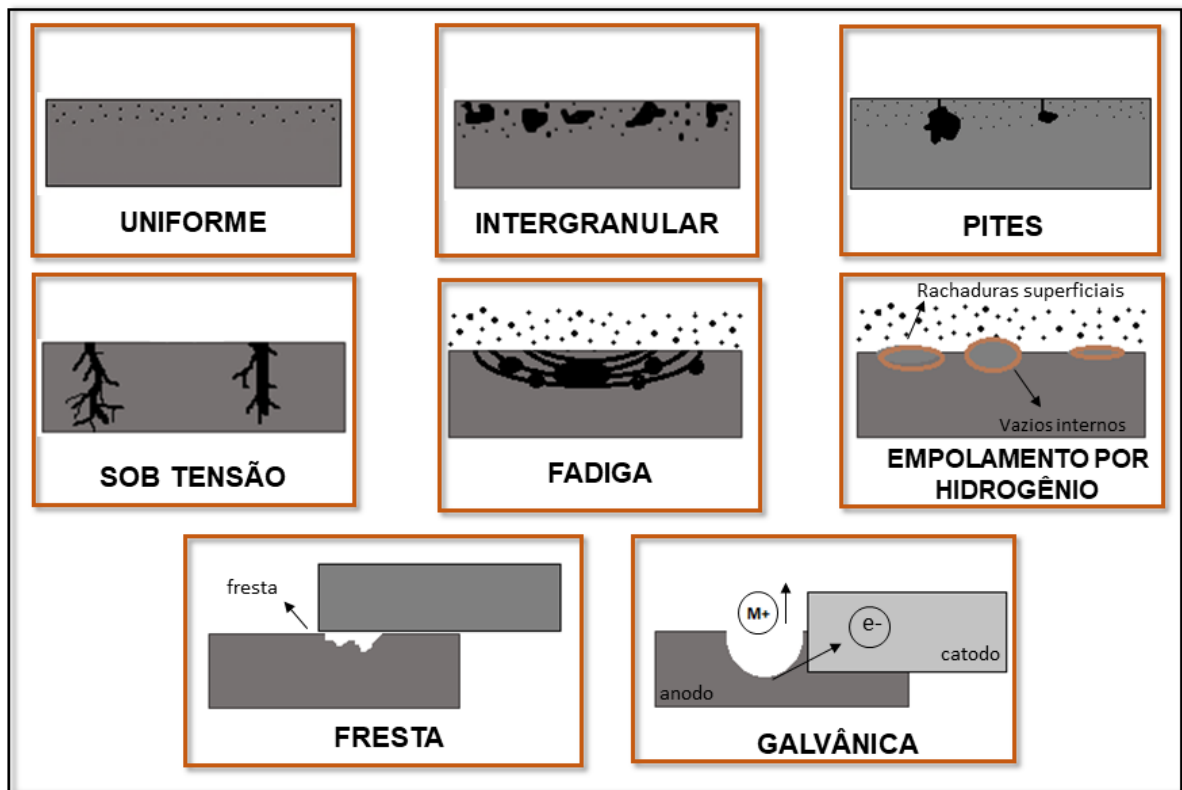
A corrosão pode ser definida como um processo resultante da ação do meio sobre o material, via reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio. O meio no qual o metal está inserido favorece o processo de corrosão, ou seja, a degradação de suas propriedades (PRASAD et al., 2015; GENTIL, 1998; MERÇON et al., 2004; AGARWAL et al., 2014).

O estudo dos mecanismos de corrosão em implantes dentários é muito importante, uma vez que a cavidade oral é capaz de simular uma célula eletroquímica, e o meio no qual o implante dentário está inserido é muito agressivo, pois a saliva apresenta diferentes tipos de vírus, bactérias, leveduras, fungos e seus produtos, como as enzimas e ácidos, células epiteliais e restos de alimentos, sendo que esta também é uma solução hipotônica que contém íons cloreto, potássio, sódio, compostos nitrogenados, proteínas e variação de pH. Neste meio, o metal/liga

menos nobre atua como ânodo, sendo que esta superfície é aquela que irá sofrer oxidação, produzindo elétrons livres e, conseqüentemente, resultando na corrosão do metal (CHATURVEDI, 2009).

Os implantes dentários estão suscetíveis a sofrerem vários tipos de corrosão, como galvânica, em frestas, por pites e intergranular, entre outros, conforme a Figura 3.

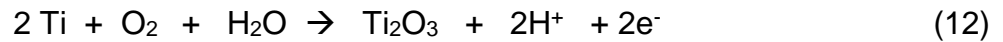
Figura 3 - Ilustração dos diferentes tipos de corrosão que podem atingir implantes dentários.



Fonte: autor da tese, adaptado de CHATURVEDI, 2009.

A interação entre o metal e o meio pode resultar em produtos de corrosão ao redor do implante. A proteção contra a corrosão do titânio e suas ligas se deve à presença da camada passiva de óxido. Todavia, esta camada de óxido pode ser quebrada devido à agressividade do meio bucal (ASRI et al., 2017; IZQUIERDO et al., 2014). De acordo com a literatura, o corpo humano contém áreas com diferentes valores de pH e concentrações de oxigênio, o que pode acelerar o processo de corrosão nos biomateriais metálicos (IZQUIERDO et al., 2014).

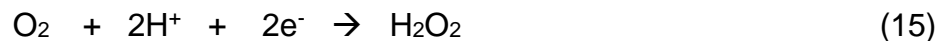
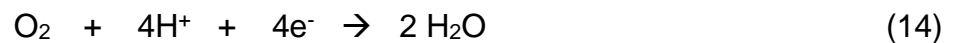
A meia-célula anódica que ocorre na dissolução do metal é descrita conforme a Equação 12:



Enquanto que na meia-célula catódica em meios neutros e aerados ocorre a redução de oxigênio, de acordo com a Equação 13:



Em condições de acidez e em meios aerados, a redução de hidrogênio pode resultar em H_2O e também na formação de peróxido de hidrogênio, como descrito nas Equações 14 e 15:



Quando o titânio e suas ligas sofrem corrosão ocorrem alterações físico-químicas na superfície do metal, entre elas, a quebra do filme passivo e a oxidação do titânio (SAFIOTI et al.; 2017). As reações eletroquímicas em implantes dentários ocorrem porque o metal/liga está exposto a diferentes gradientes de concentração, originárias das várias substâncias químicas presentes na saliva. Estes gradientes de concentração geram pilhas e, conseqüentemente, corrente elétrica. Quando o metal está em contato com microrganismos, um eletrodo metálico pode fornecer elétrons para as bactérias presentes em sua superfície, atuando como um biocátodo, e estas, por sua vez, podem fornecer elétrons para o material metálico, transformando-se em um bioânodo (POZHITKOV et al.; 2015). Devido aos gradientes de oxigênio e metabólitos, o implante dentário apresentará zonas catódicas e anódicas. A geração de corrente elétrica no material metálico em contato com as bactérias forma um circuito fechado, acelerando o processo de biocorrosão (SAFIOTI et al., 2017; POZHITKOV et al., 2015).

As condições do meio irão determinar o comportamento frente à corrosão de implantes dentários. Os fatores que podem afetar a resistência à corrosão de implantes dentários incluem mudanças bruscas de temperatura, presença de íons

cloreto, íons fluoreto, presença de biofilme, espécies reativas de oxigênio (ROS), presença de cadeia de aminoácidos que fazem parte das proteínas e acidificação local, que pode surgir devido à inflamação nos tecidos peri-implantares ou devido a presença de bactérias como *S. Mutans*, as quais liberam ácido lático, tornando o eletrólito mais agressivo e, conseqüentemente, promovendo a diminuição da resistência à corrosão do titânio e suas ligas (ASRI et al., 2017; SAFIOTI et al., 2017).

Durante a corrosão, os biomateriais metálicos liberam íons ou partículas metálicas na região bucal por diferentes processos, tais como, dissolução eletroquímica ou dissolução química (SILVA-BERMUDEZ; RODIL, 2013). Quando íons metálicos são liberados na região bucal há mudanças na resposta biológica do material liberado, podendo causar reações alérgicas, levando a formação de inflamação peri-implantar, o que diminui a vida útil do material (ASRI et al., 2017; DAUBERT et al., 2018). Uma preocupação acerca da liberação de partículas de titânio na região bucal é que estas não são bioinertes, e os produtos de corrosão possuem potencial imunogênico que age como estímulo secundário de processos inflamatórios, podendo potencializar a reabsorção óssea (SAFIOTI et al., 2017; DAUBERT et al., 2018).

SUN et al. (1997) avaliaram os efeitos dos íons metálicos (Cr, Al, Ni, Co, Ti e V) no metabolismo das células osteoblásticas. Foram cultivadas células ROS em meio de cultura F-12 contendo 28 mM HEPES (Ácido etanosulfônico 4,2 Hidroxi-etil 1-Piperazina), 1,1 mM CaCl₂, 5% NuSerum, 25 mM L-Glutamina e 125 U/mL de penicilina-estreptomicina por um período de 7 dias e, em seguida, foram adicionados os íons a serem analisados, porém em concentrações menores do que suas respectivas concentrações citotóxicas. Após 3 dias foram avaliadas a síntese do DNA, a atividade do succinato desidrogenase, atividades da fosfatase alcalina e a calcificação da cultura. Os dados apontaram que íons metálicos podem alterar o comportamento no metabolismo e diferenciação celular dos osteoblastos sendo que Ni, Co, Ti e V afetaram todos os parâmetros dos ROS, mostrando que estes elementos metálicos livres no corpo humano, mesmo em pequenas concentrações, podem afetar o funcionamento do sistema biológico.

BARBIERI et al. (2017) compararam a quantidade de íons dissolvidos a partir de dois tipos de amostras de Ti-cp com diferentes superfícies e imersas em saliva humana coletadas de 16 pacientes saudáveis. Os tipos de amostras foram divididos em dois grupos: no grupo A foram analisados os implantes com superfície jateada com partículas médias (250 µm) de óxido de alumínio e atacados com solução 3 % de ácido fluorídrico e 30 % de ácido nítrico; e, no grupo B foram avaliadas amostras com micro jateamento utilizando pó de fosfato de cálcio, seguido de acidificação em ácido fluorídrico 3 % e ácido nítrico a 30 %. O estudo teve como objetivo avaliar o efeito de diferentes preparações de superfície de implantes por ataque ácido e sua respectiva liberação de íons no meio ao qual está exposto. Os autores chegaram a conclusão que todos os implantes do grupo B imersos em saliva humana liberaram maiores quantidades de partículas metálicas de Ti, V e Ni em comparação com o grupo A, e em todos os intervalos de tempo. Este estudo mostrou a necessidade de uma investigação mais aprofundada que relacione a presença de íons metálicos liberados nos fluidos corporais com as doenças periodontais.

SILVA-BERMUDEZ e RODIL (2013) mostraram que em contato com soluções fisiológicas, os biomateriais em presença de proteína e moléculas orgânicas podem apresentar diferentes taxas de corrosão. Isto ocorre pois a adsorção de proteínas pode agir diminuindo ou aumentando as taxas de corrosão e a liberação de íons, dependendo das proteínas adsorvidas e de sua interação com a superfície e o eletrólito.

SAFIOTI et al. (2017) realizaram um estudo comparando os níveis de dissolução de Ti coletados em implantes de pacientes saudáveis e de pacientes com peri-implantite não especificando se era o Ti-cp ou suas ligas, e constataram que maiores quantidades de íons metálicos foram encontradas na placa submucosa, ao redor de implantes dentários de pacientes com peri-implantite, em comparação com pacientes saudáveis. Os resultados sugeriram corrosão da superfície do implante dentário, principalmente em condições inflamatórias.

De acordo com a Tabela 1, o Ti e suas ligas em contato com fluidos corpóreos estão susceptíveis a sofrer corrosão em meios contendo as seguintes condições:

Tabela 1 - Tabela de susceptibilidades do Ti e suas ligas em fluidos corpóreos:

Susceptível à corrosão em:	
Ti e suas ligas	Meio ácido
	Presença de íons fluoreto
	Presença de proteína
	Presença de peróxido de hidrogênio
	Deaeração do meio
	Presença de íons cloreto

Fonte: autor da tese.

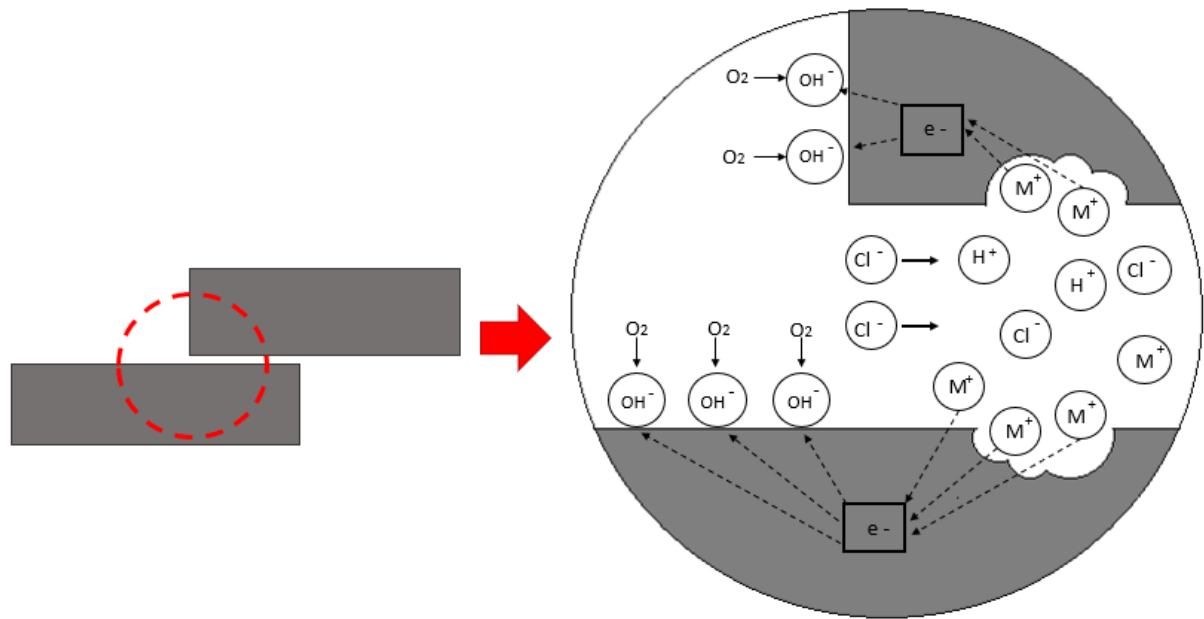
3.4.1 Corrosão em Frestas

A corrosão em frestas ocorre quando uma região oclusa possui uma baixa concentração de oxigênio enquanto outra região do material está em contato com um meio com concentração mais alta de oxigênio (GENTIL, 1998; KAMINAKA et al., 2014), formando assim, uma pilha de aeração diferencial. A região com menor concentração de oxigênio corresponde ao ânodo, e nesta região irá acontecer o processo de oxidação.

Conforme ilustra a Figura 4, a corrosão em frestas ocorre quando o oxigênio presente na região da fresta é consumido. Porém, a oxidação do metal produz cargas positivas na solução (H^+), e para balancear as cargas positivas, íons Cl^- migram para a região da fresta (BHOLA et al., 2011; KAMINAKA et al., 2014). Os íons cloreto combinam-se com os íons de hidrogênio formando HCl (Equação 16), diminuindo o pH na região da fresta para valores da ordem de 2 a 3 (GENTIL, 1998).



Figura 4 - Mecanismo de corrosão em frestas.



Fonte: autor, adaptado de BHOLA et al., 2011.

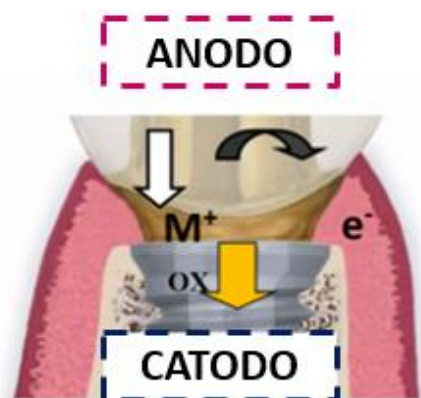
Os fatores essenciais na iniciação e propagação da corrosão em frestas são a diminuição do pH do meio e o aumento da concentração de íons cloreto da solução dentro da fresta. Este aumento da acidez do meio pode causar a dissolução da camada de óxido (TiO_2), acelerando o processo corrosivo (BHOLA et al., 2011; CHATURVEDI, 2009).

3.4.2 Corrosão Galvânica

O sistema de implantes dentários pode ser constituído por diferentes materiais, com propriedades dissimilares (BHOLA et al., 2011). Quando próteses dentárias são fabricadas com ligas dissimilares, os fluidos corporais podem atuar como eletrólito, formando uma célula galvânica *in vivo* (CHATURVEDI, 2009). Devido a diferença de potencial entre os metais dissimilares, a célula galvânica causa um fluxo de corrente elétrica capaz de acelerar o processo de corrosão. Esta corrente elétrica pode passar pela junção entre os metais e os tecidos, provocando dores ao paciente (CHATURVEDI, 2009).

Na corrosão galvânica, o metal menos nobre atua como ânodo, liberando íons metálicos na região bucal, enquanto o metal mais nobre, como cátodo (Figura 5). A formação do par galvânico ocorre quando há infiltração de saliva entre os implantes dentários e sua estrutura, formando uma célula galvânica *in vivo*. Este comportamento pode levar à corrosão do metal menos nobre, sendo que neste caso, há possibilidade de também ocorrer corrosão em frestas entre os metais acoplados (RECLARU; MEYER, 1994).

Figura 5 - Exemplo de acoplamento galvânico entre implantes dentários.



Fonte: adaptado de MELLADO-VALERO et al., 2018.

GEIS-GERSTORFER et al. (1994) em seu estudo, tiveram como objetivo determinar a perda global de componentes dos metais resultante do acoplamento galvânico de um implante de titânio com ligas de Ni-Cr como pilar protético. As ligas investigadas foram a Rexillum III (Jeneric Pentron, Wallingford Connecticut) que contém Be e pequenas quantidades de Mo, Al e Nb e a liga Wiron 88 (Wiron 88, Bego, Alemanha), que contém maiores quantidade de Cr e Mo em comparação com a liga anterior e também pequenas quantidades de Fe e Si. Empregando um modelo matemático simples que se baseia na Lei de Faraday, no qual foram utilizados dados obtidos de medições de densidades de corrente, compararam os resultados da perda de componentes da liga (Ti, Ni, Cr, Mo, Fe e Be), estas análises foram determinadas analiticamente por espectroscopia de absorção atômica (AAS). Os resultados foram adequados para o cálculo aproximado da perda de componentes da liga da junção pilar protético/implante. Conforme foi verificado nos ensaios, a

perda de componentes da liga ocorreu principalmente nas ligas Rexillium, sendo que em 24 horas de ensaio e com 3 medições individuais, a perda da liga Rexillium III foi entre 424 e 721 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$, enquanto que para a liga Wiron 88 em contato com o Ti, a perda variou entre 6,1 a 14,3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{dia}$, ou seja, a primeira liga mostrou-se menos resistente à corrosão do que a segunda. De acordo com os resultados, a liga Rexillium III não é recomendada para fabricação de pilares protéticos em contato com o Ti-cp. Os autores consideram que ainda são necessários mais estudos para investigar a corrosão galvânica, uma vez que, este tipo de corrosão pode resultar na dissolução de componentes da liga e geração de fluxo de corrente que pode levar à destruição óssea.

RECLARU e MEYER (1994) realizaram um estudo *in vitro* de 15 ligas protéticas acopladas ao Ti-cp, formando pares galvânicos. Foram avaliados os parâmetros eletroquímicos mostrando que ligas à base de ouro (Au), paládio (Pd) e de Ag-Pd apresentaram baixa atividade eletroquímica, ou seja, pares galvânicos com estas ligas podem ser usados, uma vez que as chances de ocorrer corrosão galvânica são baixas, porém, há o risco de desencadear o fenômeno de corrosão em fresta, com exceção do Ti-cp em contato com o ouro, que não apresenta riscos deste tipo de ataque. Porém, os autores sugerem que todas as ligas que possam ser utilizadas em contato com um material diferente devem atender a um certo número de fatores para que a inserção do par galvânico na região bucal seja segura, pois a intensidade do fenômeno galvânico depende do potencial do eletrodo, polarização, razão da área entre ânodo/cátodo, distância entre eletrodos, estado da superfície dos eletrodos, condutividade, passagem da corrente galvânica no meio eletrolítico, difusão, aeração e deaeração, pH e composição do eletrólito.

Al'OTAIBI et al. (2016) examinaram o comportamento frente à corrosão de implantes dentários em presença de saliva artificial de dois implantes de titânio similares (Ti-cp e Ti-6Al-4V) acoplados a uma liga de Co-Cr. Os ensaios de polarização revelaram que com o tempo de imersão, a corrente e a taxa de corrosão aumentaram, mostrando uma diminuição da resistência à corrosão destas ligas. Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) corroboraram com os resultados anteriores, no qual maiores tempos de imersão resultou em um aumento das correntes catódicas e anódicas e também da densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}} = 0,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) após 48 horas de imersão

em comparação com apenas 1 hora de imersão ($i_{\text{corr}} = 0,27 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), levando ao aumento da corrosão uniforme na superfície dos metais acoplados.

MELLADO-VALERO et al. (2018) analisaram o comportamento eletroquímico de cinco implantes dentários diferentes, especificamente ligas de cobalto-crômio (Co-Cr e CoCr-c), níquel-crômio-titânio (Ni-Cr-Ti), ouro (Au) e a liga Ti-6Al-4V acoplados ao Ti grau 2 em saliva artificial, em meio acidificado, contendo ou não íons fluoreto. O Au apresentou potenciais mais nobres (121 mV) e a liga de CoCr-c apresentou menores potenciais (- 611 mV) quando comparados as outras ligas acopladas ao Ti grau 2 em saliva artificial, porém em meio acidificado e em presença de fluoreto, o Ti grau 2 e a liga de Ti-6Al-4V apresentaram menores potenciais, em torno de - 1000 mV, o que mostra a susceptibilidade à corrosão do Ti e suas ligas em presença de íons fluoreto. A liga Ti-6Al-4V e o Ti grau 2 em presença de 1000 ppm de flúor e meio ácido (pH 3) foram atacados de maneira significativa, apresentando dissolução da superfície. O estudo mostrou que o comportamento galvânico, além da diferença de potencial causada pelas diferentes ligas, é dependente da composição do meio e dos materiais utilizados no acoplamento galvânico.

3.5 Peri-implantite

A peri-implantite é uma doença crônica inflamatória capaz de atingir os tecidos peri-implantares e progredir para a região óssea ao redor de implantes, levando a sua falha e destruição (KONSTANTINIDIS et al., 2015; POZHITKOV et al., 2015).

Os fatores relacionados à peri-implantite ainda não foram totalmente desvendados, porém, o fator etiológico primário se relaciona com a presença de bactérias na região bucal (KONSTANTINIDIS et al., 2015; CORREIA et al., 2017).

Estudos recentes têm mostrado que a peri-implantite pode estar relacionada a vários fatores, tais como, histórico de doença periodontal, placas bacterianas, produtos de corrosão, componentes da liga metálica, sangramentos e produtos oriundos da restauração metal-cerâmica (POZHITKOV et al., 2015). Segundo WILSON Jr et al. (2015), tais condições apontam para o fato de a peri-implantite ser

uma resposta à presença de corpos estranhos na região bucal, não dependendo apenas da presença de bactérias. A doença periodontal crônica tende a aumentar com a idade, porém, esta condição inflamatória atinge a maioria da população com idades entre 35 e 40 anos de idade (CORREIA et al., 2017).

Segundo SILVA-BERMUDEZ e RODIL (2013), a corrosão é uma das condições capazes de afetar o sucesso ou fracasso dos implantes dentários, sendo considerado um fator desencadeante da peri-implantite, podendo levar à falha do implante.

KONSTANTINIDIS et al. (2015) avaliaram a prevalência de doenças peri-implantares em uma clínica universitária, identificando os fatores de riscos destas doenças. Um total de 186 pacientes foram avaliados sendo que, 39,8% homens e 60,2% mulheres com idade média de 63 anos. Os resultados mostraram que doenças periodontais prévias foram o fator de risco mais significativo para o desenvolvimento da peri-implantite. CORREIA et al. (2017) selecionaram 202 pacientes e deste total, foi observado que 53% dos pacientes apresentavam um histórico crônico de peri-implantite. O diagnóstico e tratamento da peri-implantite foram realizados anteriormente à colocação do implante dentário. Após o tratamento, foi observado que a inserção de implantes na região bucal pode ser segura e viável. Durante este estudo foi observado que o primeiro ano após a inserção do implante na região bucal é crucial para a vida útil do implante, sendo a taxa da perda do implante maior durante este período, principalmente em pacientes com histórico de periodontite.

As condições inflamatórias crônicas se desenvolvem à medida que estímulos inflamatórios persistem ao redor de implantes na presença de macrófagos. A liberação constante destes mediadores inflamatórios resulta na ativação dos macrófagos. Assim, os macrófagos podem promover a invasão de células inflamatórias pela secreção de quimiocinas como IL-8, MCP-1, MIP-1 β , iniciando o processo inflamatório (FRANZ et al., 2011; JONES et al., 2007).

Os receptores Toll-like TLRs são receptores transmembranas de células inflamatórias presentes em macrófagos, neutrófilos e linfócitos. Estes receptores são capazes de reconhecer patógenos e moléculas endógenas de células submetidas ao estresse e lesão, desempenhando um papel crítico no sistema imune inato. Várias

publicações têm relatado que os receptores Toll-like (TRLs) podem auxiliar na interação entre íons eliminados em processos de corrosão ou desgastes e a produção de mediadores de processos inflamatórios, reconhecendo os invasores por meio de seus padrões moleculares associados ao patógeno, tais como lipopolissacarídeos, DNA e RNA viral (TAKAGI et al., 2007; PAJARINEN et al., 2009; OBANDO-PEREDA et al., 2014; VALLADARES et al.; 2014).

SAFIOTI et al. (2017) observaram um nível de resposta elevado de receptores Toll-like 4 (TLR-4), no epitélio gengival quando expostos aos íons de Ti e mostraram aumento da sensibilidade das células epiteliais em presença de bactérias. Os autores observaram também que a concentração de íons de titânio na região bucal foi maior em implantes de pacientes com peri-implantite em comparação com os saudáveis.

Entre os fatores relacionados à peri-implantite pode-se citar os lipopolissacarídeos (LPS) (BARÃO et al., 2011b). Os lipopolissacarídeos são moléculas altamente tóxicas, derivadas da membrana celular externa de bactérias gram-negativas. Estas moléculas são eliminadas quando há multiplicação da bactéria, ou quando estas são fagocitadas e degradadas pelas células de defesa (CRUZ-MACHADO, 2010). Ao entrar em contato com a superfície do titânio, as bactérias podem formar um ciclo patogênico capaz de alterar a superfície do titânio. LPS e *P. Gingivalis* apresentam uma alta afinidade de adsorção em superfícies de titânio corroídas e/ou rugosas, enquanto patógenos, tais como *S. Mutans*, podem acelerar os processos corrosivos por meio da liberação de íons capazes de acidificar o meio bucal (SAFIOTI et al., 2017)

BARÃO et al. (2011b) avaliaram o comportamento eletroquímico do titânio em presença de lipopolissacarídeos (LPS). No estudo dos autores foram utilizados 36 discos de Ti grau 2 que foram divididos em 12 grupos, de acordo com o pH da saliva (pH 3,0; 6,5 e 9,0) e presença de *Escherichia coli* LPS (0; 0,15; 15 e 150 $\mu\text{g/mL}$). Curvas de polarização forneceram os parâmetros de corrosão (potencial de corrosão - E_{corr} , densidade de corrente de corrosão - I_{corr} e densidade de corrente de passivação - I_{pass}) mostrando que os discos de Ti imersos em meios ácidos (pH 3,0) contendo maiores concentrações de LPS apresentaram um aumento da taxa de corrosão nestas condições, uma vez que observou-se um aumento dos valores de

I_{corr} ($6,63 \times 10^{-8}$ A/cm²) e diminuição do E_{corr} (- 0,65 V) em comparação com o controle (sem adição de LPS) que apresentou I_{corr} $1,2 \times 10^{-8}$ A/cm² e E_{corr} de -0,34 V.

WILSON Jr. (2009) avaliou a relação entre excesso de cimento de restaurações e inflamações peri-implantares. Próteses de implantes cimentadas são muito utilizadas devido à sua simplicidade, porém este tipo de prótese pode gerar excesso de cimento no implante e nos tecidos moles ao redor do implante, desencadeando a doença peri-implantar. Um total de 39 pacientes em idade entre 41 e 78 anos receberam implantes dentários com próteses parciais fixas cimentadas. Os resultados obtidos mostraram que 81% dos pacientes apresentaram sinais de doenças peri-implantares, restando o excesso de cimento presente ao redor do implante. Após 1 mês, o número de pacientes que sofreram procedimentos para remover o excesso de cimento e apresentaram diminuição da inflamação reduziu de 33 para 25 pacientes. O estudo demonstrou também que os primeiros sinais de inflamação começaram a aparecer 4 meses após as restaurações terem sido cimentadas.

WILSON Jr et al. (2015) realizaram a biópsia de 36 tecidos moles retirados de pacientes com restaurações cimentadas ao redor do implante e que apresentavam peri-implantite. As análises microscópicas revelaram uma mistura de inflamação subaguda e crônica, e demonstraram que sob aqueles tecidos havia presença de corpos estranhos de diferentes composições elementares, predominantemente titânio e cimento dentário.

Em trabalhos anteriores, WILSON et al. (2014) apresentaram a hipótese que as partículas de cimento que são encontradas na região bucal como subprodutos da cimentação de próteses parciais fixas, podem permanecer nos tecidos moles, a partir do momento em que é realizada a cimentação, ou em casos em que é necessária a remoção do excesso de material utilizado na cimentação sub gengival. Quando estas partículas estão depositadas sobre os tecidos moles, podem induzir uma resposta inflamatórias devido à presença de corpos estranhos e, também, reações de hipersensibilidade. Quando removido em suas fases iniciais, o cimento dentário pode eliminar a progressão da perda óssea causada pela peri-implantite.

3.6 Influência do peróxido de hidrogênio na resistência à corrosão

A adição do peróxido de hidrogênio à solução de PBS é realizada para simular a presença deste composto em condições inflamatórias. A formação de peróxido na região bucal ocorre como produto natural do metabolismo no qual os macrófagos e neutrófilos, que são as primeiras células a se depositarem na superfície do biomaterial, desencadeiam a produção de grandes quantidades de espécies de oxigênio reativas (ROS) e H_2O_2 extracelular ao redor do implante, acidificando o meio (PIETROPAOLI et al., 2013; BROOKS et al., 2016; RAHIMI et al., 2021a). Estas espécies são reativas e de curta duração, impedindo que algumas espécies de bactérias, especialmente as gram-negativas, possam cruzar as membranas celulares (MARSHALL et al., 1995).

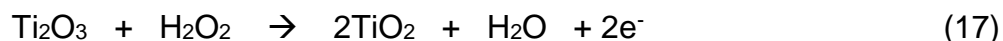
Processos inflamatórios são associados à produção de espécies ROS, tais como, superóxidos e o peróxido de hidrogênio. Tal mecanismo ocorre assim que as ROS são liberadas na região bucal. As enzimas facilitam a transformação de superóxido em peróxido de hidrogênio (ZHANG et al., 2018; BROOKS et al., 2016). O superóxido também pode interagir com o H_2O_2 formando radicais hidroxila (MARSHALL et al., 1995).

Durante a inflamação, os níveis de ROS podem aumentar rapidamente, levando ao estresse oxidativo (PIETROPAOLI et al., 2013). As ROS se relacionam com as atividades celulares e também com diferentes respostas inflamatórias, causando danos ao DNA, RNA, proteínas, lipídios, contribuindo para a formação de outras patologias, entre elas, as doenças periodontais (PIETROPAOLI et al., 2013).

O estudo da corrosão do titânio e suas ligas em presença de peróxido de hidrogênio ocorre porque o H_2O_2 é um oxidante forte, capaz de modificar o comportamento de corrosão da superfície de titânio (ZHANG et al., 2018). Ao entrar em contato com o peróxido de hidrogênio, o titânio e suas ligas podem sofrer dois processos (AL-MOBARAK et al., 2006; FONSECA; BARBOSA, 2001):

- 1) Decomposição catalisada na superfície.
- 2) Dissolução do metal no eletrólito e crescimento do óxido de titânio.

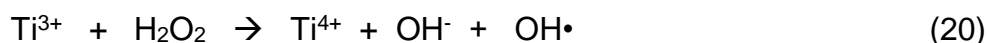
O peróxido é capaz de promover a formação do óxido de titânio (TiO₂) pela oxidação de um óxido menos estável (Ti₂O₃), conforme a Equação 17 (BROOKS et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007; FERREIRA et al., 1997).



A interação do peróxido de hidrogênio em contato com os íons de metais de transição pode formar radicais hidroxila com base em uma reação de Fenton, capaz de oxidar compostos orgânicos, como proteínas e DNA (RAHIMI et al., 2021a). A formação dos radicais hidroxila pode ser descrita pelas Equações 18 e 19.



De acordo com a literatura, o Ti³⁺ atua como um reagente de Fenton. Nesta reação (Equação 20) o Ti³⁺ interage com o peróxido de hidrogênio, levando a formação de radicais hidroxila e íons Ti⁴⁺ (BROOKS et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2007; FERREIRA et al., 1997).



O peróxido de hidrogênio na região bucal se dá pela produção deste composto por bactérias e leucócitos durante respostas inflamatórias (TAKEMOTO et al., 2013). MABILLEAU et al. (2006) estudaram o efeito da resistência à corrosão de discos de titânio puro no qual foram cultivadas bactérias (*S. mitis*) em meio de Eagle modificado (DMEM) a uma temperatura de 37 °C em célula de cultura umidificada com 5 % de CO₂. Após o crescimento do biofilme na superfície do Ti-cp, os discos foram imersos por um período de 9 dias em diferentes soluções de salivas artificiais contendo flúor, peróxido de hidrogênio e ácido láctico. A caracterização da superfície foi realizada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram observados sinais de corrosão nos discos expostos à solução contendo de 0,1 a 10 % de H₂O₂. Além disso, a presença de íons fluoreto combinados com H₂O₂ e ácido láctico (pH 4,5) resultaram em corrosão mais severa

quando os diversos fatores foram combinados em relação ao efeito de cada componente testado separadamente. Deve-se levar em consideração que os íons fluoreto atuam como agentes complexantes para o Ti. Assim, ocorre sinergismo pela combinação destes três parâmetros.

TAKEMOTO et al. (2013) avaliaram o comportamento frente à corrosão de sete ligas de titânio (Ti-Cp, Ti-Pd, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-Ni, Ti-Cu e Ti-Cr) por imersão em soluções salinas de NaCl com diferentes valores de pH (pH 4, 5 ou 6), seja sem ou com adição de peróxido de hidrogênio (50, 100 ou 150 ppm) por um período de 7 dias. O objetivo foi o de avaliar a descoloração do metal e a eluição de componentes da liga na solução de ensaio. As medidas de descoloração foram realizadas em triplicata com um medidor de cor com base no sistema coordenador de cor CIE L^*a^*b (MCR-A, Luck Office, Tokyo, Japan), e o ensaio de eluição de elementos da liga foi realizado utilizando a espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado (ICP-OES). Os resultados obtidos mostraram que a imersão nas soluções com pH 5 a 6 resultou em grau de descoloração menor do que em meio com pH mais ácido (pH 4), mostrando que a oxidação das ligas do Ti em meio contendo peróxido de hidrogênio é favorecida em soluções mais ácidas. Ainda, no estudo de TAKEMOTO et al. (2013) foi observado que as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb apresentaram maior grau de dissolução em relação a todas as outras ligas, e que o filme passivo sobre estas ligas é constituído por óxidos de Al, V e Nb, o que pode explicar a maior liberação de elementos da liga na solução de NaCl durante os 7 dias de imersão. As análises de ICP-OES mostraram que titânio foi detectado em todas as soluções, seja com ou sem adição de peróxido de hidrogênio (150 ppm). Na solução em contato com a liga Ti-6Al-4V foram encontrados 4,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de Ti, 1,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de Al e 1,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de V.

3.7 Influência da proteína na resistência à corrosão

O titânio e suas ligas apresentam excelente biocompatibilidade com o corpo humano, e isso ocorre devido à fina camada de óxido (TiO_2) presente em sua superfície. Com esta propriedade, o titânio é capaz de integrar com o osso circundante ao implante dentário, sendo esta característica conhecida como osseointegração (WASSEL; EMBERY, 1996).

A proteína presente no plasma é importante para a integração do Ti e suas ligas com o osso circundante, sabendo-se que a proteína é o primeiro componente a interagir com a superfície do implante (WASSEL; EMBERY, 1996; RAVOIU et al., 2018). Quando o implante dentário entra em contato com o sangue e fluidos intersticiais, as proteínas são rapidamente adsorvidas em sua superfície, saturando-a em poucos minutos (OTHMAN et al., 2018; TATHE et al., 2010).

A adsorção de proteínas é dependente das condições do meio fisiológico ao qual o implante está inserido, ou seja, esta depende dos mecanismos físicos, químicos e biológicos, tais como, a quantidade, o tipo de proteína, composição química, carga, variação de pH, força iônica, agitação do eletrólito, topografia do implante, molhabilidade, composição do filme de óxido e o arranjo conformacional da proteína (WASSEL; EMBERY, 1996; ALVES REZENDE et al., 2015; RAVOIU et al., 2018; RAHIMI et al., 2021a).

A interação das proteínas na superfície do biomaterial atuam na adesão celular e nos eventos celulares subsequentes, tais como, a proliferação e diferenciação celular, relacionados a respostas inflamatórias, e também a degradação do material que leva ao processo de liberação de íons metálicos ao redor do implante (OTHMAN et al., 2018; TATHE et al., 2010; RAHIMI et al., 2021b; RAVOIU et al., 2018).

As interligações de íons metálicos com as proteínas são capazes de formar complexos organometálicos coloidais, o que pode aumentar a taxa de liberação de íons metálicos em solução, como também, pode acarretar no aumento da taxa de corrosão dos metais, pois a adsorção de proteínas (BSA) no filme de óxido passivo faz com que seja mais fácil a deposição de íons presentes em solução nesta superfície, tal como os íons cloreto (Cl^-), desencadeando uma maior degradação e formação de conjugados metal-proteína (LI et al., 2016; RAVOIU et al., 2018).

A albumina é uma proteína plasmática multifuncional, não glicolisada e carregada negativamente, composta por uma cadeia simples de aminoácidos (FARRUGIA, 2010). A albumina é a proteína mais abundante encontrada no plasma sanguíneo e nos fluidos teciduais extracelulares. Esta é encontrada em concentrações de 4,2 até 5,3 % em volume (ZHANG et al., 2018). Sabe-se que as

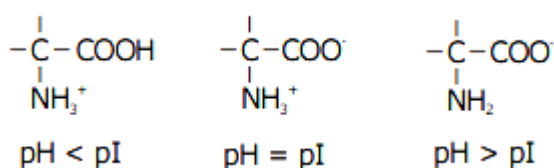
proteínas podem interagir com a superfície do implante *in vivo* e as interações entre as proteínas e os íons metálicos podem gerar complexos organometálicos coloidais, sendo que estes complexos são capazes de alterar o pH da solução de albumina e a taxa de dissolução de metais (KARIMI et al., 2011; RAVOIU et al., 2018). As proteínas interagem com os óxidos metálicos por meio das ligações proteína-metal por adsorção e quelação, sendo estes processos capazes de modificar a resistência à corrosão de um mesmo material em diferentes condições (ZHANG et al., 2018).

A adsorção ocorre pela interação entre moléculas de proteínas e os sítios ativos da superfície metálica, que depende do número de grupos hidroxila na superfície e dos valores dos componentes polares da energia superficial (ALVES REZENDE et al., 2015; KARIMI et al., 2011). A albumina é carregada negativamente e, por isso, reage com os íons positivos presentes na superfície metálica, formando uma película de proteína adsorvida ou compostos de metal/proteína/hidroxilados. Assim que a película adsorvida é formada, há uma redução de difusão de oxigênio até o metal (KARIMI et al., 2011).

O pH de uma solução é um parâmetro capaz de alterar significativamente a agregação de proteínas, uma vez que, valores de pH longe do ponto isoelétrico de proteína pode fazer com que aja um desdobramento da estrutura da proteína, aumentando sua agregação a partir da alteração de sua estrutura (RAVOIU et al., 2018).

A adsorção das proteínas ocorre de acordo com o efeito direto da polarização que as cargas eletrostáticas de sua superfície podem causar na superfície do implante em relação ao seu ponto isoelétrico (PI), o efeito das cargas com relação ao pH pode ser observado na Figura 6 (VIEIRA, 2006). Estudos mostram que o ponto isoelétrico da proteína BSA é na faixa do pH 4,7 (LI et al., 2016).

Figura 6 - Distribuição de cargas em proteínas com relação ao pH do meio.

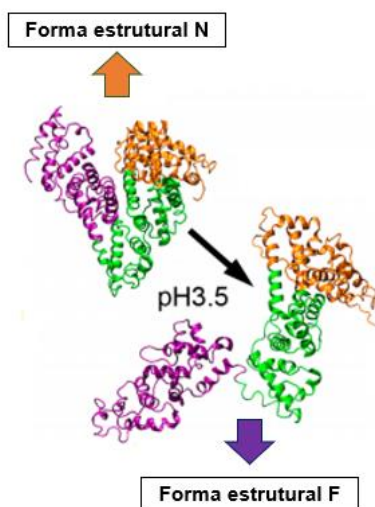


Fonte: VIEIRA, 2006.

A complexidade estrutural da proteína depende da interação eletrostática, hidrofóbica e ligações de hidrogênio. A albumina é capaz de mudar reversível e drasticamente sua conformação estrutural levando em consideração o pH do meio, estas transições estruturais da albumina podem ocorrer em pH abaixo de 3,0, 4,7, 8,0 e em 10,0. (SADLER et al., 1993; BALER et al., 2014; LI et al., 2016).

Conforme ilustrado na Figura 7, em condições fisiológicas normais (pH 7,4), a albumina apresenta uma estrutura semelhante a um coração, conhecida como isoforma N. Para valores de pH abaixo do PI, a forma estrutural da proteína é de um charuto parcialmente expandido, sendo esta a isoforma F. Em valores de pH abaixo de 3,0 ocorre a desnaturação da proteína neste meio e a molécula apresenta uma forma totalmente expandida, conhecida como isoforma E (SADLER et al., 1993; DOCKAL et al., 2000; BALER et al., 2014).

Figura 7 - Forma estrutural da molécula de BSA em pH em condições fisiológicas normais (7,4) (Tipo N) e em pH abaixo do ponto isoelétrico (Tipo F).



Fonte: Adaptado de BALER et al., 2014.

De acordo com LI et al. (2016) a diferença de pH do meio pode alterar a distribuição de tamanho molecular da proteína. A distribuição do tamanho das partículas de BSA foi medido com o equipamento Zetasizer Nano ZS90 em diferentes valores de pH. Neste estudo foram observados que na faixa de pH 4,7 para 3,0 ocorre um aumento do tamanho molecular de $(10,1 \pm 0,5)$ nm para $(12,4 \pm 0,6)$ nm não apresentando mudanças significativas no tamanho das partículas de

proteína na faixa de pH 4,7 - 7,0. Estes resultados indicam que valores de pH abaixo do ponto isoelétrico (PI) da proteína, podem levar ao desdobramento da estrutura do BSA como também ocorre um enfraquecimento da repulsão eletrostática intermolecular aumentando a agregação de proteínas, levando a formação de agregados insolúveis na solução aquosa.

O desdobramento da estrutura das proteínas causa a exposição de regiões hidrofóbicas ocultas da sua estrutura, levando a formação de agregados como também a formação de géis em longa duração, enquanto parte da funcionalidade da proteína se mantém inalterada. Estas condições são observadas principalmente a conformação estrutural da proteína se encontra na forma F (SADLER et al., 1993; BALER et al., 2014).

O modelo de adsorção de Langmuir é um dos principais para determinar a quantidade de material (adsorbato) adsorvido na superfície adsorvente. No ano de 1916, Langmuir propôs um modelo para explicar o processo de adsorção baseado no movimento das moléculas adsorvidas sobre o adsorvente. Segundo o modelo proposto, com o aumento na quantidade de moléculas adsorvidas, há formação de uma camada de proteína capaz de recobrir a superfície (PORPINO, 2009). Na adsorção, a liberação de íons metálicos é inibida por uma camada de proteína adsorvida (monocamada), enquanto na quelatação são formados complexos solúveis da proteína-metal, aumentando a taxa de dissolução (ZHANG et al., 2018).

A isoterma de Langmuir está representada na Equação 21:

$$Q_e = (Q_m K C_e)/(1 + Q_m C_e) \quad (21)$$

onde:

K = constante de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$);

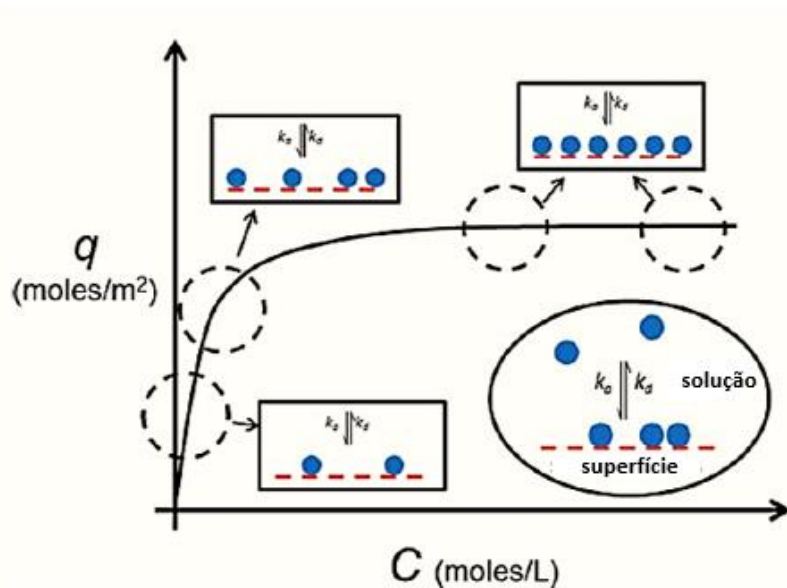
Q_m = constante que se relaciona com a energia de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$);

Q_e = quantidade adsorvida por grama de adsorvente ($mg \cdot g^{-1}$);

C_e = concentração do adsorbato em equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$).

A Figura 8 permite visualizar o modelo de adsorção de Langmuir. Neste modelo, a quantidade de adsorbato presente na superfície (q) atua em função da concentração de soluto em solução (C) sob condições de equilíbrio dinâmico (LATOURE, 2015).

Figura 8 - Isoterma de Langmuir.



Fonte: adaptado de LATOURE, 2015.

Na Figura 8 é visto que a quantidade de adsorbato na superfície aumenta com o aumento na concentração de equilíbrio do soluto, atingindo um platô, ou seja, uma densidade de superfície limite (LATOURE, 2014). As áreas circundadas na Figura 6 mostram como o soluto adsorve na superfície do material mantendo o processo de troca dinâmica entre solução e superfície, seguindo uma condição de equilíbrio até atingir a concentração de uma monocamada (LATOURE, 2014; ALVES REZENDE et al., 2015).

A camada de proteínas adsorvidas na superfície metálica determina a formação e conteúdo das camadas subsequentes das proteínas, estando relacionada à capacidade regenerativa, biocompatibilidade e a degradação do material (OTHMAN et al., 2018). Mecanismos de degradação metálica com a liberação de íons em contato com proteínas ocorre como consequência do efeito de proteção ou inibição da reação catódica. A literatura relata que, o efeito de proteção

diminui a liberação de íons metálicos no meio fisiológico inibindo as reações catódicas no filme passivo, porém com o tempo de contato (milissegundos a anos), pode ocorrer o aumento do processo de liberação de íons (LI et al., 2016).

WASSEL e EMBERY (1996) avaliaram o processo de adsorção do BSA em pó de titânio em função do pH, da concentração de proteína, cálcio e íons fosfato, observando que a adsorção máxima foi atingida em um tempo de 10 a 15 minutos para concentrações de 0,1 e 0,5 g L⁻¹, respectivamente. Para períodos mais longos, há diminuição na adsorção, o que indica que após algum tempo a dessorção pode ser resultado de mudanças conformacionais nas moléculas de BSA, aumentando o número de sítios ativos em contato com a superfície do Ti. Com relação ao efeito do pH, as isotermas obtidas em solução 0,02 M de acetato de sódio mostraram que a adsorção aumenta com a diminuição do pH, embora seja menos acentuada em baixas concentrações de proteínas, o que mostra que o mecanismo de adsorção não segue o modelo de Langmuir. Medições de potencial zeta no TiO₂ para simular a fina camada protetora do titânio e suas ligas mostraram valores negativos na faixa de pH entre 5,15 e 7,15, se tornando cada vez mais negativo com o aumento do pH. Em pH 4,0, o potencial zeta é positivo, mostrando que o ponto isoelétrico do TiO₂ se encontra na faixa de pH entre 4,0 e 5,15. No estudo foi observado que o BSA e o Ti são carregados negativamente na faixa de pH de trabalho, o que mostra que o fator dominante sobre o processo de adsorção são os efeitos eletrostáticos. Ou seja, à medida que o pH se aproxima do ponto isoelétrico do BSA, a carga da molécula e seu grau de hidratação diminuem, permitindo forças atrativas de curto alcance na superfície do titânio.

ZHANG et al. (2018) avaliaram o mecanismo de corrosão da liga Ti-6Al-4V em solução 0,9 % (massa) de NaCl com (4 % m/V) albumina e (0,1 % v/v) peróxido de hidrogênio por técnicas eletroquímicas, em tempo curto (24 h) e longo (120 h). Na solução contendo albumina e H₂O₂ foi observado que a densidade de corrente se manteve relativamente constante após o aumento inicial, sugerindo a formação de uma camada mais fina de óxido na superfície do metal. Foi proposto que a albumina é capaz de promover a dissolução do produto de corrosão na superfície do metal presente na solução de H₂O₂. A liga de titânio imersa em solução de NaCl contendo H₂O₂ apresentou aumento inicial na densidade de corrente seguido de um decaimento constante, podendo ser explicado pelo acúmulo de produtos de corrosão

em sua superfície. A liberação de íons foi medida em função do potencial e por medidas de EIS para caracterizar a interface metal/óxido/solução. Os resultados de ICP-OES mostraram maior liberação de íons de Ti para períodos superiores a 1 hora de imersão sob condições de potencial de circuito aberto para o Ti-cp em meios contendo albumina. Por meio dos ensaios eletroquímicos e analíticos foi possível verificar que a albumina, nas primeiras horas de imersão, tende a adsorver na superfície do Ti-cp, dificultando a dissolução do metal, porém, em tempos mais longos (120 h), a dissolução de íons metálicos é aumentada.

KARIMI et al. (2011) avaliaram o comportamento frente à corrosão da liga Ti-6Al-4V, Co-28Cr-6Mo e aço inoxidável AISI 316L em solução de PBS aerada e em várias concentrações de albumina (0 a 4 g.L⁻¹) a 37 °C. Para as medidas de potencial de circuito aberto (PCA), o aço inox 316L em presença de 4 g.L⁻¹ de albumina, apresentou diminuição dos valores de PCA até 1200 s, porém, após este período, os valores de PCA aumentaram cerca de 20 mV, o que pode ser relacionado com o crescimento e estabilização da camada de óxido. A liga Co-28Cr-6Mo apresentou pequena alteração dos valores de PCA. A liga de titânio apresentou rápida queda de potencial no início da imersão nas soluções contendo de 0,4 a 4,0 g.L⁻¹ de BSA, sendo que os potenciais mais negativos (< - 320 mV) foram relacionados às maiores concentrações de BSA. A queda no potencial da liga Ti-6Al-4V foi mais rápida na solução contendo maior quantidade de BSA. Este comportamento sugere a dissolução de titânio em presença de albumina. Os ensaios de polarização potenciodinâmica para a liga Ti-6Al-4V mostraram diminuição da densidade de corrente passiva com a adição de BSA entre 0,2 e 4,0 g.L⁻¹. Para a concentração de 4,0 g.L⁻¹, as densidades de corrente passivas foram menores do que na solução de PBS sem BSA, mostrando que altas concentrações de albumina podem ser adsorvidas na superfície da liga formando uma monocamada que aumenta a estabilidade do filme óxido sobre esta liga.

RAVOIU et al. (2018) avaliaram o comportamento frente a corrosão da liga Ti-6Al-4V em solução de Hanks com 4,0 g.L⁻¹ e 8,0 g.L⁻¹ de BSA. As medidas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica mostraram maior resistência para a liga em contato com a solução de Hanks sem BSA, e aumento na suscetibilidade à corrosão em maiores concentrações de BSA na solução. Observações por microscopia ótica após as polarizações confirmaram que a liga em

contato com a solução com 8 g.L⁻¹ de BSA apresentou maior corrosão localizada, devido a presença de pites em comparação com as outras condições.

3.8 Influência de íons fluoreto na resistência à corrosão

Uma das preocupações quanto à resistência à corrosão de implantes dentários inseridos na região bucal é o contato destes materiais com íons fluoreto presentes em produtos odontológicos. Cremes dentais e géis profiláticos usados na prevenção de cáries dentárias ou no alívio da sensibilidade podem conter fluoretos em uma faixa de 1000 a 20000 ppm. Sabe-se que grandes quantidades de íons fluoretos podem diminuir a resistência à corrosão do Ti e suas ligas. É necessário, portanto, investigar o comportamento frente à corrosão do titânio e suas ligas em presença de íons fluoreto (HUANG, 2003; FOJT et al., 2015; AGARWAL, 2014; ROSALBINO et al., 2012).

O Ti e suas ligas são susceptíveis à corrosão em presença de íons fluoretos liberados na decomposição do NaF. Em pH ácido, os íons F⁻ são capazes de se combinar com o hidrogênio presente em solução, gerando ácido fluorídrico (HF) (SARTORI et al., 2009; IDE et al., 2003). Assim, o HF em solução pode diminuir a estabilidade da camada de óxido, reduzindo suas propriedades protetoras, levando a destruição da camada passiva, aumentando substancialmente a taxa de corrosão dos implantes dentários (FAIS et al., 2012; FOJT et al., 2015; AGARWAL, 2014).

RECLARU e MEYER (1998) avaliaram o efeito de íons fluoreto e do pH em ligas de titânio (grau 4) utilizadas em implantes dentários e superestruturas em solução de saliva artificial, sem ou com 0,1% de NaF, e uma solução de NaCl (1%) e KF (0,1%), sem e com íons fluoreto, em diferentes valores de pH (3,0; 3,5; 4,0; 5,0 e 6,15). As curvas de polarização mostraram que o potencial de quebra do Ti em presença de íons fluoretos foi em torno de 200 mV, enquanto que em meios sem íons fluoreto, o potencial de quebra foi em torno de 800 mV. Em presença de eletrólito contendo cloreto e fluoreto, as correntes aumentaram com a diminuição do pH do meio, principalmente em pH 3,0. Análises de MEV e EDS comprovaram que após o ensaio de polarização, a presença de fluoretos causou um ataque significativo em meio acidificado (pH 3). Neste pH a camada passiva não consegue

se manter, e, em contato com íons fluoreto, este metal irá sofrer degradação contínua.

FOJT et al. (2015) determinaram o comportamento frente à corrosão da liga de titânio (Ti-39Nb) em comparação com o Ti grau 2 em contato com solução fisiológica com 9 g.L⁻¹ de NaCl, com ou sem íons fluoreto, e com pH ajustado em 4,2 ou não ajustado. Foram utilizados ensaios eletroquímicos e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Medidas de potencial de circuito aberto mostraram que o potencial das ligas de Ti grau 2 e Ti-39Nb estava dentro da faixa de estabilidade termodinâmica dos respectivos óxidos; porém, quando o pH do meio foi ajustado em 4,2 em solução com concentração de 200 ppm de fluoreto, o potencial do titânio assumiu valores de cerca de -1,02 V, o que está na faixa da dissolução ativa do titânio. Com o tempo de ensaio, o potencial aumentou, provavelmente pela formação de produtos de corrosão menos solúveis na superfície. Em comparação com o Ti, o potencial de circuito aberto da liga Ti-39Nb em presença de íons fluoreto foi maior em relação ao titânio puro. Esse comportamento da liga em presença de íons fluoreto se deve, provavelmente, à presença de óxido de nióbio no filme.

FAIS et al. (2012) avaliaram a influência da imersão ou escovação de implantes dentários de Ti-cp e Ti-6Al-4V com cremes dentais contendo ou não íons fluoreto (1500 ppm NaF) e pH 6,3, simulando 10 anos de uso. Os resultados obtidos após imersão dos materiais metálicos mostraram que os íons fluoreto não afetaram a superfícies destes materiais nestas condições.

HUANG (2003) investigaram o efeito de íons fluoreto (0,0 – 0,5 % NaF) e albumina (0,0 – 0,2 % BSA), na resistência à corrosão do Ti-6Al-4V em saliva artificial e pH 5 por técnicas eletroquímicas tais como, polarização potenciodinâmica e polarização linear. Os resultados apresentados mostram que a corrente de corrosão (I_{corr}) e a corrente de passivação (I_{pass}) aumentam significativamente com o aumento da concentração de íons fluoreto, porém, em presença de albumina estes valores diminuíram, aumentando a resistência à corrosão da liga de Ti em pH 5,0. A corrente de corrosão (I_{corr}) para a liga de Ti sem íons fluoreto foi de 1,08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ enquanto que a adição de 0,5% de NaF aumentou o I_{corr} para 75,05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Quando as concentrações de NaF são maiores do que 0,1 %, a camada passiva pode ser destruída pelos íons fluoreto, levando a formação de Na_2TiF_6 na superfície.

TAKEMOTO et al. (2005) investigaram o comportamento à corrosão do Ti-cp em solução de NaCl (9 g.L^{-1}) com pH de 5,5, nesta mesma solução foram adicionados NaF (2 g.L^{-1}) e BSA em concentrações de 0,1 e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, com pH ajustado em 5, à $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Ensaio eletroquímicos mostraram que nas soluções contendo fluoreto, o potencial tende a cair com o tempo de imersão, nas soluções contendo BSA, ocorre um leve aumento do potencial em comparação com a solução contendo apenas NaF. Os resultados de polarização mostraram que a corrosão do Ti-cp foi aumentada em presença de íons fluoreto, porém, a adição de albumina foi capaz de diminuir a densidade de corrente, prevenindo o ataque ao filme de óxido em presença de fluoreto. Ensaio de imersão por 3 dias mostraram que a dissolução de Ti foi menor em solução contendo albumina do que em uma solução sem a proteína.

PENÁRRIETA-JUANITO et al. (2018) avaliaram as mudanças nas superfícies de implantes dentários do tipo cone Morse de Ti-cp conectado a um pilar protético de Ti-6Al-4V e também, a dissolução de íons metálicos em presença de íons fluoreto ou peróxido de hidrogênio. Após preparação da superfície, os implantes foram divididos em 2 grupos para os ensaios de imersão, a saber: Grupo 1 - imersão por 16 minutos em 1,23 % de NaF com pH ajustado em 4 e Grupo 2 - imersão por 16 minutos em 35 % de peróxido de hidrogênio e pH ajustado em 7, seguindo os protocolos utilizados clinicamente. As técnicas utilizadas foram: microscópio de força atômica (AFM), microscópio eletrônico de varredura (MEV), perfilômetro e espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e os resultados mostraram que ambas soluções alteraram as superfícies dos implantes dentários, porém, mudanças mais significativas foram atribuídas em contato com a solução fluorada, causando uma grande dissolução de Ti, Al e V em comparação com a solução de peróxido.

ROSALBINO et al. (2012) analisaram o comportamento à corrosão do Ti-1M (onde M são os metais Ag, Pd, Pt e Au) e para comparação foi utilizada a liga Ti-6Al-7Nb em solução de saliva artificial contendo 0,05 M de NaF e pH ajustado em 3. Resultados de PCA mostram um comportamento ativo para todas as ligas de Ti em pH ácido, devido ao ataque dos íons fluoretos à camada passiva, dentre as ligas testadas, potenciais menos nobres foram relacionados ao Ti-6Al-7Nb. Os diagramas de Nyquist mostram maior impedância para a liga Ti-1Au, enquanto que a liga de Ti-

6Al-7Nb apresentou o menor valor de impedância dentre as ligas. Estes resultados indicam uma influência positiva na adição de metais nobres no Ti, apresentando resistência à corrosão igual ou melhor do que a liga Ti-6Al-7Nb, apontando como possíveis substituições aos biomateriais utilizados atualmente.

3.9 Efeito do pH na resistência à corrosão de implantes dentários

A avaliação do efeito do pH em implantes é de grande importância para o entendimento dos mecanismos de corrosão nas ligas usadas na manufatura de implantes dentários. Isto se deve à grande variação nos valores de pH devido às diferenças na acidez dos alimentos ou bebidas (SUITO et al., 2013), presença de biofilme (SUITO et al., 2013) e condições típicas de frestas, que diminuem o pH do meio para valores muito baixos (KAMINAKA et al., 2014; GENTIL, 1998).

O pH na região bucal, após procedimentos cirúrgicos, pode diminuir para valores de pH entre 2 e 5 devido ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio; porém, após poucas horas, o pH do meio aumenta para valores próximos a 9, como consequência de uma resposta inflamatória. Tal comportamento mostra que o implante dentário está sujeito a grande variação de pH em diferentes zonas do implante, o que pode apresentar diferentes valores de potenciais, sendo capazes de levar a formação de corrosão galvânica ou local no implante se este apresentar uma diferença de potencial (ΔE_{pca}) de pelo menos 100 mV (CALDERON-MORENO et al., 2013; VARGEL, 2004). Segundo CHATURVEDI (2009), a formação de ácidos orgânicos por bactérias durante as vias de glicólise a partir de açúcares, pode levar à diminuição do pH e, ambiente acidificado é propício para bactérias aeróbias, favorecendo processos de corrosão.

A corrosão é responsável pela liberação gradual de íons metálicos no corpo humano e estes íons são capazes de reagir com os constituintes dos fluidos corporais, entre eles, os íons cloreto e a água, produzindo hidróxidos ou óxidos, o que acarreta em mudança no pH (TAMAN; TURKYILMAZ, 2015). Os íons metálicos liberados também são responsáveis por aumentar a produção fisiológica de espécies oxidativas de oxigênio (ROS); e, quando isto ocorre, é necessário aumentar a quantidade de antioxidantes para equilibrar as espécies; com isso, há

maior probabilidade em ocorrer dano tecidual, resultando em processos inflamatórios, e, conseqüentemente, acidificação do meio (OLDEMO et al., 2009; MABILLEAU et al., 2006). O pH da região bucal após inserção do implante dentário e durante processos inflamatórios varia entre 5,2 e 7,8, mas, após alguns dias o valor do pH estabiliza em cerca de 7,4 (TAMAN; TURKYILMAZ, 2015).

TAMAN e TURKYILMAZ (2015) estudaram a resistência à corrosão de implantes dentários de titânio avaliando os efeitos de pH e hiperglicemia *in vitro*, utilizando solução fisiológica de Ringer em pH 7,0 e 5,5 e, também, solução de Ringer com 15 mM de dextrose em pH 7,0 e pH 5,5. O comportamento à corrosão foi avaliado por ensaios de polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica e pela caracterização da superfície por MEV. As imagens obtidas por MEV mostraram os pites mais largos na superfície do titânio exposto a solução com pH 5,5 e dextrose, seguido pela solução com pH 7 e dextrose. Estes resultados corroboraram com os ensaios eletroquímicos que mostraram maiores densidades de corrente para as amostras expostas ao meio de pH 5,5 e dextrose ($I_{corr} = 1,007 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) em comparação ao meio de pH 7 e dextrose ($I_{corr} = 0,503 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Por outro lado, os implantes expostos à solução de Ringer sem dextrose com pH 5,5 e 7,0 apresentaram densidades de corrente menores, ou seja, nestas condições, o implante estará mais resistente à corrosão. Os resultados sugeriram que a resistência à corrosão do titânio diminui em meios de baixos valores de pH, ou seja, em condições inflamatórias e também em presença de altas concentrações de glicose.

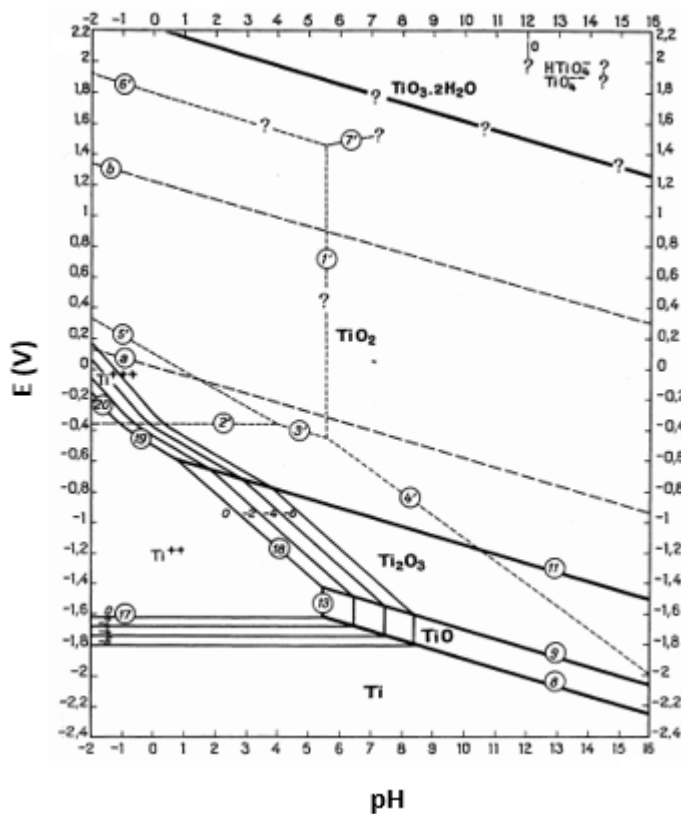
SUITO et al. (2013) testaram ligas de Ti-cp, Ni-cp, uma liga magnética e uma liga de ouro imersas em solução de simulação dos fluidos corporais (SBF) *in vitro*, com pH controlado em 2,0; 3,0; 5,0; 7,4 e 9,0, em presença de microorganismos e em contato com metal dissimilar ou liga metálica (Ti-cp e Ni-cp, Ti-cp e liga magnética e Ti-cp conectado a uma liga de Au). Os resultados deste estudo mostraram que a eluição do titânio foi motivada pelo pH do meio, principalmente em pH abaixo de 3,0, e em condições típicas de fresta, além do tempo de imersão.

RODRIGUES et al. (2013) investigaram o mecanismo de degradação de cinco implantes dentários retirados de pacientes devido a peri-implantite e observaram que as características foram típicas de condições ácidas. A superfície das amostras

apresentou descoloração, sendo esta coloração violeta, o que ocorre quando o Ti é oxidado a Ti^{3+} . A acidez do meio se deve à presença de bactérias capazes de produzir ácidos orgânicos a partir de açúcares.

BARÃO et al. (2011a) investigaram o comportamento frente à corrosão do titânio puro (Ti-cp) e da liga Ti-6Al-4V em meios com pH 3,0; 6,5 e 9,0. Por meio de ensaios de polarização cíclica, os autores observaram que em ambos os materiais, o pH ácido (pH 3,0) alterou significativamente a taxa de corrosão e sua cinética, ou seja, nestas condições, foram obtidos os maiores valores de I_{corr} e I_{pass} . Os resultados comprovam que a formação do óxido (TiO_2) depende do pH do meio, conforme indicado no diagrama de Pourbaix (Figura 9).

Figura 9 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Ti-H₂O à 25 °C.



Fonte: POURBAIX, 1974.

No diagrama de Pourbaix (Figura 9) verifica-se que o titânio é capaz de sofrer corrosão em soluções ácidas em determinados potenciais, entre 0,2 V e - 1,0 V, em

dois diferentes estados de oxidação, Ti^{2+} e Ti^{3+} . A passivação do titânio se dá principalmente pela presença da camada de óxido TiO_2 .

O conjunto de fatores observados neste estudo, tais como condições eletroquímicas, presença de biofilme e a carga do implante atuam agravando o processo de degradação, podendo acarretar no aumento de inflamação peri-implantar, resultando na falha do implante.

3.10 Técnicas Eletroquímicas locais

3.10.1 Técnica de varredura do eletrodo vibratório

A técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) foi primeiramente utilizada em pesquisas biológicas (1950-1970), nas quais, sua principal função era a de medir correntes iônicas envolvidas em processos de diferenciação celular, morfogênese e regeneração de tecidos (BASTOS et al., 2017; BASTOS et al., 2013). Porém seu uso em pesquisas da área de corrosão é datado da década de 80, por Isaacs e Vyas, por meio da utilização de um eletrodo de referência com capilares de Luggin-Haber, no qual, a técnica desenvolvida inicialmente para medição de potencial e corrente foi a técnica de varredura do eletrodo de referência (SRET). A diferença entre o SRET e o SVET é que no SRET o eletrodo não é vibratório (ISAACS; VYAS, 1979).

No SVET a vibração do eletrodo é capaz de aumentar a sensibilidade da técnica e reduzir o ruído em comparação com o SRET (BASTOS et al., 2013). O SVET é uma técnica eletroquímica local capaz de quantificar o potencial e as correntes presentes na interface metal-eletrólito, podendo assim, detectar o processo corrosivo antes mesmo deste ser visível a olho nu (ABDURRAHIM; AKID, 2007; BASTOS et al., 2013). Esta técnica permite a detecção do campo elétrico da superfície em solução, fornecendo a distribuição de áreas anódicas e catódicas. Assim, o eletrodo vibratório registra um potencial alternado na frequência de vibração, que é proporcional à intensidade do campo elétrico na direção da vibração, e este potencial é convertido em densidade de corrente local entre dois pontos (Δr) (BOUALI et al., 2019; BASTOS et al., 2018).

A densidade de corrente (ΔV) em solução é obtida pela Equação 22:

$$i = k.E = -k \frac{\Delta V}{\Delta r} \quad (22)$$

onde:

E = campo elétrico em solução.

Δr = distância r na direção do fluxo de corrente.

k = condutividade em solução.

A técnica de SVET tem sido amplamente utilizada em estudos de corrosão localizada de materiais metálicos, sendo uma técnica muito importante para o monitoramento e avaliação de diferentes tipos de corrosão, tais como, a galvânica, por frestas, por pites, sob tensão, corrosão bacteriana, revestimentos inorgânicos, pinturas metálicas, inibidores de corrosão e corrosão em soldas, com ligas similares ou dissimilares (BASTOS et al., 2017; ABDURRAHUM; AKID, 2007).

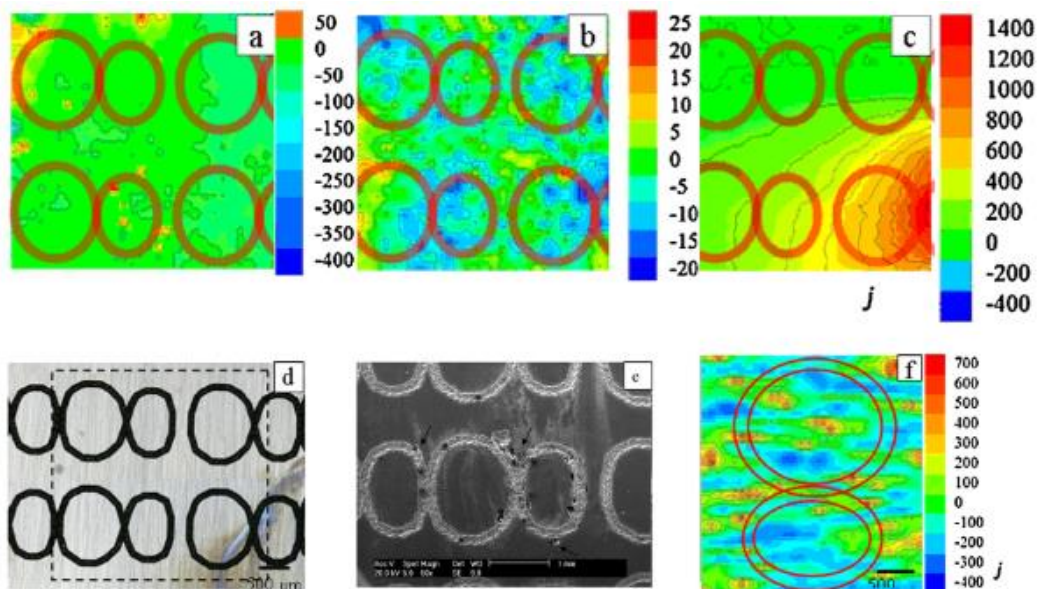
A técnica de SVET é promissora na avaliação de inibidores de corrosão, investigação de acoplamentos galvânicos e corrosão por pites, porém, o uso da técnica na avaliação da corrosão de biomateriais metálicos ainda é recente e foi empregado neste estudo a fim de enriquecer as técnicas eletroquímicas globais na investigação do mecanismo de corrosão de implantes dentários e pilares protéticos manufaturados com metais dissimilares.

HUSSEIN et al. (2020) avaliaram a resistência à biocorrosão de um revestimento de TiN depositado sob a liga de Ti-6Al-4V. O eletrólito utilizado foi o SBF e a região delimitada para varredura do eletrodo foi de 1000 μm x 1000 μm . O microeletrodo foi disposto a 50 μm da superfície a ser ensaiada, a frequência de vibração do eletrodo foi de 80 Hz e amplitude foi de 30 μm . Os testes de SVET com as ligas de Ti revestidas e não revestidas, mostrou que os substratos não revestidos apresentaram corrosão na primeira hora de imersão apresentando altas densidades de corrente anódica, após 24 horas de imersão, houve um aumento da densidade de corrente indicando regiões ativas (áreas anódicas) na superfície da liga de Ti sem revestimento. As amostras revestidas apresentaram baixa densidade de corrente

anódica, o que significa que o efeito barreira do revestimento foi alcançado, melhorando a resistência a corrosão da liga de Ti.

PIERETTI et al. (2014) avaliaram a nucleação de pites do aço inoxidável ASTM F139 com a superfície marcada a laser para identificação de próteses, para isso, a superfície das amostras foram marcadas com sequências de número 8, a escolha deste número é que o laser teve de passar duas vezes pela mesma área. Os testes de SVET foram realizados em solução tampão de fosfato e pH 7,4. Para avaliar se as marcas de laser levavam ao início da nucleação de pites, os ensaios foram realizados com polarização, começando em $E = -435$ mV, este potencial foi aumentado a cada 50 mV e os mapas foram gerados em cada aumento de potencial. Na Figura 10 estão apresentados os mapas de SVET com polarização para o aço inoxidável ASTM F139 para melhor entendimento da técnica.

Figura 10 - Mapas de SVET do aço inoxidável ASTM F139 com potencial aplicado (E_{apl}) de $E = -435$ mV em (A); aumento do potencial de $E = -435$ mV até 610 mV (B); aumento do potencial de $E = -435$ mV até 660 mV e início da corrosão (C), superfície da amostra no eletrólito, MO (D); Imagem de MEV após o ensaio (E) e mapa gerado logo após imersão no eletrólito e $E_{apl} = 660$ mV (F).



Fonte: PIERETTI et al. (2014).

Na Figura 10 é possível observar que em todo o tempo de ensaio as áreas anódicas estão dispostas preferencialmente sob as marcas de laser e também,

observa-se um aumento da densidade de corrente conforme o potencial aplicado aumenta. As marcas de laser possuem áreas anódicas muito ativas até mesmo abaixo do potencial de pite ($E = 660 \text{ mV}$), mostrando que a área demarcada com o laser possui uma camada de óxido defeituosa, sendo que os pites observados na superfície após o ensaio (Figura 10 E) ficaram dispostos preferencialmente nas regiões marcadas pelo laser (PIERETTI et al., 2014).

CÓRDOBA et al. (2018) propuseram revestimentos de duas camadas de Silano-TiO₂ e colágeno, ou biopolímeros de quitosana, para melhorar a resistência à corrosão das ligas de magnésio AZ31 (que apresenta 3% de Al e 1% de Zn em sua composição) e a liga ZE41 (que contém 4% de Zn e 1,2 % de terras raras em sua composição) e a eficiência destes revestimentos foi caracterizada por técnicas eletroquímicas locais, tais como espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (LEIS), SVET e SIET. Os ensaios de SVET foram realizados com o eletrodo disposto a $100 \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$ acima da superfície das ligas de Mg, a vibração de frequência na posição z e x foram de 124 Hz e 325 Hz e a vibração de amplitude aplicada foi de 32 μm . Os mapas de SVET indicaram alta atividade eletroquímica após 2 horas de imersão, com densidades de corrente na ordem de $70 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ nas regiões anódicas da liga AZ31. Após 24 horas de imersão foi observada diminuição das áreas catódicas e anódicas, sendo que a densidade de corrente anódica medida foi de $55 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Os mapas de SVET para a liga ZE41 mostraram diferença entre os maiores valores de densidades de corrente anódica e os menores de corrente catódica, na ordem de $80 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, enquanto que para a liga AZ31 esta diferença foi de $120 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, sugerindo que a liga de Mg ZE41 apresenta maior resistência à corrosão em comparação com a liga AZ31.

3.10.2 Técnica do eletrodo seletivo de íons de varredura

Os processos de corrosão englobam tanto reações eletroquímicas como interações ácido-base. Consequentemente, a técnica do eletrodo seletivo de íons de varredura (SIET) é ideal para a identificação e quantificação de espécies químicas consumidas e/ou produzidas no processo corrosivo (LAMAHA et al., 2010).

A SIET é uma técnica de alta sensibilidade capaz de realizar medições micropotenciométricas de forma não invasiva com relação as concentrações locais de alguns íons ou moléculas envolvidas no processo de corrosão, e também alguns inibidores de corrosão quando adicionados à solução ou lixiviados do revestimento (TONG et al., 2017; BASTOS, 2018; GNEDENKOV et al., 2018).

As principais dificuldades da técnica de SIET são: (JADHAV et al., 2019):

- As micropipetas de vidro são frágeis e sensíveis ao manuseio.
- As micropipetas podem sujar e também acumular produtos de corrosão que acabam bloqueando as pontas, o que muitas vezes acaba impedindo a medição dos íons.
- As micropipetas apresentam tempo de uso limitado, sendo necessária sua troca a cada ensaio realizado.
- A preparação das micropipetas é trabalhosa e requer muito cuidado por parte do experimentador.

A técnica de SIET é uma importante ferramenta na avaliação de inibidores de corrosão e para avaliar processos corrosivos em diferentes materiais, porém, sua utilização na área de biomateriais ainda é recente e alguns trabalhos desta área são relatados a seguir.

CÓRDOBA et al. (2018) avaliaram a resistência à corrosão de revestimentos de silano-TiO₂ e colágeno e biopolímeros de quitosana para as ligas de magnésio AZ31 e ZE41 por técnicas eletroquímicas locais. Após imersão em SBF, as duas ligas de Mg apresentaram a formação de bolhas de gás H_{2(g)} ao redor do defeito no revestimento. Os ensaios de SIET mostraram que na liga de Mg AZ31, o pH após 2 horas de imersão foi de 7,8 ao redor do defeito e em torno da bolha era de 8,2. Após 24 horas de imersão não havia gradientes de pH relevantes em toda a superfície da liga e o pH estável dessa área foi de 7,4. A liga de Mg ZE41 apresentou pH de 7,8 ao redor do defeito, e ao redor da bolha era de 8,4, após 2 horas de imersão, após 24 horas de imersão o valor de pH ao redor do defeito diminuiu para ~8,1 e uma maior região catódica era observada, sugerindo menor atividade corrosiva nesta liga.

LAMAKA et al. (2018) avaliaram o pH local do Mg puro e de outras 3 ligas, a saber, Mg-2Ag, Mg-1,2Ca e Mg-Gd-Nd-Ca (E11), estes materiais são utilizados em aplicações biomédicas, por isso, os ensaios de SIET foram realizados em solução de Hanks com e sem a adição de $2,5 \times 10^{-3}$ M de Ca^{2+} e com/sem 0,5 mM SO_4^{2-} . Para a varredura da amostra, o eletrodo de pH foi disposto de 10 a 50 μm da sua superfície. Este estudo foi realizado com o objetivo de compreender as condições em que as células enfrentam na interface do implante durante o estágio inicial da biointegração. Os menores valores de pH local foram observados para a solução contendo Ca^{2+} , o pH obtido foi da faixa de 7,8 - 8,5, imagens de MO mostram que nestas soluções, as superfícies das amostras ficam cobertas com precipitados brancos, já o Mg em solução de Hanks atingiu pH local na faixa de 9,9 - 10,5. Estes resultados indicam diferentes cinéticas de corrosão quando o Mg e suas ligas são dispostos em diferentes meios. A taxa de corrosão do Mg em presença de íons cálcio foi duas vezes menor em comparação com as outras condições, isso pode ser relacionada a formação de fosfato/carbonato de cálcio na superfície, estabilizando o pH da superfície em valores abaixo de 8,5, e conseqüentemente, o controle da sua degradação.

GONZALEZ et al. (2021) avaliaram o mecanismo de degradação de duas ligas de Mg (Mg-2Ag e Mg-Nd-Gd-Ca) pelo monitoramento do pH em solução fisiológica (solução de Hanks) variando a presença de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$. Os testes de SIET revelaram que o pH local na liga de Mg-Nd-Gd-Ca foi entre 9,8 -10,1 e na liga Mg-Ag o pH foi entre 10,2 - 10,4 em solução de Hanks. Em presença de íons Ca^{2+} o pH da interface foi na ordem de 7,6 - 8,1 para o Mg-Nd-Gd-Ca e de 8,1 para o Mg-Ag. Estes resultados indicam uma diminuição da taxa de degradação das ligas de magnésio em presença de íons Ca^{2+} , isso ocorre porque os íons cálcio se depositam sobre a liga de Mg, assim, esta camada é capaz de impedir a transferência de massa entre a solução fisiológica e a superfície das ligas de Mg, prevenindo a alcalinização do meio, o que leva a uma maior degradação deste material.

WANG et al. (2021) avaliaram a influência do Mn e Ag na resistência à corrosão de ligas comercialmente puras de Fe, Fe35Mn e (Fe35Mn)5Ag em solução salina de Hanks sem e com a presença de íons Ca^{2+} durante a degradação das ligas. Ensaios de SIET foram realizados com o eletrodo 50 μm acima da superfície

das amostras. Os resultados mostraram que a adição de Ag à liga de Fe35Mn causou corrosão micro-galvânica na matriz da liga austenítica, atuando como sítios catódicos eficientes para a reação de redução de oxigênio. Para o Fe puro e para a liga Fe35Mn foram observadas uma corrosão uniforme no início da imersão. Quando os íons Ca^{2+} foram adicionadas à solução, observou-se que o pH local das amostras foi da faixa de (7,03 - 7,80) enquanto que na solução sem adição de cálcio o pH foi na faixa de (6,04 - 8,10), ou seja, os íons Ca^{2+} foram capazes de estabilizar o pH local, bloqueando a difusão de oxigênio nos estágios iniciais de imersão. A liga de (Fe53Mn)5Ag em presença de íons cálcio, apresentou uma diminuição gradual das propriedades de barreira destes íons. Para todas as amostras, foram observadas que no aumento do tempo de imersão, tanto a acidificação quanto a alcalinização diminuiriam devido à deposição de produtos de corrosão, que simultaneamente bloquearam a difusão de oxigênio e o consumo intensivo de oxigênio diminuiu gradativamente. Estes resultados mostraram que as ligas a base de Fe exibiram resultados promissores para sua utilização como biomateriais biodegradáveis.

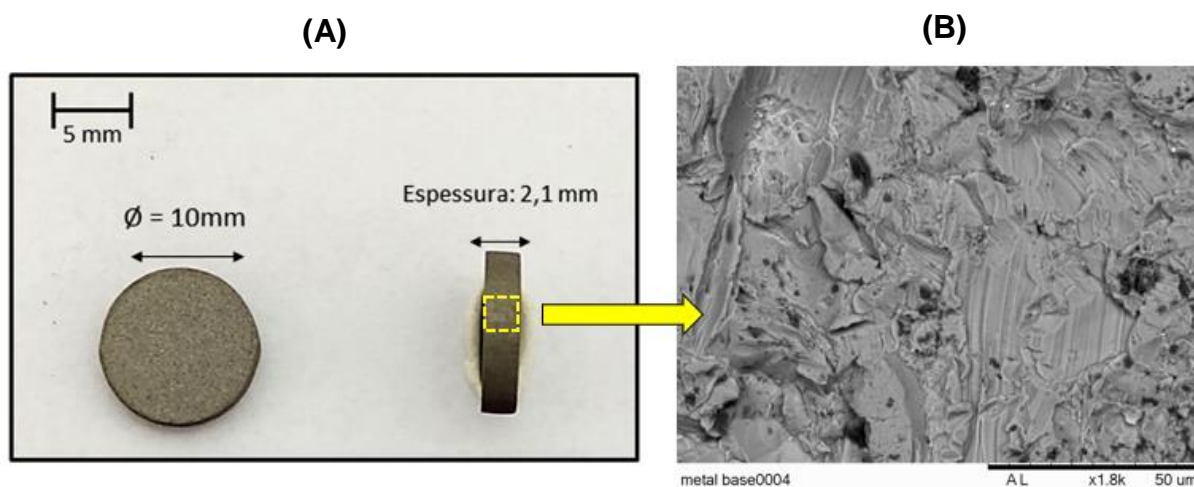
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Avaliação da corrosão das ligas de Ti-6Al-4V em diferentes meios.

4.1.1 Materiais

Como material de estudo, foi utilizada a liga de Ti-6Al-4V (grau V) na forma de discos com 10 mm de diâmetro e 2,1 mm de espessura (Figura 11). A superfície dos discos foi submetida a um ataque ácido para obtenção de rugosidade superficial, a qual é requerida para implantes dentários com a finalidade de favorecer a osseointegração. O ataque ácido utilizado é patenteado (Zuga medical, OH, US) e realizado segundo os protocolos de manufatura de implantes dentários comerciais.

Figura 11 - Discos de Ti-6Al-4V utilizados neste estudo (A) e a imagem de MEV da rugosidade da superfície dos discos de Ti anteriormente aos ensaios, aumento de 1800x (B).



Fonte: autor da tese.

A composição química da liga Ti-6Al-4V foi determinada por fluorescência de raios-X (XRF) e é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (% massa) da liga Ti-6Al-4V usada neste estudo.

Elemento	Ti	Al	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Nb	Sn
% massa	Bal.	7,31	4,14	-	0,01	0,18	0,01	0,02	0,01

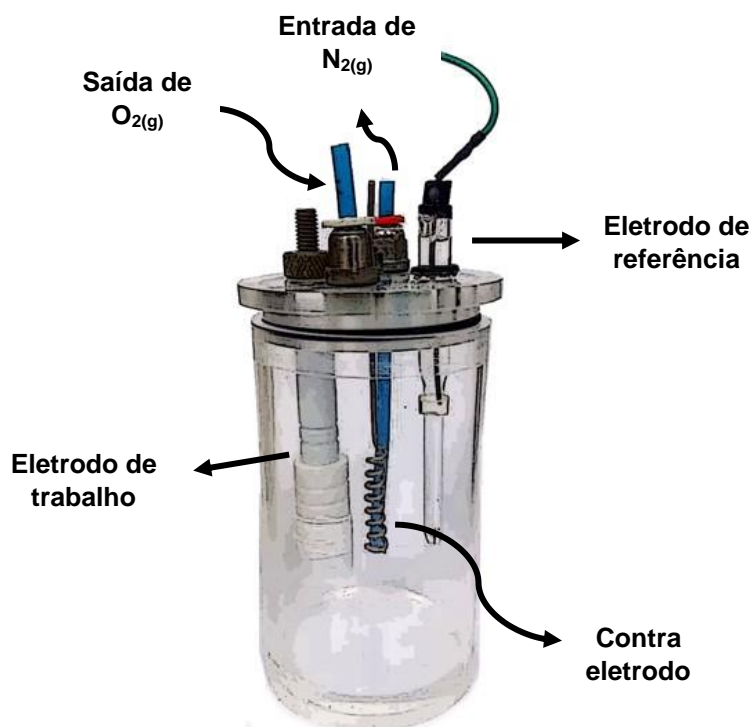
Fonte: autor da tese.

Anteriormente aos ensaios eletroquímicos, as superfícies dos discos foram desengraxadas por imersão em etanol por 10 minutos com auxílio de banho ultrassônico, e, em seguida, enxaguadas com água deionizada e seca com jato de ar quente.

4.1.2 Arranjo experimental

O arranjo experimental utilizado para a caracterização eletroquímica dos discos de Ti-6Al-4V é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos com eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M KCl), contra-eletrodo de fio de titânio recoberto com ródio, e, os discos de Ti-6Al-4V, eletrodo de trabalho (Figura 12).

Figura 12 - Ilustração esquemática da célula eletroquímica utilizada neste estudo para avaliação da resistência à corrosão dos discos de Ti-6Al-4V.



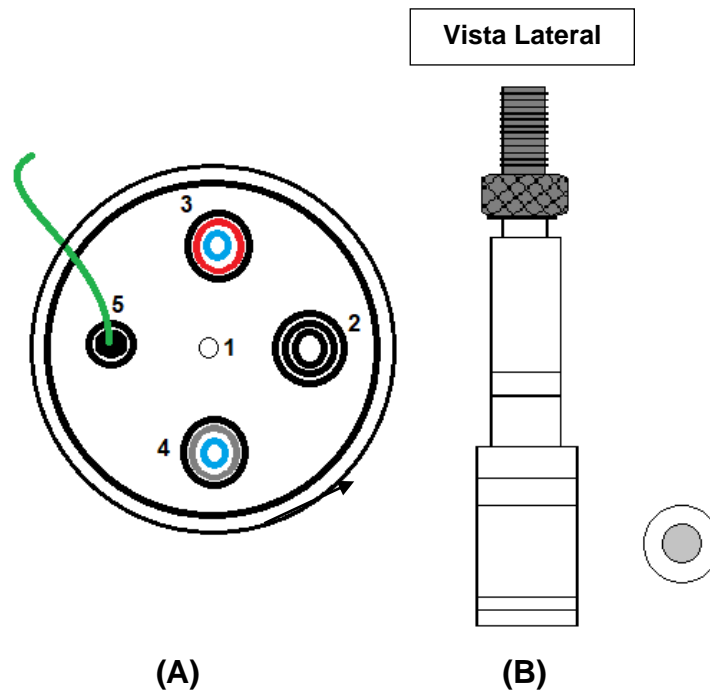
Fonte: autor da tese.

A área de exposição dos discos de Ti-6Al-4V ao meio corrosivo foi 0,28 cm² e o eletrólito utilizado foi uma solução tampão de fosfato (PBS). A solução PBS foi usada em diferentes valores de pH, bem como outros componentes foram

adicionados para simular os efeitos de condições específicas que ocorrem durante a vida útil dos implantes. O objetivo do uso desta solução é o de simular os fluidos corpóreos em diferentes condições.

A Figura 13 mostra a disposição dos eletrodos na célula eletroquímica, como também, a vista lateral do eletrodo de trabalho, com destaque para o local onde os discos de Ti-6Al-4V ficaram dispostos.

Figura 13 - Em (A) disposição das entradas na célula eletroquímica, em (1) contra-eletrodo, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada de $N_2(g)$, (4) saída de $O_2(g)$ e (5) eletrodo de referência e (B) eletrodo de trabalho com área de $0,28\text{ cm}^2$ para inserção dos discos de titânio.



Fonte: autor da tese.

4.1.3 Meios de ensaio

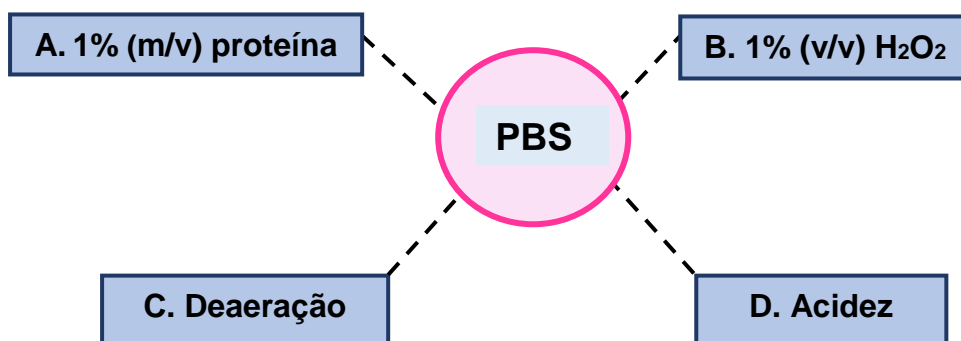
4.1.3.1 Simulando condições inflamatórias e presença de albumina

O eletrólito utilizado em todas as condições foi uma solução tampão de fosfato (PBS) contendo $8,5\text{ g/L}$ de NaCl , $1,55\text{ g/L}$ de Na_2HPO_4 e $0,23\text{ g/L}$ de NaH_2PO_4 para 1 L de solução.

A simulação *in vitro* de inflamação peri-implantar requer a representação das condições encontradas nos tecidos peri-implantares durante a inflamação ou procedimentos de tratamento da peri-implantite. Considerando as seguintes condições (Figura 14):

- A. Deaeração: A deaeração do meio simula condições reduzidas de pO_2 durante processos inflamatórios. Para simular a baixa pO_2 , o sistema eletroquímico foi deaerado pela purga da solução isotônica com nitrogênio (N_2) por 20 minutos antes dos ensaios eletroquímicos. A deaeração simula condições dentro de áreas oclusas, sendo estas, condições típicas de fresta e, também, condições inflamatórias, como a peri-implantite, causadora de aprofundamento gengival, o que está associado à redução do teor de oxigênio local (RECLARU; MEYER, 1994; METTRAUX et al.; 1984).
- B. Peróxido de hidrogênio: foi adicionado 1% (v/v) de H_2O_2 na solução tampão de fosfato como substituto às espécies de oxigênio reativas (ROS) presentes em processos inflamatórios. A inflamação peri-implantite é caracterizada por aumento de ROS durante o processo inflamatório, o que caracteriza o ambiente agressivo ao qual os implantes dentários ficam expostos (GUO et al., 2015).
- C. Albumina: Adição de 1% (massa) de albumina de soro bovina (BSA) da Sigma Aldrich. A albumina foi adicionada ao meio porque ela é uma das proteínas típicas mais abundantes do plasma. Na literatura é relatado que a albumina compõe 1% das proteínas salivares (IDE et al., 2003).
- D. Acidez: A solução de PBS utilizada teve o pH ajustado para 3,0 com adição de ácido fosfórico. A diminuição do pH a partir dos valores típicos da região bucal (pH 7,4), se deve ao fato que em condições inflamatórias o valor do pH da região bucal pode chegar a valores da ordem de 3,0 a 4,0 (KONSTANTINIDIS et al; 2015), enquanto que, em condições de frestas e inflamação, este pH pode atingir valores de pH ainda mais baixos (RODRIGUES et al., 2016). Além disso, quando implantes dentários são inseridos na região bucal, os íons de fibrina e cloreto cercam o implante, diminuindo o pH (LEMES, 2008).

Figura 14 - Fluxograma das condições dos eletrólitos utilizados neste estudo.



Fonte: autor da tese.

Para a avaliação da resistência à corrosão dos discos de Ti-6Al-4V em condições inflamatórias e presença de proteínas no meio corpóreo foram testadas as seguintes condições (Tabela 3):

Tabela 3 – Condições da solução de PBS utilizada no estudo da simulação de condições inflamatórias.

Condições de aeração	pH	Solução de PBS com:
1. Aerado	3	-
2. Deaerado	3	-
3. Deaerado	3	1% (v/v) H ₂ O ₂
4. Deaerado	3	1% (m/v) BSA + 1% (v/v) H ₂ O ₂

Fonte: autor da tese.

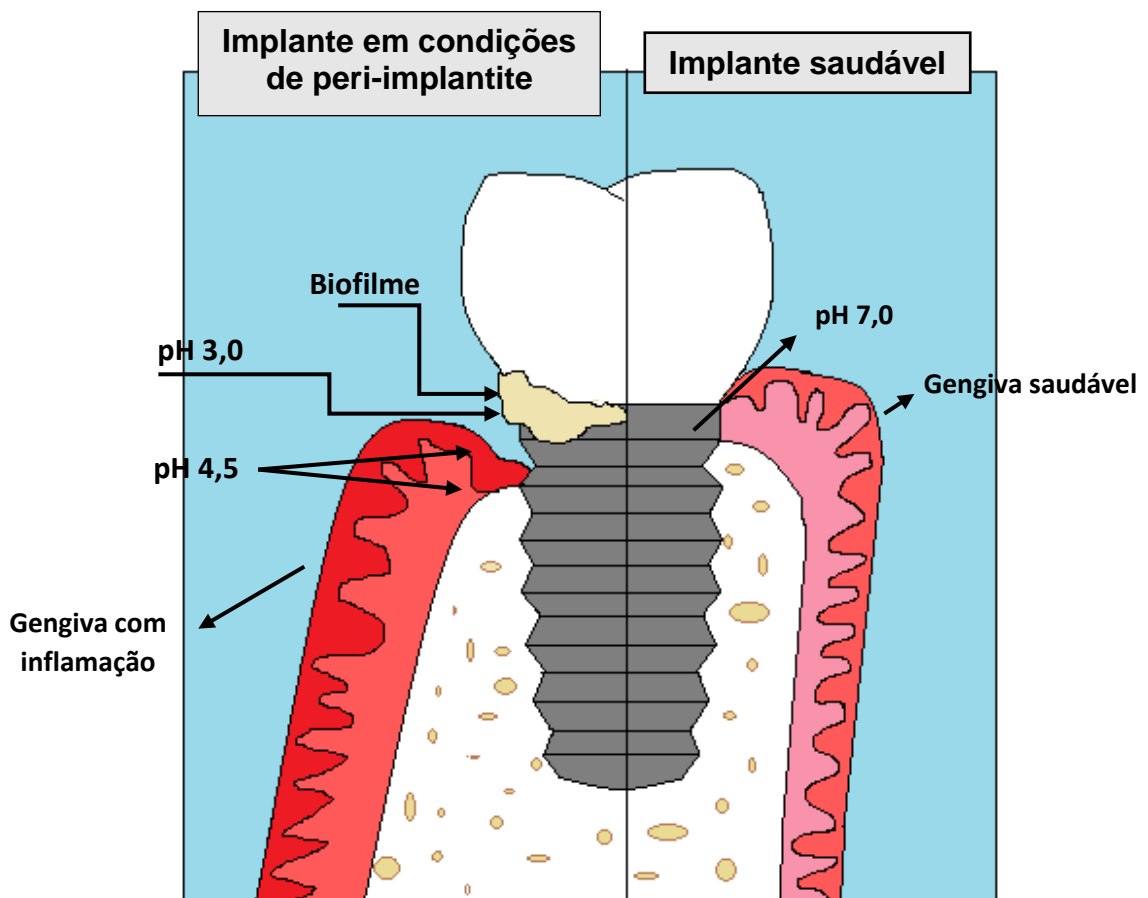
4.1.3.2 Efeito das condições do meio (Influência do pH)

Foi avaliada a resistência à corrosão da liga de Ti em solução tampão de fosfato com pH neutro (aproximadamente 7,0), a fim de simular condições normais da região bucal e meio acidificado (pH 4,5), em meio aerado e em meios mais agressivos (deaerados), como as típicas de infecção em regiões de difícil acesso de oxigênio com pH em torno de 4,5 e 3,0.

O objetivo do uso da solução tampão de fosfato modificada foi o de expor o material de estudo a condições próximas àsquelas encontradas em implantes dentários em casos de processos inflamatórios. Nestas condições há uma região oclusa pela inflamação, ou com presença de biofilme, onde o acesso do oxigênio ao substrato metálico é difícil (meio deaerado). Isto diminui o pH local do meio (pH entre 3,0 e 4,5), vale ressaltar que esta região está em contato com outra região do mesmo metal em que o acesso do oxigênio é fácil e o valor de pH é o bucal normal (pH aproximadamente 7,0). Em caso de processos inflamatórios, o pH típico da região de inflamação é de aproximadamente pH 4,5, seja em condição aerada ou deaerada.

Um esquema de implante em contato com região saudável e, ao mesmo tempo, também com região com peri-implantite, é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Representação esquemática de um implante em contato com região saudável e região com peri-implantite mostrando regiões com diferentes valores de pH em contato com o implante.



Fonte: autor da tese.

Após o ajuste do pH em 7,0; 4,5 e 3,0 em meios aerados e deaerados, foram avaliadas a resistência à corrosão dos discos de Ti-6Al-4V em solução de PBS com adição de peróxido de hidrogênio e de proteína, conforme a Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Condições da solução de PBS utilizada no estudo do efeito das condições do meio.

	pH	Solução de PBS com:
Aerado	7	1%(v/v) H ₂ O ₂ + 1% (m/v) albumina
	4,5	
Deaerado	4,5	
	3	

Fonte: autor da tese.

4.1.3.3 Efeito da adição de íons fluoreto

O efeito de íons fluoreto frequentemente encontrados em cremes dentais e enxaguantes bucais na resistência à corrosão da liga de Ti estudada foi investigado pelo uso de uma solução para simulação do meio corrosivo *in vitro* adicionando 1000 ppm de NaF à solução PBS com pH 7 ou 3, ou seja, com as condições especificadas na Tabela 5:

Tabela 5 - Condições da solução de PBS utilizada no estudo do efeito de íons fluoreto.

pH	Condições
pH 7 (condições normais)	1. Meio aerado sem fluoreto
	2. 1000 ppm de NaF em meio aerado
	3. 1000 ppm de NaF em meio deaerado
pH 3 (condições típicas de inflamação)	4. Meio deaerado sem fluoreto
	5. 1000 ppm de NaF em meio deaerado.
	6. 1000 ppm de NaF + 1% (m/v) BSA em meio deaerado.
	7. 1000 ppm de NaF + 1% (v/v) H ₂ O ₂ em meio deaerado.
	8. 1000 ppm de NaF + 1% (v/v) H ₂ O ₂ + 1% (m/v) BSA em meio deaerado.

Fonte: autor da tese.

4.1.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um analisador de resposta em frequências (Gamry Reference 600+) acoplado a um potenciostato (Gamry PC600P).

4.1.4.1 Medidas de potencial de circuito aberto (PCA)

O potencial de circuito aberto da superfície dos discos de Ti-6Al-4V foi monitorado em função do tempo de exposição aos meios de ensaio até a estabilização do sistema. Os resultados serão mostrados na forma de gráficos de variação do potencial em função do tempo.

4.1.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de corrosão com uma amplitude de perturbação de 20 mV_{rms} em uma faixa de frequência de 50 kHz a 10 mHz e taxa de aquisição de dados de 8 pontos por década.

4.1.4.3 Polarização potenciodinâmica anódica (PPA)

Curvas de polarização anódica foram obtidas com taxa de varredura de 1 mV. s⁻¹ logo após os ensaios de impedância. A faixa de polarização foi do potencial de circuito aberto até 2 V vs Ag/AgCl (3M KCl).

4.1.5 Condições do ensaio

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados a (25±2) °C, em condições de aeração ou deaeração, em triplicata. O tempo total de exposição da liga ao eletrólito foi de aproximadamente 3,5 horas.

4.1.6 Ensaio de imersão

Para avaliação da influência do pH sobre a liga de Ti-6Al-4V, discos de Ti foram imersos em solução tampão de fosfato contendo 1% (v/v) de H₂O₂ e 1% (m/v) de albumina, com pH ajustado para 3,0 ou 4,5 no meio deaerado, e pH 4,5 e 7,0 no meio aerado, por 60 dias. As amostras foram caracterizadas após este período.

4.1.7 Caracterização dos discos de Ti-6Al-4V

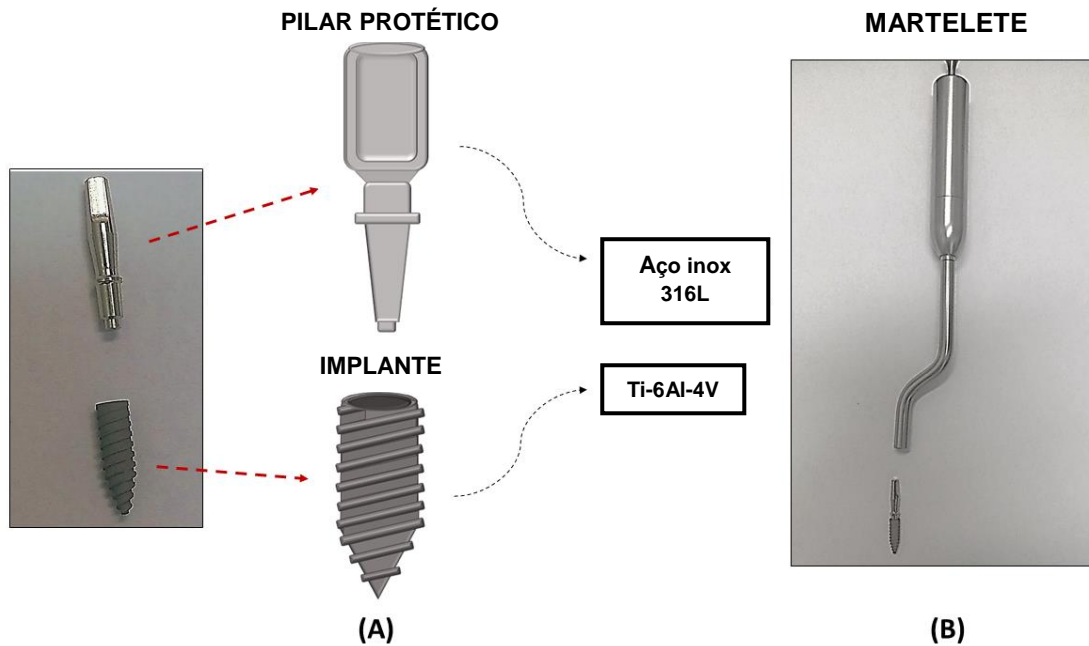
Após os ensaios eletroquímicos, as superfícies ensaiadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição semi-quantitativa da superfície foi estimada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando equipamento Hitachi modelo TM-3000, com tensão de aceleração de 15 keV, nos Laboratórios de Microscopia e Microestrutura (LMM/IPEN) e no Centro de Lasers e Aplicações (CELAP/IPEN).

4.2 Avaliação da corrosão por acoplamento galvânico de implante dentário de Ti-6Al-4V conectado a pilar protético de aço inoxidável 316L

4.2.1 Materiais

Nesta parte do estudo foram avaliadas amostras de implantes dentários com conexão do tipo cone Morse de Ti-6Al-4V acopladas mecanicamente a um pilar protético de aço inoxidável 316L. Os pilares foram fixados ao implante com o uso de um martetele, conforme apresentado na Figura 16, variando o número de golpes de fixação em: 3, 5 e 7 batidas a 0,05 J de energia cada.

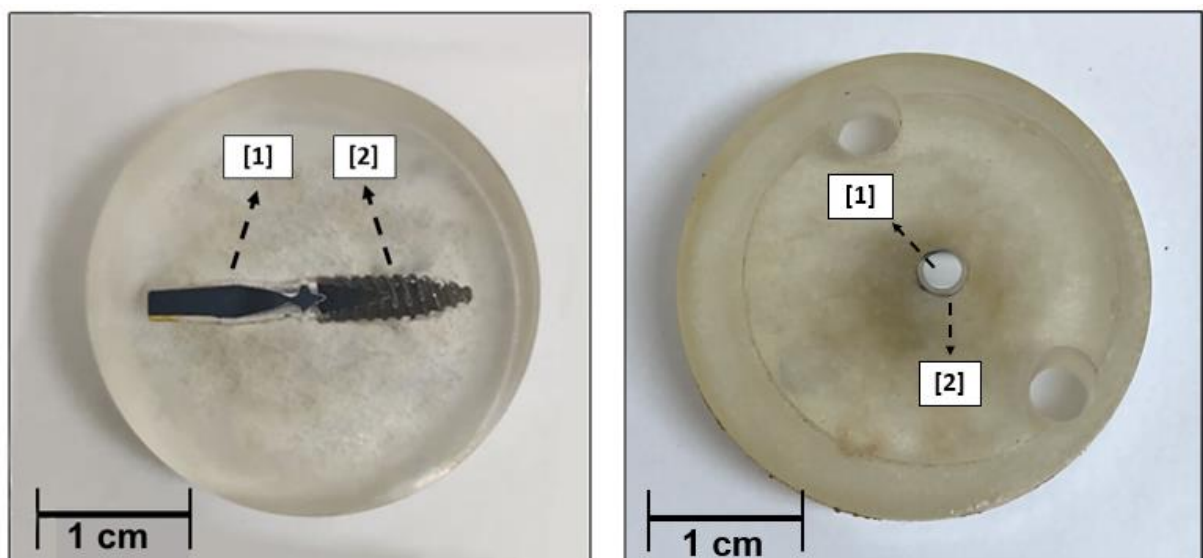
Figura 16 - Conexão pilar-implante utilizada neste estudo, tipo cone Morse (A) e martetele utilizado para fixar os componentes (B).



Fonte: autor da tese

Após a conexão do sistema pilar-implante, as amostras foram embutidas em uma resina à frio e, em seguida, lixadas sequencialmente com lixas de SiC de #600, #1200, #2000 e #4000 e polidas com pasta de diamante de até 1 μm , na sessão longitudinal e sessão transversal, como observado na Figura 17.

Figura 17 - Amostra conexão pilar-implante após embutimento e preparação da superfície, na sessão longitudinal (A) e sessão transversal (B), em [1] o aço inoxidável 316L e [2] Ti-6Al-4V.

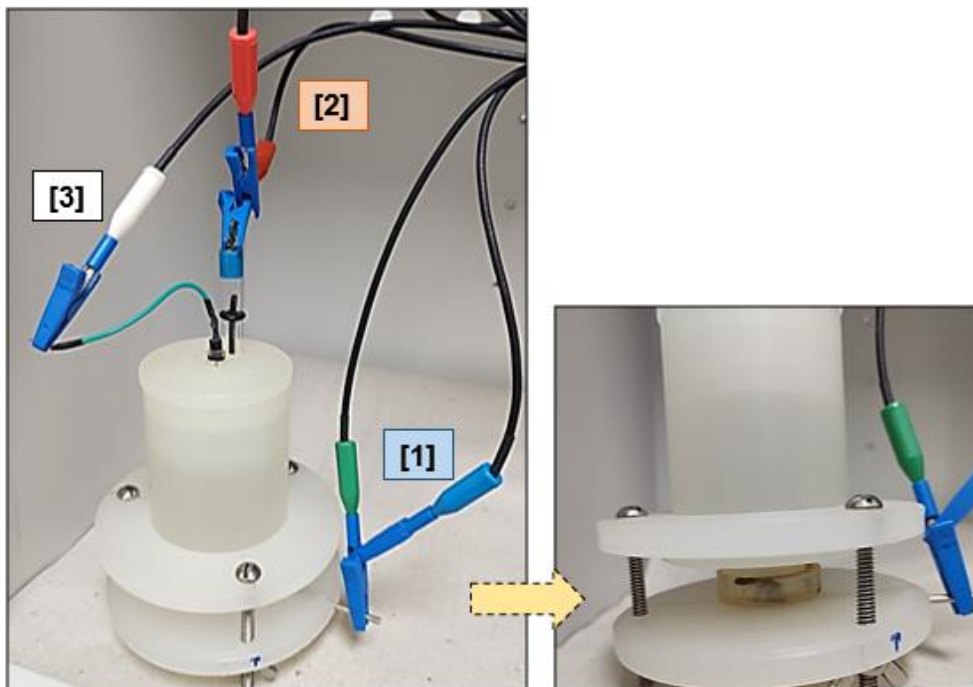


Fonte: autor da tese

4.2.2 Arranjo experimental

O arranjo experimental utilizado na avaliação do comportamento eletroquímico de um implante dentário do tipo cone Morse de Ti-6Al-4V acoplado mecanicamente a um pilar protético de aço inoxidável 316L foi uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando-se de um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M KCl) e um eletrodo de platina como contra eletrodo, Figura 18.

Figura 18 - Arranjo experimental utilizado no estudo do acoplamento galvânico do conjunto pilar-implante, sendo [1] o eletrodo de trabalho, [2] contra eletrodo e [3] eletrodo de referência.



Fonte: autor da tese.

4.2.3 Técnicas eletroquímicas globais

4.2.3.1 Medidas de potencial de circuito aberto (PCA)

O potencial de circuito aberto do par com acoplamento galvânico foi monitorado em função do tempo de exposição a solução tampão de fosfato com pH ajustado em 3,0 e com 1% (v/v) de H_2O_2 , simulando condições inflamatórias e

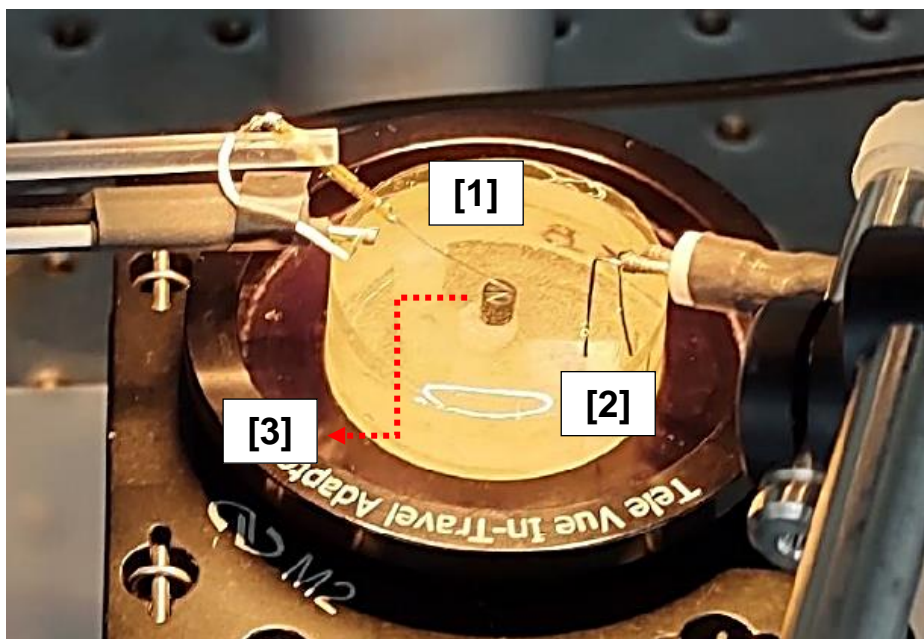
condições típicas de frestas. Os dados foram coletados por 24 horas e os resultados foram avaliados na forma de gráficos de variação do potencial em função do tempo (s).

4.2.4 Técnicas eletroquímicas locais

4.2.4.1 Técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET)

A técnica do eletrodo vibratório foi realizada utilizando o equipamento *Applicable Electronics™* controlado pelo software *ASET 4.0 software* (Science Wares™). O eletrólito utilizado foi uma solução tampão de fosfato com pH 3 e adição de 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio e a disposição dos eletrodos na célula eletroquímica pode ser visualizada na Figura 19.

Figura 19 - Disposição dos eletrodos na célula eletroquímica, com o eletrodo vibratório em [1], o eletrodo de referência e terra em [2] e a amostra a ser ensaiada em [3].



Fonte: autor da tese.

A configuração do SVET (Figura 19) conta com um eletrodo vibratório, um fio de platina com depósito de negro de platina como eletrodo de referência, e um

segundo fio de platina como terra, sendo estes dois últimos conectados à um pré-amplificador.

A célula eletroquímica compreende um eletrodo de Pt-Ir (Microprobe Inc.) com deposição de platina em sua ponta, com o objetivo de aumentar a área eletricamente ativa (ABDURRAHIM; AKID, 2007; BASTOS et al., 2013). O eletrodo foi colocado a (100 ± 3) μm acima da superfície, vibrando no plano perpendicular (Z) e paralelo (X) à superfície das amostras. A amplitude de vibração do eletrodo foi de 19 μm e a frequência de vibração foi de 174 Hz (X) e 73 Hz (Z).

Todos os experimentos foram realizados a (20 ± 2) ° C em uma gaiola de Faraday. O intervalo de tempo entre a aquisição dos dados de densidade de corrente foi de 0,5 segundos e os mapas foram obtidos a cada 2 horas por um período de 24 horas.

As amostras utilizadas neste estudo foram as correspondentes aos acoplamentos do implante dentário de Ti-6Al-4V conectados mecanicamente com um pilar protético de aço inoxidável 316L por 3, 5 e 7 batidas. Estas amostras foram embutidas em uma resina de cura a frio e após a preparação da superfície foi realizada a delimitação da área de interesse utilizando cera de abelha, com o objetivo de evitar fresta entre a amostra e a resina. Uma fita adesiva foi colocada ao redor da amostra, servindo com um reservatório para a solução de ensaio.

As condições para resultados confiáveis obtidos pela técnica de SVET são: (1) As amostras devem estar planas e niveladas para que não ocorram complicações no ensaio, o que levaria a medições errôneas (JADHAV et al., 2019); (2) em medidas de longa duração, devem ser levadas em consideração a evaporação do eletrólito, o que pode levar a medições de artefatos, como também de valores de correntes bem menores do que o valor real (JADHAV et al., 2019; BOUALI et al., 2019); e, (3) a ponta do eletrodo deve apresentar um bom depósito de platina, evitando ruídos nas medições (BASTOS et al., 2017).

Para evitar a evaporação do eletrólito neste estudo foi utilizado um sistema de recirculação de fluxo com 100 mL do eletrólito.

Algumas das limitações da técnica SVET são:

Sensibilidade da técnica: O microeletrodo realiza medições a alturas entre 100 μm a 200 μm da superfície ensaiada. Dessa forma, não são medidas as correntes que fluem abaixo deste nível. Além disso, o nível de ruído em muitas soluções com concentrações típicas de ensaios, ou seja, entre 0,01 mol.L⁻¹ a 0,1 mol.L⁻¹ é cerca de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e, dessa forma, correntes mais baixas do que este valor não são detectadas. Este é o caso das correntes em grandes áreas catódicas que circundam áreas anódicas pequenas e com correntes intensas (BASTOS et al., 2013).

Calibração: Os dados obtidos na calibração do equipamento devem estar corretos durante todo o tempo de ensaio, uma vez que a diferença de potencial obtida é convertida na densidade de corrente local (BASTOS et al., 2017).

Vibração do eletrodo: A vibração do eletrodo pode causar a mistura local do eletrólito, limitando os gradientes de concentração. Ou seja, deve-se evitar vibrações com maiores amplitudes, pois isto pode afetar as reações de corrosão controladas por difusão, como as reações de redução de oxigênio (JADHAV et al., 2019).

4.2.4.2 Técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET)

A técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET) foi realizada utilizando o equipamento *Applicable Electronics*TM controlado pelo software *ASET 4.0* software (Science Wares TM), localizado no Laboratório de Eletroquímica e Revestimentos Protetores do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (LABERP/IPEN).

O microeletrodo utilizado nesta técnica é um capilar de vidro com diâmetro externo de 1,5 mm. Este capilar é preenchido com uma solução de referência e nesta ponta é inserido um ionóforo. O ionóforo utilizado na ponta da micropipeta depende de sua capacidade de permitir a passagem de íons específicos pela membrana. Estes íons que atravessam a membrana causam variações de potenciais e a diferença de potencial gerada é detectada pelo eletrodo de referência. A ponta do microeletrodo tem como principal função detectar mudanças no pH da superfície e identificar íons em solução. É importante ressaltar que a micropipeta

utilizada no ensaio de SIET deve estar o mais próximo possível da amostra, minimizando a queda ôhmica em solução (JADHAV et al., 2019; LAMAKA et al., 2010).

Para a preparação do microeletrodo foi utilizado o equipamento *P-97 Flaming/Brown Micropipette Puller (Sutter Instruments Company)* com o objetivo de moldar a ponta do capilar em forma cônica, sendo o diâmetro desta ponta de 2 µm. Após, os capilares foram silanizados injetando 200 µL de N,N-dimetiltrimetilsililamina em uma câmara de preparação a 220 °C. A membrana para microeletrodos seletivos de H⁺ foi composta por 25 µL de ionóforo de hidrogênio II - coquetel B, e a solução de referência interna foi composta por um tampão constituído por 0,01 mol.L⁻¹ de KH₂PO₄ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl. Um fio de prata clorado foi inserido no capilar formando o microeletrodo H⁺ seletivo.

Anteriormente aos ensaios, o microeletrodo seletivo de íon deve ser calibrado. A calibração é registrada na forma de potencial (E_i) em função do aumento sequencial da atividade iônica (a_i), correlacionando os resultados com a Equação de Nernst (23) (LAMAKA et al., 2010; VIVEIROS, 2020):

$$E_i = E_i^0 + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln a_i \quad (23)$$

onde:

F = constante de Faraday.

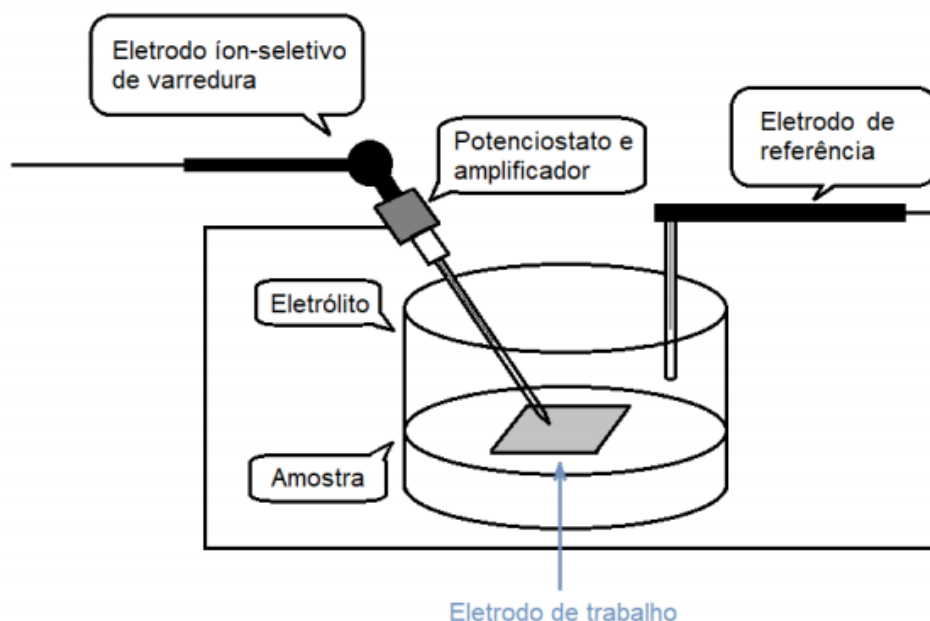
R = constante universal dos gases.

T= temperatura absoluta.

Os microeletrodos mostraram potencial estável e reprodutível na faixa de pH entre 6,9 e 10,6. O declive de Nernst foi de (58,0 ± 0,1) mV/pH. O microeletrodo seletivo foi colocado a (50 ± 3) µm acima da superfície. Todos os ensaios foram realizados em gaiola de Faraday a (20 ± 2) °C.

A configuração do SIET com a amostra a ser ensaiada e a disposição dos eletrodos é representada na Figura 20.

Figura 20 - Disposição dos eletrodos e montagem da célula utilizada nos ensaios SIET.



Fonte: VIVEIROS, 2020.

Conforme o esquema apresentado na Figura 20, o eletrodo de referência externo utilizado neste estudo foi um eletrodo de Ag/AgCl com solução de KCl. A amostra do implante dentário de Ti-6Al-4V acoplado ao pilar protético de aço inoxidável 316L foi utilizada como eletrodo de trabalho após a preparação da superfície. Para reter o eletrólito acima da superfície da amostra, uma fita adesiva foi envolta na amostra atuando como reservatório para o eletrólito (solução tampão de fosfato com pH ajustado em 7,0). A duração do ensaio foi de 24 horas, e os mapas foram obtidos a cada 2 horas.

4.2.5 Ensaio de imersão

Após preparação da superfície, as interfaces pilar-implante das amostras com 3, 5 e 7 batidas foram imersas em PBS pH 3 com adição de 1 % (v/v) de H₂O₂ por um período de 7 dias. A superfície das amostras foi caracterizada antes e após 1, 4 e 7 dias de imersão.

4.2.6 Perfilometria ótica

A superfície das amostras dos implantes de Ti-6Al-4V conectados ao pilar protético de aço inoxidável 316L com 3, 5 e 7 batidas foi analisada em triplicata por perfilometria ótica utilizando o equipamento ZYGO's ZeGage™ disponibilizado pelo Centro de Lasers e Aplicações (CELAP/IPEN) para avaliação do tamanho da fresta entre as interfaces pilar-implante.

4.2.7 Caracterização da superfície

Após os ensaios de imersão as superfícies das interfaces pilar-implante conectados com 3, 5 e 7 batidas, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e a composição química semi-quantitativa da superfície foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o equipamento Hitachi modelo TM-3000, com tensão de aceleração de 15 keV, nos Laboratórios de Microscopia e Microestrutura (LMM/IPEN) e no Centro de Lasers e Aplicações (CELAP/IPEN).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

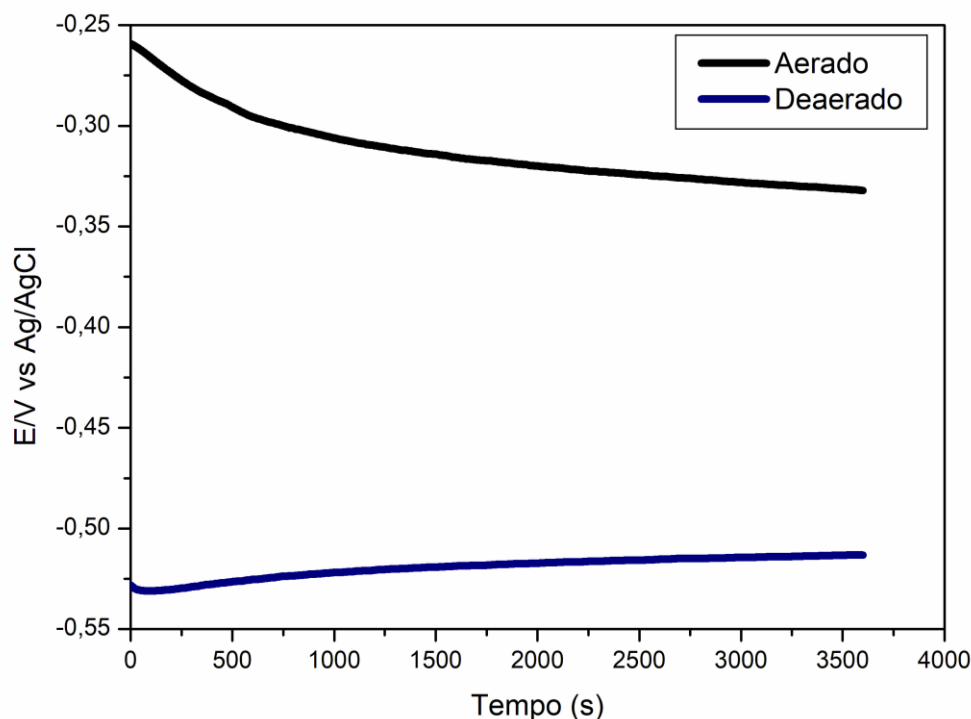
Parte 1 – Avaliação da corrosão das ligas de Ti-6Al-4V em diferentes meios.

5.1 Simulando condições inflamatórias e presença de proteína (albumina)

5.1.1 Medidas de potencial de circuito aberto (E) em função do tempo

A Figura 21 mostra as curvas de variação de potencial de circuito aberto (PCA) com o tempo de imersão em solução de PBS (pH 3,0) em duas condições da solução, naturalmente aerada, ou deaerada e a Tabela 6 apresenta as diferenças de potencial entre o início e o final das medidas após 3600 segundos de exposição ao meio de ensaio.

Figura 21 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) com o tempo de imersão do Ti-6Al-4V em solução de PBS pH 3,0 em meio aerado e deaerado.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 21 é possível observar a influência da deaeração na resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V. Potenciais mais nobres foram relacionados à solução

aerada durante todo o tempo de imersão, o que seria esperado, pois a presença de oxigênio favorece o crescimento do filme óxido passivador.

Tabela 6 - Diferença de potencial entre os discos de Ti-6Al-4V em solução PBS (pH 3,0) aerada e deaerada.

Tempo (s)	ΔE (aerado – deaerado) (mV)
0	270
3600	180

Fonte: autor da tese.

Como pode ser observado na Tabela 6, a diferença de potencial entre as soluções aerada e deaerada no início do ensaio foi da ordem de 270 mV mas após uma hora de imersão, esta diferença de potencial diminuiu para 180 mV o que sugere que após a estabilização do potencial esta é a ordem da diferença de potencial entre as duas condições, aerada e deaerada. Este resultado mostra que se a liga de Ti estiver em contato com meios com concentração de oxigênio diferentes, a diferença de potencial gerada nestas condições pode causar pilha galvânica entre as duas regiões do mesmo material, por exemplo, uma região na qual o oxigênio tem fácil acesso à superfície de titânio (aerado) e outra região à qual é difícil o acesso ao oxigênio (deaerado).

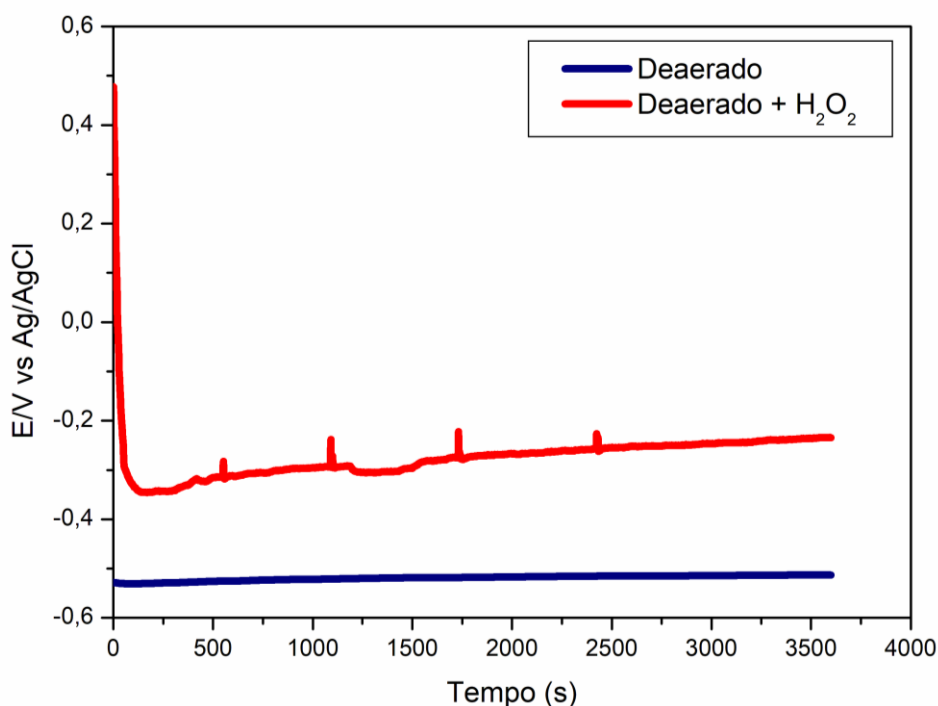
A literatura mostra que, quando um biofilme se deposita sobre o implante, o metal pode ficar exposto a diferentes níveis de concentração de oxigênio, o que leva à formação de células de aeração diferencial (NOUMBISSI et al., 2019; MARUTHAMUTHU et al., 2005). É importante salientar que diferenças de potencial maiores do que 100 mV tendem a gerar pilhas galvânicas entre as duas regiões do mesmo material, por exemplo, uma região na qual o oxigênio tem fácil acesso à superfície de titânio (aerado) em relação a outra região à qual o acesso do oxigênio é difícil (deaerado) (CALDERON-MORENO et al., 2013; VARGEL, 2004). A diferença de potencial mostrada na Figura 21 indica que podem ser formadas células galvânicas efetivas entre áreas anódicas (deaeradas) e áreas catódicas (aeradas) da liga de Ti em solução tampão de fosfato com pH ácido.

Os resultados mostram, portanto, que a disponibilidade de oxigênio tem efeito significativo na resistência à corrosão da liga de titânio estudada e, considerando o

possível ataque ao filme de óxido passivador pelo meio, a restauração do filme é desfavorecida em regiões deaeradas.

O efeito da adição de 1% (v/v) de H_2O_2 à solução PBS deaerada (pH 3,0) para simular condições inflamatórias, no potencial da liga Ti-6Al-4V e sua evolução com o tempo é mostrada na Figura 22.

Figura 22 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) em função do tempo de imersão da liga Ti-6Al-4V em solução de PBS deaerada (pH 3,0) e com 1 % (v/v) de peróxido de hidrogênio em meio deaerado.



Fonte: autor da tese.

O efeito oxidante do peróxido de hidrogênio na solução tampão de fosfato é claramente ilustrado na Figura 22. Maiores valores de PCA foram medidos na solução com H_2O_2 por este ser um forte oxidante. O peróxido de hidrogênio promove o crescimento do óxido na superfície da liga de titânio. Todavia, este também pode promover o ataque ao óxido. Esta hipótese é apoiada pela observação nas curvas das variações de potencial no meio contendo H_2O_2 na qual é possível observar uma rápida diminuição no potencial com o tempo de imersão e presença de picos de potencial, indicando tendência ao ataque do meio ao filme de óxido superficial.

De acordo com a Figura 22, após 2500 segundos de imersão, o potencial para a liga de Ti em contato com a solução contendo peróxido de hidrogênio estabilizou em potenciais mais nobres que na solução sem a adição de peróxido, o que se deve provavelmente a um filme de óxido mais espesso em presença de H₂O₂.

Tabela 7 - Diferença de potencial entre os discos de Ti imersos em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado com 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.

Tempo (s)	ΔE (deaerado – H₂O₂) (mV)
0	1000
3600	270

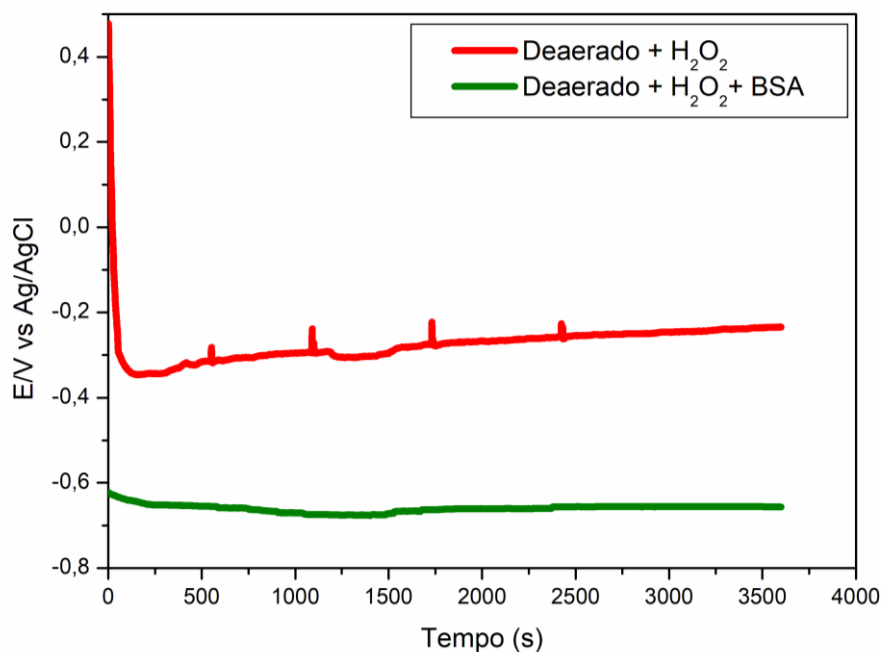
Fonte: autor da tese.

A diferença de potencial (Tabela 7) entre as soluções deaeradas, com ou sem H₂O₂ foi da ordem de 1000 mV no início do ensaio, mas após estabilização do potencial esta diferença de potencial diminuiu para 270 mV. A diferença de potencial entre os dois meios mostra que também podem ser formadas células galvânicas quando a liga de Ti entra em contato com bactérias ou condições inflamatórias que levem a formação de peróxido, enquanto outra área deste mesmo implante estiver em contato com uma região sem a presença do peróxido.

Al-MOBARAK et al. (2006) avaliaram a resistência à corrosão do Ti e suas ligas em saliva artificial com adição de peróxido de hidrogênio em pH 3,0 e 7,2 a partir de testes eletroquímicos. As medidas de potencial de circuito aberto mostraram aumento do potencial com o tempo de imersão devido ao crescimento do óxido em meio aerado. Estes resultados mostram a importância do acesso do oxigênio à superfície da liga como fator importante na manutenção e reparo do filme de óxido na superfície.

O efeito da adição da albumina ao meio de PBS (pH 3,0) com adição de peróxido em condição deaerada no potencial de circuito aberto é mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Curvas de variação de potencial de circuito aberto (E) com o tempo de imersão da liga Ti-6Al-4V em solução de PBS pH 3,0 deaerada em presença de peróxido de hidrogênio sem e com albumina (BSA).



Fonte: autor da tese.

Os valores de potencial na solução contendo peróxido de hidrogênio e albumina (BSA), Figura 23, foram significativamente mais negativos que na solução sem BSA. Os potenciais estáveis e inferiores a - 0,6 V sugerem que a albumina neste meio causa a despolarização das reações catódicas com consequente diminuição do potencial. Isto pode ocorrer pela adsorção de BSA na superfície da liga no meio ácido diminuindo o acesso do agente oxidante à superfície. A estabilização do potencial neste meio ocorreu rapidamente indicando uma rápida cinética de interação da superfície da liga com os componentes do meio, seguida pela estabilização dos processos interfaciais.

A Tabela 8 mostra a diferença de potencial para a liga Ti-6Al-4V, no início e após 1 h de exposição, nos meios PBS (pH 3,0), sem e com albumina.

Tabela 8 - Diferença de potencial entre a liga Ti-6Al-4V imersa em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado com 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.

Tempo (s)	$\Delta E_{(H_2O_2 - BSA)}$ (mV)
0	1100
3600	420

Fonte: autor da tese.

A diferença de potencial entre os meios, sem e com BSA, diminui com o tempo de ensaio, mas desde a imersão até 3600 segundos de exposição ao eletrólito, a diferença de potencial foi superior a 400 mV, o que caracteriza a possibilidade de formação de pilhas galvânicas entre regiões do mesmo material exposto a meios com composições químicas diferentes.

Na Tabela 9 é possível observar os valores dos potenciais obtidos para cada condição no início do ensaio e após 1 hora de imersão.

Tabela 9 - Valores de potenciais obtidos no PCA após 3600 segundos, em meio de solução de PBS (pH 3,0).

	$E_{inicial}$ (mV)	E_{final} (mV)
Aerado	- 250	- 330
Deaerado	- 530	- 510
Deaerado + H₂O₂	470	- 230
Deaerado + H₂O₂ + BSA	- 620	- 650

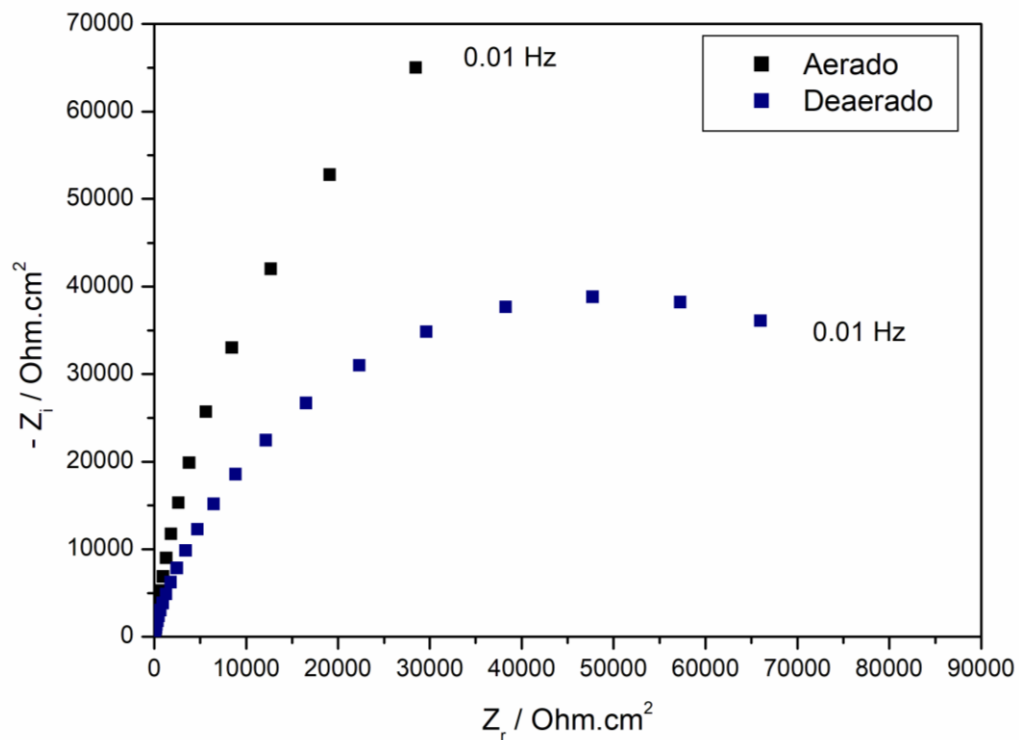
Fonte: autor da tese.

De acordo com a Tabela 9, os valores de potenciais mais negativos durante os 3600 segundos de teste foram atribuídos para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS em meio com baixo acesso ao oxigênio (deaerado), pH ácido (pH 3,0), contendo 1% (v/v) de H₂O₂ e 1% (m/v) de BSA. Esta solução apresentou-se como a mais agressiva para a superfície da liga Ti-6Al-4V.

5.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os resultados de EIS para a liga Ti-6Al-4V, na forma de diagramas de Nyquist e Bode, em solução de PBS com pH 3,0 e em meio aerado e deaerado são apresentados nas Figura 24 e 25.

Figura 24 - Diagramas de Nyquist para o Ti-6Al-4V imerso em solução de PBS com pH 3,0 e em meio aerado e deaerado.

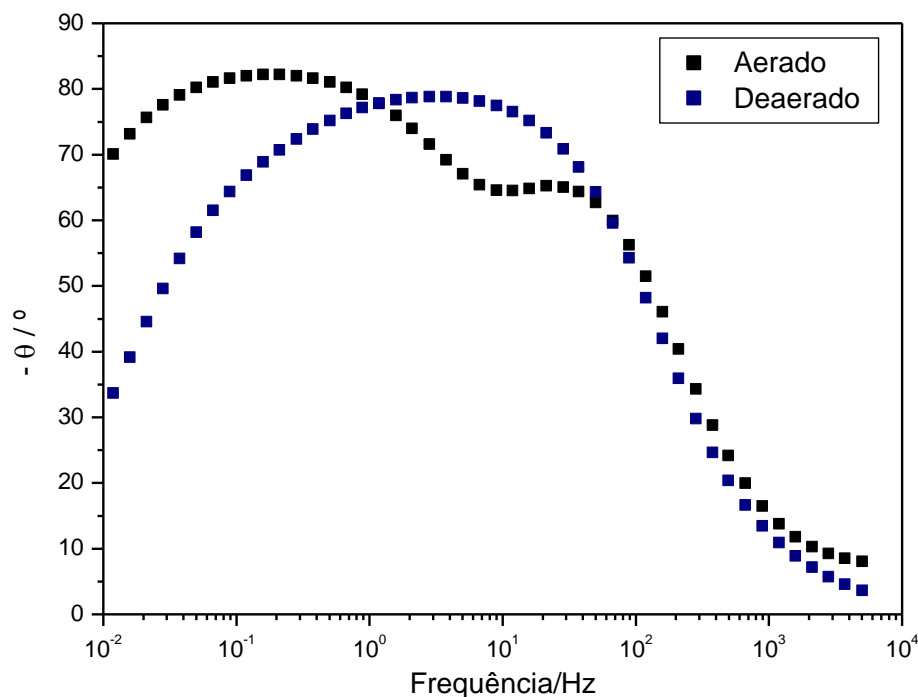


Fonte: autor da tese.

A Figura 24 mostra um arco capacitivo achatado em meio deaerado e um comportamento altamente capacitivo em meio aerado. Estes resultados confirmam as respostas obtidas anteriormente no PCA (Figura 21), mostrando que a presença do oxigênio favorece uma camada de óxido mais resistente sendo de grande importância para a resistência à corrosão desse material.

Ao analisar os resultados obtidos é importante ressaltar que em ambiente com pouco acesso ao oxigênio é difícil a restauração da camada de óxido (TiO₂) responsável pela resistência à corrosão do titânio e suas ligas.

Figura 25 - Diagramas de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meios aerado e deaerado.

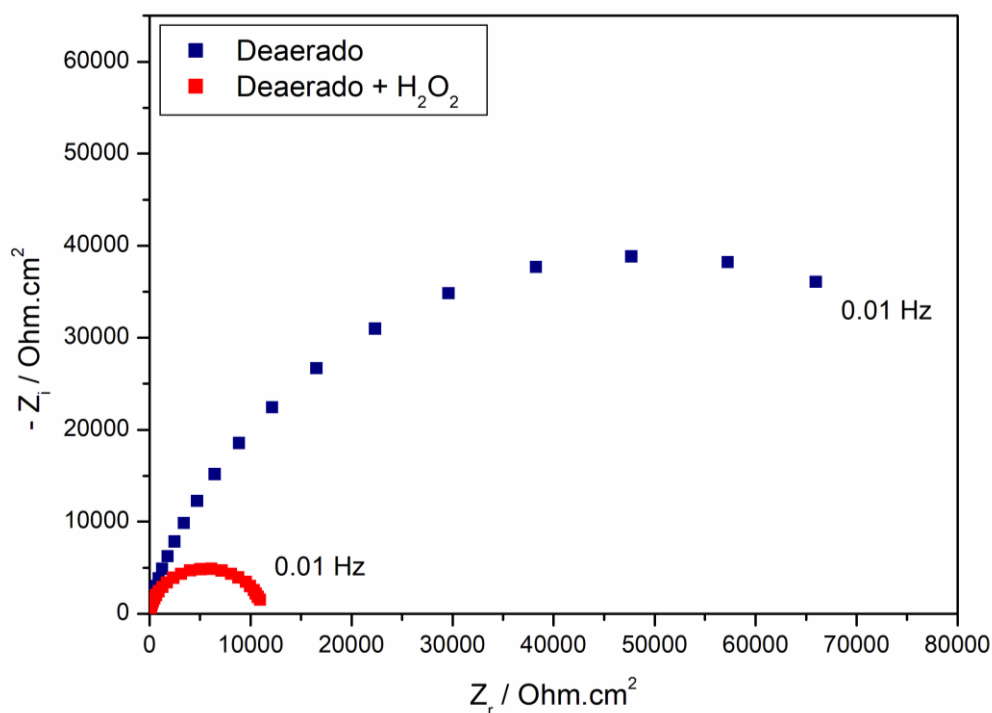


Fonte: autor da tese.

Os diagramas de Bode (Figura 25) mostram duas constantes de tempo bem distintas para a solução aerada, enquanto que na solução deaerada as duas constantes interagem formando um platô. A primeira constante de tempo, em aproximadamente 100 Hz, é provavelmente relacionada ao filme de óxido na superfície da liga, enquanto a segunda, em frequências entre 1 e 0,1 Hz, é possivelmente associada aos processos de transferência de carga. Para a solução deaerada, observa-se que há interação entre as constantes de tempo, o que é explicado pela menor resistência do filme óxido neste meio, e, similaridade das duas constantes de tempo, relacionadas com o óxido e os processos de transferência de carga. Os diagramas de ângulo de fase de Bode auxiliam na identificação do número de constantes de tempo dos processos no estudo dos mecanismos de corrosão e proteção na superfície da liga. A maior resistência do filme óxido em meio aerado resultou na separação das constantes de tempo.

O efeito agressivo do H₂O₂ à camada de óxido indicado por EIS em meio de PBS deaerado é apoiado pelos resultados apresentados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS (pH 3,0) e deaerado com 1 % de peróxido de hidrogênio.



Fonte: autor da tese.

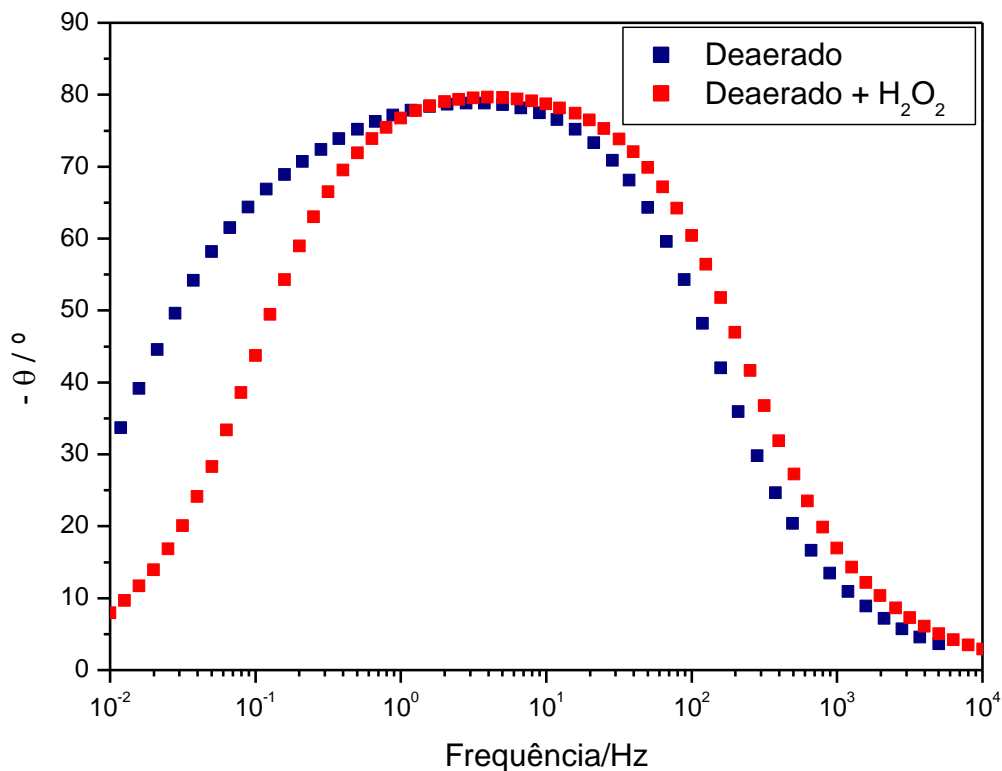
Os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 26 confirmam os resultados de medidas de potencial mostrados anteriormente (Figura 22), uma vez que os valores de impedância são representativamente menores para o meio contendo peróxido de hidrogênio em meio deaerado, o que se atribui ao efeito agressivo do H_2O_2 à camada de óxido em ausência de oxigênio.

Al-MOBARAK et al. (2016) avaliaram a resistência à corrosão do Ti e suas ligas em saliva artificial contendo H_2O_2 , e, a partir de diagramas de Nyquist, foram obtidos valores de impedância bem mais baixos para o metal em contato com a solução com maiores quantidades de H_2O_2 , o que apoia os resultados deste estudo.

O peróxido de hidrogênio encontrado em regiões de infecção na forma de ROS, diminui a resistência do filme óxido passivador sobre o titânio e suas ligas. Estes resultados são apoiados pela literatura, tal como, no estudo de FONSECA e BARBOSA (2001) que investigaram o comportamento frente à corrosão do Ti-cp em função do tempo por EIS por 3 semanas em solução de PBS e também em solução

PBS contendo 50 e 150 mM de H_2O_2 , e os resultados mostraram que o H_2O_2 afetou fortemente a resistência à corrosão do titânio.

Figura 27 - Diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meio deaerado e deaerado contendo 1 % (v/v) de peróxido de hidrogênio.



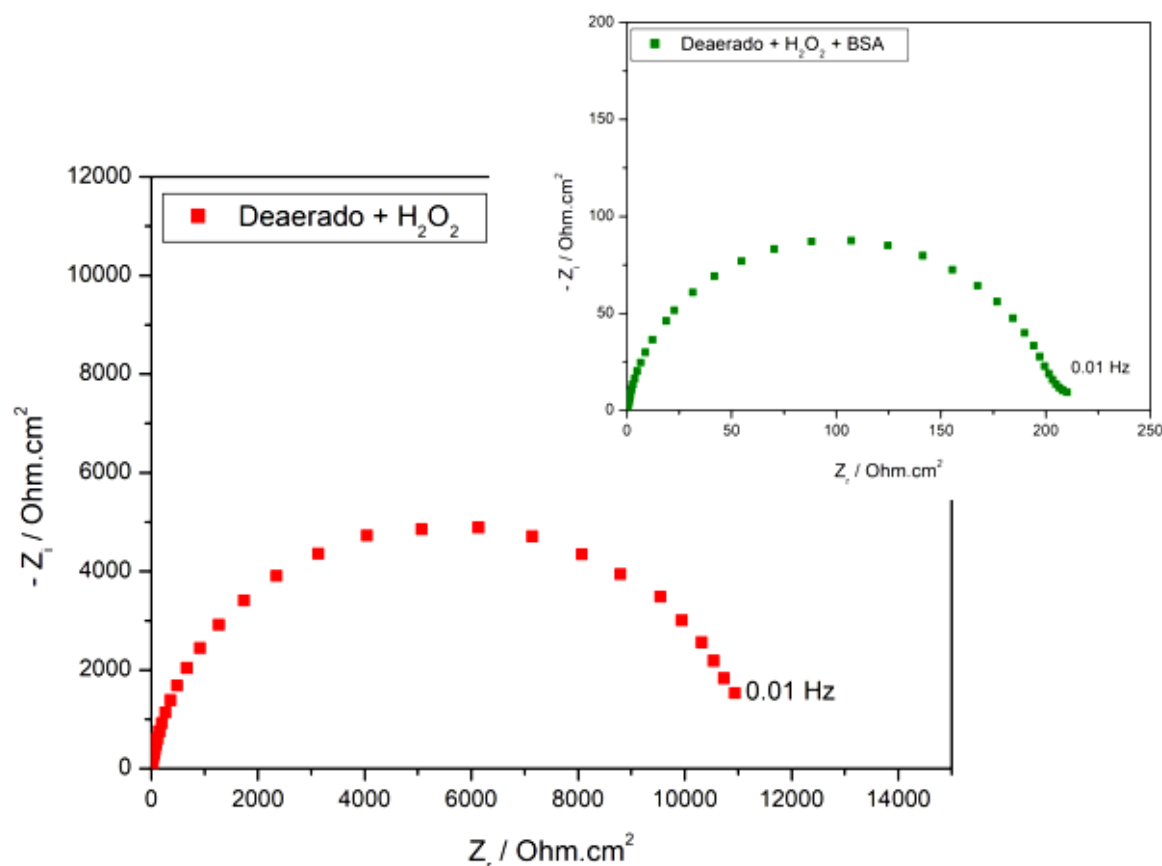
Fonte: autor da tese.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode (Figura 27) em meios deaerados, seja com ou sem peróxido de hidrogênio, mostram picos largos e assimétricos, devido à interação das constantes de tempo. O leve efeito prejudicial da adição de H_2O_2 ao meio é indicado pelo pico mais estreito e redução do ângulo de fase a baixas frequências em comparação ao meio sem peróxido, sugerindo que o filme óxido é menos resistente.

PAN et al. (1996a) demonstraram que em solução de PBS sem H_2O_2 , o filme de óxido exibiu uma alta resistência à corrosão, porém, ao se adicionar o H_2O_2 houve uma diminuição da resistência à corrosão e aumento da taxa de dissolução do metal, o que apoia os resultados deste estudo.

O efeito da adição de proteína em um meio que simula a inflamação peri-implantar foi avaliado por EIS e os resultados são apresentados nas Figuras 28 e 29.

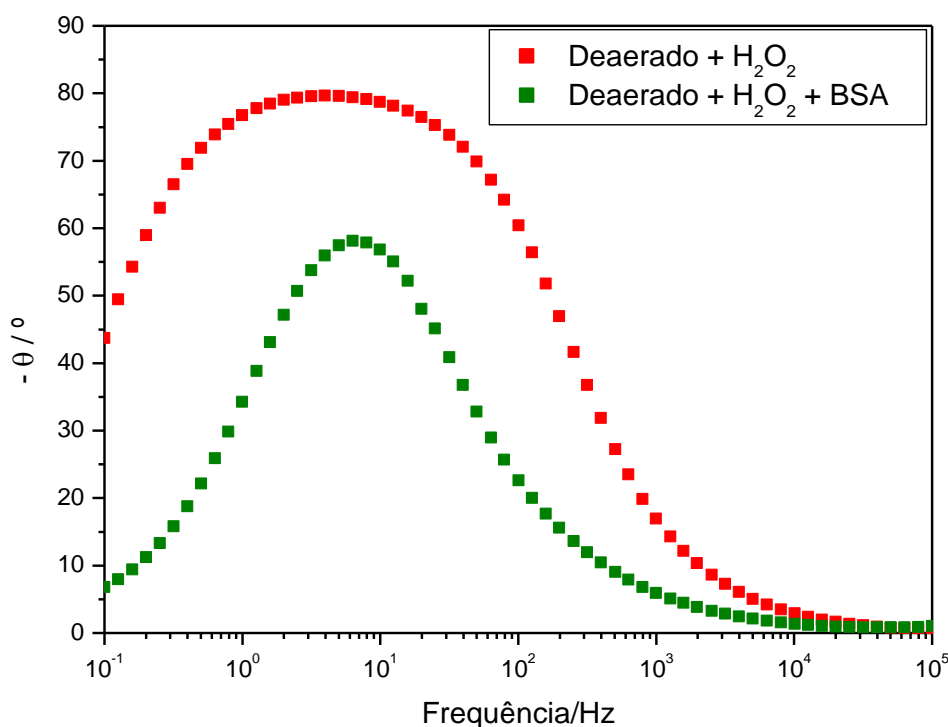
Figura 28 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS com pH 3,0 e com 1% (v/v) de H₂O₂ e deaerada com 1% (v/v) de H₂O₂ e 1% de BSA.



Fonte: autor da tese.

Os diagramas de Nyquist (Figura 28) mostram que a adição de BSA ao meio deaerado e com peróxido causou grande redução na impedância da liga, da ordem de 50 vezes, sugerindo efeitos sinérgicos entre o peróxido e a proteína no ataque ao óxido protetor geralmente encontrado na superfície das ligas de Ti, e, conseqüentemente, redução das propriedades protetoras do filme óxido. Os valores relativamente baixos de impedância para o meio ácido e deaerado, com adição de H₂O₂ e BSA mostraram que estas condições são altamente agressivas para a liga de Ti, resultando no ataque ao filme passivo com subsequente exposição do material metálico ao meio corrosivo.

Figura 29 - Diagramas de ângulo de fase de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução deaerada de PBS (pH 3,0) com 1% de H₂O₂ ou com 1% de H₂O₂ e 1% de BSA.



Fonte: autor da tese.

Nos diagramas de ângulo de fase de Bode (Figura 29), a resposta de EIS mostra um pico largo e assimétrico na solução sem a presença de BSA, típico da interação de várias constantes de tempo, no caso deste estudo, sendo uma destas relacionadas à camada de óxido e a outra associada à transferência de carga da liga Ti-6Al-4V. Na solução de PBS com BSA é observada apenas uma constante de tempo, associada aos processos de transferência de carga na superfície da liga. Este resultado apoia a hipótese de desestabilização do filme óxido na superfície da liga exposta ao meio corrosivo contendo albumina.

Resultados semelhantes foram obtidos por RAHIMI et al. (2021b) no qual o diagrama de Bode para a liga de Ti-6Al-4V em soluções de PBS, Hanks e NaCl contendo peróxido de hidrogênio e albumina apresentou apenas uma constante de tempo na faixa de frequência de 0,01 a 100 kHz, confirmando uma ligeira diminuição na resistência à corrosão da liga de Ti em contato com condições típicas de inflamações.

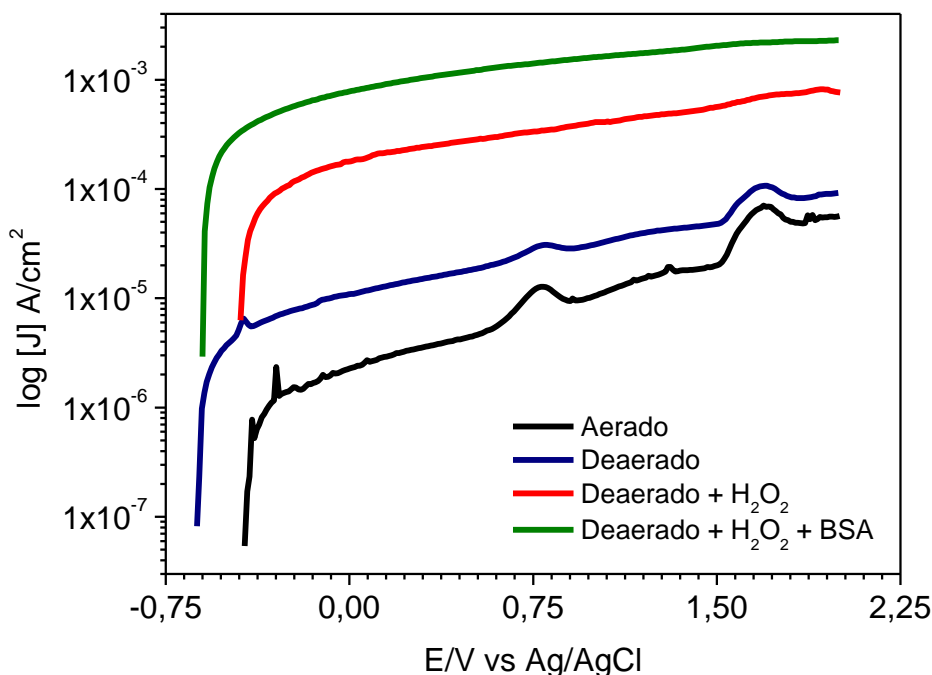
Os resultados deste estudo que tiveram como objetivo a investigação dos efeitos das condições do meio, mostraram que, a acidez do meio, a deaeração, e a

presença combinada de H_2O_2 e BSA no meio, o tornaram agressivo para o filme óxido na superfície, sendo este o meio mais corrosivo entre os testados para a liga de Ti-6Al-4V. Estes resultados permitem explicar a ocorrência de corrosão de implantes da liga Ti-6Al-4V em condições de peri-implantite que é observada na prática.

5.1.3 Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA)

A Figura 30 mostra o efeito de todas as condições testadas anteriormente por meio dos resultados de polarização potenciodinâmica anódica do Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0).

Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS (pH 3,0) em meio aerado, deaerado, deaerado com 1% de peróxido de hidrogênio e deaerado com 1% de peróxido de hidrogênio e 1% de BSA.



Fonte: autor da tese.

Os resultados dos ensaios de polarização anódica indicados pelas densidades de corrente observadas nas curvas de polarização anódica (Figura 30) apoiam os resultados obtidos pelas outras técnicas eletroquímicas utilizadas e previamente apresentadas. Nas soluções aeradas e deaeradas, as densidades de

corrente variaram entre 10^{-6} A/cm² (solução aerada), e atingiram valores da ordem de 10^{-3} A/cm² para o meio mais agressivo. Densidades de corrente na faixa de 10^{-6} A/cm² até 10^{-5} A/cm² são típicas de filmes passivos, porém, quando as densidades de correntes aumentam acima desta faixa, há indicação de ataque ao filme passivo.

Valores da ordem de 10^{-4} A/cm², ou maiores, foram observados para as soluções de PBS (pH 3,0) em meio deaerado contendo H₂O₂ e para a solução deaerada contendo H₂O₂ e BSA. Óxidos defeituosos resultam em suscetibilidade ao ataque pelo meio em contato com a superfície, o que explica o aumento nos valores de densidades de corrente.

Comparando as soluções de PBS em meio aerado e deaerado é possível observar que há picos de densidade de correntes nas duas soluções em potenciais similares. Analisando o diagrama de POURBAIX (1974), o primeiro pico (- 0,4 V) está associado à oxidação do Ti em Ti³⁺. O segundo pico (0,75 V) relaciona-se à oxidação do Ti³⁺ em Ti⁴⁺ levando a um aumento da densidade de corrente e, então, à formação do TiO₂. O terceiro pico (1,5 V) está relacionado à reação de evolução de oxigênio, pico este observado apenas nos meios em que a camada passiva ainda predominava nas medidas de densidade de corrente.

Em relação à todas as condições testadas anteriormente, nota-se que altas densidades de corrente foram obtidas para o meio deaerado em comparação com o meio aerado, comprovando resultados anteriores no qual, um metal em contato com uma região com pouco acesso do oxigênio apresenta menor resistência à corrosão do que em meios aos quais o oxigênio encontra livre acesso. A adição de peróxido de hidrogênio à solução deaerada resultou no aumento da densidade de corrente, confirmando os resultados eletroquímicos anteriores. A presença de H₂O₂ em meio deaerado aumenta a susceptibilidade à corrosão da liga Ti-6Al-4V, sendo que, na presença de BSA, a suscetibilidade ao ataque é ainda maior, obtendo-se densidades de corrente superiores a 10^{-4} A/cm². Analisando os resultados, pode-se sugerir que o efeito sinérgico entre o H₂O₂ e a albumina no meio ácido (pH 3,0) e deaerado deva-se à adsorção da albumina na superfície a qual despolariza a reação catódica.

YU et al. (2015) estudaram o efeito sinérgico da interação da albumina com o peróxido de hidrogênio na corrosão da liga de titânio grau V em contato com solução fisiológica. Os ensaios eletroquímicos de polarização mostraram que a presença do

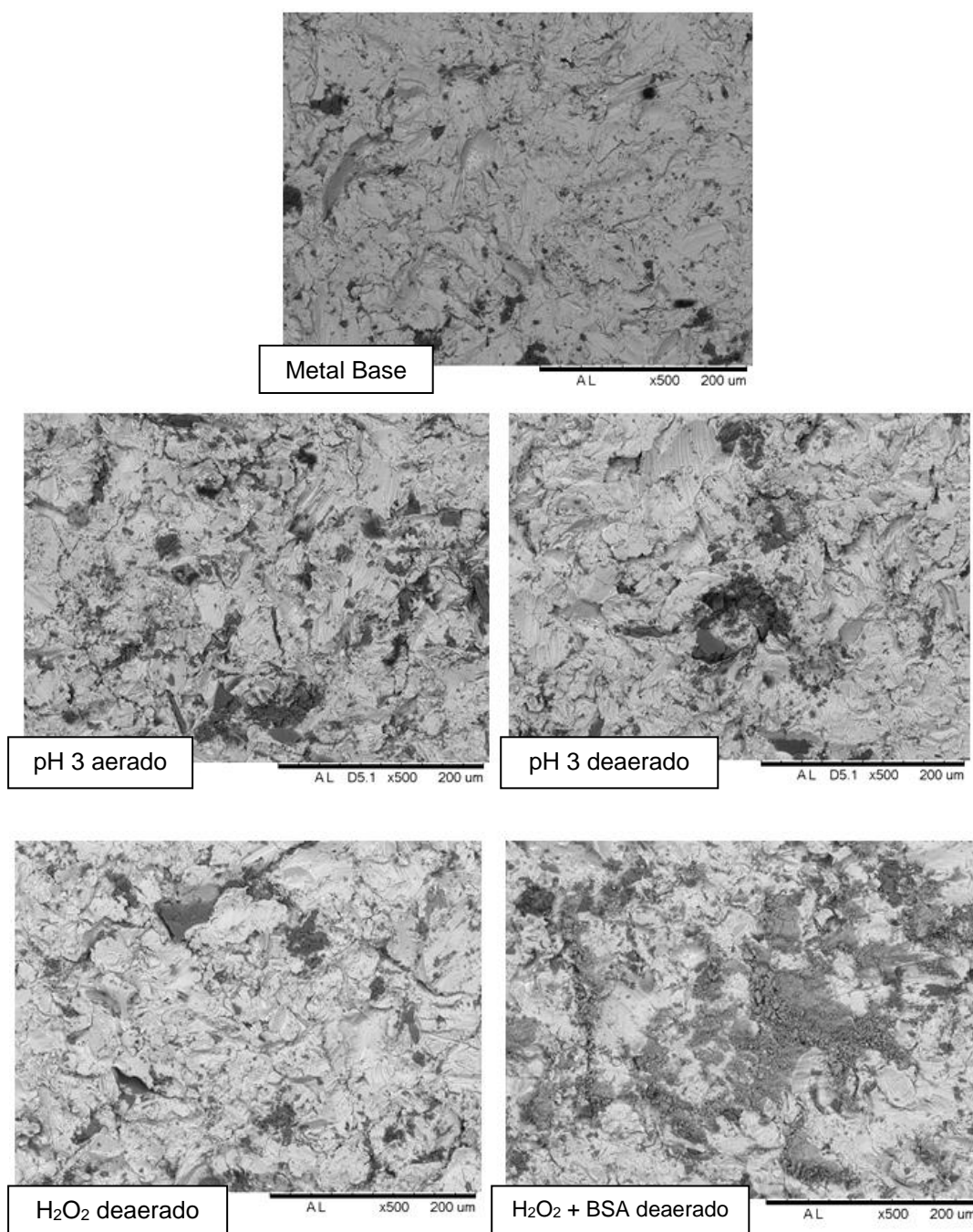
peróxido de hidrogênio aumentou as taxas das reações anódicas e catódicas, e a solução contendo apenas a albumina apresentou uma diminuição da taxa de reação anódica e catódica. Os autores sugerem que o efeito sinérgico observado entre H_2O_2 e albumina ocorreu devido ao efeito de adsorção da albumina na superfície alterando a cinética da corrosão neste meio. Foi observado também que em longos períodos de contato da liga de Ti com a solução contendo albumina e H_2O_2 , a amostra apresentou dissolução no meio.

ZHANG et al. (2018) avaliaram o efeito sinérgico da albumina (4 %) e do peróxido de hidrogênio (0,1 %) em contato com uma solução com 0,9 % de NaCl 0,15 M a partir de ensaios eletroquímicos tais como, medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica e, conseqüentemente, a eluição de componentes da liga em curtos e longos períodos em meio aerado. Os valores do potencial após 1 hora de imersão em solução contendo H_2O_2 , foram de aproximadamente - 0,18 V, sendo que estes aumentaram com o tempo de imersão em até + 0,5 V, após 120 horas. Os resultados de EIS obtidos no estudo mostraram que a albumina atuou de maneira a limitar a dissolução do Ti em presença do H_2O_2 em 24 h de ensaio, porém, após 120h, a presença de albumina e peróxido de hidrogênio acelerou o processo de corrosão da liga, devido à presença de uma camada de óxido menos resistente, ou seja, cuja resistência diminuiu para longos períodos de exposição ao meio.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 31 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da liga Ti-6Al-4V, antes e após os ensaios eletroquímicos.

Figura 31 - Imagens obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V antes (metal base) e após ensaios eletroquímicos em vários meios (pH 3,0 e meio aerado e deaerado, H₂O₂ em meio deaerado e o efeito sinérgico do H₂O₂ e do BSA em meio deaerado).



Fonte: autor da tese.

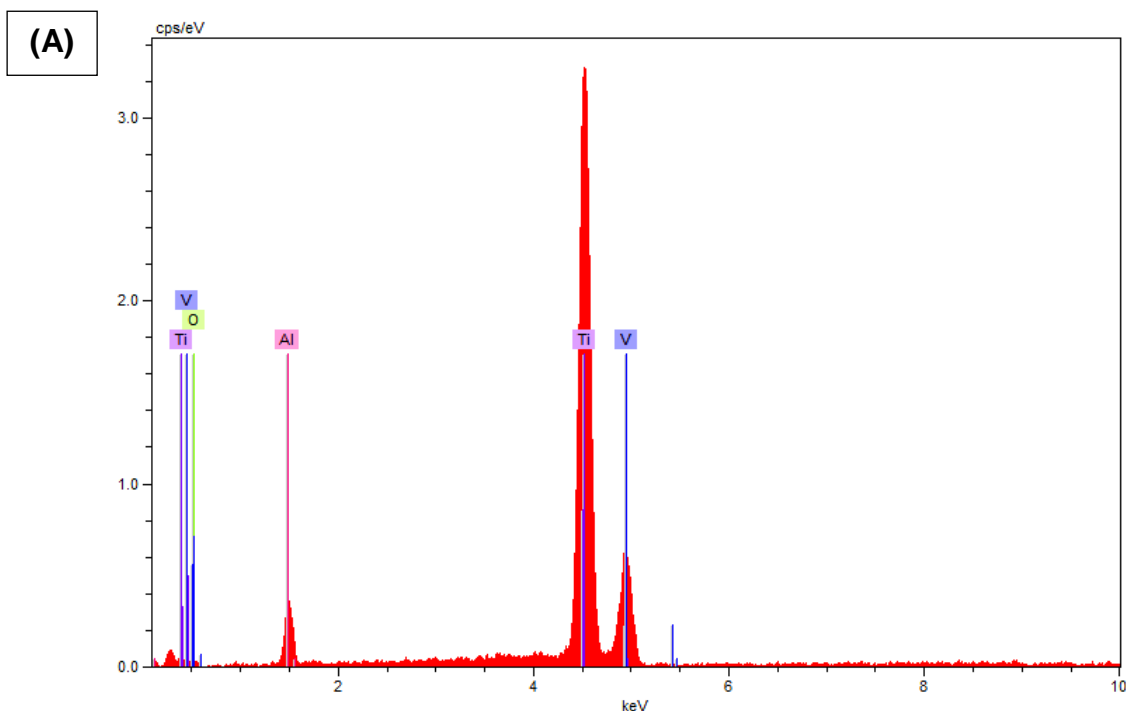
As imagens (Figura 31) permitem observar que a liga fornecida em forma de discos e com a superfície preparada apresentava pontos escuros distribuídos em toda a superfície antes de ser exposta aos meios de ensaio. Estes pontos/defeitos são gerados durante o processo de preparação da superfície, o que envolve

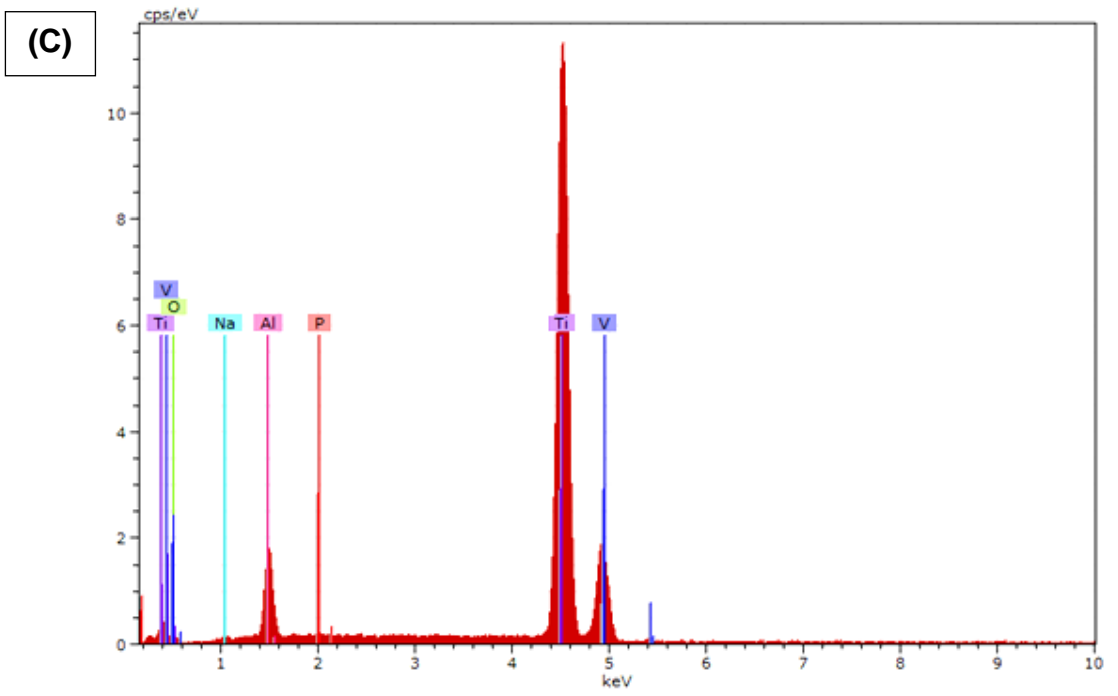
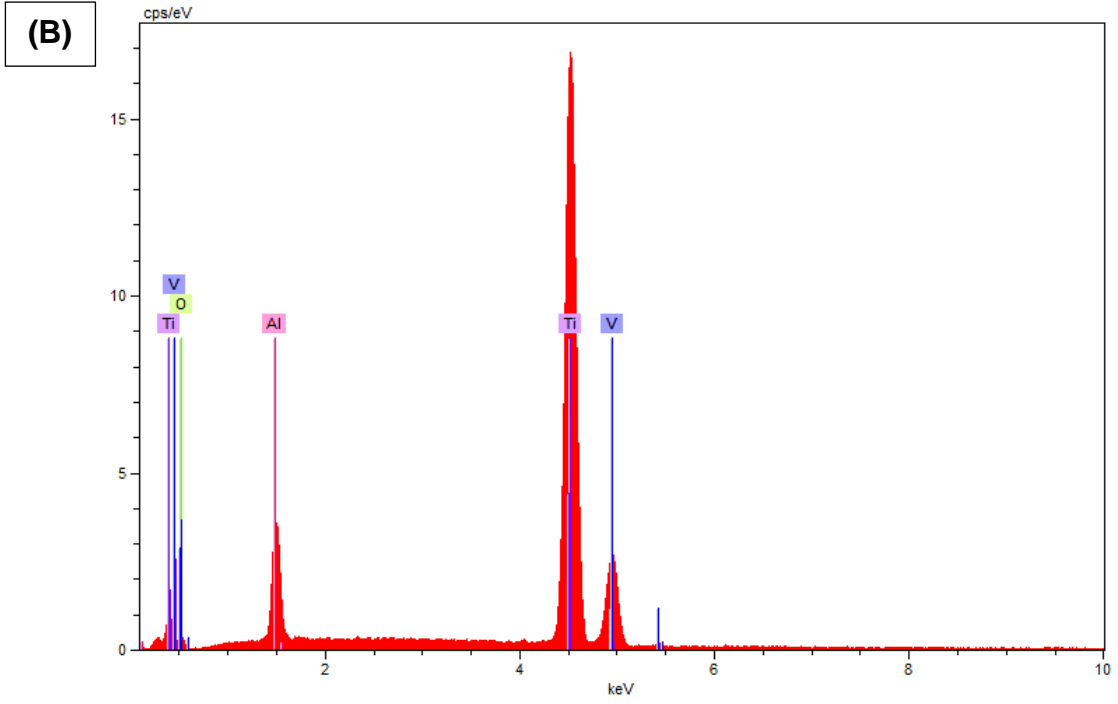
processos mecânicos e químicos (ataque ácido) para obtenção de rugosidade superficial, adequada e necessária aos implantes de Ti e suas ligas para serem integrados aos tecidos, o que contribui para a osseointegração do implante dentário.

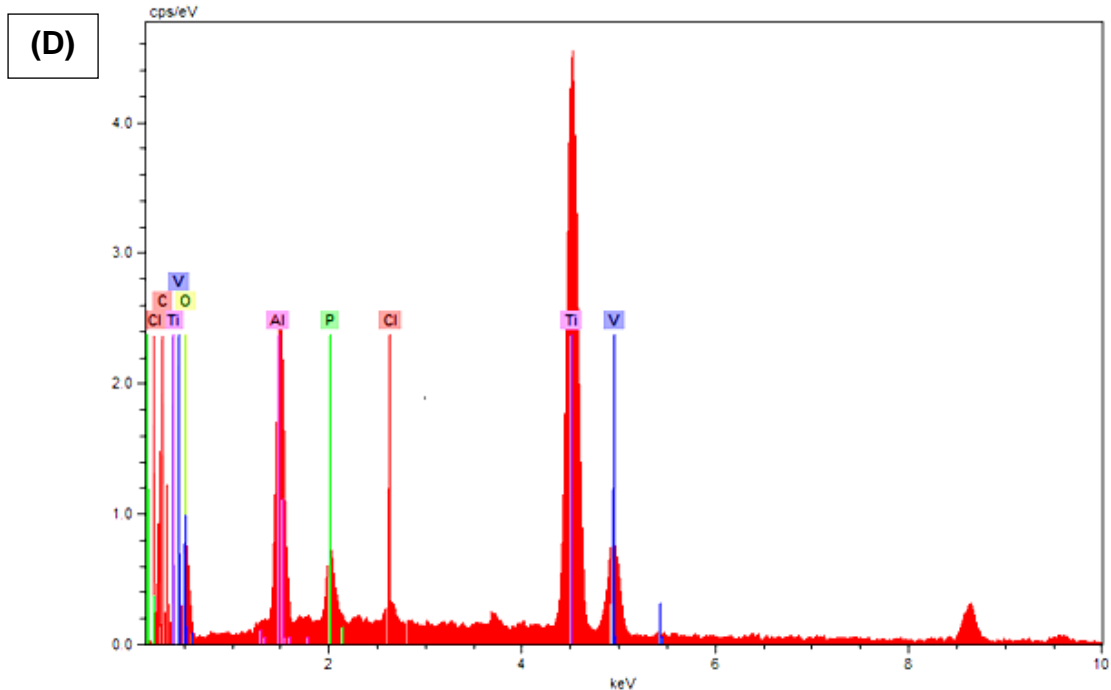
A exposição da liga Ti-6Al-4V aos meios de ensaio resultou na formação de produtos de corrosão porosos os quais se concentraram principalmente nas regiões de cavidades geradas pelo processo comercial de preparação da superfície com o objetivo de obtenção de rugosidade superficial. O maior volume de produtos de corrosão foi observado na superfície exposta ao meio ao qual foi adicionada a albumina. Esta observação corrobora a hipótese proposta de alta agressividade deste meio para a liga de Ti deste estudo.

A Figura 32 mostra a composição semi-quantitativa da superfície dos discos de Ti-6Al-4V após os ensaios eletroquímicos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nos quais as amostras foram expostas a diversos meios.

Figura 32 - Análise por EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução PBS em diferentes condições: (A) pH 3 meio aerado; (B) pH 3 meio deaerado; (C) pH 3 meio com 1 % (v/v) H₂O₂ e (D) pH 3 meio com 1 % (v/v) H₂O₂ + 1 % (m/v) albumina.







Fonte: autor da tese.

Os espectros de EDS (Figura 32) para a liga de Ti após ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato com pH 3,0 em meio aerado ou deaerado, Figuras 32A e 32B respectivamente, mostraram a presença de Ti, Al, V e O na superfície das ligas. Resultados de EDS semelhantes foram encontrados para a liga de Ti-6Al-4V no estudo de BARÃO et al. (2011a).

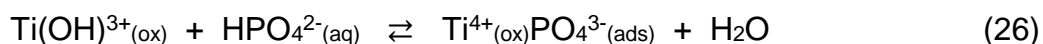
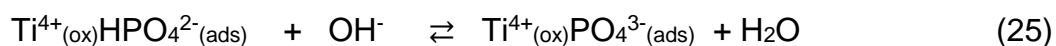
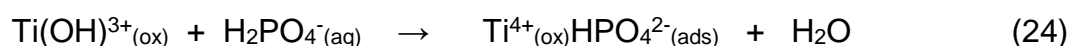
Imagens de MEV para os discos de Ti-6Al-4V em presença de peróxido de hidrogênio (Figura 31) apresentam áreas mais escuras em comparação com as amostras expostas ao meio (PBS) sem adição de peróxido. Na análise de EDS dessas áreas (Figura 32C) é possível observar que além do Ti, Al, V e O, essa superfície apresenta também a presença de fósforo (P) e sódio (Na), sendo estes localizados preferencialmente na parte mais porosa da superfície da liga de Ti. Na literatura foi possível observar a presença de P na superfície do Ti-cp e também da liga de Ti-6Al-4V em estudos de corrosão em presença de peróxido de hidrogênio (PAN et al., 1996b; PRESTAT et al., 2021).

Apenas no meio mais agressivo (Figura 32D) foi observada a presença de outros compostos da solução nos produtos de corrosão, os quais eram mais volumosos. Por ser uma análise qualitativa, não é possível separar a parte que se deve aos produtos de corrosão da parte correspondente à liga metálica. No caso da

amostra de Ti-6Al-4V ensaiada em meio contendo peróxido de hidrogênio e albumina é possível notar a presença de um pico intenso de C, sendo este atribuído à contribuição da albumina, o que comprova a adsorção da albumina na superfície da liga de Ti (RAHIMI et al., 2021b).

Observa-se também, a presença de elementos da solução de ensaio, tais como o Na, Cl e P, sendo estes encontrados preferencialmente nas regiões mais rugosas da superfície, ou seja, nas superfícies mais atacadas pelo meio de contato.

De acordo com a literatura, a adsorção de íons fosfato na superfície do Ti e suas ligas ocorre de acordo com as equações abaixo (24-26) (HANAWA et al., 1999; ASSIS, 2006):



Estudos com o objetivo de avaliar a corrosão do Ti e suas ligas em presença de albumina notaram que sobre estes materiais, quando em contato com soluções como o PBS e em presença de proteínas, pode ocorrer a adsorção da proteína como também, a deposição dos íons de fosfato (SOLER et al., 2020; TAKEMOTO et al., 2005; RAHIMI et al., 2021b).

A presença de cloreto na superfície da liga exposta ao meio contendo peróxido de hidrogênio e albumina, indica que a presença de cloreto favorece o ataque ao filme passivo, conforme é relatado na literatura sobre a quebra da passividade do metal devido ao transporte de íons cloreto através do filme óxido, respectivo ao acúmulo destes íons na superfície metálica (SAADI et al., 2016).

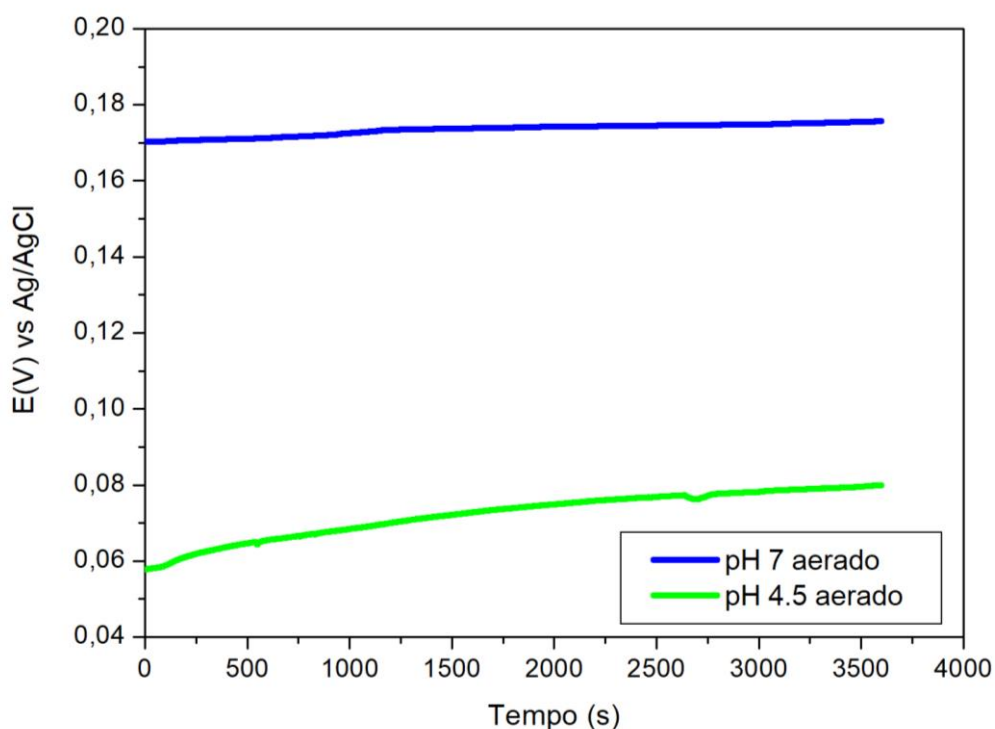
5.2 Efeito das condições do meio (Influência do pH)

5.2.1 Resultados de potencial de circuito aberto

As Figuras 33 e 34 mostram o efeito do pH da solução de PBS para três condições de pH, especificamente 3, 4,5 e 7, em meios aerado e deaerado. A escolha destes três valores de pH se deve às condições que o implante pode entrar em contato na região bucal. O pH neutro (pH 7,0) corresponde a condições ideais dos fluidos corpóreos, enquanto que os meios ácidos (pH 3,0 e 4,5) são originados em condições pós-cirúrgicas do implante e em condições típicas de frestas e infecções.

Medidas de potencial de circuito aberto da liga de Ti-6Al-4V em meio PBS com 1 % (v/v) de H₂O₂ e 1 % (m/v) BSA e aerado, neutro (pH 7,0) ou ácido para simulação típica de condições encontradas em inflamações ou pós-cirúrgicas (pH 4,5) são apresentadas na Figura 33. Os dados de diferença de potencial entre os dois meios são apresentados na Tabela 10.

Figura 33 - Potencial de circuito aberto para diferentes valores de pH em meios aerados.



Fonte: autor da tese.

Tabela 10 - Diferença de potencial entre a liga de Ti imersa em solução de PBS com 1 % (v/v) H₂O₂ e 1 % (m/v) BSA com pH ajustado em 7,0 e 4,5, com condições de aeração.

Tempo (s)	ΔE (pH 7 – pH 4,5) (mV)
0	1100
3600	960

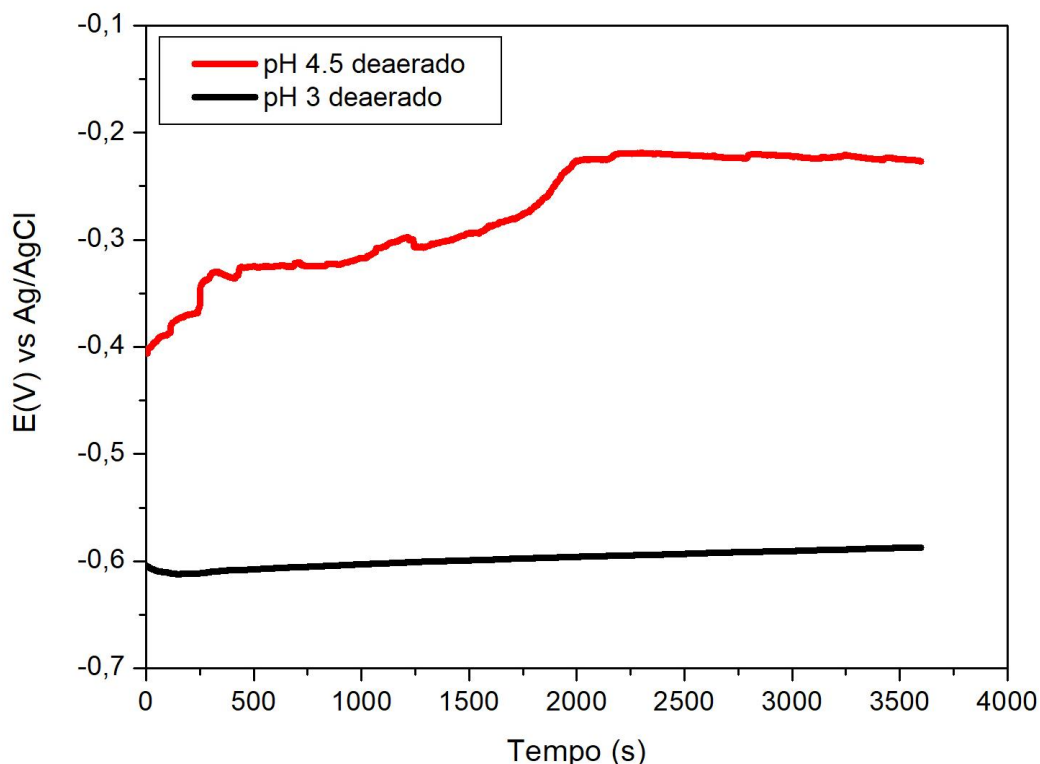
Fonte: autor da tese.

Os resultados da Figura 33 mostram valores de potenciais mais nobres durante todo o tempo de imersão para a liga de Ti em contato com pH 7,0. De acordo com a Tabela 10, observa-se uma diferença de potencial maior do que 900 mV entre as condições testadas. Este resultado mostra que há possibilidade de formação de pilhas galvânicas com grande diferença de potencial entre as áreas do material metálico em contato com o meio neutro e o meio típico das condições de inflamação.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 33, é possível inferir que as áreas expostas a condições de frestas, em contato com meio ácido, atuarão como regiões anódicas, enquanto a região em contato com o meio neutro fica protegida. De fato, além da diminuição do pH ser um dos fatores capazes de diminuir a resistência à corrosão de implantes metálicos, pode causar a quebra do filme óxido (NOUMBISSI et al., 2019), e a possibilidade de formação de pilhas galvânicas.

A Figura 34 mostra a variação do potencial da liga Ti-6Al-4V durante exposição em condição deaerada, comparando o efeito do pH da solução PBS em duas condições, especificamente pH 4,5 (típicas de condições inflamatórias) e pH 3,0 (típicas de condições de frestas). A Tabela 11 apresenta a diferença entre os potenciais da liga no meio PBS em pH 3 e 4,5, logo após a imersão e após 1 h de exposição ao meio.

Figura 34 - Potencial de circuito aberto para diferentes valores de pH em meios deaerados.



Fonte: autor da tese.

Tabela 11 - Diferença de potencial entre a liga de Ti imersa em solução de PBS com 1 % (v/v) H₂O₂ e 1 % (m/v) BSA com pH ajustado em 4,5 e 3,0, em condições com baixo acesso ao oxigênio.

Tempo (s)	ΔE (pH 7 - pH 4,5) (mV)
0	200
3600	360

Fonte: autor da tese.

De acordo com a Figura 34, em condições de fresta onde o meio se torna altamente acidificado, no caso deste trabalho sendo escolhido o pH 3,0, embora seja possível atingir pH ainda mais ácidos, dependendo das condições da fresta, o potencial da liga de Ti é deslocado para valores mais negativos em relação a condições típicas de inflamação (pH 4,5).

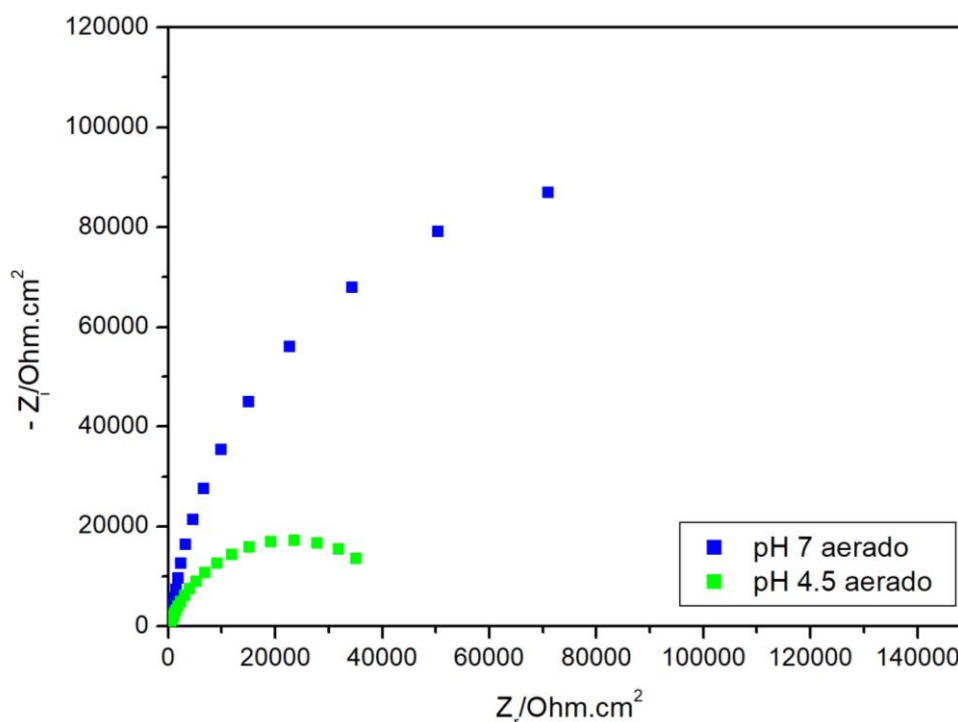
A diferença de potencial observada na Tabela 11 para os dois valores de pH testados, entre 200 mV e 360 mV, para o tempo de ensaio (3600 segundos) mostra que pilhas galvânicas também podem ser formadas entre a liga Ti-6Al-4V quando exposta a estas duas condições do meio.

O filme de óxido na superfície da liga de titânio tem sua estabilidade diminuída com a acidez do meio e as diferenças de potencial das ligas entre as soluções dos diferentes valores de pH testados são significativas, sendo superiores a 0,1 V. Estes resultados mostram que se a liga de Ti-6Al-4V for exposta a regiões com variações de pH da ordem das testadas, poderá ocorrer a formação de pilhas galvânicas entre estas regiões causando a nucleação do processo de corrosão.

5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As Figuras 35 e 36 mostram o efeito da acidificação da solução (PBS) de 7,0 para 4,5 em meio aerado, por meio de diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente.

Figura 35 - Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) aerada em pH 7,0 ou 4,5.

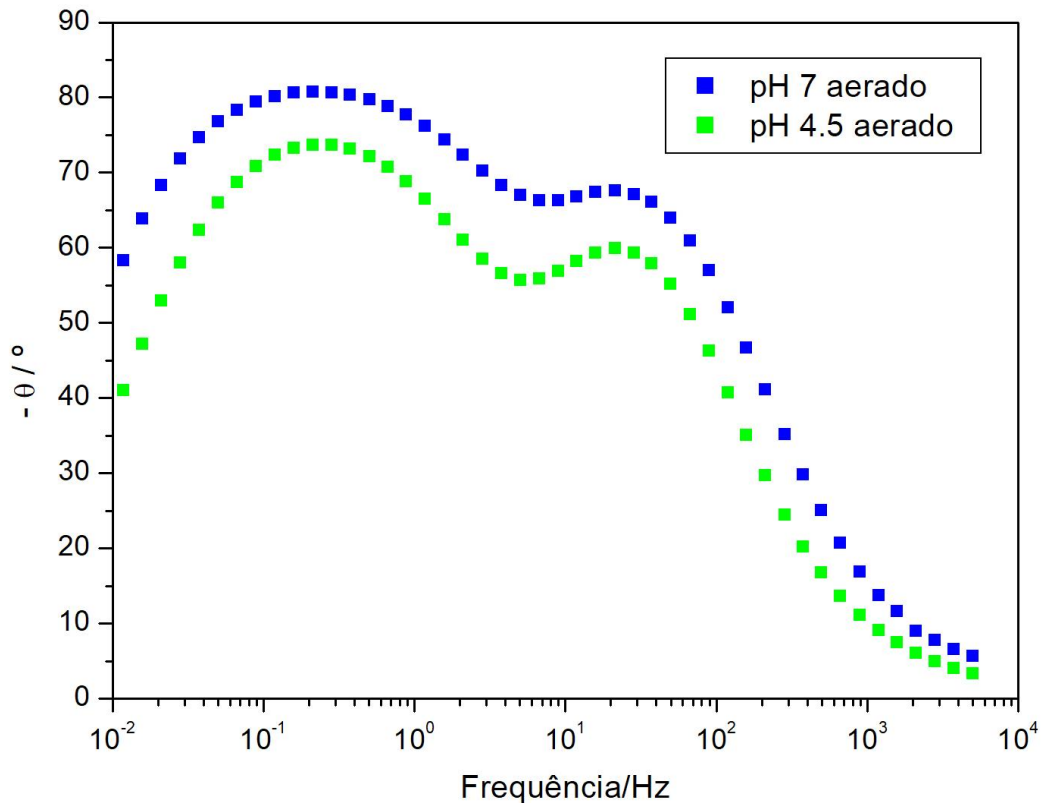


Fonte: autor da tese.

Os diagramas de Nyquist (Figura 35) mostram que na solução de PBS aerada e com pH 4,5 há uma redução significativa na impedância da liga de Ti em relação à

solução com pH neutro (pH 7,0), indicando ataque ao filme óxido que resulta na resistência à corrosão da liga.

Figura 36 - Diagrama de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) aerada e com pH 7,0 ou 4,5.

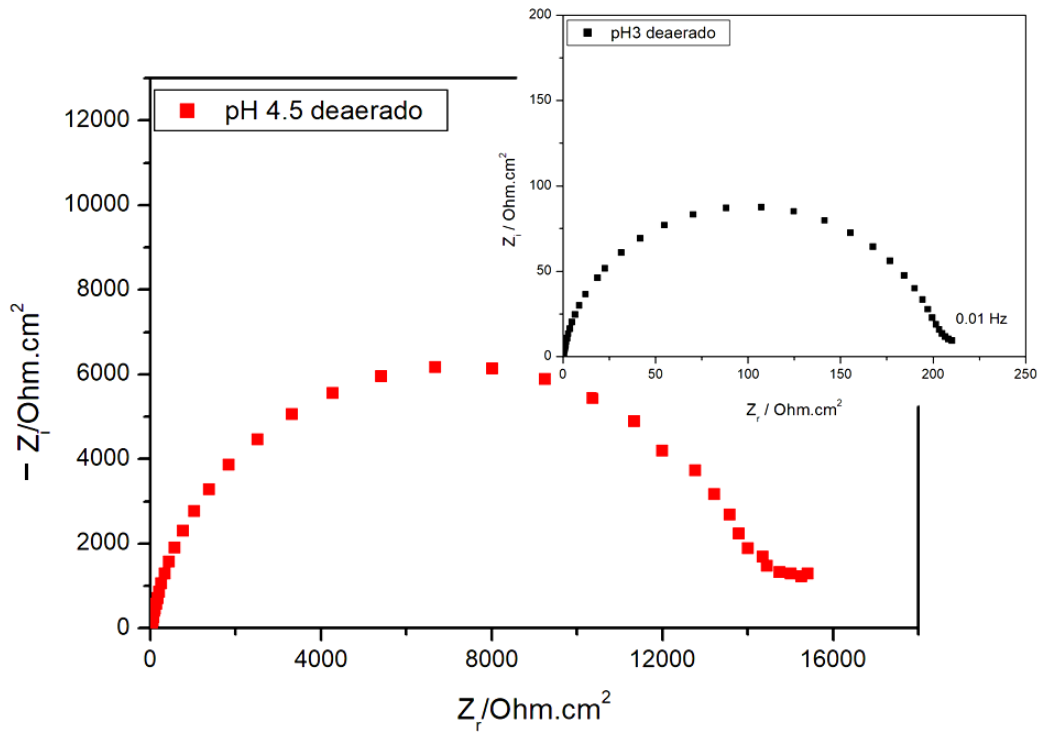


Fonte: autor da tese.

Os diagramas de Bode (Figura 36) mostram duas constantes de tempo com picos de ângulos de fase em 100 Hz e 0,01 Hz, com a constante de tempo em frequências de 100 Hz sendo relacionada ao filme óxido, e a constante a 0,01 Hz, a processos de transferência de carga acoplado ao carregamento da dupla camada elétrica. A diminuição da impedância para o meio com pH 4,5 comprova a presença de um óxido menos protetor sobre a superfície da liga de Ti-6Al-4V no meio ácido em relação ao meio neutro.

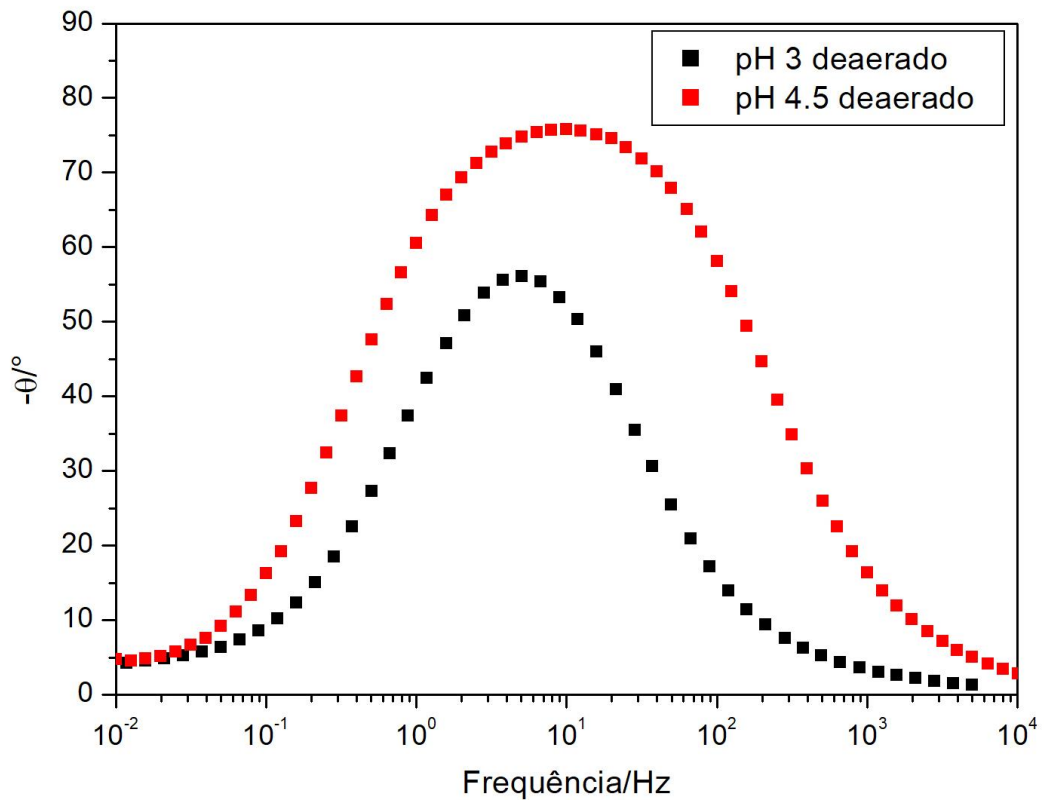
As Figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, os diagramas de Nyquist e de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS com pH 3,0 e 4,5, em meio deaerado.

Figura 37 - Diagrama de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato deaerada e acidificada (pH 3,0 e 4,5).



Fonte: autor da tese.

Figura 38 - Diagrama de Bode para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS deaerada em pH 4,5 e 3,0.



Fonte: autor da tese.

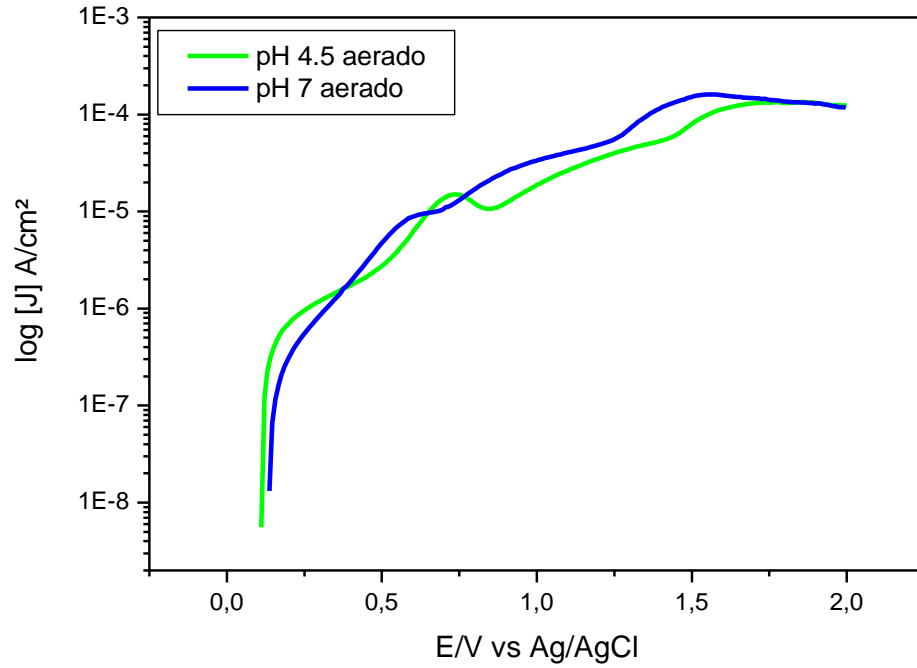
Os resultados mostram que menores valores de impedância foram obtidas pela liga de Ti-6Al-4V em solução PBS com pH 3,0 (Figura 37) em relação aos obtidos para a solução de pH 4,5 sendo indicativos de ataque ao filme óxido na superfície da liga. A combinação de deaeração e acidez (pH 3,0) apontou que a combinação destes fatores, típicos de situações de fresta, resulta em alta agressividade ao filme passivo sobre a liga Ti-6Al-4V.

Este resultado é apoiado pelos diagramas de Bode (Figura 38), indicando apenas uma constante de tempo em meio PBS deaerado e com pH 3,0. A constante de tempo bem definida em frequências entre 1 e 10 Hz apoia a indicação de ataque ao filme óxido na superfície da liga de Ti. Na solução com pH 4,5 em meio deaerado o diagrama de Bode indica também apenas uma constante de tempo, o que, em comparação com o meio aerado (Figura 36), sugere uma significativa diminuição da resistência de proteção do filme formado em meio com baixo acesso ao oxigênio em relação ao meio aerado.

5.2.3 Resultados de polarização potenciodinâmica anódica

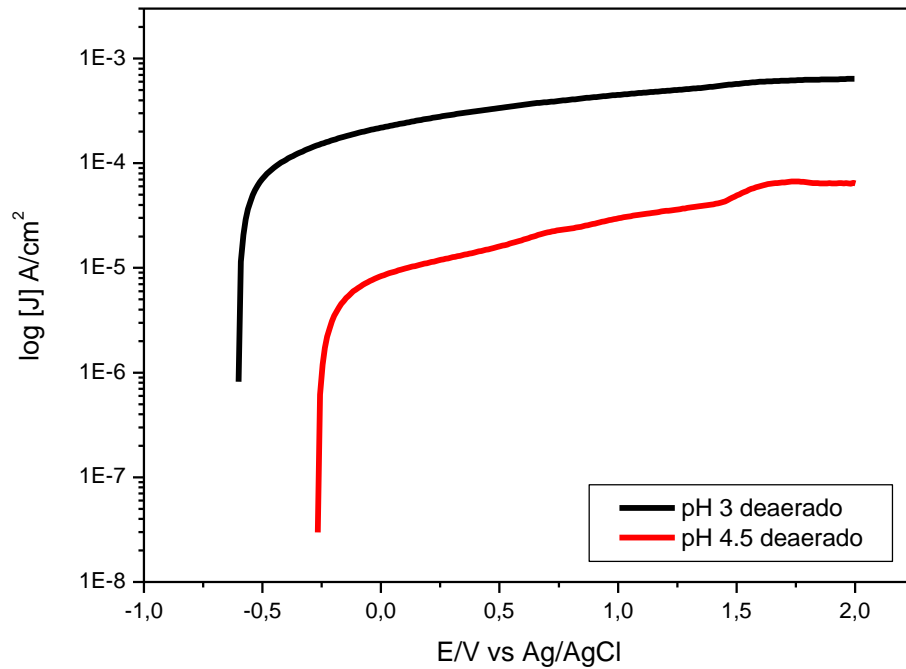
As Figuras 39 e 40 mostram os resultados de ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em diferentes condições do meio de ensaio.

Figura 39 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 4,5 e 7,0 em solução aerada.



Fonte: autor da tese.

Figura 40 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 4,5 e 3,0 em solução deaerada.



Fonte: autor da tese.

Os resultados mostrados nas Figuras 39 e 40 indicam que a liga de Ti apresenta densidades de corrente muito baixas no potencial de corrosão, sendo estas inferiores a 10^{-6} A/cm² e típicas da presença de um filme óxido em todos os meios antes da polarização. Em meio aerado, as curvas de polarização mostraram pouco efeito do pH entre 4,5 e 7,0 na resistência do filme óxido, embora tenha sido observada influência do pH entre estas duas condições nos resultados de medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

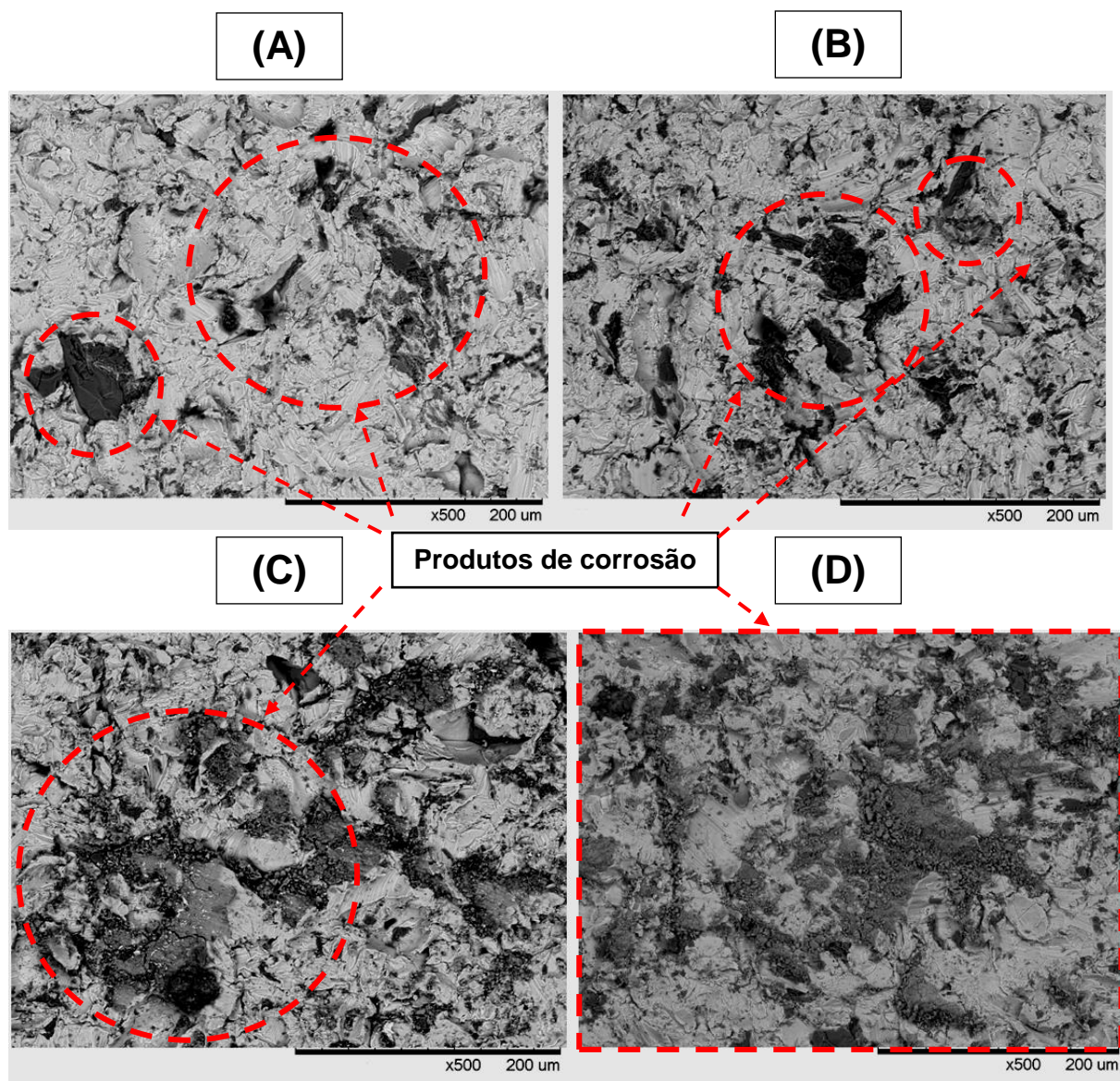
Todavia, diferenças nas curvas de polarização são claramente observadas quando se compara o efeito do pH em meio deaerado (pH 3,0 e 4,5). Maiores densidades de corrente são observadas para a liga de Ti em presença de um meio ácido (pH 3,0), e tal condição foi observada anteriormente no estudo de BARÃO et al., (2011a). As altas densidades de corrente em altas sobretensões, da ordem de 10^{-4} A/cm² no caso do meio com pH 3,0 e deaerado, indicam processos de corrosão ativos na liga de Ti nestas condições.

SUITO et al. (2013) e BARÃO et al. (2011a) também obtiveram resultados similares aos deste trabalho ao estudarem o efeito da acidez do meio como condição capaz de afetar a resistência à corrosão do Ti e suas ligas. No presente trabalho, todavia, além da influência do pH, foi levada em consideração a disponibilidade de oxigênio. Os resultados, de forma geral, comprovaram o efeito da disponibilidade de oxigênio como fator importante na resistência à corrosão do Ti e suas ligas. O filme TiO₂ na superfície das ligas de Ti é instável dependendo da agressividade do meio oral. Em ausência de oxigênio, ou em baixa disponibilidade deste, esta camada apresenta dificuldade em ser regenerada, deixando a superfície do metal exposta ao meio corrosivo (ASRI et al., 2017; IZQUIERDO et al., 2014).

5.2.4 Observação da superfície da liga Ti-6Al-4V por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e após ensaio de imersão por 60 dias.

Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Ti-6Al-4V após ensaios de polarização anódica são mostradas na Figura 41.

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após polarização anódica em meio (A) aerado pH 7,0, (B) aerado pH 4,5, (C) deaerado pH 4,5 e (D) deaerado pH 3,0.



Fonte: autor da tese.

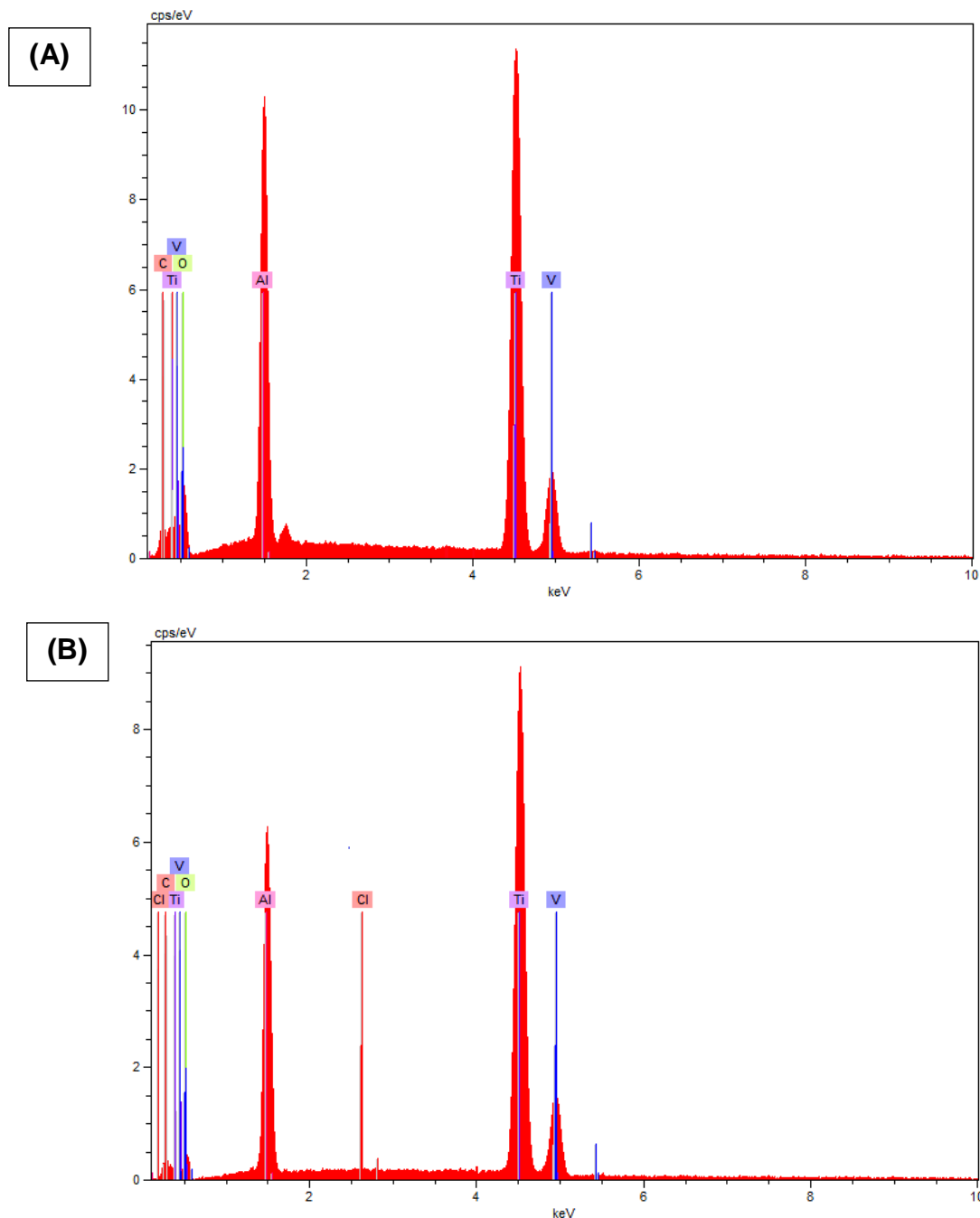
Os resultados apresentados na Figura 41 mostram que os produtos de corrosão são observados em maior volume e relacionados com as cavidades superficiais, particularmente nos meios deaerados e ácidos, em relação aos meios aerados confirmando os resultados dos ensaios eletroquímicos.

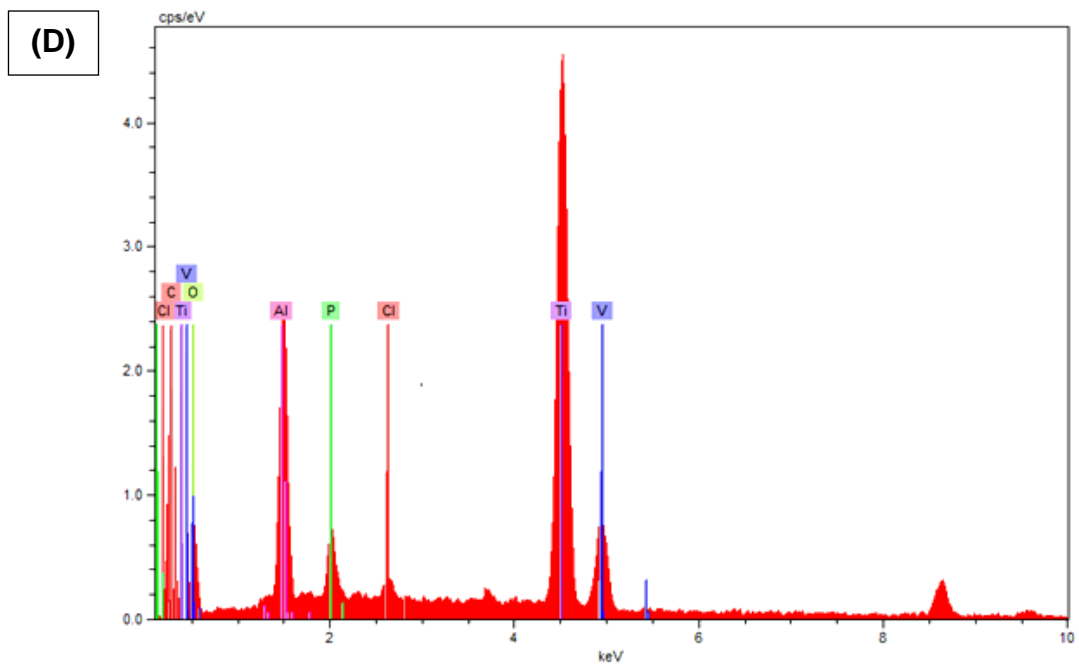
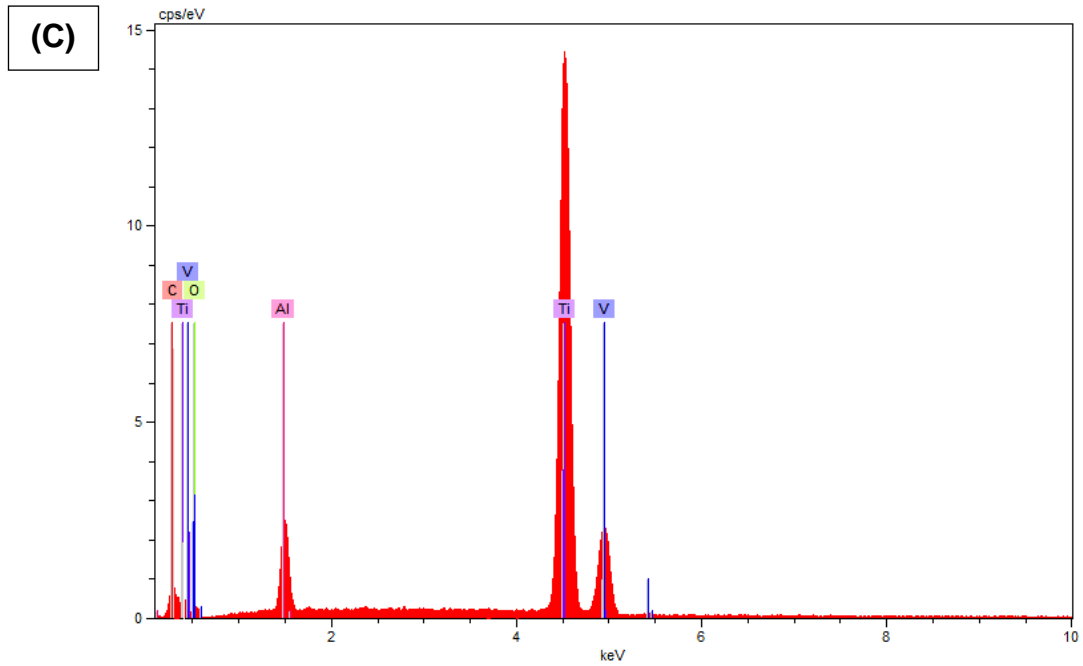
O ataque corrosivo produziu grande quantidade de produtos porosos formados nos meios deaerados e ácidos (pH 3,0 e 4,5) particularmente nos locais preferenciais de deposição dos produtos de corrosão que corresponderam às regiões de cavidades/defeitos formados durante a preparação da superfície a qual

foi realizada comercialmente. As características dos produtos formados não conferem proteção adequada à superfície.

A Figura 42 mostra os espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos produtos de corrosão observados na superfície da liga Ti-6Al-4V após os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.

Figura 42 - Espectros de EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios de polarização potenciodinâmica anódica solução PBS em diferentes condições: (A) pH 7,0 aerado; (B) pH 4,5 aerado; (C) pH 4,5 deaerado e (D) pH 3,0 deaerado.





Fonte: autor da tese.

Os espectros de EDS (Figura 42) mostraram a presença de Ti, Al e V que são os principais componentes da liga ensaiada, bem como também oxigênio (O) devido a presença dos produtos de corrosão para todas as condições testadas. Todavia, para o meio aerado com pH 4,5 e no meio deaerado com pH 3,0 foram identificados outros elementos, especificamente o cloreto inicialmente presente apenas no meio

de ensaio. No caso da liga de Ti exposta ao meio deaerado e com pH 3,0, é também observada a presença de P, sugerindo que fosfatos fazem parte dos produtos de corrosão formados. Ensaio de corrosão da liga de Ti em condições simuladoras dos fluidos corpóreos e publicados na literatura, apresentaram composição da superfície semelhantes ao deste estudo (BARÃO et al., 2011a).

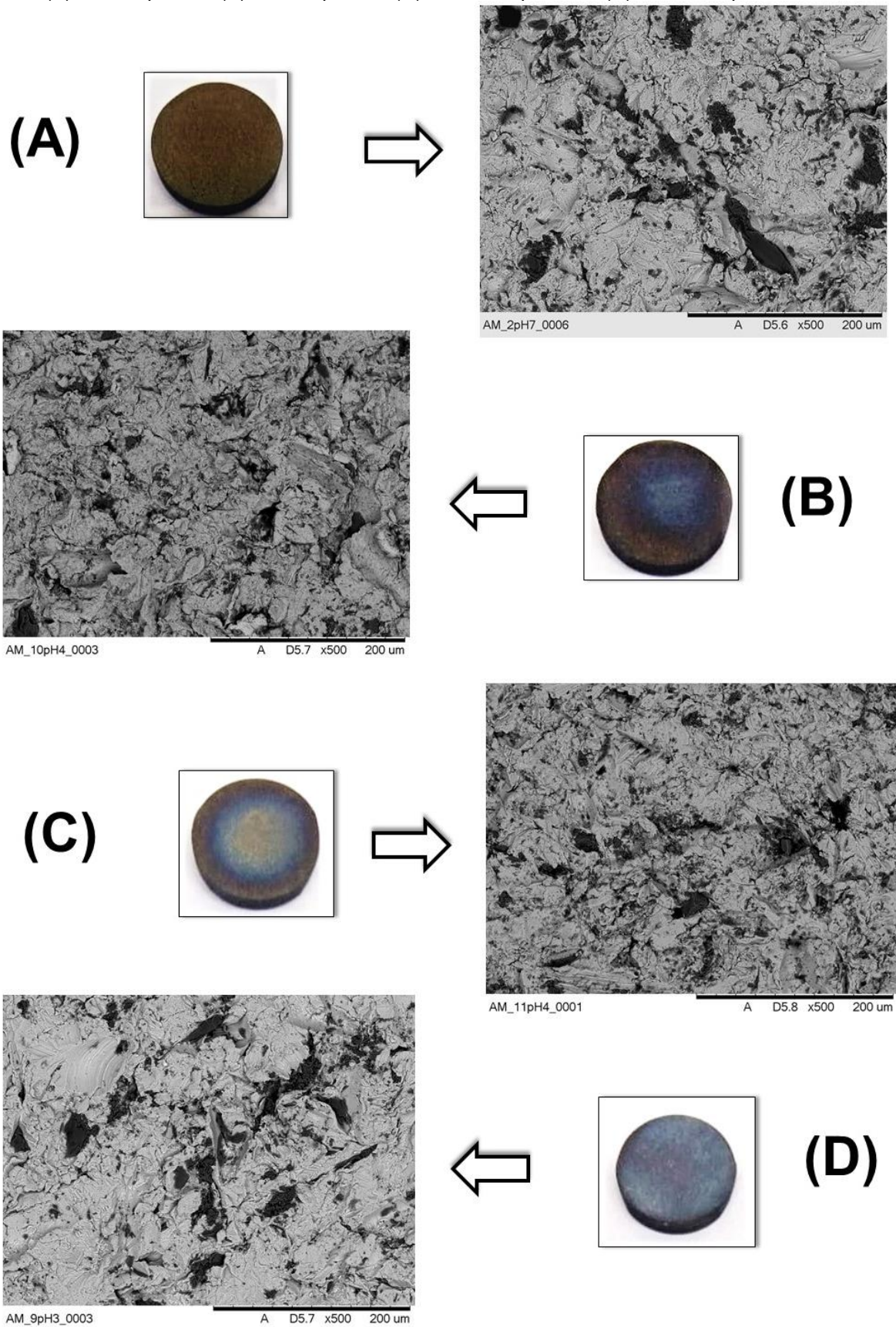
Lembrando que em todas os meios de ensaio foram adicionados o peróxido de hidrogênio e a albumina, assim, observa-se a presença de um pico de C na superfície da liga de Ti ensaiada, conforme indicada pela Figura 42, a presença do C deve-se a adsorção da albumina na superfície da liga de Ti-6Al-4V em todas as condições (RAHIMI et al., 2021b).

Após imersão por 60 dias, sem realização de ensaio de polarização anódica, a superfície da liga Ti-6Al-4V foi observada por MEV, e os resultados são apresentados na Figura 43.

Na Figura 43 apresentada abaixo, observa-se ataque na superfície da liga Ti-6Al-4V em todas as condições do meio de ensaio após imersão, porém, apesar de ser possível observar a oxidação do Ti nestes discos, as imagens de MEV não foram suficientes para comprovar este processo, uma vez que a superfície de todas as condições não apresentaram diferenças significativas. As amostras imersas em solução com pH ácido (4,5 e 3,0) apresentaram coloração violeta em toda sua superfície, indicando que ocorreu a oxidação do titânio a íons trivalentes (Ti^{3+}) (GILBERT et al., 1993; RODRIGUES et al., 2013). Em solução PBS com pH 3,0, o ataque é observado sobre toda a superfície, enquanto em pH 4,5 (aerado ou deaerado) o ataque ocorreu preferencialmente no centro da amostra, embora, em meio deaerado a região atacada foi aparentemente maior. A amostra exposta a solução com pH 7,0 apresentou coloração amarelada em toda a sua superfície após o ensaio.

De acordo com a literatura, as colorações violeta e amarelo indicam a oxidação do titânio preferencialmente para íons Ti^{3+} e Ti^{4+} , respectivamente. (BHOLA et al., 2011; RODRIGUES et al., 2013).

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após imersão por 60 dias em meio (A) aerado pH 7,0; (B) aerado pH 4,5, (C) deaerado pH 4,5 e (D) deaerado pH 3,0.



Fonte: autor da tese.

5.3 Efeito das condições do meio (Influência de íons fluoreto)

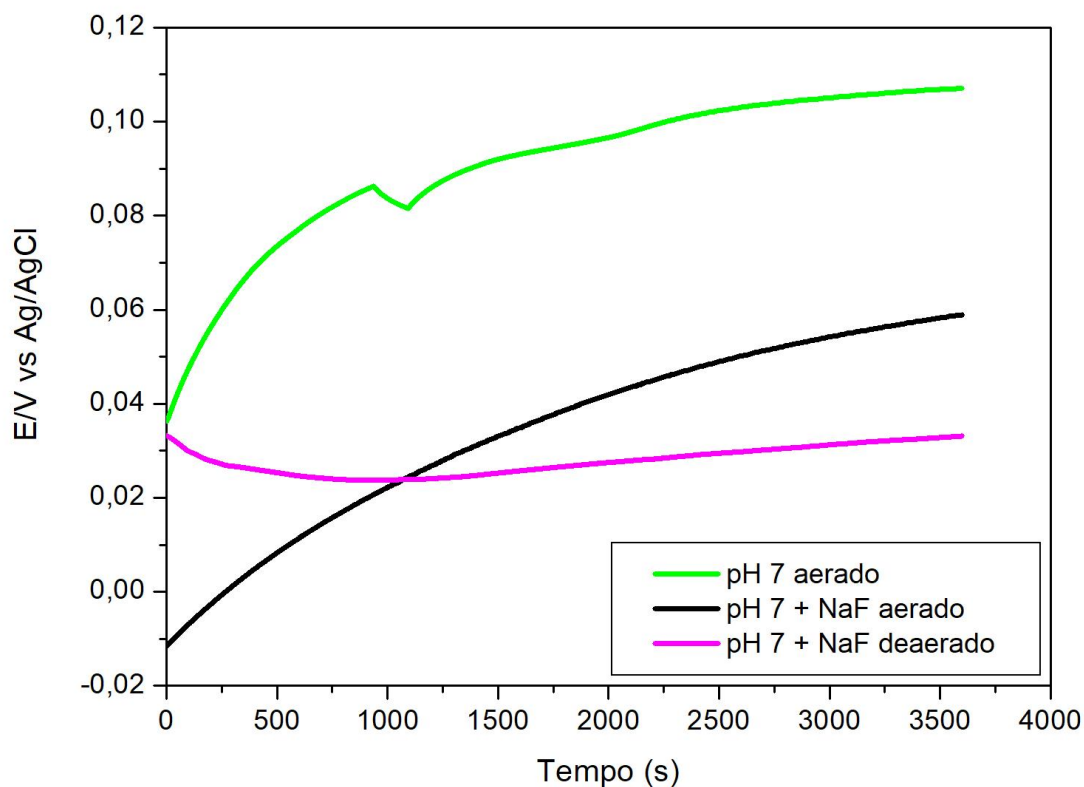
5.3.1 pH neutro

Os resultados dos ensaios eletroquímicos da liga de Ti-6Al-4V nos fluidos fisiológicos com pH neutro (pH 7,0) em presença de íons fluoreto são apresentados nas Figuras 44 a 47.

5.3.1.1 Potencial de circuito aberto

As curvas de variação de potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em solução de PBS (pH 7,0) em condições aeradas e deaeradas, com e sem a presença de íons fluoretos são apresentados na Figura 44.

Figura 44 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto para a liga de Ti-6Al-4V em função do tempo de imersão em solução tampão de fosfato (pH = 7,0), em solução aerada sem NaF e com adição de 1000 ppm de NaF, em meios aerado ou deaerado.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 44 é possível observar que a liga de Ti apresentou potenciais mais nobres em meio aerado e sem fluoreto durante todo o tempo de ensaio em comparação com os meios com fluoreto mostrando o efeito dos íons fluoretos nas propriedades de proteção da superfície. Em condições de aeração, mesmo em presença de íons fluoreto, o potencial tende a aumentar com o tempo de imersão, devido ao crescimento do filme óxido na superfície, como observado na literatura (RODRIGUES e GUASTALDI, 2018). Em condições de baixo acesso ao oxigênio (deaerado) e presença de fluoretos, todavia, o potencial diminuiu com o tempo de imersão, pois a baixa disponibilidade de oxigênio dificulta a restauração do filme passivo.

Tabela 12 - Valores de potenciais no início e após 1 hora de ensaio para a liga de Ti imersa em solução de PBS com pH ajustado em 7,0 em presença ou não de íons fluoreto, em condições aeradas e deaeradas.

	E_{inicial} (V)	E_{final} (V)
pH 7 aerado	0,039	0,108
pH 7 + NaF aerado	- 0,011	0,057
pH 7 + NaF deaerado	0,035	0,036

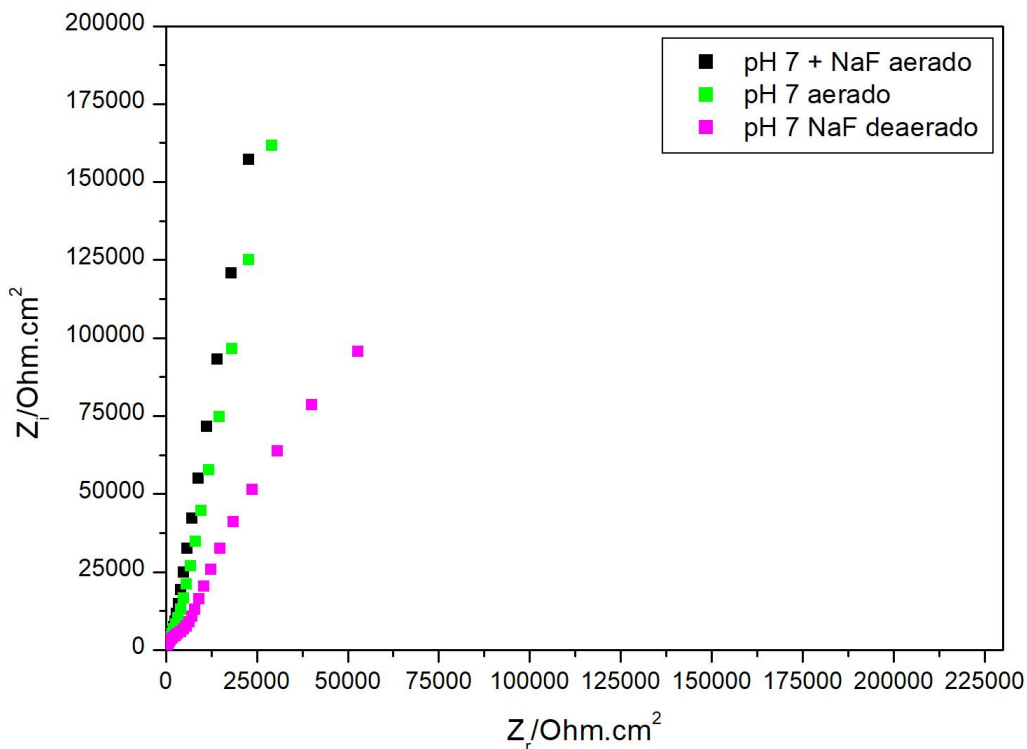
Fonte: autor da tese.

De acordo com a Tabela 12, a liga de Ti com adição de fluoreto em meios aerados apresentou menores potenciais nos primeiros 20 minutos com uma diferença de 46 mV entre os meios aerados e deaerados, porém, com o passar do tempo, o potencial do meio aerado contendo flúor aumentou consideravelmente para potenciais mais nobres com uma diferença de 21 mV em relação ao meio deaerado e adição de flúor.

5.3.1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

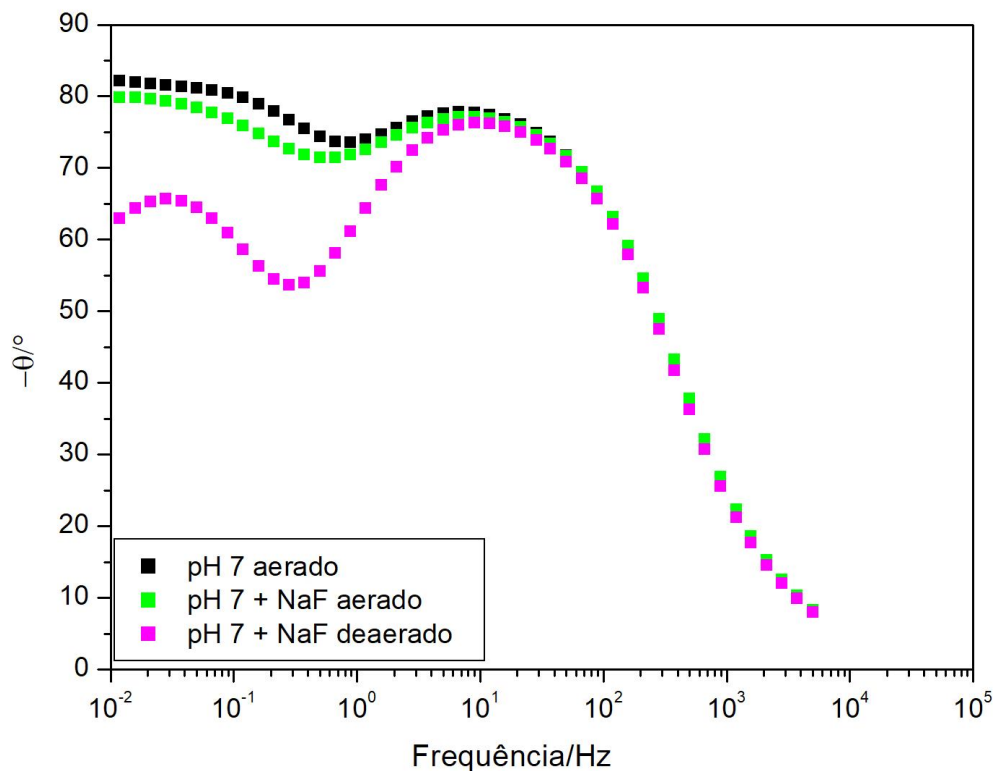
As Figuras 45 e 46 mostram o efeito da adição de íons fluoreto em solução tampão de fosfato e em meios, aerado e deaerado, por diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente.

Figura 45 - Diagramas de Nyquist para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS com pH 7,0 e com 1000 ppm de NaF em meio aerado e deaerado.



Fonte: autor da tese.

Figura 46 - Diagramas de Bode (B) para a liga Ti-6Al-4V em solução de PBS com pH 7,0 e com 1000 ppm de NaF em meios aerado e deaerado.



Fonte: autor da tese.

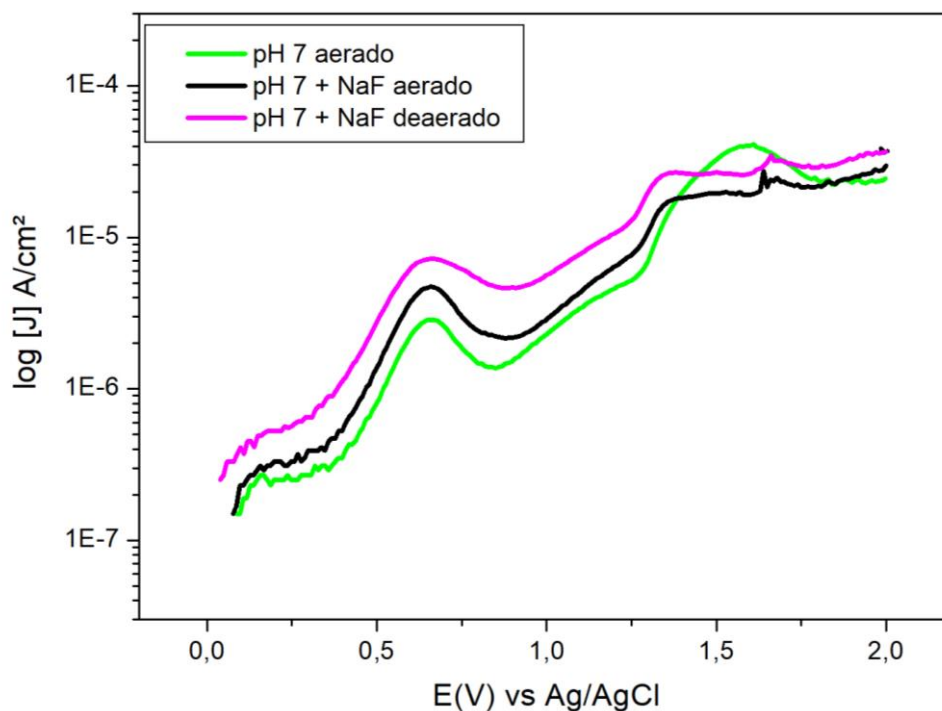
Os diagramas de Nyquist (Figura 45) para a liga Ti-6Al-4V em meios aerado e deaerado e com adição de 1000 ppm de NaF, apresentou maiores valores de impedância para os meios aerados (com e sem fluoreto) em comparação ao meio com baixa disponibilidade de oxigênio.

Os diagramas de Bode (Figura 46) mostram duas constantes de tempo para a liga de Ti nas várias condições testadas em pH 7,0. A primeira constante de tempo em 10 Hz é provavelmente relacionada ao filme de óxido na superfície da liga, enquanto a segunda constante de tempo, em frequências entre 1 e 0,1 Hz, é associada aos processos de transferência de carga. Os menores valores de impedância foram obtidos na solução de PBS com fluoreto e em meio deaerado, o que indica menor resistência à corrosão quando a liga de Ti está em contato com íons fluoreto em ambientes com baixa disponibilidade de oxigênio, o que pode enfraquecer o filme de óxido nestas condições.

5.3.1.3 Polarização potenciodinâmica anódica

A Figura 47 apresenta os resultados de ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em PBS (pH 7,0) com adição de íons fluoreto em meios aerados e deaerados.

Figura 47 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (PBS) com pH ajustado em 7,0 em meio aerado com adição de 1000 ppm de NaF em meio aerado e deaerado.



Fonte: autor da tese.

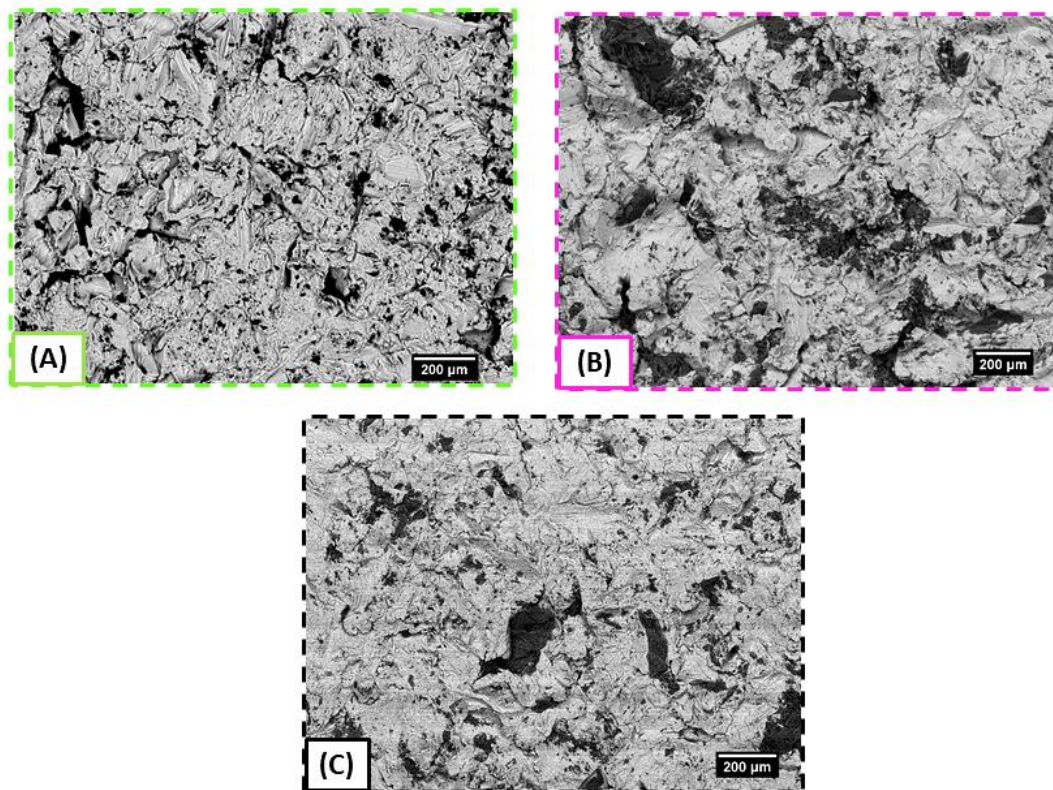
As curvas de polarização potenciodinâmica anódica (Figura 47) mostram que em todas as condições, as densidades de corrente nos potenciais de corrosão foram da faixa de 10^{-7} a 10^{-6} A/cm², sendo estas correntes típicas de filmes passivos. A liga de Ti em contato com íons fluoreto e condições de baixo acesso ao oxigênio (deaerada) apresentou maiores densidades de correntes durante quase todo o ensaio em comparação com as outras condições. A polarização anódica mostra que a influência do fluoreto é pequena em condições de pH normal dos fluidos corpóreos. De acordo com o diagrama de Bode (Figura 46) apresentado anteriormente, ocorre enfraquecimento do filme de óxido em meio de fluoreto, porém, a polarização mostra que o comportamento observado em todas as condições são as mesmas.

Curvas de polarização anódica em solução neutra (pH 7,0) contendo ou não íons fluoreto (Figura 47) mostram a formação de picos ao longo da varredura, sendo o primeiro pico, em aproximadamente 0,75 V, é devido a formação do óxido de Ti (TiO₂) (POURBAIX, 1974), enquanto o segundo pico, observado em 1,5 V refere-se à reação de evolução do oxigênio, sendo este favorecido em meio aerado.

5.3.1.4 – Observação da superfície da liga de Ti por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semi-quantitativa da superfície após polarização anódica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em presença de íons fluoreto são apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga Ti-6Al-4V após polarização anódica em pH 7,0 em meio (A) aerado sem fluoreto (B) aerado com 1000 ppm de fluoreto e (C) deaerado com 1000 ppm de fluoreto.



Fonte: autor da tese.

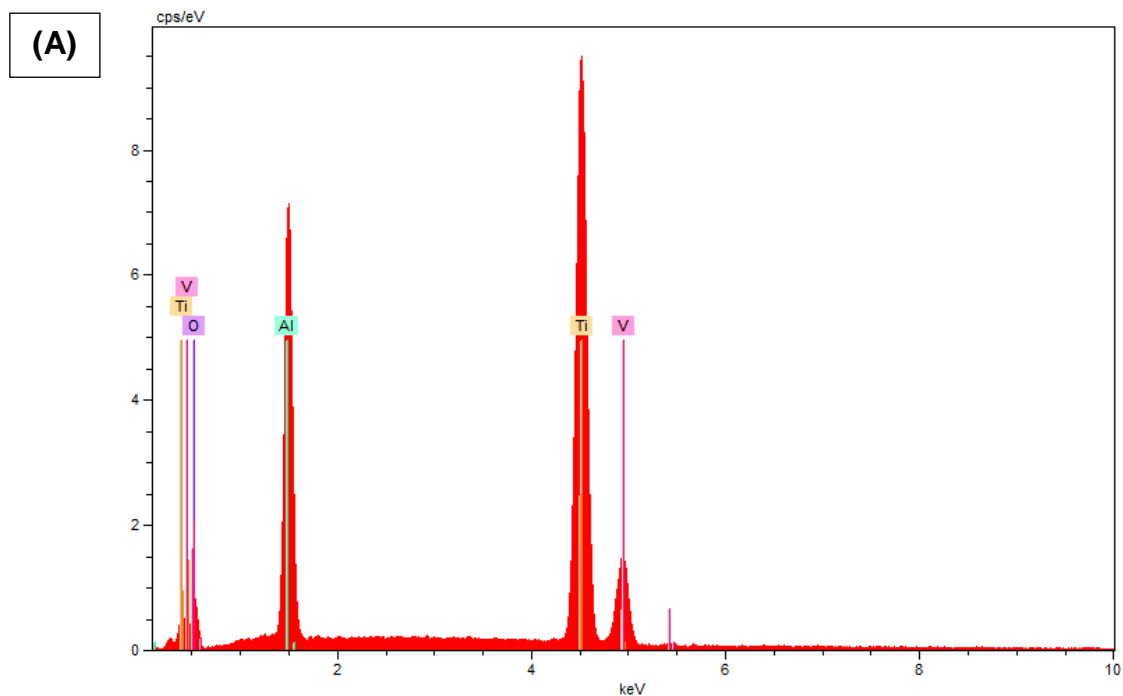
As imagens (Figura 48) da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos mostra que em pH neutro (pH 7,0), os íons fluoreto não causaram corrosão, nestas amostras observa-se a presença de pontos escuros em sua superfície, sendo estes relacionados ao ataque ácido. Em todas as amostras não é

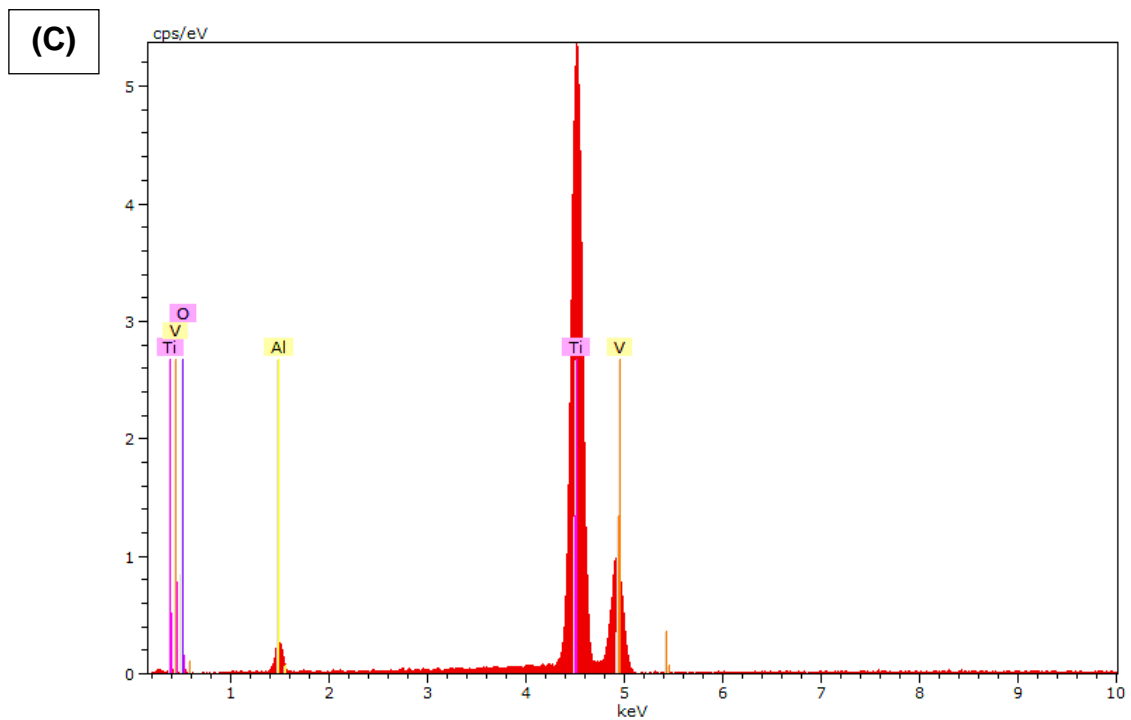
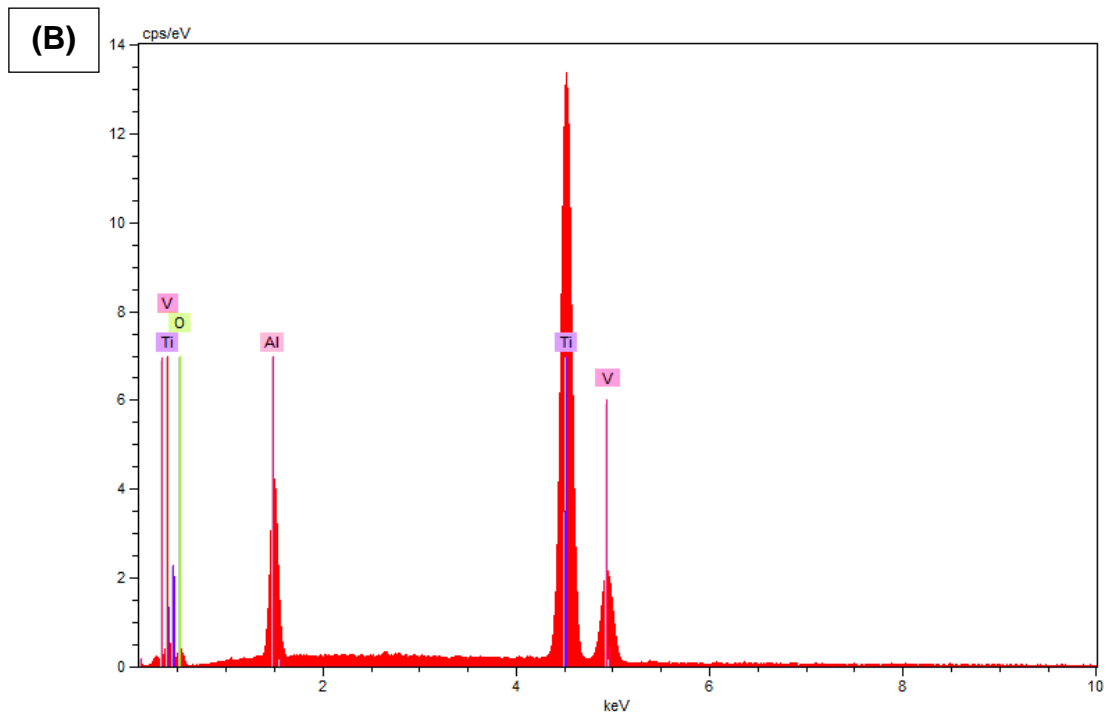
possível observar produtos de corrosão, uma vez que em pH neutro o fluoreto não é capaz de destruir o filme de óxido presente na superfície das ligas de Ti.

RECLARU e MEYER (1998) observaram que quando o Ti esteve em contato com um meio fluoretado com pH entre 6,15 e 3,5, não ocorreu ataque pelos íons fluoreto. FAIS et al. (2012) mostraram que a adição de 1500 ppm de fluoreto em meio com pH 6,3, o fluoreto também não é capaz de atacar o filme de óxido. Tais resultados confirmam os obtidos por este trabalho.

A Figura 49 mostra a composição da superfície da liga Ti-6Al-4V por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) após os ensaios eletroquímicos.

Figura 49 - Análise por EDS da superfície da liga Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato em diferentes condições: (A) pH 7,0 aerado; (B) pH 7,0 + 1000 ppm de NaF aerado e (C) pH 7,0 + 1000 ppm de NaF deaerado.





Fonte: autor da tese.

Os espectros de EDS para todas as condições (Figura 49), mostram apenas a presença de Ti, Al, V e O, componentes da liga e da superfície, respectivamente. A literatura prevê que em pH na faixa de 5,0 a 7,0, os íons fluoreto não causam corrosão severa, ou formação de compostos insolúveis em ligas de Ti. O ataque ao

filme de óxido é dependente da concentração de íons fluoreto em solução, como também do pH do meio, sendo este ataque favorecido em condições ácidas (FAIS et al., 2012; SARTORI et al., 2009), o que apoia os resultados deste estudo.

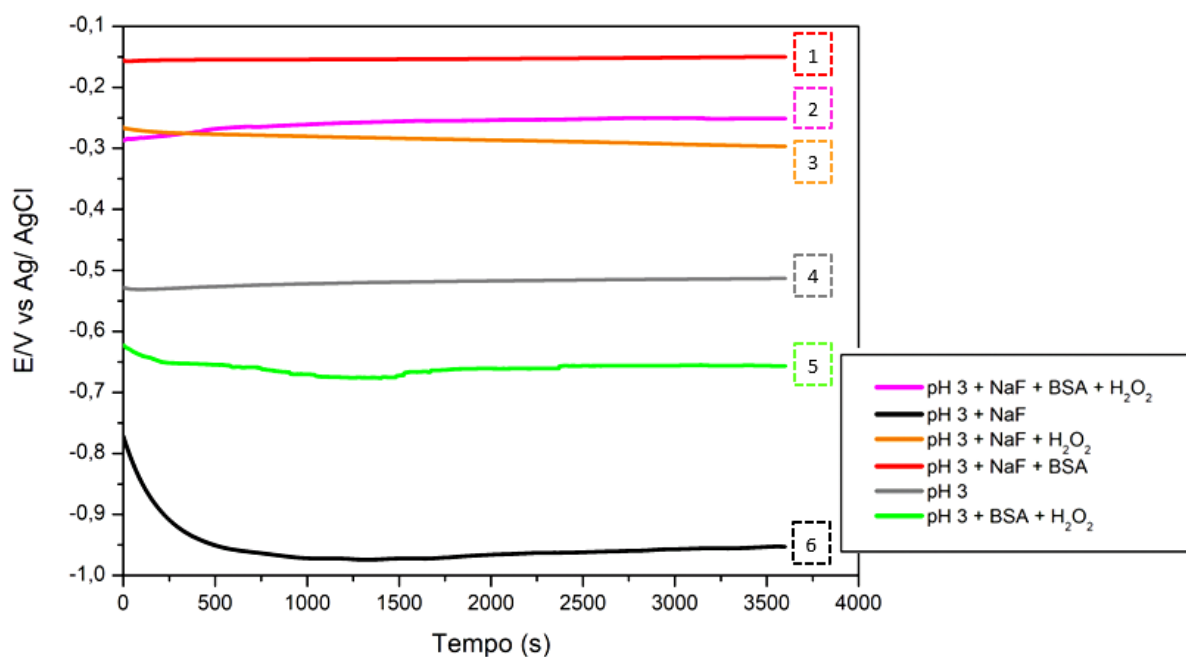
5.3.2 pH ácido

Os resultados dos ensaios eletroquímicos em meio ácido (pH 3,0) em diferentes condições (íons fluoreto, peróxido de hidrogênio, albumina, meio deaerado) são apresentados nas Figuras 50 a 53.

5.3.2.1 Potencial de circuito aberto

A Figura 50 compara a variação do potencial de circuito aberto da liga estudada em vários meios com o tempo de imersão.

Figura 50 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto para a liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato (pH 3,0) em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado.



Fonte: autor da tese.

Na Figura 50 é possível observar a influência dos íons fluoreto na resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V em diferentes condições. Os potenciais mais nobres foram relacionados à solução contendo BSA e fluoreto. Este resultado mostra o efeito sinérgico destes dois compostos na proteção contra a corrosão da liga. A diferença de potencial entre os meios contendo apenas fluoreto e o meio contendo fluoreto e proteína (BSA) é da ordem de 0,8 V o que mostra que o efeito sinérgico é de magnitude significativa. A adição de NaF causou aumento do pH do meio. Enquanto a solução inicial de PBS apresentou pH 3,0, após adição do NaF este valor aumentou para pH 4,5. Apesar do aumento do pH do meio, ocorreu grande diminuição do potencial.

O aumento do pH na solução, após adição de NaF, pode ocorrer devido a presença de haletos em solução, capazes de se decompor em íons fluoreto e prótons ou moléculas de água na superfície do Ti ou suas ligas, podendo causar a dissolução da camada passiva, conforme mostrado nas Equações (27 - 29) abaixo (JESUÍNO et al., 2001; TAKEMOTO et al., 2005; ROSALBINO et al., 2012):



Em contato com os íons fluoreto (Figura 50) em condição deaerada, observa-se uma diminuição do potencial ao longo do ensaio, indicando ataque à camada passiva da superfície da liga. O potencial da liga de Ti em contato com o meio contendo íons fluoreto e peróxido de hidrogênio foi maior, em comparação com o meio apenas com fluoreto. Isso pode ser explicado pelo poder oxidante do peróxido de hidrogênio promover o crescimento da camada de Ti.

A Tabela 13 apresenta os valores de potencial inicial e final para as diferentes condições testadas.

Tabela 13 - Valores de potenciais no início e após 1 hora de ensaio para a liga de Ti imersa em solução de PBS com pH ajustado em 3,0 nas seguintes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA + 1% H₂O₂, [2] 1000 ppm de NaF, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] 1000 ppm de NaF + 1 % BSA, [5] Sem adição de fluoreto e outros compostos e [6] 1% de BSA + 1 % H₂O₂, todas em condições de deaeração.

	E_{inicial} (V)	E_{final} (V)
pH 3 + NaF + BSA	- 0,157	- 0,154
pH 3 + NaF + H₂O₂ + BSA	- 0,295	- 0,245
pH 3 + NaF + H₂O₂	- 0,268	- 0,296
pH 3	- 0,528	- 0,512
pH 3 + H₂O₂ + BSA	- 0,626	- 0,658
pH 3 + NaF	- 0,762	- 0,950

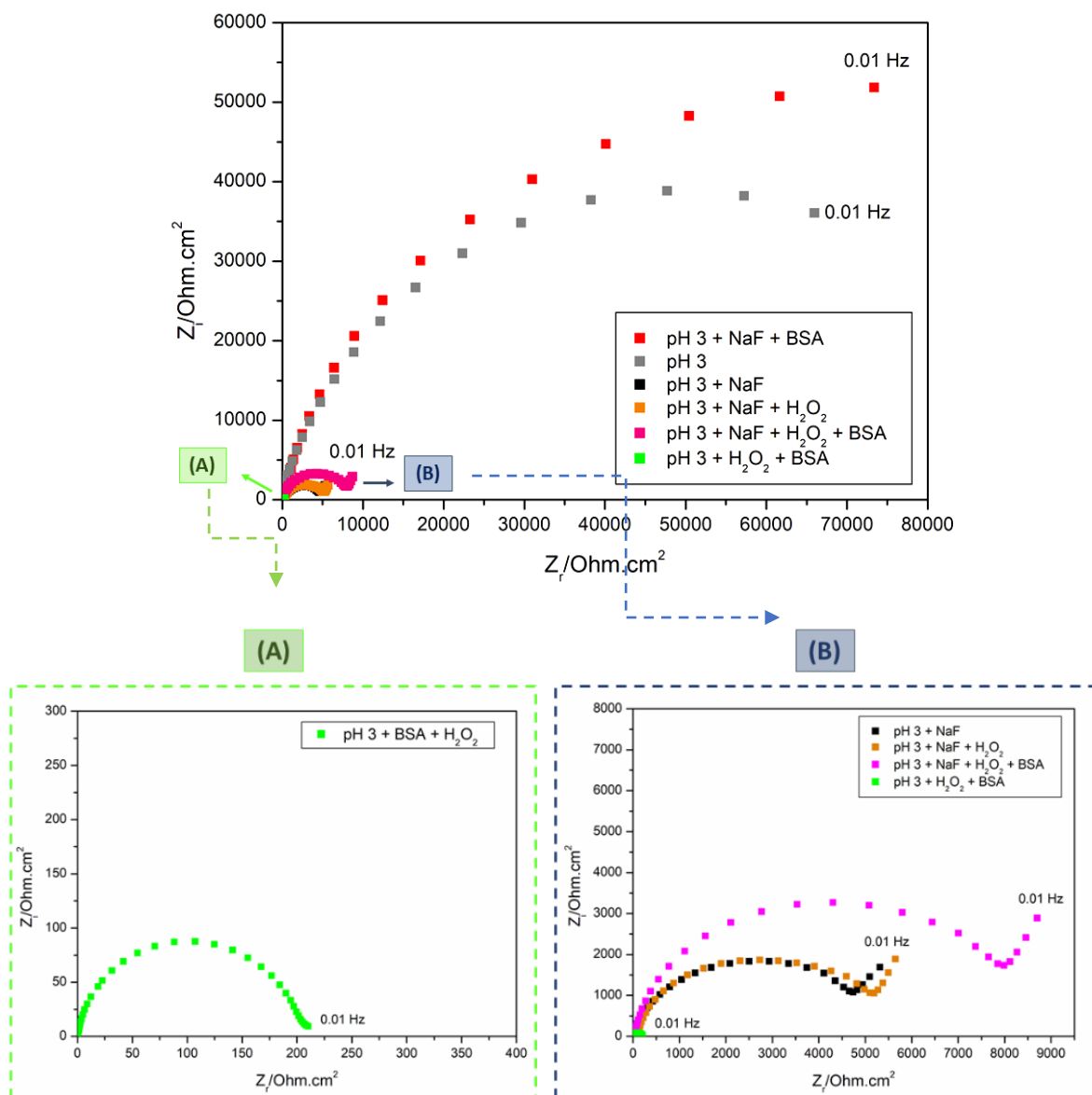
Fonte: autor da tese.

A Tabela 13 apresenta os valores de potencial no início do ensaio e após 1 hora de imersão. Os potenciais são menos nobres quando se adiciona NaF ou a mistura de peróxido e BSA e peróxido. O efeito sinérgico da interação do peróxido e BSA na solução de pH 3,0 foi mostrada nos resultados anteriores. O efeito da adição de NaF à solução de pH 3,0 foi o de ataque à superfície da liga de Ti. Por sua vez, quando NaF e BSA são adicionados ao meio, o efeito sinérgico é positivo para proteção contra o ataque corrosivo da superfície. A combinação de NaF com peróxido, ou peróxido com BSA causaram o deslocamento do potencial para valores mais nobres. As diferenças entre os potenciais da liga em contato com os vários meios testados são muito representativas indicando que a liga de Ti apresentará comportamentos eletroquímicos muito diversos dependendo da composição do meio, sendo que a presença de certos compostos que são gerados em condições de infecção, ou típicas de frestas, em presença de fluoretos, ou das várias combinações destas pode modificar o comportamento passivo da liga e resultar em seu ataque.

5.3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As Figuras 51 e 52 apresentam o efeito dos íons fluoretos em solução de PBS com pH 3,0 em diferentes condições por meio de diagramas de Nyquist e de Bode, respectivamente.

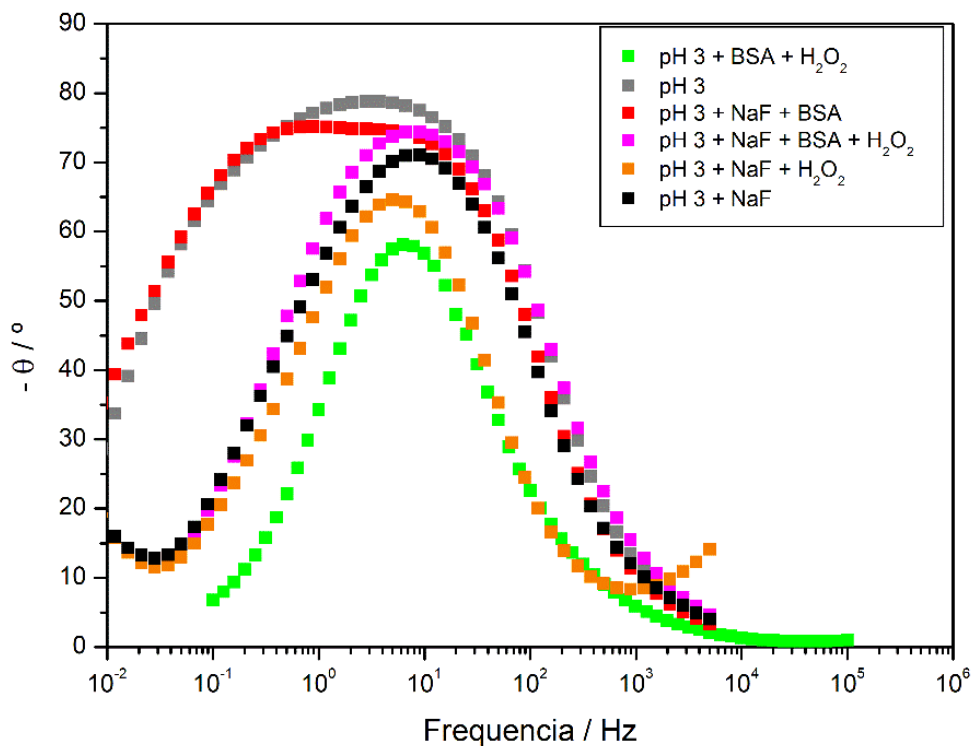
Figura 51 - Diagramas de Nyquist para a liga de Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH 3,0 em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1% H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado.



Fonte: autor da tese.

Os diagramas de Nyquist (Figura 51) mostram que a proteína BSA atuou como inibidor da corrosão, o que ocorre devido ao aumento do pH local, promovendo a adsorção da proteína carregada negativamente na superfície do metal, protegendo o filme passivo (TiO_2) do ataque de íons fluoreto (HUANG, 2003). Todavia, o fluoreto atua como agente corrosivo quando adicionado ao meio eletrolítico, ou combinado com peróxido, ou ainda, combinado com peróxido e BSA. Nestas condições, observa-se controle por difusão quando o Ti se encontra em contato com os íons fluoreto.

Figura 52 - Diagramas de Bode para a liga Ti-6Al-4V em contato com solução PBS (pH=3,0) com adição de diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H_2O_2 , [3] 1000 ppm de NaF + 1% H_2O_2 , [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H_2O_2 e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado.



Fonte: autor da tese.

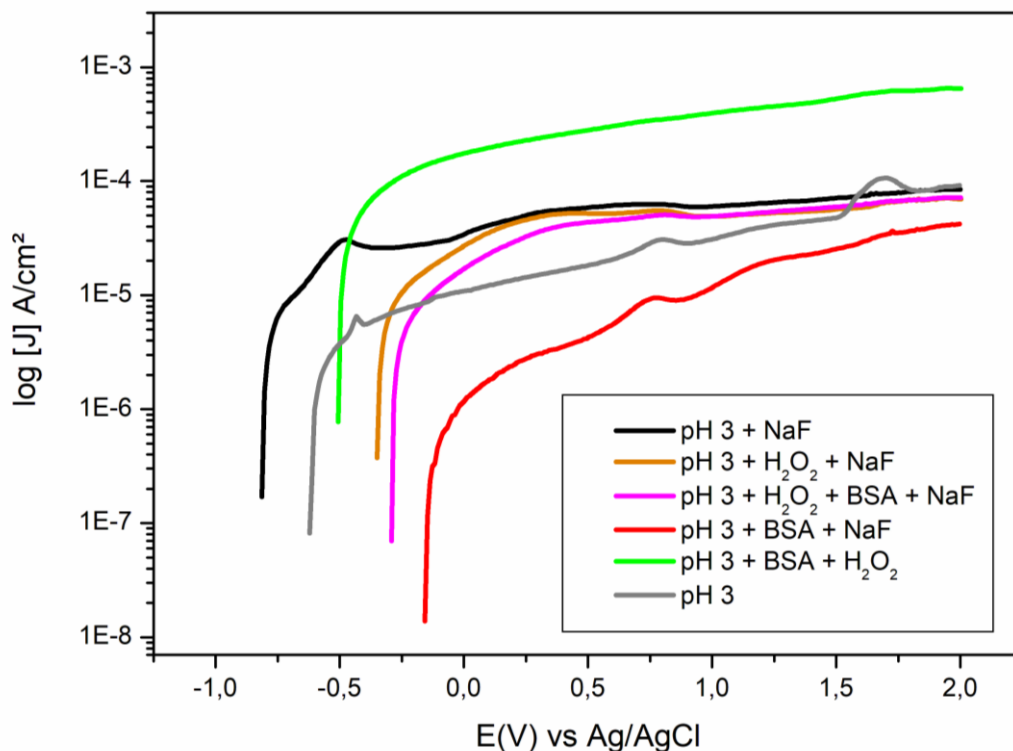
Os diagramas de Bode (Figura 52) mostram a interação de duas constantes de tempo para o meio contendo fluoreto e BSA, enquanto que para os demais meios contendo fluoreto, seja sozinho, ou com as diversas combinações, apenas se observa uma constante do tempo. Esta constante de tempo está relacionada a

processos de transferência de carga indicando a exposição direta da superfície da liga de Ti ao meio devido ao ataque corrosivo.

5.3.2.3 Polarização potenciodinâmica anódica

A Figura 53 apresenta os resultados de ensaios de polarização potenciodinâmica anódica da liga Ti-6Al-4V em soluções ácidas (pH 3,0) e em presença de íons fluoreto, em condição deaerada.

Figura 53 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica da liga Ti-6Al-4V em solução tampão de fosfato com pH = 3,0 em meio deaerado em diferentes condições: [1] 1000 ppm de NaF + 1% BSA, [2] 1000 ppm de NaF + 1% de BSA + 1% H₂O₂, [3] 1000 ppm de NaF + 1% H₂O₂, [4] Sem adição de fluoreto e outros compostos, [5] 1% de BSA + 1 % H₂O₂ e [6] 1000 ppm de NaF, deaerado.



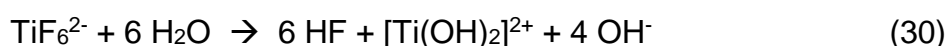
Fonte: autor da tese.

Na Figura 53 as densidades de corrente no potencial de corrosão se encontram na faixa de 10^{-7} a 10^{-6} A/cm², valores típicos de materiais passivos, mas aumentam com o potencial de polarização até atingirem densidades de corrente da ordem de 10^{-4} A/cm² ou superiores. A liga Ti-6Al-4V em solução de pH 3,0 deaerada, seja com ou em presença de NaF (curvas em preto e cinza) apresentam um pico em

- 0,5 V, sendo este pico relacionado à oxidação do titânio em Ti^{3+} . Em condição de aerada e em presença de íons fluoreto e albumina (curva em vermelho) há um segundo pico em 0,75 V devido a oxidação do Ti para Ti^{4+} e formação da camada de óxido. Já o terceiro pico foi observado na solução ácida sem aditivos (pH 3,0), sendo este pico relacionada à evolução de oxigênio (POURBAIX, 1974). O estudo de HUANG (2003) mostrou que densidades de corrente para a amostra em solução artificial de saliva contendo 0,1 % de NaF (1000 ppm) em pH 5,0 foi da ordem 10^{-5} A/cm², o que corrobora com os resultados deste estudo.

Maiores densidades de corrente são observadas para a liga de Ti em pH 3,0 com peróxido de hidrogênio e albumina, devido a agressividade deste meio para o Ti-6Al-4V, como observado nos ensaios anteriores. Menores densidades de corrente foram relacionadas à solução contendo NaF e BSA; a resistência à corrosão da liga de Ti aumenta em presença de proteína e íons fluoreto, como observado na literatura (IDE et al., 2003; TAKEMOTO et al., 2005; HUANG, 2003).

A melhora da resistência à corrosão do Ti e suas ligas em soluções fluoretadas contendo proteína pode ser explicado pelos íons fluoretos causarem aumento do pH do meio por complexação, seguido pela hidrólise dos ânions formados, como apresentadas nas Equações 30 e 31 (JESUÍNO et al., 2001).

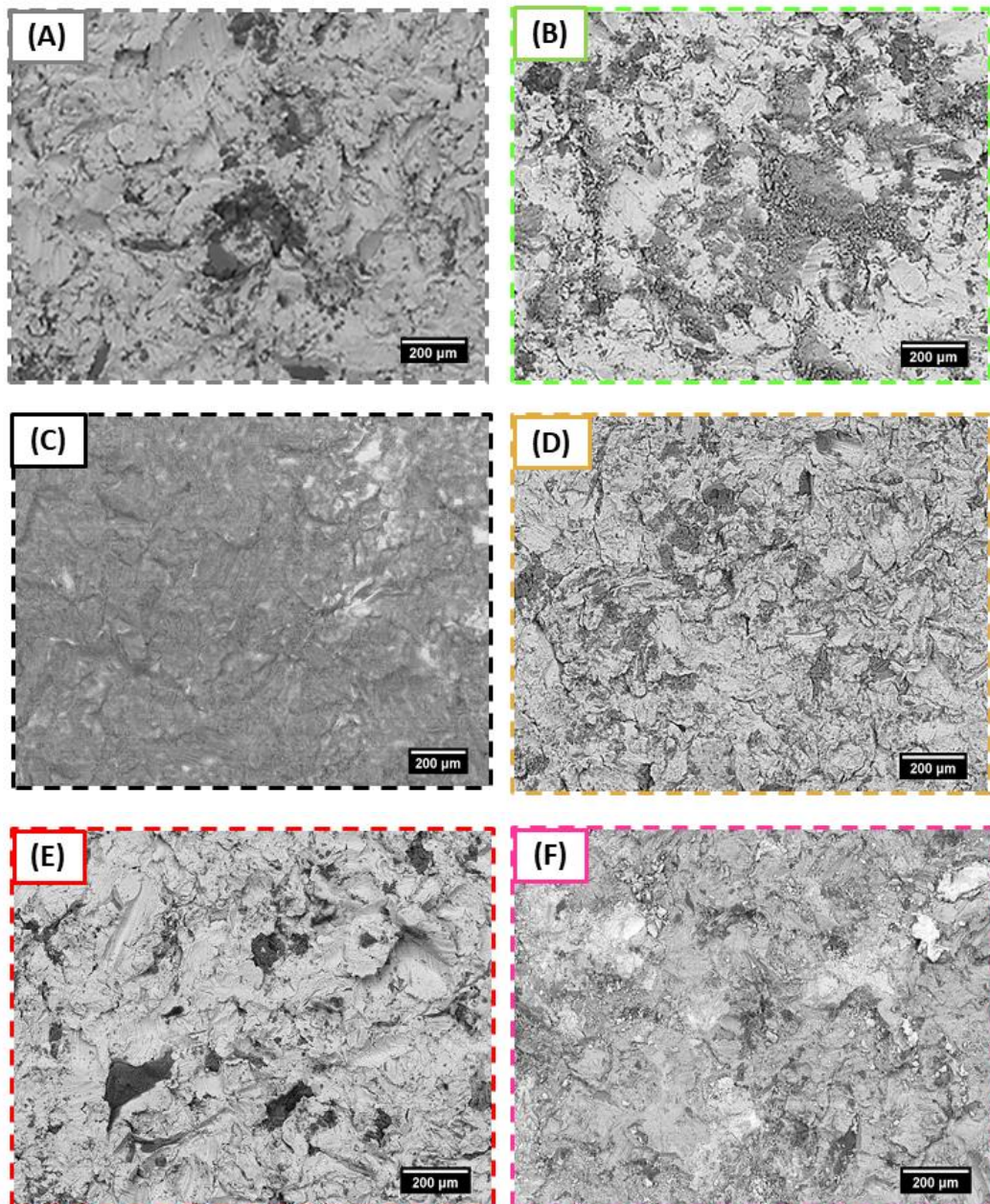


É importante salientar que o aumento ou diminuição da taxa de corrosão dos materiais metálicos em presença de proteína depende fortemente do pH do meio devido à sua influência na adsorção de proteínas na superfície. Em caso de adsorção da proteína na superfície da liga de Ti ocorre inibição ao ataque do filme passivo por íons fluoreto.

5.3.2.4 – Observação da superfície da liga de Ti por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semi-quantitativa da superfície da liga de Ti após polarização anódica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Micrografias obtidas por MEV da superfície da liga de Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em pH ajustado em 3,0 são apresentadas na Figura 54.

Figura 54 - Imagens da superfície da liga Ti-6Al-4V obtidas por MEV após polarização em solução tampão de fosfato (pH = 3,0) nas condições: (A) sem adições; (B) H_2O_2 + BSA (C) 1000 ppm de NaF, (D) NaF + H_2O_2 , (E) NaF + BSA e (F) NaF + H_2O_2 + BSA.



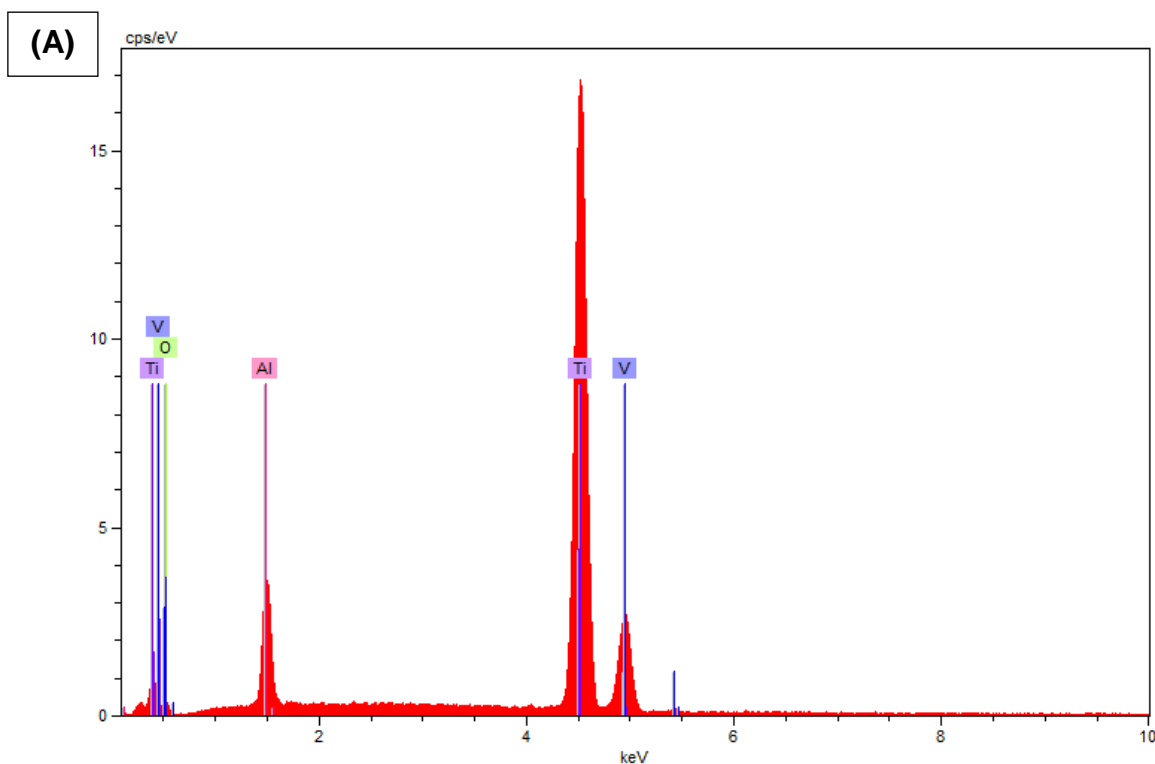
Fonte: autor da tese.

As micrografias das superfícies da liga de Ti (Figura 54) após ensaio de corrosão mostram que em meio ácido (pH 3,0) não são facilmente observados produtos de corrosão acumulados nos defeitos da superfície, a qual preserva parte

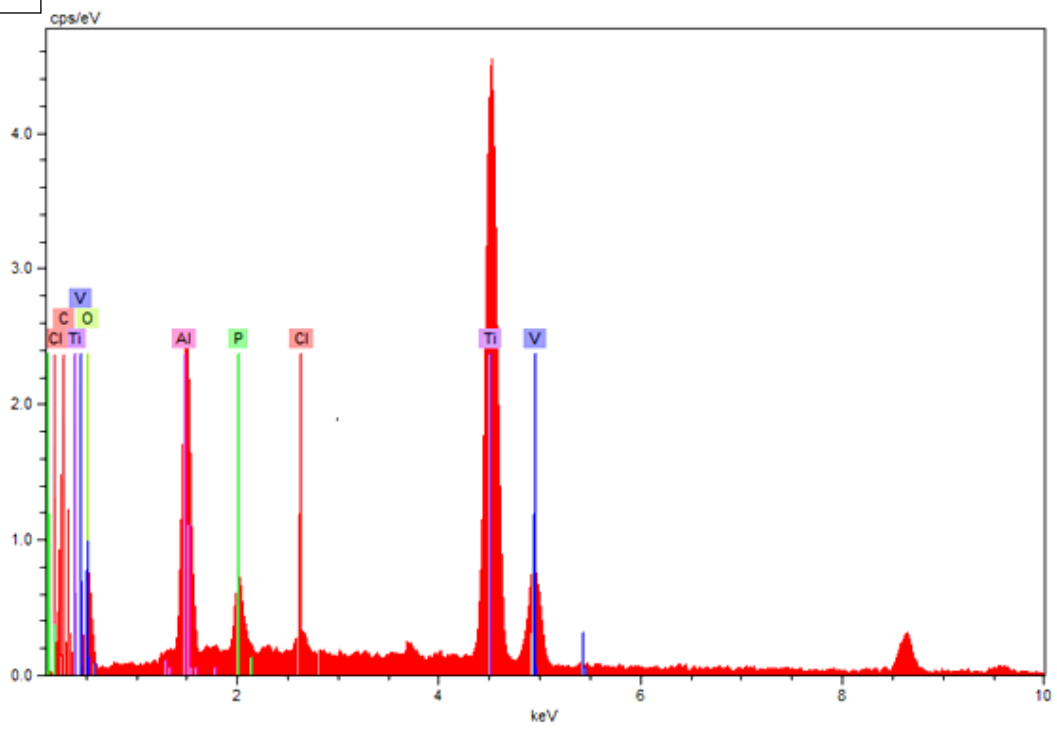
de suas características iniciais, embora pontos pequenos de ataque sejam identificados. Isto corrobora com os resultados eletroquímicos que indicaram que este meio não é muito agressivo para a liga de Ti (vide Figuras 53 e 54A). Nos meios aos quais foi adicionado peróxido, (Figura 54B, D e F), são observados produtos de corrosão depositados principalmente nas regiões de defeito da superfície, indicando que nestes meios o ataque foi localizado nas regiões mais suscetíveis. Por sua vez, o ataque generalizado foi notado na superfície da liga em meio com adição de fluoreto (figura 54C). Esta observação corrobora os resultados anteriores que mostraram que este meio foi o mais corrosivo entre os testados em contato com os íons fluoreto. Estes resultados mostram que a suscetibilidade da liga de Ti à corrosão é altamente dependente das condições de meios com baixo teor de oxigênio.

A Figura 55 mostra a composição semi-quantitativa da superfície da liga Ti-6Al-4V após os ensaios eletroquímicos em diferentes meios, obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

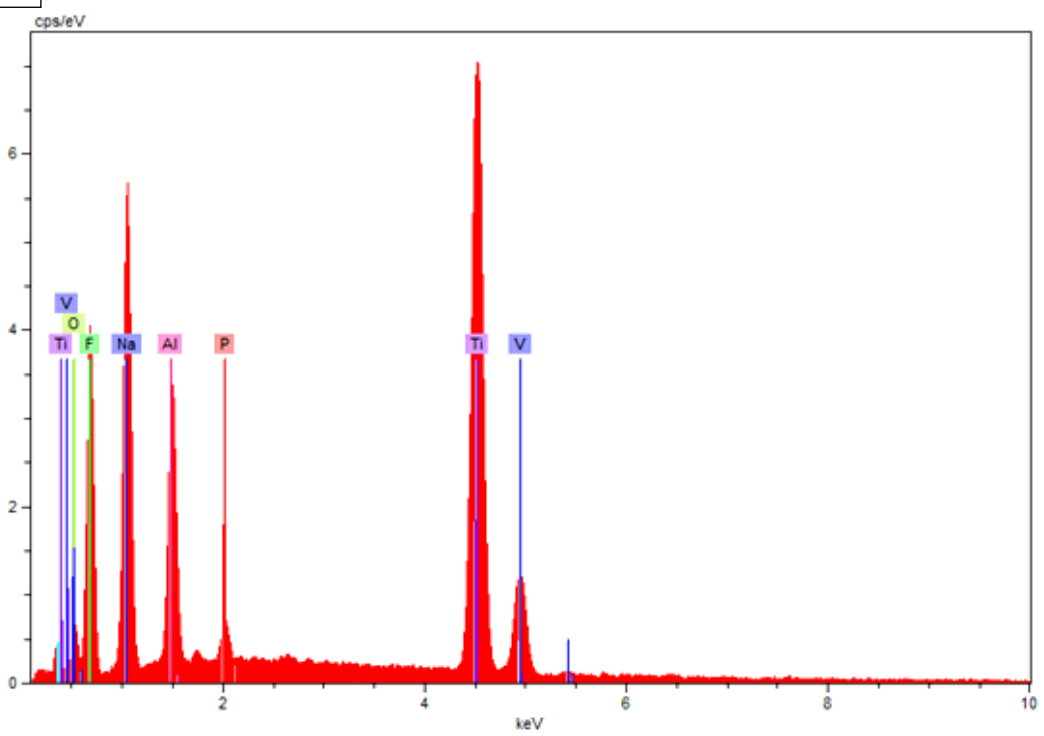
Figura 55 - Análise de EDS dos discos de Ti-6Al-4V após ensaios eletroquímicos em solução tampão de fosfato (pH = 3,0) em diferentes condições: (A) sem aditivos; (B) H₂O₂ + BSA (C) + 1000 ppm de NaF, (D) 1000 ppm de NaF + H₂O₂, (E) 1000 ppm de NaF + BSA e (F) 1000 ppm de NaF + H₂O₂ + BSA.



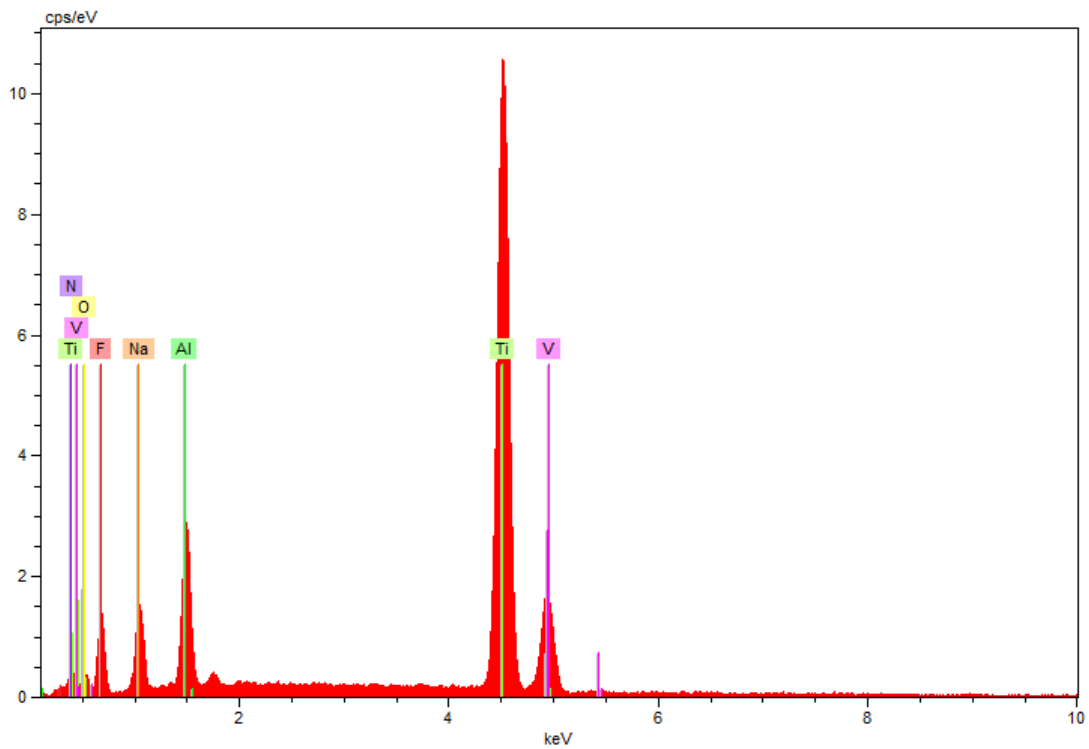
(B)



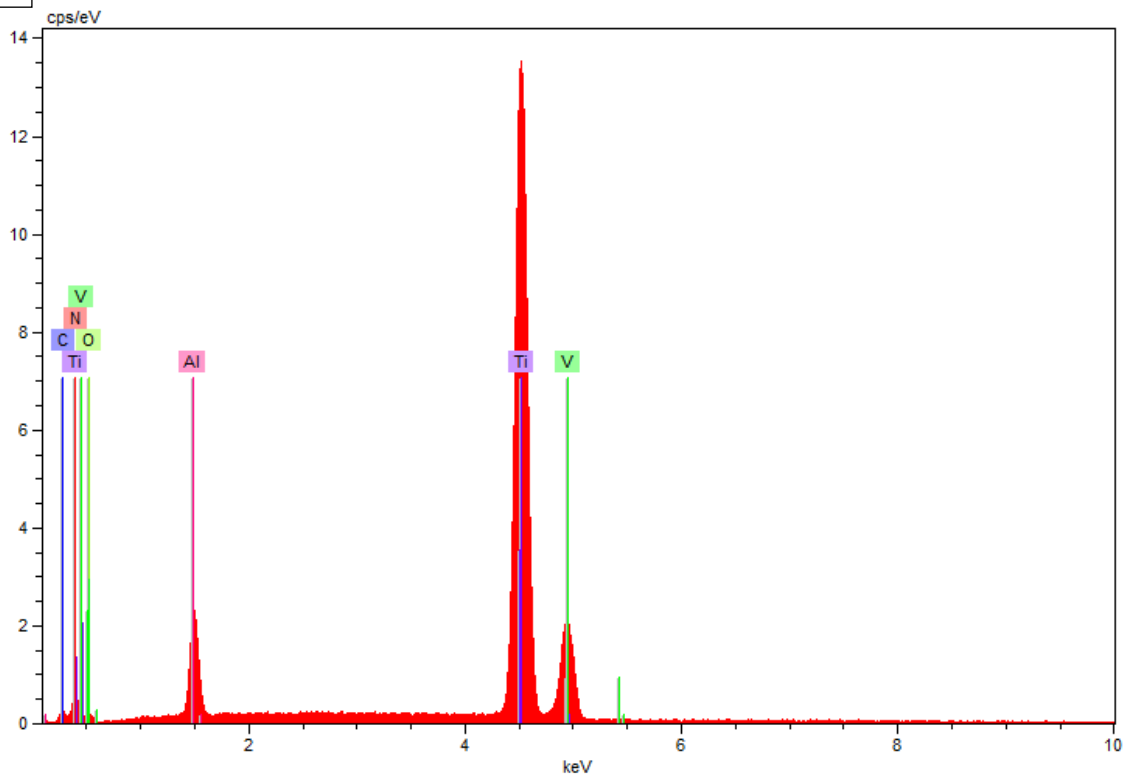
(C)

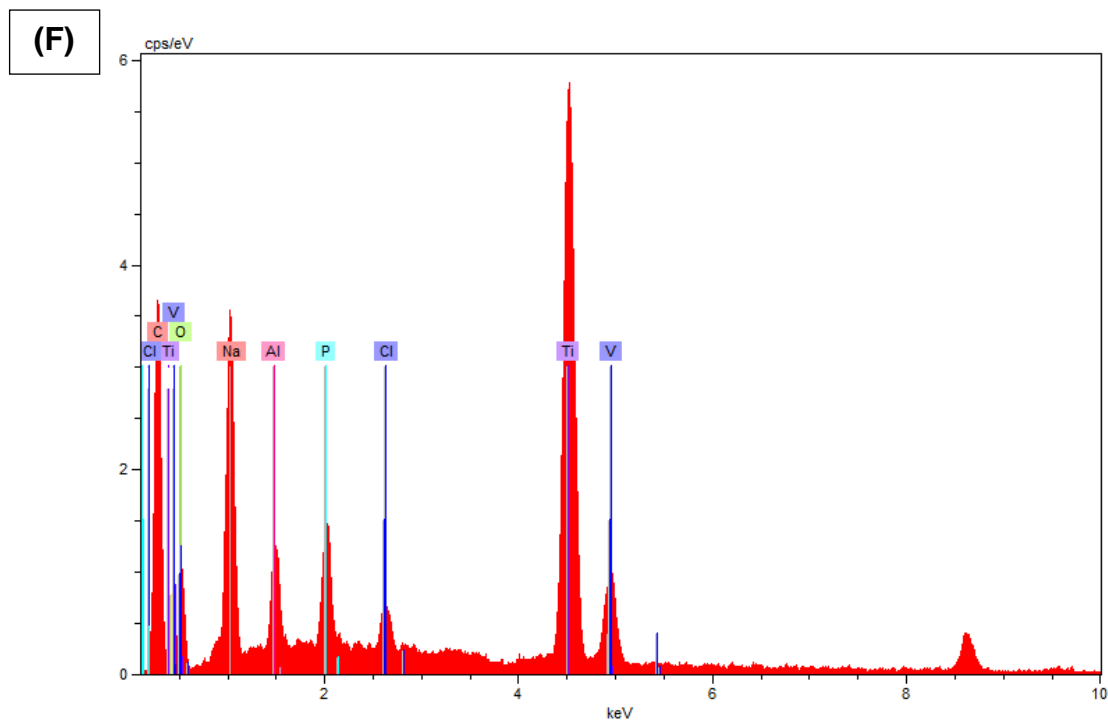


(D)



(E)





Fonte: autor da tese.

Como apresentada na Figura 55, vale observar que componentes do meio de ensaio, como cloro e fósforo, foram apenas observados nas superfícies expostas aos meios que resultaram na formação de produtos de corrosão depositados nas regiões de defeitos, Figuras 55 B e F. Nas superfícies pouco atacadas, Figura 55 A e E, apenas os elementos da liga, O e N, foram identificados, corroborando os resultados anteriores. No caso do meio de maior agressividade, qual seja, o meio contendo NaF, Figura 55 C, destaca-se a presença de F em teor significativo, indicado pelo pico elevado. Este resultado sugere que a corrosão da superfície pelo fluoreto de fato foi a causa do intenso ataque generalizado observado. A literatura reporta que corrosão significativa do Ti por íons fluoreto pode ocorrer em meio ácido (RECLARU e MEYER, 1998; JOSKA e FOJT, 2010).

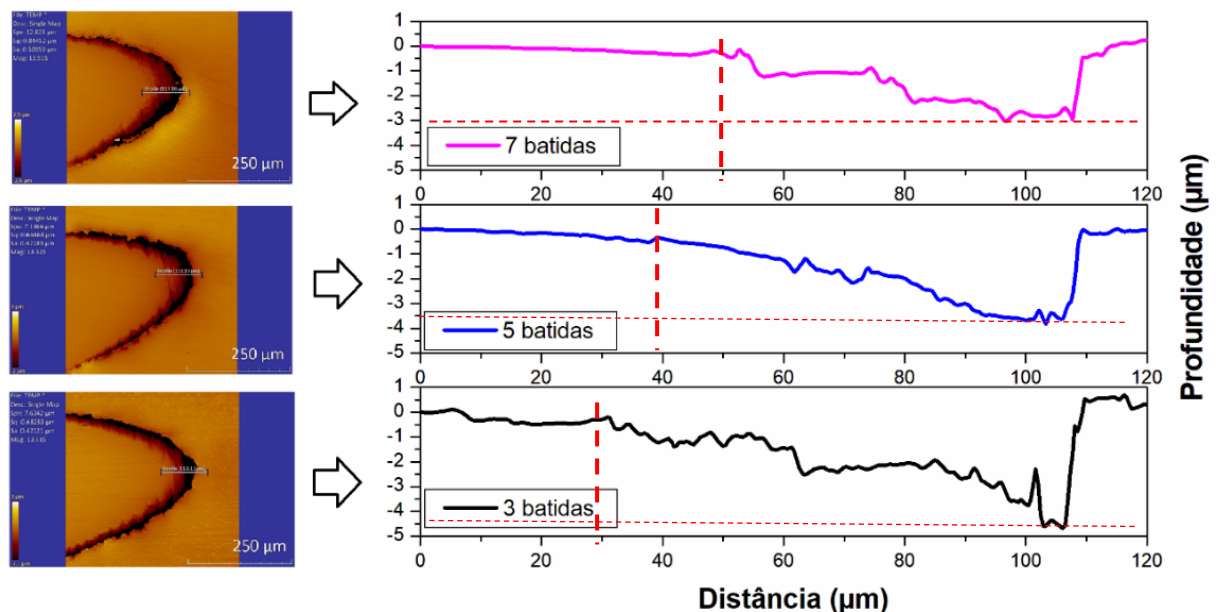
HUANG et al. (2003) detectaram que em concentrações a partir de 0,1 % de NaF ocorre a formação de um composto complexo de íons fluoreto (Na_2TiF_6) na superfície da liga de Ti-6Al-4V, sendo este um indicativo da destruição do filme óxido protetor (TiO_2), o que também explica o alto teor de sódio na superfície da liga exposta à solução com adição de fluoreto (Figura 55 C).

5.4 Acoplamento galvânico

5.4.1 Perfilometria ótica

A avaliação da região de frestas entre as ligas foi realizada por perfilometria ótica na junção entre implante e pilar protético obtida com 3, 5 e 7 batidas, anteriormente aos ensaios de corrosão, como observado na Figura 56.

Figura 56 - Resultados de medidas de perfilometria ótica do pilar protético de aço inoxidável 316L conectado ao implante dentário de Ti-6Al-4V após junção mecânica com 3, 5 e 7 batidas.



Fonte: autor da tese.

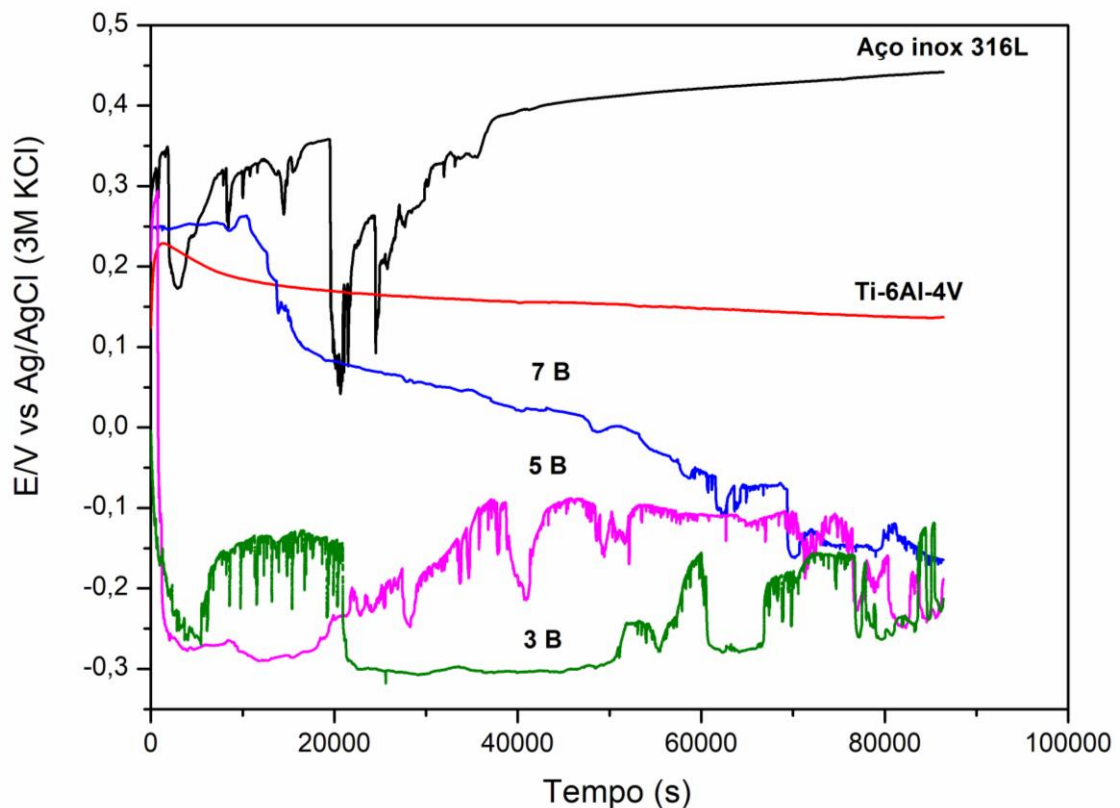
A análise da profundidade da região de interface entre as ligas (Figura 56) mostrou que existem diferenças significativas na largura e profundidade das frestas entre as amostras conectadas com diferentes números de batidas. A amostra conectada com 3 batidas apresentou uma região de desnível maior, com uma largura de 80 μm e profundidade de $(4,50 \pm 0,16) \mu\text{m}$. Já a amostra com 5 batidas apresentou 70 μm de largura e profundidade de $(3,50 \pm 0,02) \mu\text{m}$, enquanto que a amostra com 7 batidas apresentou menor desnível entre as ligas, com largura de 60 μm e profundidade de $(3,0 \pm 0,07) \mu\text{m}$. Vale ressaltar que as regiões de desnível

entre a prótese e o pilar protético podem atuar como regiões de frestas dando origem a pilhas de aeração diferencial.

5.4.2 Potencial de circuito aberto (PCA)

A Figura 57 mostra a variação do PCA com o tempo de imersão dos materiais dos implantes dentários e do pilar protético, bem como das amostras de implantes de Ti-6Al-4V conectados mecanicamente a um pilar protético de aço inoxidável 316L, utilizando 3, 5 e 7 batidas.

Figura 57 - Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do implante de Ti-6Al-4V conectado ao pilar protético de aço inoxidável 316L por junção mecânica correspondente a 3, 5 e 7 batidas. Eletrólito: PBS com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) H₂O₂.



Fonte: autor da tese.

Os resultados de potencial de circuito aberto (Figura 57) mostram que entre as ligas testadas, o aço inoxidável 316 L apresentou potenciais mais nobres que a liga Ti-6Al-4V durante praticamente todo o tempo de ensaio. Esse resultado revela

que o aço inoxidável em contato com a liga de titânio, e ambos expostos a solução de PBS com pH ajustado em 3,0 e com 1 % (v/v) de H₂O₂, atua como região catódica em relação à liga de Ti.

Na Figura 57 é observado que o aço inoxidável apresentou oscilações nos potenciais nas primeiras 11 h de ensaio, sendo estas oscilações típicas de formação de pites e frestas, o que mostra a suscetibilidade da liga à corrosão localizada nas primeiras horas de ensaio. Porém, após este tempo, a liga apresentou comportamento estável, com potenciais mais nobres (+ 430 mV) em comparação com a liga de Ti (+ 140 mV) após 16 horas de imersão.

A liga de Ti apresentou potencial inicial de aproximadamente + 130 mV imediatamente após imersão, com o aumento do potencial para + 230 mV nos primeiros 20 minutos de ensaio. Este aumento de potencial é atribuído ao crescimento do filme de óxido. Após 1200 segundos, o potencial apresentou significativa diminuição do potencial até sua estabilização em aproximadamente +140 mV.

As curvas referentes aos acoplamentos galvânicos mostram a influência do tamanho da fresta na resistência à corrosão, uma vez que a amostra conectada com 3 batidas apresentou menores potenciais durante todo o tempo de imersão. Já a amostra conectada com 5 batidas apresentou uma rápida diminuição do potencial nos primeiros minutos de ensaio, porém, após 5 horas de imersão, o potencial mostrou tendência a se deslocar para potenciais mais nobres do que para a amostra conectada com 3 batidas. A amostra com menor espaço correspondente a fresta foi a obtida com 7 batidas. Esta apresentou maiores potenciais em comparação com as amostras conectadas com 3 e 5 batidas. Todavia, este potencial tende a diminuir significativamente, atingindo valores de potenciais próximos ao das outras amostras após 16 horas de ensaio. Em todas as condições foram observadas oscilações de potenciais típicas de ataque ao filme passivo e condições de nucleação de pites ou frestas. Esta indicação de ataque observada após 16 horas para a amostra com menor fresta entre as partes (7 batidas) e após 5,5 horas para a amostra de 5 batidas, enquanto que a amostra com 3 batidas apresentou oscilações desde os primeiros minutos de ensaio.

As curvas apresentadas na Figura 57 mostram que o número de batidas na junção do implante dentário de Ti grau V ao pilar protético de aço inoxidável 316L, afetaram o comportamento eletroquímico do conjunto, como pode ser observado na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de potenciais em mV (no início e após 24 horas de exposição) na solução de PBS com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂ para o implante de Ti-6Al-4V e pilar protético de aço inoxidável 316L separados ou conectados com 3, 5 e 7 batidas.

	E_{início} (mV)	E_{final} (mV) 24 h
aço inoxidável 316 L	308	441
Ti-6Al-4V	128	136
7 B	246	-161
5 B	208	-190
3 B	-42	-217

Fonte: autor da tese.

A Tabela 14 mostra os valores de potencial, logo após imersão (início) e após 24h de ensaio (final), para todas as condições testadas. Os resultados mostram claramente que o efeito do número de batidas para a junção do pilar protético ao implante dentário tem grande efeito no comportamento eletroquímico do conjunto. É possível observar que o potencial mais nobre entre as 3 condições de amostras do conjunto pilar-implante, foi a relacionada com a amostra conectada usando 7 batidas, ou seja, aquelas amostras que apresentam o menor desnível entre os materiais conectados.

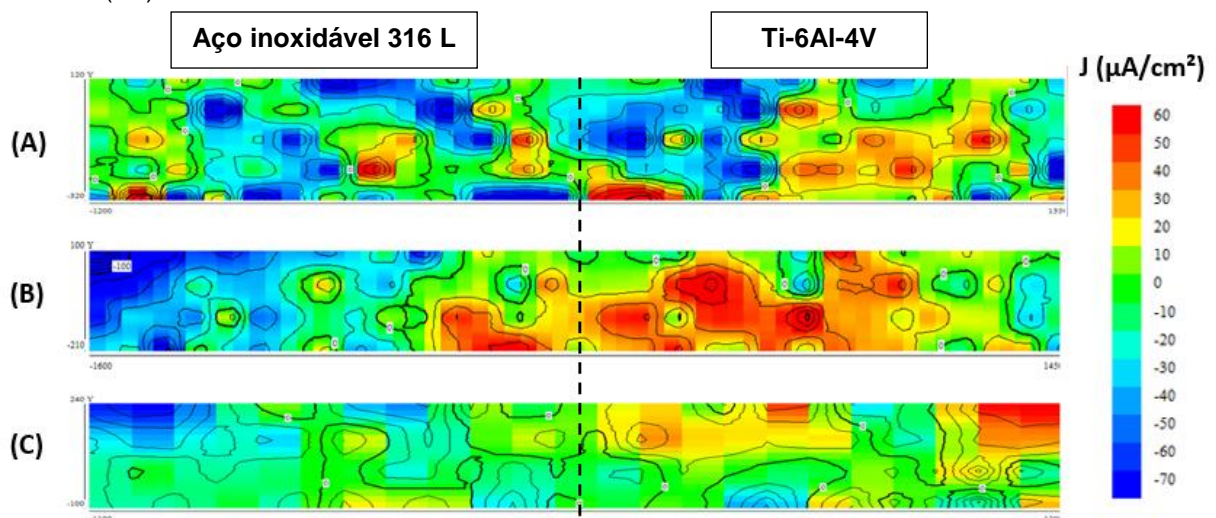
As amostras cujas partes foram conectadas com 3 e 5 batidas apresentaram instabilidades de potencial durante todo o teste, sendo este comportamento típico de ataque ao filme passivo e nucleação por pites. Os resultados mostram que o implante conectado com 7 batidas apresenta potenciais mais nobres com queda significativa após 11.000 segundos de ensaio. Dentre as amostras, aquela conectada com 3 batidas apresentou a maior queda de potencial, desde os primeiros minutos de teste, indicando intenso ataque ao filme passivo, principalmente na interface entre o pilar e o implante. Os baixos valores de potencial das amostras com

implante e pilar acoplados, em comparação com as duas ligas testadas separadamente, sugerem efeito do acoplamento galvânico no comportamento eletroquímico das amostras.

5.4.3 Técnica de varredura do eletrodo vibratório – seção longitudinal

As Figuras 58 e 59 mostram resultados dos ensaios adotando a técnica SVET em que é comparado o comportamento eletroquímico das amostras acopladas mecanicamente com número de batidas correspondentes a 3 (A), 5 (B) e 7 (C) para montagem do implante de Ti (grau V) com o pilar protético de aço inoxidável 316L, após 2 h e 24 h de exposição ao eletrólito, respectivamente.

Figura 58 - Mapas de SVET para a liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com números de batidas correspondentes a (A) 3, (B) 5 e (C) 7 após 2h de imersão em PBS (pH 3,0) com 1% (v/v) de H₂O₂.

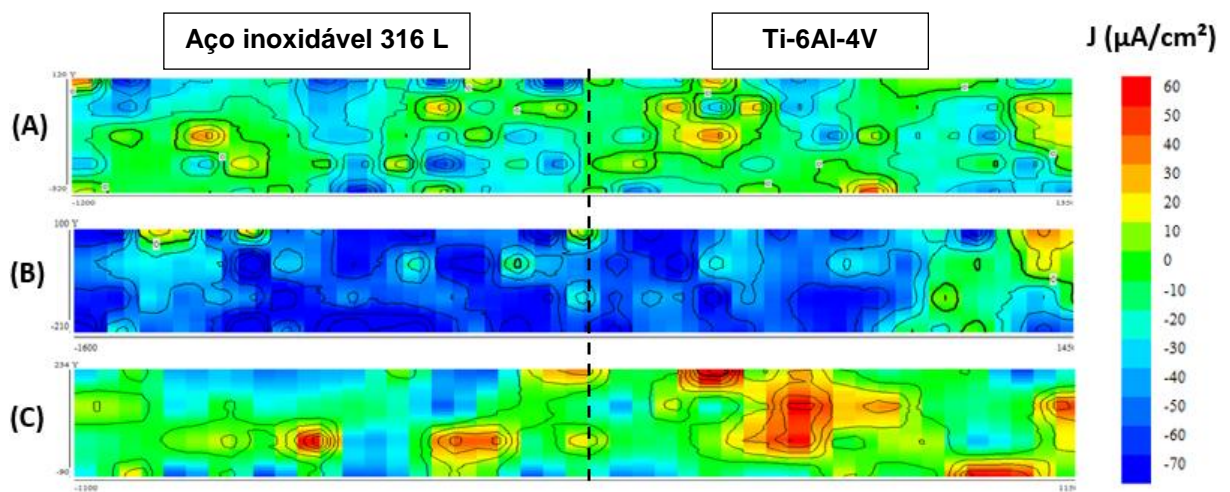


Fonte: autor da tese.

Os mapas de SVET (Figura 58) mostram que há áreas anódicas facilmente identificáveis após 2 horas de imersão para todas as condições testadas, mas que menor atividade eletroquímica nas primeiras horas do ensaio foi relacionada à amostra preparada com 7 batidas. Nesta amostra, é observado que a liga de Ti atua preferencialmente como área anódica (áreas em vermelho) em relação ao aço inoxidável 316L. As áreas anódicas ficaram localizadas principalmente na liga de Ti e não exatamente na interface entre as duas ligas. Todavia, atividade anódica

também foi indicada na região de interface entre as ligas (áreas com coloração amarela). A amostra obtida com 5 batidas apresentou maiores proporções de áreas anódicas (áreas em vermelho) na região de interface e sobre a liga de Ti. No caso da amostra obtida com 3 batidas as áreas anódicas se localizaram preferencialmente na região de interface, porém, áreas anódicas também foram vistas na superfície do Ti-6Al-4V e do aço inox 316L.

Figura 59 - Mapas de SVET para amostras da liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com número de batidas correspondente a (A) 3, (B) 5 e (C) 7 após 24h de imersão em PBS (pH 3,0) com 1% (v/v) de H₂O₂.



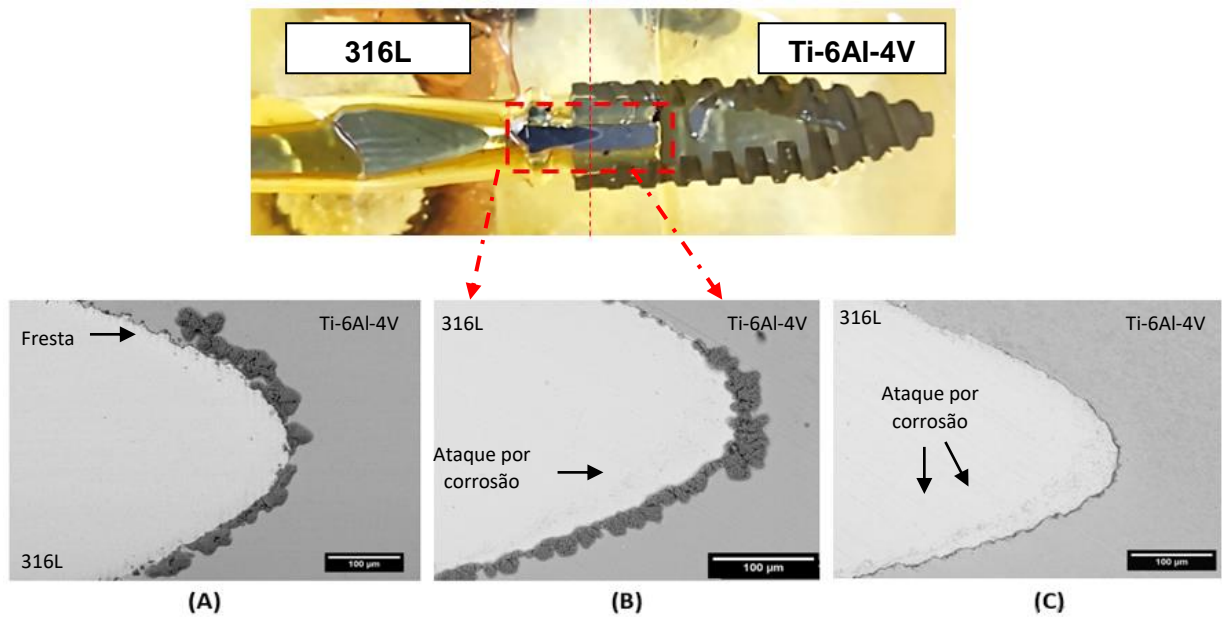
Fonte: autor da tese.

Na Figura 59 é possível observar uma diminuição da área anódica comparando o início (após imersão) e o final do ensaio (24 horas após) nas amostras obtidas com 3 e 5 batidas, enquanto aumentou na amostra com 7 batidas. Esta observação pode ser explicada pelo maior volume de produtos de corrosão originados nas áreas mais ativas eletroquimicamente das amostras preparadas com 3 e 5 batidas, e, conseqüentemente, pela formação de uma barreira parcial entre o substrato metálico e o meio corrosivo. A amostra com 7 batidas mostra que apesar de uma cinética de corrosão mais lenta em comparação com as outras condições de batidas, são observadas áreas anódicas na liga de Ti e também no aço inoxidável 316L, mostrando a presença de ataque localizado na região do acoplamento.

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura após ensaio de SVET

A superfície da seção longitudinal das amostras exposta ao meio de ensaio foi observada por MEV (Figura 60) após ensaio de SVET.

Figura 60 - Visão geral e imagens obtidas por MEV da região de interface (seção longitudinal) das amostras da liga Ti-6Al-4V conectada ao aço 316L utilizando número de batidas correspondentes a (A) 3, (B) 5 e (C) 7, após 24h na solução PBS, com pH 3,0 e 1% (v/v) de H₂O₂.



Fonte: autor da tese.

A Figura 60 mostra áreas atacadas por corrosão na interface e também na superfície do aço 316L, conforme indicado pelas setas. Estes ataques ocorrem devido a acidificação local resultante das reações de corrosão, as quais foram localizadas principalmente nas regiões de fresta entre as duas ligas. Nestas regiões são originadas condições típicas de fresta, quais sejam, diminuição do pH local e desestabilização do óxido na superfície, particularmente na região próxima à interface. É observado que após 24h de exposição ao meio corrosivo do ensaio SVET, as amostras com 7 batidas apresentaram menores quantidades de produtos de corrosão, o que é atribuído à menor região correspondente a fresta entre as ligas.

Assim que a amostra (pilar-implante) entra em contato com os fluidos corpóreos, esta pode sofrer corrosão, e os produtos de corrosão tendem a se

depositar preferencialmente nas regiões de ataque, particularmente próximas a frestas. A escolha da solução PBS com pH 3,0 e com adição de 1% (v/v) de H₂O₂ para o estudo foi baseada no objetivo de simulação de condições inflamatórias e, também, porque dentro das regiões de fresta entre o pilar e o implante, o pH pode atingir valores de cerca de 3, ou mesmo inferiores.

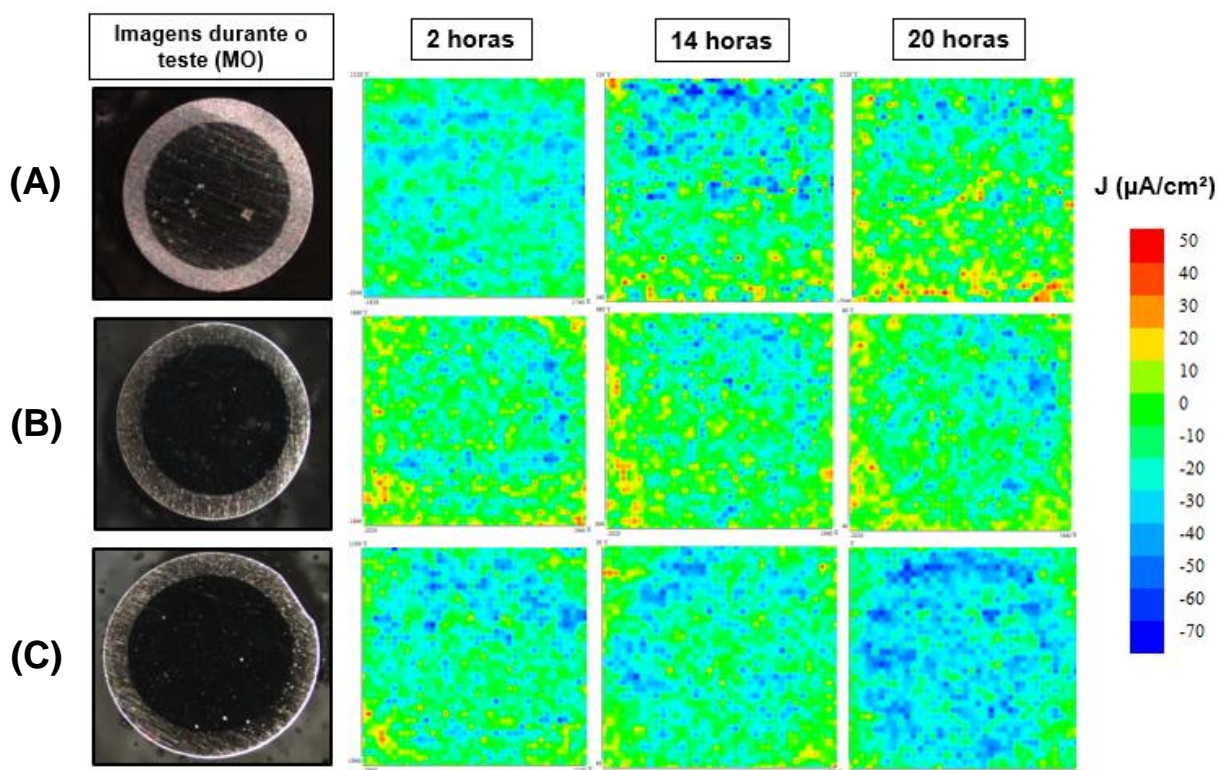
Segundo OH e KIM (2004), um dos mecanismos de corrosão que podem ocorrer na interface pilar-implante é a corrosão em frestas, uma vez que, a junção dos dois materiais pode resultar em região com baixa disponibilidade de oxigênio em contato com região com fácil acesso de oxigênio. O ataque corrosivo, uma vez iniciado resulta em aumento da concentração de íons metálicos em solução, e diminuição do pH local. Dessa forma, com o tempo de imersão, o meio se torna mais agressivo, promovendo a corrosão.

5.4.5 Técnica de varredura do eletrodo vibratório – seção transversal

A Figura 61 apresentada abaixo mostra a evolução do comportamento eletroquímico por meio de mapas de SVET das amostras preparadas para exposição da seção transversal, utilizando amostras conectadas com 3, 5 e 7 batidas. Nesta figura é comparado o comportamento eletroquímico das amostras após 2 h, 14 h e 24 h de exposição ao eletrólito.

Os mapas de SVET (Figura 61) da seção transversal mostram que desde as primeiras horas de teste, a amostra com 7 batidas apresentou menor atividade eletroquímica, com distribuição homogênea da área catódica (áreas em azul) no aço inoxidável e diminuição do número de áreas anódicas (áreas em vermelho) com o tempo de imersão. Nesta condição, não se observa o efeito da fresta. A amostra conectada com 5 batidas apresentou áreas anódicas desde as primeiras horas de teste, relacionadas à liga Ti-6Al-4V mas não ocorreu aumento significativo destas áreas, mostrando estabilização do processo de corrosão até 24h de imersão. Por outro lado, a amostra preparada com 3 batidas apresentou evolução crescente das áreas afetadas pela corrosão ao longo do período de ensaio com ataque localizado no aço inoxidável após 14h de ensaio.

Figura 61 - Mapas de SVET das amostras com a seção transversal exposta ao meio corrosivo. As amostras correspondem a liga Ti-6Al-4V (implante) conectada ao aço inoxidável 316L (pilar) com (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas, após 2h, 14h e 24h em PBS (pH 3,0) e com 1% (v/v) de H₂O₂.



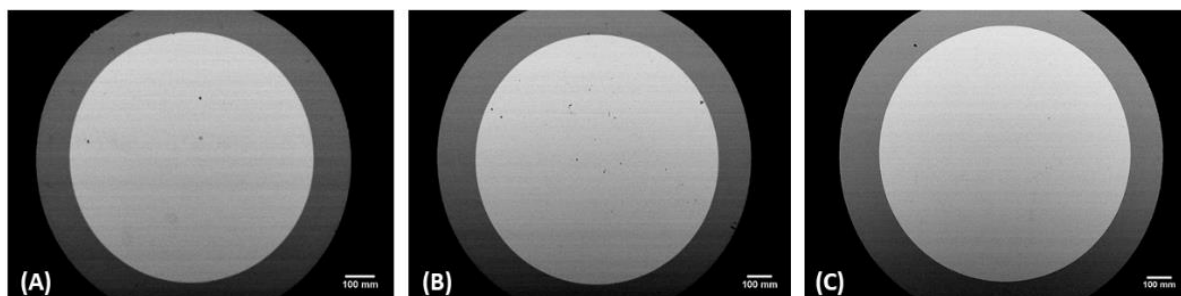
Fonte: autor da tese.

Para as amostras conectadas com 3 e 5 batidas, observa-se que ainda há influência da fresta, com áreas anódicas depositadas sobre a liga de Ti e também no aço inox 316L. Isso se deve às condições agressivas geradas pela corrosão na interface entre as duas ligas.

5.4.6 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das amostras expostas ao meio pelo ensaio SVET

A Figura 62 mostra imagens obtidas por MEV da seção transversal da amostra correspondente a superfície exposta da conexão pilar-implante, na altura máxima do implante conectado a pilar protético usando 3, 5 e 7 batidas.

Figura 62 - Imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras conectadas utilizando (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas e expostas por 24 h à solução PBS (pH 3,0) e com 1% (v / v) de H₂O₂.



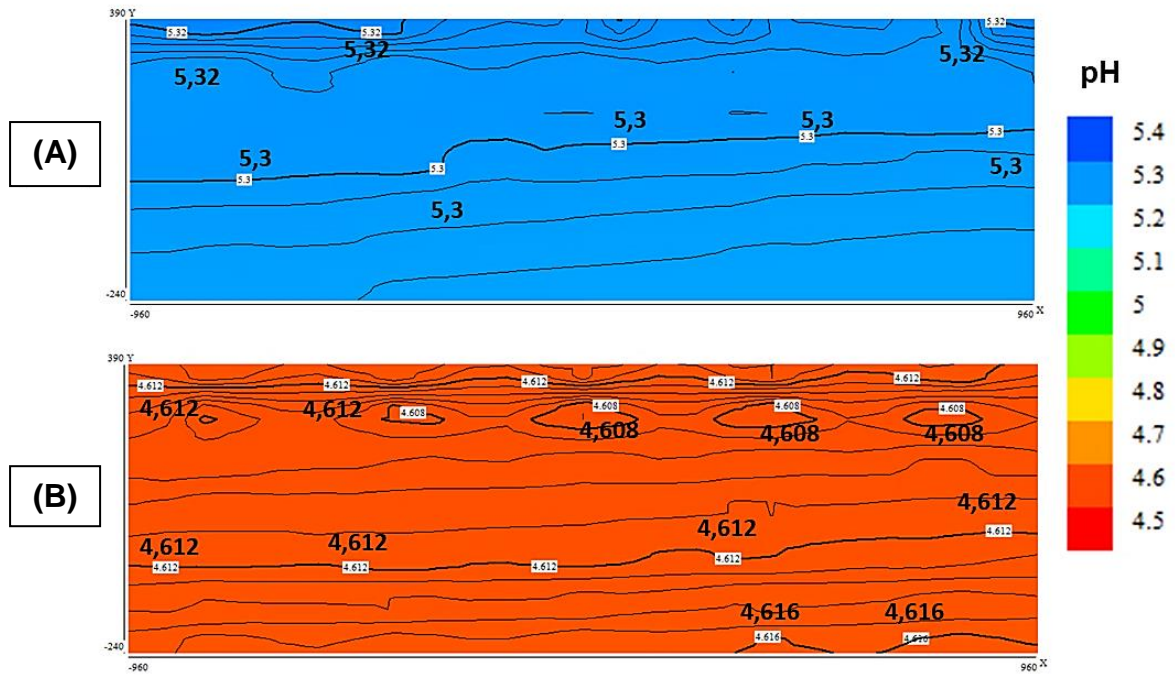
Fonte: autor da tese.

Após 24h de exposição ao eletrólito do ensaio de SVET, a superfície exposta (Figura 62) apresentou pequenas cavidades (pites) na superfície do aço inoxidável nas amostras obtidas com 3 e 5 batidas, devido a influência da fresta, corroborando os resultados apresentados pela técnica SVET.

5.4.7 Técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET)

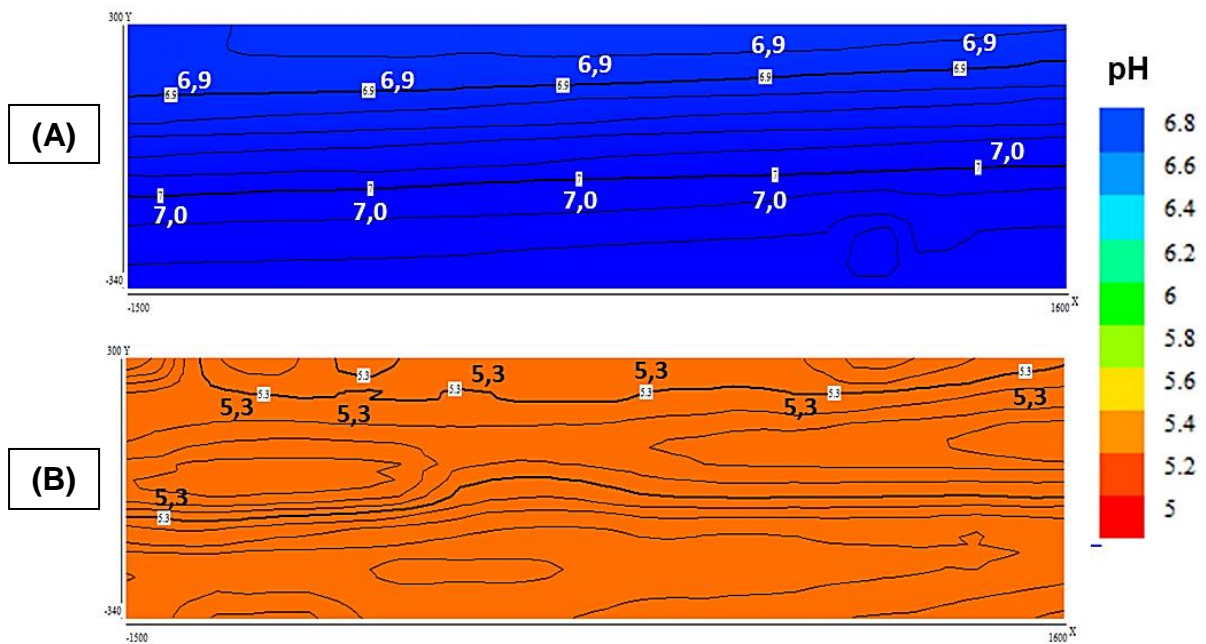
As Figuras 63 a 65 mostram mapas de pH local das amostras na seção longitudinal exposta ao eletrólito e conectadas com 3, 5 e 7 batidas, respectivamente, após 10 horas de imersão em solução de PBS com pH 7,0. Vale ressaltar que no meio com pH 3,0, as variações na concentração de íons hidrogênio causadas pela corrosão não foram suficientes para causar modificações de pH que resultassem em mudança na coloração, devido às altas concentrações de íons H⁺ no meio. Portanto, os ensaios SIET foram realizados em solução tampão de fosfato com pH ajustado em 7,0.

Figura 63 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 3 batidas após imersão (15 minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂.



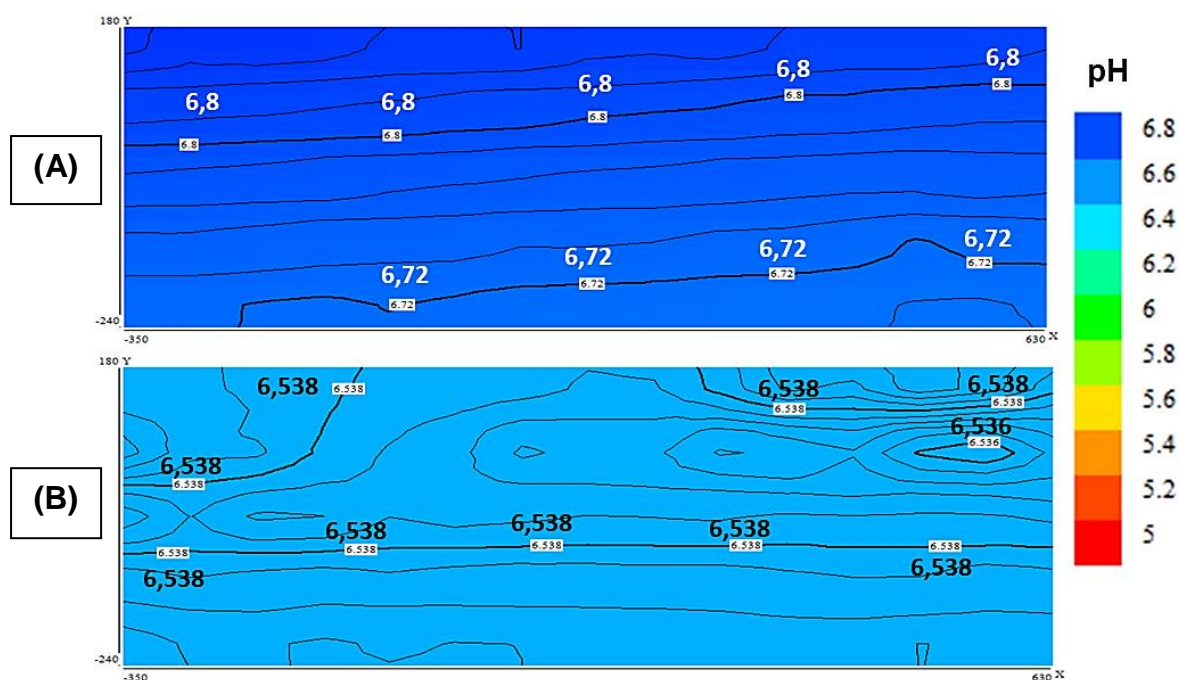
Fonte: autor da tese.

Figura 64 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 5 batidas após imersão (15 minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂.



Fonte: autor da tese.

Figura 65 - Mapas de pH local da solução em contato com a seção longitudinal da amostra com pilar-implante conectados com 7 batidas após imersão (15 minutos) (A) e após 10 horas de imersão (B). Solução PBS com pH ajustado em 7,0 e adição de 1% (v/v) de H₂O₂.



Fonte: autor da tese.

Os mapas de pH obtidos por SIET (Figura 63) para a amostra conectada com 3 batidas mostram que mesmo após os primeiros minutos de teste o pH do eletrólito já apresentava diminuição significativa, de 7,0 para 5,3. Isso ocorre devido ao efeito da corrosão na região da fresta. Essa diminuição é mais significativa após 10 h, com o pH do eletrólito atingindo valores de 4,6, mostrando que a cinética de corrosão é bem rápida nestas condições, como observado no ensaio de PCA (Figura 57). Após este tempo não houve mais alteração no pH local da solução próxima à superfície exposta de todas as amostras.

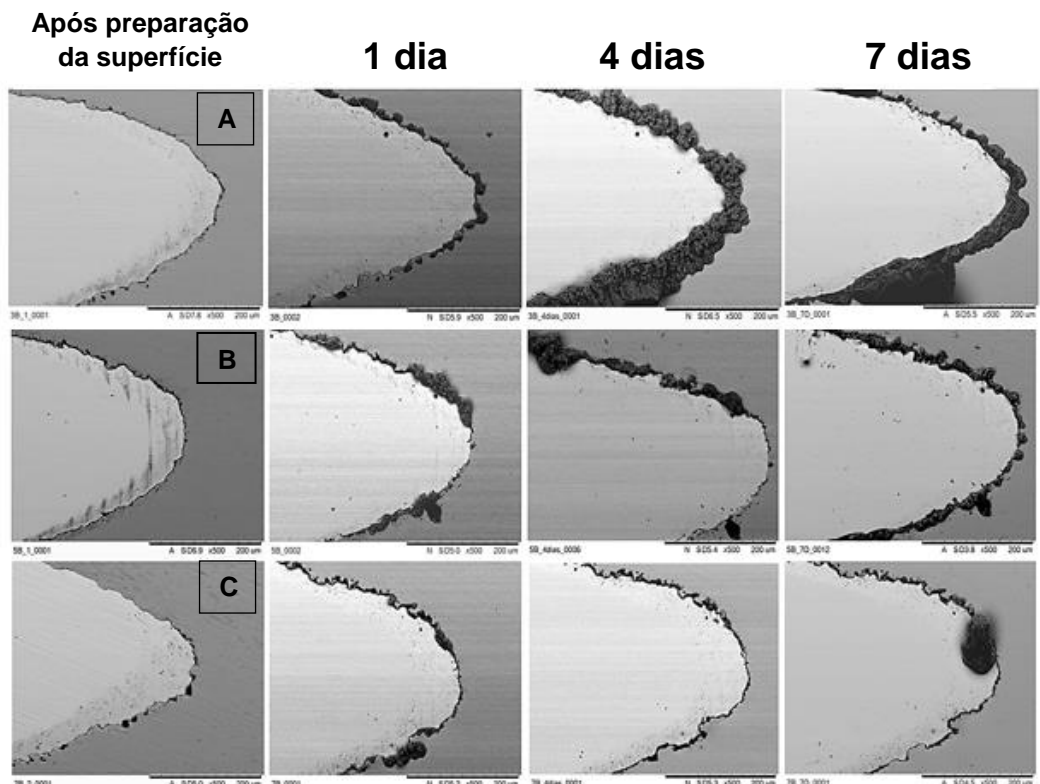
Os mapas de pH (Figura 64) para a amostra conectada com 5 batidas mostram uma queda de pH de 6,9, logo após a imersão, e após 10 h de contato o pH local foi de 5,3, mostrando os efeitos da corrosão localizada no eletrólito. A cinética de corrosão indicada no ensaio de PCA (Figura 57) é confirmada neste resultado, uma vez que o pH obtido para a amostra com 3 batidas em 10 minutos de ensaio (Figura 63) foi igual ao pH nesta condição após 10 horas de imersão.

Finalmente, os mapas de pH (Figura 65) para a amostra conectada com 7 batidas mostram que o valor do pH não mudou significativamente desde o início da exposição (pH 6,8) até 10 h de imersão (6,5), corroborando com os resultados das demais técnicas e apresentados anteriormente.

5.4.8 Análise por MEV da superfície exposta a ensaios de corrosão

A região afetada pela corrosão, conforme o número de batidas utilizadas para conexão do implante ao pilar e a formação de produtos de corrosão na interface, pode ser observada nas imagens de MEV obtidas após 1, 4 e 7 dias de imersão (Figura 66), com exposição da seção longitudinal.

Figura 66 - Imagens de MEV das amostras de Ti conectado ao aço 316L obtidas (sessão longitudinal) com (A) 3, (B) 5 e (C) 7 batidas, após imersão por 1, 4 e 7 dias em solução PBS, com pH ajustado em 3,0 e adição de 1% (v/v) de peróxido de hidrogênio.

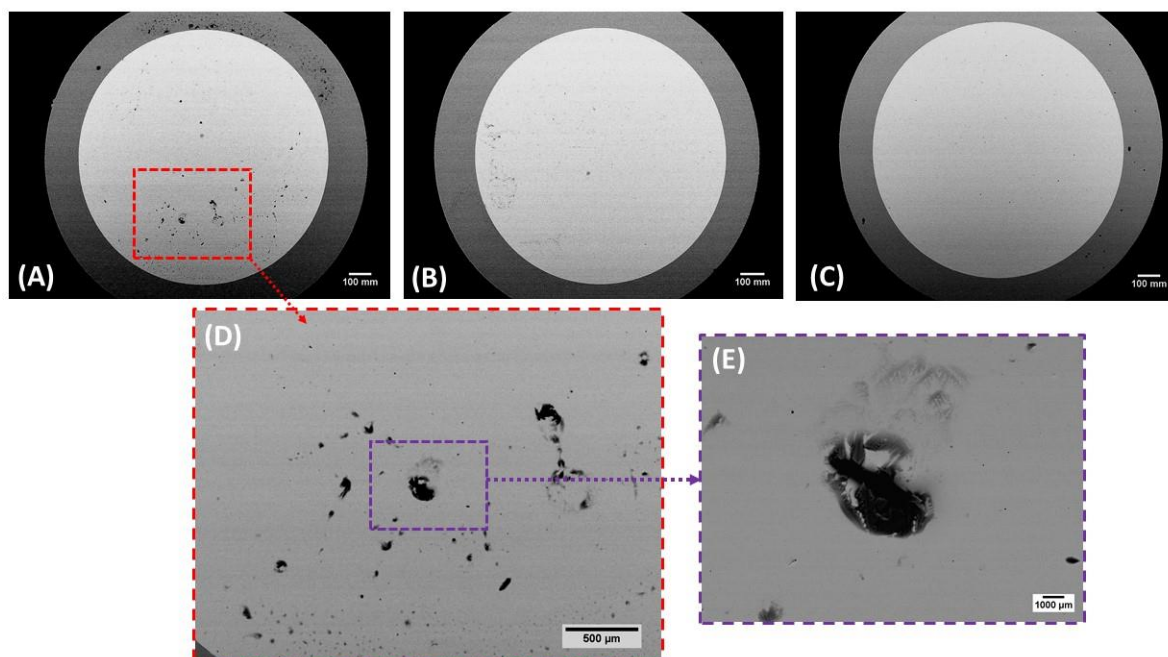


Fonte: autor da tese.

A superfície da interface pilar-implante (sessão longitudinal) após 1, 4 e 7 dias de imersão em solução de PBS foi avaliada por MEV (Figura 66) e mostrou que há influência no tamanho da fresta entre a interface. Imagens de MEV mostram que na interface pilar-implante conectada com 7 batidas houve menor acúmulo de produtos de corrosão na região de interface. Já o implante conectado mecanicamente com o pilar protético com 3 batidas apresentou maior profundidade e área correspondente a fresta e, conseqüentemente, maior acúmulo de produtos de corrosão depositados preferencialmente sobre a liga de titânio.

A Figura 67 mostra imagens da superfície da sessão transversal da conexão pilar-implante conectadas com 3, 5 e 7 batidas após exposição do eletrólito por 7 dias.

Figura 67 - Imagens por MEV da superfície das amostras (seção transversal) obtidas com (A) 3 batidas, (B) 5 batidas e (C) 7 batidas após 7 dias de exposição à solução PBS (pH 3,0) e 1% (v/v) de H₂O₂. (D) Corrosão no aço 316L da amostra com 3 batidas e (E) magnificação de (D).



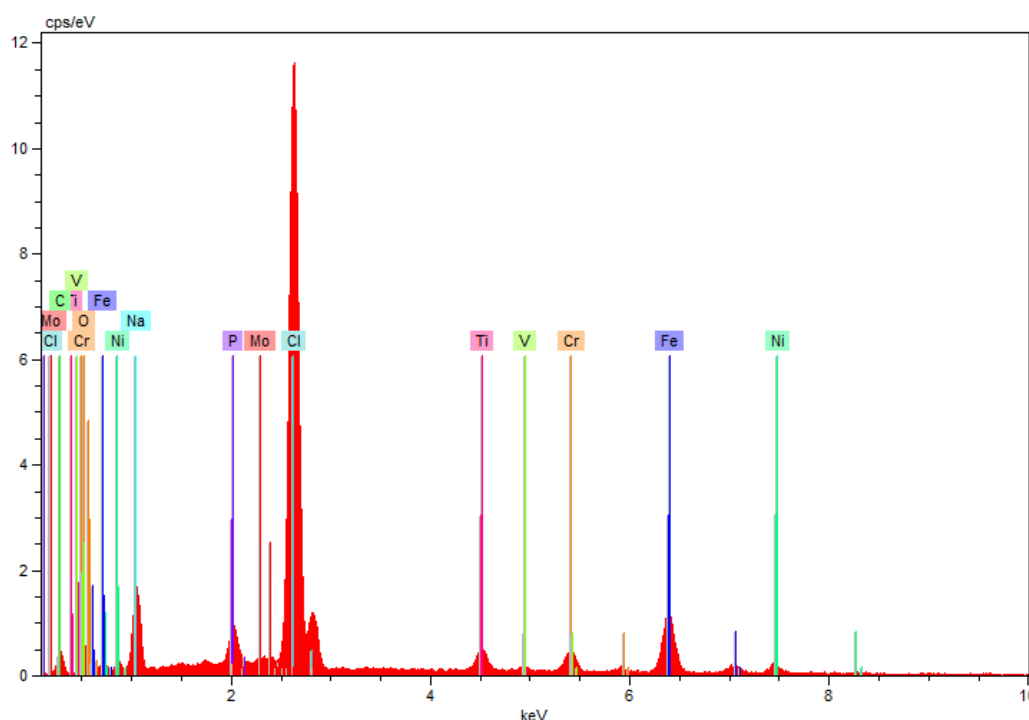
Fonte: autor da tese.

As imagens de MEV (Figura 67) mostram grandes quantidades de pontos de ataques superficiais e também na liga de Ti para a amostra conectada com 3 batidas. Também há evidências de ataque na amostra obtida com 5 batidas, mas apenas duas manchas são observadas na liga de titânio da amostra obtida com 7

batidas. Os resultados mostram a importância do tamanho da fresta na resistência à corrosão das amostras galvanicamente acopladas. Ficou claro que a resistência das amostras ao ataque localizado aumentou com a diminuição da lacuna entre as duas ligas.

Os resultados de EDS na forma de espectros que mostram a composição semi-quantitativa da superfície após testes de imersão, são mostrados na Figura 68 para a amostra com 3 batidas, sendo esta escolhida devido a maior quantidade de produtos de corrosão relacionadas a esta amostra em comparação com as demais. A técnica EDS permite a detecção dos maiores (>10% em massa) e dos menores elementos (de 1% a 10% em massa) presentes na interface pilar-implante, com um limite de detecção de 0,1% da massa (NASRAZADANI et al., 2016).

Figura 68 - Espectro de EDS da superfície da junção pilar-implante da amostra conectada com 3 batidas, após 7 dias de imersão em solução tampão de fosfato.



Fonte: autor da tese.

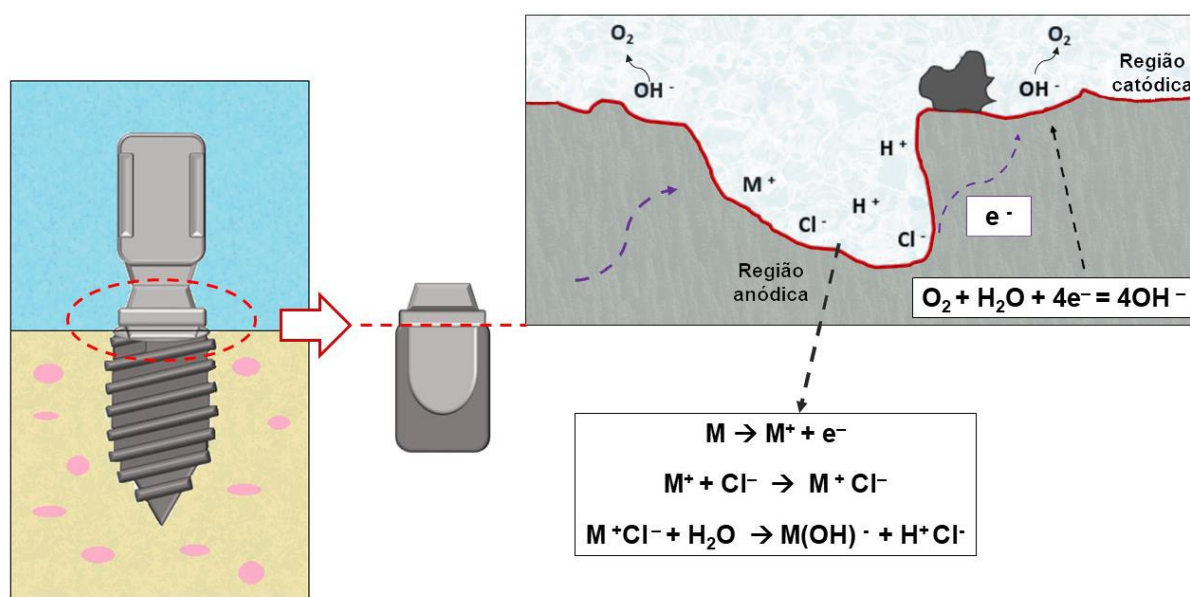
O espectro apresentado na Figura 68 mostra que os principais elementos das duas ligas, Fe e Ti, estão presentes em quantidades mais significativas na superfície. A presença desses elementos nos produtos depositados na interface pilar-implante mostra que corrosão ocorreu nesta região em contato com o eletrólito.

Há indicação que o mecanismo de corrosão predominante na ligação dessas ligas é a corrosão em fresta, uma vez que, na amostra obtida com 7 batidas, a quantidade de produtos de corrosão formados foi baixa.

O vanádio da liga Ti-6Al-4V foi detectado nas regiões com produtos de corrosão. É importante salientar que o vanádio, em sua condição elementar e como óxido, é tóxico para o ser humano, estando associado à osteólise, efeitos neutóxicos, neuropatia e osteomalácia (BOLAT et al., 2013; CORDEIRO et al., 2017). Sódio, cloro e fósforo são elementos presentes na solução tampão de fosfato (PBS) e, conseqüentemente, reagem com produtos da corrosão, depositando-se preferencialmente nas regiões atacadas por corrosão.

Não há na literatura relato de estudos da corrosão galvânica entre as ligas de Ti-6Al-4V e aço inoxidável 316L para uso odontológico. Os resultados deste estudo indicam que o mecanismo de corrosão predominante nas amostras deste estudo foi a corrosão em fresta na junção destas ligas, embora acoplamento galvânico também tem contribuição na corrosão. Quanto mais intensa as condições de fresta, maior o acúmulo de produtos de corrosão na região atacada. Um diagrama esquemático do mecanismo de corrosão em frestas relacionadas com o tipo de configuração das amostras deste estudo é mostrado na Figura 69.

Figura 69 - Proposição de mecanismo de corrosão predominante nas amostras deste estudo.



Fonte: autor da tese.

Em condições típicas de fresta, o início e a propagação da corrosão serão promovidos nestas regiões com o conseqüente acúmulo de produtos de corrosão na superfície destas ligas, principalmente na interface entre as ligas. Deve-se mencionar que os efeitos galvânicos também são efetivos no tipo de arranjo utilizado, principalmente na interface entre as duas ligas.

OH e KIM (2004) avaliaram a corrosão galvânica em implante de Ti (grau 3) conectado a pilares de Au, Ag-Pd, Co-Cr e Ni-Cr e os resultados de polarização potenciodinâmica e potencioestática mostraram que a corrosão galvânica pode ocorrer na liga Co-Cr. Em todas as conexões, foi observado que, devido à estrutura do implante, há risco de corrosão em fresta, como observado neste trabalho. Resultados similares foram observados por RECLARU e MEYER (1994) ao formarem pares galvânicos entre implantes de Ti-cp, e ligas de ouro (Au), paládio (Pd) e de Ag-Pd, como pilar protético. Neste estudo, os autores observaram que as chances de ocorrer corrosão galvânica nas junções pilar-implante estudadas são baixas, porém, o risco de corrosão em fresta é maior, com exceção do Ti-cp em contato com o ouro, que não apresentou riscos de corrosão em frestas.

Al'OTAIBI et al. (2016) também avaliaram o comportamento frente à corrosão de implante de Ti-cp conectado a pilar de Co-Cr e observaram, a partir de ensaios de imersão e eletroquímicos (PCA, EIS, polarização e cronoamperometria) que a probabilidade de corrosão destas ligas aumenta com o tempo de imersão, como observado no ensaio de imersão (Figuras 66 e 67) deste estudo.

CONCLUSÕES

A liga Ti-6Al-4V usada neste estudo com superfície preparada por processos mecânicos e químicos comerciais para formação de rugosidade adequada à osseointegração do implante, apresentou suscetibilidade ao ataque corrosivo o qual foi dependente das condições do meio de ensaio, sendo investigados os efeitos típicos de condições inflamatórias e frestas. As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados deste trabalho:

- A diferença entre disponibilidade do oxigênio na superfície em meio aerado ou deaerado é um dos fatores capazes de gerar pilhas galvânicas promovendo a corrosão e afetando a agressividade do meio. Em meios deaerados, o filme de óxido formado é menos resistente e, portanto, mais suscetível ao ataque corrosivo, além de, em caso de dano, ter sua regeneração dificultada.
- Ensaio de imersão de longa duração resultam em ataque da superfície da liga de Ti em contato com a solução tampão de fosfato em soluções com pH 3,0; 4,5 e 7,0, em presença de proteína, além de peróxido de hidrogênio, este último típico de condições inflamatórias e de frestas.
- A liga de Ti-6Al-4V teve sua resistência à corrosão diminuída principalmente em meios ácidos e em com baixo acesso ao oxigênio (deaerado).
- A acidificação do meio resultou na desestabilização do filme óxido. A combinação de peróxido de hidrogênio e proteína BSA na concentração de 1%, em meio de pH 3,0, causaram ataque ao filme passivo, e assim ocorre o aumento da reatividade eletroquímica da superfície da liga exposta ao meio corrosivo.
- Os íons fluoretos causam ataque ao filme de óxido na liga de Ti em meios acidificados. Este ataque pode ocorrer em toda a superfície, como observado nas imagens da superfície ensaiada obtida por MEV após ensaios eletroquímicos.
- Os íons fluoretos em solução com pH 7,0 não têm efeito na resistência à corrosão da liga de Ti-6Al-4V, sendo que o filme de óxido não é atacado nestas condições.
- A proteína atua como inibidor de corrosão em meios contendo fluoretos, pois nestas condições a adsorção da proteína na superfície da liga de Ti é favorecida.

- As condições do meio de ensaio mais agressivas para a liga Ti-6Al-4V foram: deaeração, acidez (pH 3,0), presença de peróxido de hidrogênio e albumina, ambos na concentração de 1% em massa. Os produtos de corrosão formados neste meio não são protetores.
- Quanto ao comportamento frente à corrosão de implante de Ti-6Al-4V conectado a pilar protético de aço inoxidável 316L foi observado que a condição de fresta entre as ligas predomina no mecanismo de corrosão deste material em comparação ao acoplamento galvânico.
- A influência das condições de fresta na resistência à corrosão de implantes dentários de Ti-6Al-4V conectados a um pilar protético de aço inoxidável 316L é indicada pela dependência do número de batidas mecânicas usadas na preparação das amostras, e, conseqüentemente, das dimensões da fresta.

TRABALHOS FUTUROS

São recomendados neste estudo, como trabalhos futuros:

1. Desenvolver e caracterizar um tratamento de superfície para a liga de Ti para uso em implantes dentários a ser usado após o ataque ácido necessário para aumentar a rugosidade da superfície a fim de aumentar a resistência à corrosão do Ti e suas ligas em condições muito agressivas, como as típicas de frestas e em elevada acidez.
2. Realizar ensaios de citotoxicidade para as condições típicas de fresta nos extratos dos meios de ensaio.
3. Investigar o efeito de tratamento para promoção de crescimento do óxido superficial (anodização) nas duas ligas, de Ti e aço inoxidável, antes da junção dos dois materiais por batidas.
4. Avaliação da tribocorrosão e ensaio de desgaste abrasivo entre os dois materiais (Ti-6Al-4V e o aço inoxidável 316L) em diferentes meios corrosivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDURRAHIM, A.; AKID, R. Scanning vibrating electrode technique as an application for measuring corrosion activity of carbon steel welded pipelines. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, v. 54, p. 203-209, 2007.

AGARWAL, A.; TYAGI, A.; AHUJA, A.; KUMAR, N.; DE, N.; BHUTANI, H. Corrosion aspect of dental implants – an overview and literature review. **Open Journal of Stomatology**, v.4, p. 56-60, 2014.

AI-MOBARAK, N.A.; AI-MAYOUF, A.M.; AI-SWAYIH, A.A. The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behavior of ti and some of its alloys for dental applications. **Materials Chemistry and Physics**, v.99, p. 33-340, 2006.

ALOISE, J. P.; CURCIO, R.; LAPORTA, M. Z.; ROSSI, L.; SILVA, A. M. Á. da, RAPOPORT, A. Microbial leakage through the implant-abutment interface of morse taper implants in vitro. **Clinical Oral Implants Research**, v. 21, p. 328-335, 2010.

AI'OTAIBI, A.; SHERIF, E.M.; ZINELIS, S.; AI JABBARI, Y.S. Corrosion behavior of two cp titanium dental implants connected by cobalt chromium metal superstructure in artificial saliva and the influence of immersion time. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 5877-5890, 2016.

ALSHEHRI, M; ALBAQIAH, H. Antimicrobial Efficacy of Materials Used for Sealing the Implant Abutment Screw Hole: An In Vitro Evaluation. **Implant Dentistry**, v. 26, p. 911-914, 2017.

ALVES, A.C.; WENGER, F.; PONTIAUX, P.; CELIS, J.-P.; PINTO, A. M.; ROCHA, L. A.; FERNANDES, J.C.S. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment. **Electrochimica Acta**, v. 234, p. 16-27, 2017.

ALVES REZENDE, M.C.R.; WADA, C. M.; LOPES, M.R.A.N.E.; CAPALBO, L.C.; GONÇALVES, V.M.; VALENTE, A.D.B.; OLIVEIRA, J.A.G. O papel da adsorção de

proteínas na osseointegração. *Archives of Health Investigation*, v.4(3), p. 18-25, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing*. ASTM G15-93.

APAZA-BEDOYA, K.; TARCE, M.; BENFATTI, C. A. M.; HENRIQUES, B.; MATHEW, M. T.; TEUGHEL, W.; SOUZA, J.C.M. Synergistic interactions between corrosion and wear at titanium-based dental implant connections: A scoping review. *Journal of Periodontal Research*, p. 1-9, 2017.

ASRI, R.I.M.; HARUN, W.S.W.; SAMYKANO, M.; LAH, N.A.C.; GHANI, S.A.C.; TARLOCHAN, F.; RAZA, M.R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering C*, v.77, p. 1261-1274, 2017.

ASSERGHINI, A.; FILOTÁS, D.; NAGY, L.; NAGY, G. Scanning electrochemical microscopy investigation of the rate of formation of a passivating TiO₂ layer on a Ti G4 dental implant. *Electrochemistry Communications*, v. 83, p. 33-35, 2017.

ASSERGHINI, A.; FILOTÁS, D.; NÉMETH, B.; NAGY, L.; NAGY, G. Potentiometric scanning electrochemical microscopy for monitoring the pH distribution during the self-healing of passive titanium dioxide layer on titanium dental root implant exposed to physiological buffered (PBS) medium. *Electrochemistry Communications*, v. 95, p. 1-4, 2018.

ASSIS, S.L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, v. 56, p.1815-1819, 2006.

ASSIS, S.L. *Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície*. 2006. 200p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 05 de março de 2021.

BAGGI, L.; GIROLAMO, M. D.; MIRISOLA, C, CALCATERRA, R. Microbiological evaluation of bacterial and Mycotic seal in implant systems with different implant-abutment interfaces and closing torques values. ***Implant dentistry***, v.22, p. 344-350, 2013.

BAJOGHLI, F.; AMJADI, M.; AKOUCHEKIAN, M.; NARIMANI, T. Bacterial leakage and microgap along implant-abutment connection in three different implant systems. ***International Journal of Advanced Biotechnology and Research***, v. 7, p. 1284-1290, 2016.

BALER, K.; MARTIN, O. A.; CARIGNANO, M. A.; AMEER, G. A.; VILA, J. A.; SZLEIFER, I. Electrostatic unfolding and interactions of albumin driven by pH changes: A molecular dynamics study. ***The Journal of Physical Chemistry B***, 118, p. 921-930, 2014.

BARÃO, V.A.R.; MATHEW, T.M.; ASSUNÇÃO, W.G.; YUAN, J. C.; WIMMER, M. A.; SUKOTJO, C. Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH – an electrochemical study. ***Clinical Oral Implants Research***, v. 23, p. 1055-1062, 2011a.

BARÃO, V.A.R.; MATHEW, T.M.; ASSUNÇÃO, W.G.; YUAN, J.C.; WIMMER, M.A.; SUKOTJO, C. The role of lipopolysaccharide on the electrochemical behavior of titanium. ***Journal of Dental Research***, p. 613-618, 2011b.

BARBIERI, M.; MENCIO, F.; PAPI, P.; ROSELLA, D.; CARLO, D.; VALENTE, T.; POMPA, G. Corrosion behavior of dental implants immersed into human saliva: preliminary results of an *in vitro* study. ***European Review for Medical and Pharmacological Sciences***, v. 21, p. 3543-3548, 2017.

BASTOS, A.C.; DIAS, S.A.S.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M.G.S. Uma introdução à técnica SVET. ***Corrosão e Protecção de Materiais***, v.32, n. 2, p. 50-57, 2013.

BASTOS, A.C.; QUEVEDO, M.C.; KARAVAI, O.V.; FERREIRA, M.G.S. Review – On the application of scanning vibrating electrode technique (SVET) to corrosion research. ***Journal of Electrochemical Society***, v.164, p. 973-990, 2017.

BASTOS, A. Application of SVET/SIET techniques to study healing processes in coated metal substrates. In: Klein, L.; Aparicio, M.; Jitianu, A. (eds) **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Springer Nature, p. 1727-1782, 2018.

BHOLA, R.; BHOLA, S. M.; MISHRA, B.; OLSON, D. Corrosion in titanium dental implants/prostheses – a review. ***Trends in Biomaterials and Artificial Organs***, v. 25 (1), p. 34-46, 2011.

BINON, P.P. Implants and components: entering the new millennium. ***The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants***, v. 15(1), p. 76-94, 2000.

BOLAT, G.; IZQUIERDO, J.; SANTANA, J.J.; MARECI, D.; SOUTO, R.M. Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications. ***Electrochimica Acta***, v. 88, p. 447-456, 2013.

BOUALI, A.C.; BASTOS, A.C.; LAMAKA, S.V.; SERDECHNOVA, M.; FERREIRA, M.G.S.; ZHELUDKEVICH, M.L. Evaporation of electrolyte during SVET measurements: The scale of the problem and the solutions. ***Electroanalysis***, v. 31, p. 2290-2298, 2019.

BROOKS, E.K.; TOBIAS, M.; KRAUTSAK, K.; EHRENSRGER, M.T. The influence of cathodic polarization and simulated inflammation on titanium electrochemistry. ***Journal of Biomedical Materials Research Part B – Applied Biomaterials***, v. 102, p. 1445-1453, 2014.

BROOKS, E.K.; DER, S.; EHRENSBERGER, M.T. Corrosion and mechanical performance of AZ91 exposed to simulated inflammatory conditions. ***Materials Science and Engineering C***, v. 60, p. 427-436, 2016.

BOZKAYA, D.; MÜFTÜ, S. Mechanics of the taper integrated screwed-in (TIS) abutments used in dental implants. **Journal of Biomechanics**, v. 38, p. 87-97, 2005.

CALDERON MORENO, J.M.; VASILESCU, E.; DROB, P.; OSICEANU, P.; VASILESCU, C.; DROB, S.I.; POPA, M. Surface and electrochemical characterization of a new ternary titanium-based alloy behaviour in electrolytes of varying pH. **Corrosion Science**, v. 77, p. 53-63, 2013.

CHATURVEDI, T.P. An overview of the corrosion aspect of dental implants (Titanium and its alloys). **Indian Journal of Dental Research**, v. 20(1), p. 91-98, 2009.

CORDEIRO, J.M.; BELINE, T.; RIBEIRO, A.L.R.; RANGEL, E.C.; CRUZ, N.C. da; LANDERS, R.; FAVERANI, L.P.; VAZ, L.G.; FAIS, L.M.G.; VICENTE, F.B.; GRANDINI, C.R.; MATHEW, M.T.; SUKOTJO, C.; BARÃO, V.A.R. Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. **Dental Materials**, p. 1-14, 2017.

CÓRDOBA, L.C.; MARQUES, A.; TARYBA, M.; CORADIN, T.; MONTEMOR, F. Hybrid coatings with collagen and chitosan for improved bioactivity of Mg alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 341, p. 103-113, 2018.

CORREIA, F.; GOUVEIA, S.; FELINO, A.C.; COSTA, A.L.; ALMEIDA, R.F. Survival rate of dental implants in patients with history of periodontal disease: a retrospective cohort study. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, p. 927-934, 2017.

CRUZ-MACHADO, S.S. Lipopolissacarídeo (LPS): ativador e regulador da transcrição gênica via fator de transcrição NFκB. **Revista da Biologia**, v. 4, p. 40-43, 2010.

DAI, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; CHEN, Q.; WU, M. Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 102, p. 484-489, 2016.

DAUBERT, D.; POZHITKOV, A.; McLEAN, J.; KOTSAKIS, G. Titanium as a modifier of the peri-implant microbiome structure. ***Clinical Implant Dentistry and Related Research***, p. 1-9, 2018.

DOCKAL, M.; CARTER, D.C.; RÜKER, F. Conformational transitions of the three recombinant domains of human serum albumin depending on pH. ***The Journal of Biological Chemistry***, v. 275, n.5, p. 3042-3050, 2000.

FAIS, L.M.G.; FERNANDES-FILHO, R.B.; PEREIRA-DA-SILVA, M.A.; VAZ, L.G.; ADABO, G.L. Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use. ***Journal of Dentistry***, v. 40, p. 265-275, 2012.

FARIA, R.; MAY, L.G.; VASCONCELLOS, D.K.; VOLPATO, C.A.M.; BOTTINO, M.A. Evaluation of the bacterial leakage along the implant-abutment interface. ***Journal of Dental Implants***, v. 1, p. 51-57, 2011.

FARRUGIA, A. Albumin usage in clinical medicine: tradition or therapeutic?. ***Transfusion Medicine Reviews***, v. 24, p. 53-63, 2010.

FERREIRA, A.L.A.; MATSUBARA, L.S. Radicais livres: Conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. ***Revista da Associação Médica Brasileira***, v. 43, p. 61-68, 1997.

FOJT, J.; JOSKA, L.; MALEK, J.; SEFL, C. Corrosion behavior of Ti-39Nb alloy in dentistry. ***Materials Science and Engineering C***, v. 56, p. 532-537, 2015.

FONSECA, C.; BARBOSA, M.A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy. ***Corrosion Science***, v. 43, p. 547-559, 2001.

FRANZ, S.; RAMMELT, S.; SCHARNWEBER, D.; SIMON, J.C. Immune responses to implants – a review of implications for the design of immunomodulatory

biomaterials. **Biomaterials**, v. 32, p. 6692-6709, 2011.

GALAN Jr, J.; VIEIRA, R.M. Caracterização das superfícies de implantes dentais comerciais em MEV/EDS. **Revista Brasileira de Odontologia**, v. 70, p. 68-79, 2013.

GAO, A.; HANG, R.; BAI, L.; TANG, B.; CHU, P.K. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 699-718, 2018.

GEIS-GERSTORFEN, L.; WEBER, J.G.; SAUER, K.H. In vitro substance loss due to galvanic corrosion in titanium implant/Ni-Cr supraconstruction system. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 9, p. 449-454, 1994.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 3ª edição, 1998.

GILBERT, J.L.; BUCKLEY, C.A.; JACOBS, J.J. In vivo corrosion of modular hip prosthesis components in mixed and similar metal combinations: The effect of crevice, stress, motion and alloy coupling. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, p. 1533-1544, 1993.

GNEDENKOV, A.S.; SINEBRYUKHOV, S.L.; MASHTALYAR, D.V.; VYALIY, I.E.; EGORKIN, V.S.; GNEDENKOV, S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0,5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of development. **Materials**, v. 11, p. 1-17, 2018.

GONZALEZ, J.; LAMAKA, S.V.; MEI, D.; SCHARNAGL, N.; FEYERABEND, F.; ZHELUDKEVICH, M.L.; WILLUMEIT-RÖMER, R. Mg biodegradation mechanism deduced from the local surface environment under simulated physiological conditions. **Advanced Healthcare Materials**, v. 10, p. 1-16, 2021.

GUO, M.; LIU, L.; ZHANG, J.; LIU, M. Role of reactive oxygen species and advanced glycation and products in the malfunctioning of dental implants. **West Indian Medical Journal**, v. 64(4), p. 419-423, 2015.

HANAHA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Materials Science and Engineering A**, v. 276, n. 1, p. 260-266, 1999.

HARDER, S.; QUABIUS, E.S.; OSSENKOP, L.; KERN, M. Assessment of lipopolysaccharide microleakage at conical implant-abutment connections. **Clinical Oral Investigations**, v. 16, p. 1377-1384, 2012.

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

HUNG, H.; HUANG, C.; PAN, Y. The compressive strength of implant-abutment complex with different connection designs. **Journal of Dental Sciences**, v.14, p. 1-7, 2019.

HUSSEIN, M.A.; ANKAH, N.K.; MADHAN KUMAR, A.; AZEEM, M.A.; SARAVANAN, S.; SOROUR, A.A.; AL AQEELI, N. Mechanical, biocorrosion, and antibacterial properties of nanocrystalline TiN coating for orthopedic applications. **Ceramics International**, v. 46, p. 18573-18583, 2020.

IDE, K.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. The influence solution of albumin on corrosion resistance of titanium in fluoride. **Dental Materials Journal**, v. 3(22), p. 359-370, 2003.

IMPLANTART. Implante dentário cone Morse é o melhor tipo atualmente. **Implantes Oraís**. São Paulo, 23 set. 2021. Disponível em: <<https://implantesorais.com.br/implante-dentario-cone-morse-e-o-melhor-tipo/>>. Acesso em: 23 set. 2021.

ISAACS, H.S.; VYAS, B. **Scanning Reference Electrode Techniques in Localised Corrosion**. Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1979.

IZQUIERDO, J.; BOLAT, G.; MARECI, D.; MUNTEANU, C.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R.M. Electrochemical behaviour of ZrTi alloys in artificial physiological

solution simulating in vitro inflammatory conditions. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 259-266, 2014.

JADHAV, N.; GELLING, V. J. Review – The use of localized electrochemical techniques for corrosion studies. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 166, p. 3461-3476, 2019.

JESUÍNO, G.A.; RIBEIRO, L.M.F.; NAKAZATO, R. Z.; CODARO, E.N.; HEIN, L.R.O. Propriedades mecânicas e resistência à corrosão da liga Ti-6Al-4V obtida da reciclagem da liga Ti-6Al-4V. **Materials Research**, v. 4, p. 63-69, 2001.

JONES, J.A.; CHANG, D.T.; MEYERSON, H.; COLTON, E.; KWON, I.K.; MATSUDA, T.; ANDERSON, J.A. Proteomic analysis and quantification of cytokines and chemokines from biomaterials surface-adherent macrophages and foreign body giants cells. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, p. 585-596, 2007.

JOSKA, L.; FOJT, J. Corrosion behaviour of titanium after short-term exposure to an acidic environment containing fluoride ions. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, p. 481-488, 2010.

JUANITO, G.M.P.; MORSCH, C.S.; BENFATTI, C.A.; FREDEL, M.C.; MAGINI, R.S.; SOUZA, J.C.M. Effect of fluoride and bleaching agents on the degradation of titanium: Literature review. **Dentistry**, v. 5, p. 1-4, 2015.

KAMINAKA, H.; MATSUMOTO, S.; KAMIO, H. Characteristics and applications of high corrosion resistant titanium alloys. **Nippon steel & Sumitomo metal technical repor**, n. 106, p. 34-40, 2014.

KARIMI, S.; NICKCHI, T.; ALFANTAZI, A. Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3262-3272, 2011.

KHORSHIDI, H.; RAOOFI, S.; MOATTARI, A.; BAGHERI, A.; KALANTARI, M.H. In

vitro evaluation of bacterial leakage at implant-abutment connection: An 11-Degree Morse taper compared to a butt joint connection. **International Journal of Biomaterials**, p. 1-5, 2016.

KONSTANTINIDIS, I.A.; KOTSAKIS, G.A.; GERDES, S.; WALTER, M.H. Cross-sectional study on the prevalence and risk indicators of peri-implant diseases. **European Journal of Oral Implantology**, v. 8, p. 75-88, 2015.

LAMAKA, S.V.; SOUTO, R.M.; FERREIRA, M.G.S. In-situ visualization of local corrosion by scanning ion-selective electrode technique (SIET). **Microscopy: Science, Technology, Applications and Education**. A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.) 2010.

LAMAKA, S.V.; GONZALEZ, J.; MEI, D.; FEYERABEND, F.; WILLUMEIT-RÖMER, R.; ZHELUDKEVICH, M.L. Local pH and its evolution near Mg alloy surfaces exposed to simulated fluids. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, p. 1-6, 2018.

LATOURE, R.A. The Langmuir isotherm: A commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior. **Society for Biomaterials**, v. 103A, p. 949-958, 2015.

LEMES, S.S.S. **Avaliação da citotoxicidade dos extratos da corrosão de mini-implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V após imersão em saliva artificial fluoretadas por 30, 90 ou 180 dias. 2008.** 65p. Dissertação (Programa de pós-graduação em Odontologia), Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiás. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4143>>. Acesso em: 10 de agosto de 2018.

LI, R.; WU, Z.; WANG, Y.; DING, L.; WANG, Y. Role of pH-induced structural change in protein aggregation in foam fractionation of bovine serum albumin. **Biotechnology Reports**, v. 9, p. 46-52, 2016.

MABILLEAU, G.; BOURDON, S.; JOLY-GUILLOU, M.L.; FILMON, R.; BASLÉ, M.F.;

CHAPPARD, D. Influence of fluoride hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium. *Acta Biomaterialia*, v. 2, p. 121-129, 2006.

MANAN, N.S.; HARUN, W.S.W.; SHRI, D.N.A.; GHANI, S.A.C.; KURNIAWAN, T.; ISMAIL, M.H.; IBRAHIM, M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *Journal of alloys and compounds*, v. 701, p. 698-715, 2017.

MARSHALL, M.V.; CANCRO, L.P.; FISCHMAN, S.L. Hydrogen peroxide: a review of its use in dentistry. *Journal of Periodontology*, v. 66, p. 786-796, 1995.

MARUTHAMUTHU, S.; RAJASEKAR, A.; SATHIYANARAYANAN, S.; MUTHUKUMAR, N.; PALANISWAMY, N. Electrochemical behavior of microbes on orthodontic wires. *Current Science*, v. 89, p. 988-996, 2005.

MELLADO-VALERO, A.; MUÑOZ, A.I.; PINA, V.G.; SOLA-RUIZ, M.F. Electrochemical behaviour and galvanic effects of titanium implants coupled to metallic suprastructures in artificial saliva. *Materials*, v. 11, p.1-19, 2018.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C.; MAINIER, F.B. Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico. *Química Nova na Escola*, v. 19, p. 11-14, 2004.

METTRAUX, G.R; GUSBERTI, F.A.; GRAF, H. Oxygen tension (pO₂) in untreated human periodontal pockets. *Journal of Periodontology*, v. 55(1), p. 516-521, 1984.

MICELLI, A.L.P.; NIGRO, F.; MUCSI, C.S.; CAVALIERI, M.; ARANHA, L.C.; ROSSI, J.L. Analysis of the pullout testing of straight and angled abutments in narrow diameter implants. *Materials Science Forum*, v. 1012, p. 461-465, 2020.

MORENO, J.M.C.; VASILESCU, E.; DROB, P.; OSICEANU, P.; VASILESCU, C.; DROB, S. I.; POPA, M. Surface and electrochemical characterization of a new ternary titanium based alloy behaviour in electrolytes of varying pH. *Corrosion Science*, v. 77, p. 52-63, 2013.

MORIS, I.C.M.; FARIA, A.C.L.; MATTOS, M.G.C.; RIBEIRO, R.F.; RODRIGUES, R.C.S. Mechanical analysis of conventional and small diameter conical implant abutments. **Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 4, p. 158-161, 2012.

MOUHYI, J., DOHAN EHRENFEST, D.M.; ALBREKTSSON, T. The peri-implantitis: Implant surfaces, microstructure and physicochemical aspects. **Clinical Implant Dentistry Related Research**, v.14(2), p. 170-183, 2012.

NANDA, H. S.; THOMAS, V.; NUKAVARAPU, S.P, BOCCACCINI, A.R. Biomaterials 2021: Future of Biomaterials. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, v. 18, 2021.

NASCIMENTO, C.; MIANI, P.K.; PEDRAZZI, V.; GONÇALVES, R.B.; RIBEIRO, R.F.; FARIA, A.C.L.; MACEDO, A.P.; ALBUQUERQUE Jr., R.F. Leakage of saliva through the implant-abutment interface: In vitro evaluation of three different implant connections under unloaded and loaded conditions. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 27(3), p. 551-560, 2012.

NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**, Butterworth-Heinemann, p. 39-54, 2016.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007

NOUMBISSI, S.; SCARANO, A.; GUPTA, S. A literature review study on atomic ions dissolution of titanium and its alloys in implant dentistry. **Materials**, v. 12, p. 1-15, 2019.

OBANDO-PEREDA, G.A.; FISCHER, L.; STACH-MACHADO, D.R. Titanium and zirconium particle-induced pro-inflammatory gene expression in culture macrophages

and osteolysis, inflammatory hyperalgesia and edema in vivo. *Life Sciences*, v. 97, p. 96-106, 2014.

OH, K.; KIM, K. Electrochemical properties of suprastructures galvanically coupled to a titanium implant. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, v. 70, p. 318-331, 2004.

OLDEMO, D.G.; TASAT, D.R.; DUFFÓ, G.; GUGLIELMOTTI, M.B.; CABRINI, R.L. The issue of corrosion in dental implants: a review. *Acta Odontológica Latinoamericana: AOL*, v. 22, p. 3-9, 2009.

OTHMAN, Z.; PASTOR, B.C.; RIJT, S.V.; HABIBOVIC, P. Understanding interactions between biomaterials and biological systems using proteomics. *Biomaterials*, v. 116, p. 191-204, 2018.

PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 1143-1153, 1996a.

PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 30, n. 3, p. 393-402, 1996b.

PAJARINEN, J.; MACKIEWICZ, Z.; POLLANEN, R.; TAKAGI, M.; EPSTEIN, N.J.; MA, T.; GOODMAN, S.B.; KONTTINEN, Y.T. Titanium particles modulate expression of toll-like receptor proteins. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, p. 1-11, 2009.

PATEL, N.R.; GOHIL, P.P. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, v. 2, p. 91-101, 2012.

PEÑARRIETA-JUANITO, G.; SORDI, M.B.; HENRIQUES, B.; DOTTO, M.E.R.; TEUGHEL, W.; SILVA, F.S.; MAGINI, R.S.; SOUZA, J.C.M. Surface damage of dental implant systems and ions release after exposure to fluoride and hydrogen peroxide. *Journal of Periodontal Research*, v. 54(1), p. 46-52, 2018.

PERUZZETO, W.M.; MARTINEZ, E.F.; PERUZZO, D.C.; JOLY, J.C.; NAPIMOGA, M.H. Microbiological seal of two types of tapered implant connections. *Brazilian Dental Journal*, v. 37(3), p. 273-277, 2016.

PIERETTI, E.F.; MANHABOSCO, S.M.; DICK, L.F.P.; HINDER, S.; COSTA, I. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott-Schottky techniques. *Electrochimica Acta*, v. 124, p. 150-155, 2014.

PIETROPAOLI, D., ORTU, E., SEVERINO, M., CIARROCCHI, I., GATTO, R. Glycation and oxidative stress in the failure of dental implants : a case series. *BMC Research Notes*, v. 6(1), p. 1-6, 2013.

PRASAD, S., EHRENSBERGER, M., PRASAD, M., KIM, H. Biomaterial properties of titanium in dentistry. *Journal of Oral Biosciences*, v. 57(4), p. 192–199, 2015.

PRESTAT, M.; VUCKO, F.; HOLZER, L.; THIERRY, D. Microstructural aspects of Ti6Al4V degradation in H₂O₂-containing phosphate buffered saline. *Corrosion Science*, v. 190, p. 1-16, 2021.

PORPINO, K.K.P. *Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo Ucides Cordatus. 2009*. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB. Disponível em: < <http://www.quimica.ufpb.br> > Acesso em: 23 de maio de 2021.

POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*. 2ª edição. National Association of Corrosion Engineers. Brussels: Cebelcor, 1974.

POZHITKOV, A. E.; DAUBERT, D.; DONIMIRSKI, A.B.; GOODGION, D.; VAGIN, M. Y.; LEROUX, B. G.; HUNTER, C.M.; FLEMMIG, T.F.; NOBLE, P.A.; BRYERS, J.D. Interruption of electrical conductivity of titanium dental implants suggests a path towards elimination of corrosion. ***Plos One***, v. 10, p. 1-17, 2015.

RAHIMI, E.; OFFOIACH, R.; HOSSEINPOUR, S.; DAVOODI, A.; BAERT, K.; LUTZ, A.; TERRY, H.; LEKKA, M.; FEDRIZZI, L. Effect of hydrogen peroxide on bovine serum albumin adsorption on Ti6Al4V alloy: A scanning Kelvin probe force microscopy study. ***Applied Surface Science***, v. 563, p. 1-10, 2021a.

RAHIMI, E.; OFFOIACH, R.; BAERT, K.; TERRY, H.; LEKKA, M.; FEDRIZZI, L. Role of phosphate, calcium species and hydrogen peroxide on albumin protein adsorption on surface oxide of Ti6Al4V alloy. ***Materialia***, v. 15, p. 1-13, 2021b.

RAVOIU, A.; BENE, L.; CHIRIAC, A. Metabolic albumin and its effect on electrochemical behavior of titanium implant alloy. ***Materials Science and Engineering***, v. 374, p. 1-8, 2018.

RECLARU, L.; MEYER, J.M. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. ***Journal of Dentistry***, v. 22(3), p. 159-168, 1994.

RECLARU, L.; MEYER, J.M. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. ***Biomaterials***, v. 19, p. 85-92, 1998.

REVATHI, A.; MAGESH, S.; BALLA, V.K.; DAS, M.; MANIVASAGAM, G. Current advances in enhancement of wear and corrosion resistance of titanium alloys – a review. ***Materials Technology***, v. 31, p. 1-9, 2016.

RODRIGUES, D.C.; SRIDHAR, S.; GINDRI, I.M. Spectroscopic and microscopic investigation of the effects of bacteria on dental implant surfaces. ***RSC Advances***, v. 6, p. 48283–48293, 2016.

RODRIGUES, D.C.; VALDERRAMA, P.; WILSON Jr, T.G.; PALMER, K.; THOMAS,

A.; SRIDHAR, S.; ADAPALLI, A.; BURBANO, M.; WADHWANI, C. Titanium corrosion mechanisms in the oral environment: A retrieval study. *Materials*, v. 6, p. 5258-5274, 2013.

RODRIGUES, A.V.; GUASTALDI, A.C. Ti-Mo alloys: Corrosion study in solutions simulating commercial gels. *Journal of Polymer Science and Engineering*, v. 1, p. 1-7, 2018.

ROMANOS, G.E.; FISCHER, G.A.; DELGADO-RUIZ, R. Titanium wear of dental implants from placement, under loading and maintenance protocols. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 22, p. 1-19, 2021.

ROSALBINO, F.; DELSANTE, S.; BORZONE, G.; SCAVINO, G. Influence of noble metals alloying additions on the corrosion behavior of titanium in a fluoride-containing environment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 23, p. 1129-1137, 2012.

SAADI, S.A.; YI, Y.; CHO, P.; JANG, C.; BEELEY, P. Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution. *Corrosion Science*, v. 111, p. 720-727, 2016.

SADLER, P.J.; TUCKER, A. pH-induced structural transitions of bovine serum albumin histidine pka values and unfolding of the N-terminus during the N to F transitions. *European Journal of Biochemistry*, v. 212, p. 811-817, 1993.

SAFIOTI, L.M.; KOTSAKIS, G.A.; POZHITKOV, A.E.; CHUNG, W.O.; DAUBERT, D.M. Increased levels of dissolved titanium are associated with peri-implantitis - a cross-sectional study. *Journal of Periodontology*, v. 88, p. 436-442, 2017.

SAHIN, C.; AYYILDIZ, S. Correlation between microleakage and screw loosening at implant-abutment connection. *Journal of Advanced Prosthodontics*, v. 6(1), p. 35-38, 2014.

SAINI, M.; SINGH, Y.; ARORA, P.; ARORA, V.; JAIN, K. Implant Biomaterials: A comprehensive review. *World Journal of Clinical Cases*, v. 3, p. 52-57, 2015.

SARTORI, R.; CORREA, C.B.; MARCANTONIO, E.; VAZ, L.G. Influence of a fluoridated medium with different pHs on commercially pure titanium-based implants. *Journal of prosthodontics*, v. 18, p. 130-134, 2009.

SHADID, R.M.; SADAQAH, N.; NABA'A, L.A.; AI-OMARI, W.A. Comparison between the butt-joint and Morse taper implant-abutment connection: A literature review. *Journal of Implant & Advanced Clinical Dentistry*, v. 5(10), p. 33-40, 2013.

SHIBATA, Y.; TANIMOTO, Y. A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration. *Journal of Prosthodontic Research*, v. 59, p. 20-33, 2015.

SILVA-BERMUDEZ, P.; RODIL, S.E. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants. *Surface & Coatings Technology*, v. 233, p. 147-158, 2013.

SIMIONESCU, N.; BENEA, L.; DUMITRASCU, V.M. The synergistic effect of proteins and reactive oxygen species on electrochemical behaviour of 316L stainless steel for biomedical applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 374, p. 1-7, 2018.

SOLER, M.D.; HSU, S.; FARES, C.; REN, F.; JENKINS, R. J.; GONZAGA, L.; CLARK, A. E.; O'NEILL, E.; NEAL, D.; ESQUIVEL-UPSHAW, J. F. Titanium corrosion in Peri-implantitis. *Materials*, v. 13, p. 1-11, 2020.

SUITO, H.; IWAWAKI, Y.; GOTO, T.; TOMOTAKE, Y.; ICHIKAWA, T. Oral factors affecting titanium elution and corrosion: an in vitro study using simulated body fluid. *Plos One*, v. 8, p. 1-7, 2013.

SUN, Z.L.; WATAHA, J.C.; HANKS, C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell

metabolism and differentiation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 34, p. 29-37, 1997.

TAKAGI, M.; TAMAKI, Y.; HASEGAWA, H.; TAKAKUBO, Y.; KONTTINEN, L.; TIAINEN, V.M.; LAPPALAINEN, R.; KONTTINEN, Y.T.; SALO, J. Toll-like receptors in the interface membrane around loosening total hip replacement implants. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 81(4), p. 1017-1026, 2007.

TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin. **Biomaterials**, v. 26, p. 829-837, 2005.

TAKEMOTO, S.; HATTORI, M.; YOSHINARI, M.; KAWADA, E.; ODA, Y. Discoloration of titanium alloy in acidic saline solutions with peroxide. **Dental Materials Journal**, v. 32, p. 19-24, 2013.

TAMAN, E.; TURKYILMAZ, I. Effects of pH and elevated glucose levels on the electrochemical behavior of dental implants. **Journal of Oral Implantology**, v. 40, p. 153-159, 2014.

TATHE, A.; GHODKE, M.; NIKALJE, A.P. A brief review: Biomaterials and their application. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 2, p. 19-23, 2010.

TONG, S.; YUE, X.; PENG, L.; SHANGGUAN, Y.; LIPING, Y. Non-invasive scanning ion-selective electrode technique and its applications to the research of higher plants. **Progress in Natural Science**, v. 17, p. 625-629, 2007.

TSUGE, T.; HAGIWARA, Y.; MATSUMURA, H. Marginal fit and microgaps of implant-abutment interface with internal anti-rotation configuration. **Dental Materials Journal**, v. 27, p. 29-34, 2008.

VALLADARES, R.D.; NICH, C.; ZWINGENBERGER, S.; LI, C.; SWANK, K.R.;

GIBON, E.; RAO, A.J.; YAO, Z.; GOODMAN, S.B. Toll-like receptors-2 and 4 are overexpressed in an experimental model of particle-induced osteolysis. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 102(9), p. 3004-3011, 2014.

VARGEL, C. Charter B.3 - Galvanic Corrosion. **Corrosion of Aluminium**, p. 149-164, 2004.

VIEIRA, J. C. **Estudo de interfaces eletroquímicas envolvendo materiais metálicos de uso odontológico. 2006.** 80p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, IQ-USP, São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2021.

VIVEIROS, B.V.G. **Resistência à corrosão das ligas de alumínio AA2050-T84 e AA 7050-T7451 soldadas por fricção e mistura. 2020.** 122p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 25 de junho de 2021.

WANG, C.; TONNA, C.; MEI, D.; BUHAGIAR, J.; ZHELUDKEVICH, M.L.; LAMAKA, S.V. Biodegradation behaviour of Fe-based alloys in Hank's balanced salt solutions: Part II. The evolution of local pH and dissolved oxygen concentration at metal interface. **Bioactive Materials**, v. 7, p. 412-425, 2021.

WASSEL, D.T.H.; EMBERY, G. Adsorption of bovine serum albumin on to titanium powder. **Biomaterials**, v. 17, p. 859-864, 1996.

WENG, D.; NAGATA, M.J.; BELL, M.; BOSCO, A.F.; de MELO, L.G.; RICHTER, E.J. Influence of microgap location and configuration on the periimplant bone morphology in submerged implants. An experimental study in dogs. **Clinical Oral Implants Research**, v. 19(11), p. 1141-1147, 2008.

WILLIAMS, D.F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, p. 5897-5909, 2009.

WILSON Jr., T.G. The positive relationship between excess cement and peri-implant disease: A prospective clinical endoscopic study. *Journal of Periodontology*, v. 80, p. 1388-1392, 2009.

WILSON Jr., T.G.; VALDERRAMA, P.; RODRIGUES, D.C. The case for routine maintenance of dental implants. *Journal of Periodontology*, v. 85(5), p. 657-660, 2014.

WILSON Jr, T.G.; VALDERRAMA, P.; BURBANO, M.; BLANSETT, J.; LEVINE, R.; KESSLER, H.; RODRIGUES, D.C. Foreign bodies associated with peri-implantitis human biopsies. *Journal of Periodontology*, v. 86(1), p. 9-15, 2015.

YU, F.; ADDISON, O.; DAVENPORT, A.J. A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti-6Al-4V. *Acta Biomaterialia*, v. 26, p. 355-365, 2015.

ZHANG, Y.; ADDISON, O.; YU, F.; TROCONIS, B.C.R.; SCULLY, J. R.; DAVENPORT, A.J. Time-dependent enhanced corrosion of Ti6Al4V in the presence of H₂O₂ and albumin. *Scientific Reports*, v. 8, p. 1-11, 2018.