

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS - PIPE**

CÉLIA DO ROCIO DE JESUS VALENTE

**CRESCIMENTO E RECONSTRUÇÃO DE ÓXIDOS DE TITÂNIO EM MEIOS QUE
SIMULAM FLUÍDOS CORPÓREOS**

CURITIBA

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS - PIPE

CÉLIA DO ROCIO DE JESUS VALENTE

CRESCIMENTO E RECONSTRUÇÃO DE ÓXIDOS DE TITÂNIO EM MEIOS QUE
SIMULAM FLUÍDOS CORPÓREOS

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cláudia Eliana Bruno Marino

CURITIBA

2011

PV 000485538

UFPR - Sistema de Bibliotecas	
Biblioteca	MUFPR
Registro nº	573.861
Data:	20/12/2011
Doação do Autor	Preço: 40,00

COM CÓPIA DIGITAL

Valente, Célia do Rocio de Jesus

Crescimento e reconstrução de óxidos de titânio em meios que simulam fluídos corpóreos / Célia do Rocio de Jesus Valente. – Curitiba, 2011.
118f. : il., tabs.

Impresso.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - PIPE.
Orientadora: Claudia Eliana Bruno Marino

1. Titânio. 2. Materiais biomédicos. 3. Osseointegração.

I. Universidade Federal do Paraná. II. Marino, Claudia Eliana Bruno.
III. Título.

CDD: 620.189322

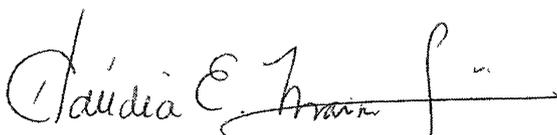


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos trinta e um dias do mês de maio de 2011, na Sala de Reuniões do PIPE - Usina Piloto A - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Cláudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), Neide Kazue Kuromoto (UFPR), Gelson Biscaia de Souza (UEM). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **CÉLIA DO ROCIO DE JESUS VALENTE** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**CRESCIMENTO E RECONSTRUÇÃO DE ÓXIDOS DE TITÂNIO EM MEIOS QUE SIMULAM FLUIDOS CORPÓREOS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

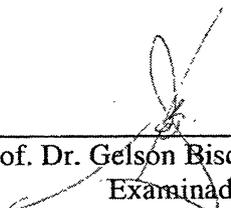
Curitiba, 31 de maio de 2011.



Prof.^a.Dr.^a. Cláudia Eliana Marino Zarbin
Orientador



Prof.^a.Dr.^a. Neide Kazue Kuromoto
Examinadora



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Examinador

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a toda a minha família em especial aos meus pais Laudelino (*in memoriam*) e Josefina que muito contribuíram para a conclusão deste. Ao meu esposo Paulo pelo espírito colaborador e aos meus filhos Felipe e Letícia pelo espírito motivador que naturalmente o são.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Laudelino e Josefina que me apoiaram e contribuíram muito para que este trabalho fosse realizado. Em especial a minha mãe porque sem o seu apoio ainda estaria longe da conclusão deste trabalho.

Aos meus irmãos e tia pela paciência e compreensão da ausência em muitos momentos importantes. Em especial a Ana Maria que atuou como ouvinte e muitas vezes colaborando com correções importantes.

Ao meu esposo Paulo pela paciência e pelo encorajamento dedicados a mim, permitindo assim a conclusão deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a Cláudia Eliana Bruno Marino, minha orientadora, que me acolheu e me orientou nesse trabalho de pesquisa permitindo que eu crescesse muito profissionalmente, pelo carinho e amizade dedicados.

A todos os meus colegas de estudos pela amizade, carinho, conversas agradáveis e disponibilidade. Especialmente a Luciane e Shara, Guilherme pelas dicas importantes e a Luciana pela atenção especial dedicada ao meu crescimento profissional e pessoal.

A Nice e a Renata pelas palavras de encorajamento, o apoio nos momentos muito difíceis do percurso, por me fazerem acreditar que tudo faz parte do processo, muito obrigada.

Ao Coordenador do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) Professor Dr^o Haroldo de Araújo Ponte pelos esclarecimentos, estrutura do laboratório e apoio que permitiram a realização deste trabalho.

E de um modo geral, a UFPR, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais e aos Laboratório de Material Biocompatível (Lamabio), Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec) e Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) pelas análises das amostras produzidas.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos sobre o crescimento e a estabilidade de óxidos anódicos sobre a liga de Ti6Al6V. Os óxidos foram crescidos pela técnica potenciodinâmica usando como potenciais finais 1,0 V e 5,0 V (*versus* SCE) em soluções que simulam as condições corpóreas, como: SBF e SBF revisada (Simulated Body Fluid) proposta por Kokubo e outra proposta por Ban, em temperatura de fluido humano (~ 37 ° C). A estabilidade das camadas de óxido foram analisadas usando o teste de imersão durante 10 e 30 dias em solução de sangue artificial. A técnica de varredura de potenciais e a análise da taxa de dissolução confirmaram a baixa dissolução das camadas dos óxidos protetores. Após os testes imersão, os óxidos obtidos em SBF revisada conferiram o pior comportamento: óxido instável devido à ausência de alguns elementos tamponantes e à reação competitiva de oxidação da água. Os parâmetros elétricos foram analisados por EIE, através dos valores da resistência de polarização e da capacitância elétrica, $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente, indicando a presença de um fino óxido estável sobre a liga Ti6Al6V. Desta forma, os dados dos parâmetros elétricos de EIE também confirmaram a instabilidade dos óxidos crescidos em solução de SBF revisada. As análises de SEM e XPS também foram realizados e indicaram a presença do óxido, TiO_2 que é compacto e homogêneo.

Palavras-chave: liga Ti6Al4V, óxidos anódicos, fluidos corpóreas.

ABSTRACT

Studies on the anodic growth and stability of Ti6Al4V alloy oxides were carried out in this work. The oxides were growth using 1.0 V and 5.0 V (*versus* SCE) as final potentials by potentiodynamic technique under simulated body solutions as: SBF and revised SBF (Simulated Body Fluid) proposed by Kokubo and other proposed by Ban, at human fluids temperatures (~ 37°C). The stability of these oxide layers was analyzed using immersion tests for 10 and 30 days in artificial blood solution. The sweep technique and the analysis of the dissolution rate confirmed the less dissolution of the protect oxides layers. After the immersion tests, the oxides obtained in revised SBF shows the worst behavior: oxide instabilities due to the absence of the some buffering elements and the competitive reaction of the water oxidation. The electric parameters were analyzed by EIS, were the polarization resistance and electric capacitance values, $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectively, indicating the presence of a thin stable oxide on the Ti6Al4V alloy. The EIS data also confirmed the instability of revised SBF oxides by the electric parameters. Analyses of SEM and XPS were also performed and indicated that these oxides were TiO_2 that were compact and homogeneous.

Key-words: Ti6Al4V alloy, anodic oxides, body fluids.

LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
BCP	Fosfato de cálcio bifásico
B-TCP	Beta-trifosfato de cálcio
CV	Voltametria cíclica
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EA	Eletrodo auxiliar
E_c	Potencial de crescimento
E_{ca}	Potencial de circuito aberto
ECS	Eletrodo saturado de calomelano
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
Fe	Ferro
GPa	Gigapascal (10^9 Pa)
MPa	Megapascal
Ha	Hidroxiapatita
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
Mo	Molibdênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
SBF	Simulated body fluid
R_{fa}	Resistência do filme antes do processo de imersão
R_{fd}	Resistência do filme depois do processo de imersão
Sn	Estanho
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
μA	Microamperes (10^{-6} A)
Mm	Micrometros (10^{-6} m)

V	Vanádio
W	Tungstênio
XPS	Espectroscopia de Fotoelétron Excitados por Raio X
Zr	Zircônio
α	Alfa
β	Beta

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Lista de Tabelas e Figuras.....	iv
Lista de Símbolos.....	v

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Apresentação e objetivos.....	19
-----------------------------------	----

Capítulo 2 – ASPECTOS GERAIS SOBRE IMPLANTES

2.1 Breve histórico sobre implantes.....	24
2.2 Biomaterial.....	26
2.2.1 Biocompatibilidade.....	27
2.3 Principais processos corrosivos em implantes.....	29
2.4 Osseointegração.....	32
2.5 Tratamentos superficiais e propriedades.....	35

Capítulo 3 – ASPECTOS GERAIS SOBRE O TITÂNIO E SUAS LIGAS

3.1 Aspectos gerais sobre o titânio e suas propriedades.....	39
3.1.1 O titânio e seus óxidos.....	42
3.3 Principais pesquisas sobre a eletroquímica de óxidos de titânio e fluídos corpóreos.....	45
3.2 Diagrama de Fases de Pourbaix (POURBAIX 1974).....	43
3.3 Principais pesquisas sobre a eletroquímica de óxidos de Titânio em fluídos corpóreos.....	48
3.3.1 Soluções que simulam o fluído corpóreo.....	50

Capítulo 4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

4.1.1 Célula eletroquímica.....	54
4.1.2 Eletrodos.....	55
4.1.3 Eletrólitos.....	57
4.1.4 Equipamentos.....	58

4.2 Técnicas Empregadas

4.2.1 Voltametrias Cíclicas e Varredura Linear de Potenciais.....	59
4.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	61

4.3 Técnicas de Análise Superficial

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	63

4.4 Procedimento Experimental

4.4.1 Preparação das Amostras.....	64
------------------------------------	----

Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do comportamento eletroquímico da liga ortopédica Ti6Al4V.....	66
5.2 Processo de crescimento do filme de óxido de titânio sobre Ti6Al4V.....	71
5.3 Estabilidade dos óxidos anódicos sobre Ti6Al4V em meio de sangue artificial...77	
5.4 Taxa de reconstrução dos óxidos de titânio e Ti6Al4V.....	80

5.5 Caracterizações superficiais

5.5.1 Caracterização elétrica via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	82
5.5.2 Caracterização morfológica via microscopia eletrônica de varredura (MEV)...87	
5.5.3 Caracterização de elementos via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	92

Capítulo 6 – CONCLUSÕES

.....	96
-------	----

Capítulo 7 – PESQUISAS FUTURAS

.....	98
-------	----

Capítulo 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

.....	99
APÊNDICE I	
Espectros de impedância eletroquímica: Diagrama de Nyquist.....	112
APÊNDICE II	
Espectros de XPS.....	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRÓTESE DENTÁRIA FENÍCIA DO SÉCULO IV A.C. DESCOBERTO POR DR. GAILLARDOT NO SEPULCRO DA NECRÓPOLE DE SIDONE, HOJE SAÍDA (LÍBANO), EM 1862.....	25
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA HIDROXIAPATITA (Ha) (TOSSATO, 2009).....	28
FIGURA 3 – PROCESSO DA OSSEOINTEGRAÇÃO VISTA EM 3 ETAPAS.....	33
FIGURA 4 – FORMA ESTRUTURAL RUTILO – ESTRUTURA CCC.....	42
FIGURA 5 – FORMA ESTRUTURAL ANATASE – ESTRUTURA HC.....	42
FIGURA 6 – ESQUEMA DA CURVA DE DENSIDADE DE CORRENTE X POTENCIAL.....	43
FIGURA 7 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O ELEMENTO TITÂNIO EM MEIO AQUOSO.....	44
FIGURA 8 – CÉLULA ELETROQUÍMICA – VISTA DA PARTE SUPERIOR E DA TAMPA E DETALHE DO PARAFUSO DE AÇO INOX QUE FIXA O ELETRODO DE TRABALHO (ET).....	55
FIGURA 9 – ELETRODO DE REFERÊNCIA (ER) – CALOMELANO SATURADO (ECS).....	56
FIGURA 10 – CONTRA ELETRODO (CE) DE PLATINA OU ELETRODO AUXILIAR.....	56
FIGURA 11 – ELETRODO DE TRABALHO (ET) – LIGA TI6%AL4%V – VISTA FRONTAL E MEDIDAS DA ESPESSURA E DO DO DIAMETRO.....	57
FIGURA 12 – VOLTAMETRIA LINEAR: APLICAÇÃO DE POTENCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	59

FIGURA 13 – ESQUEMA DA PERTURBAÇÃO E SINAL DA RESPOSTA DA CURVA DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	60
FIGURA 14 (A) – DIAGRAMA DE BODE PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES (CIRCUITO DE RANDLES).....	62
FIGURA 15 (B) – DIAGRAMA DO PLANO COMPLEXO PARA UM SISTEMA ELETROQUÍMICO SIMPLES (CIRCUITO DE RANDLES).....	62
FIGURA 16 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 1. NOS INTERVALOS DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV.s ⁻¹ E TEMPERATURA DE 37° C.....	67
FIGURA 17 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 2. NOS INTERVALOS DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV.s ⁻¹ E TEMPERATURA DE 37° C.....	69
FIGURA 18 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 3. NOS INTERVALOS DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mVs ⁻¹ E TEMPERATURA DE 37° C.....	70
FIGURA 19 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 1. NOS POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) IMERSA POR 10 DIAS EM SANGUE ARTIFICIAL COM VELOCIDADE DE VARREDURA 50 mVs ⁻¹ EM TEMPERATURA DE 37°C. CURVAS DE CRESCIMENTO (CURVA A) E DE RECONSTRUÇÃO (CURVA B).....	72
FIGURA 20: VOLTAMOGRAMA DE VARREDURA LINEAR PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 1. NO INTERVALO DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 5,0 V IMERSA POR 10 DIAS EM SOLUÇÃO DE SANGUE ARTIFICIAL COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s ⁻¹ EM TEMPERATURA. CURVA DE CRESCIMENTO (A) E DE RECONSTRUÇÃO (B). DETALHE DA ÁREA (EM DESTAQUE) REFERENTE À DISSOLUÇÃO DO ÓXIDO NO PERÍODO DE DISSOLUÇÃO.....	74

FIGURA 21 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 2. NOS INTERVALOS DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) IMERSA POR 10 DIAS EM SANGUE ARTIFICIAL COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s⁻¹ EM TEMPERATURA DE 37°C. CURVA DE CRESCIMENTO (CURVA A) E DE RECONSTRUÇÃO (CURVA B).....75

FIGURA 22 (A) E (B) – VOLTAMOGRAMAS DE VARREDURA LINEAR PARA A LIGA Ti6Al4V NA SOLUÇÃO 3. NOS INTERVALOS DE POTENCIAIS DE -1,0 V A 1,0 V (A) E -1,0 V A 5,0 V (B) IMERSA POR 10 DIAS EM SANGUE ARTIFICIAL COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 50 mV/s⁻¹ EM TEMPERATURA DE 37°C. CURVA DE CRESCIMENTO (CURVA A) E DE RECONSTRUÇÃO (CURVA B).....76

FIGURA 23 (A) E (B) – ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca}, PARA A SOLUÇÃO 1 (SBF). APÓS O PRAZO E IMERSÃO DE 10 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....83

FIGURA 24: FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V PREPARADA EM LIXA DE GRANULAÇÃO 600. AUMENTO: 4000X (MARINO, 1997).....87

FIGURA 25 (A), (B) E (C) – FOTOMICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DA LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V NA SOLUÇÃO 1, 2 E 3, ANTES DO TESTE DE IMERSÃO. AUMENTO DE 5000X.....89

FIGURA 26 (A), (B) E (C) – FOTOMICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DA LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V NA SOLUÇÃO 1, 2 E 3, ANTES DO TESTE DE IMERSÃO. AUMENTO DE 5000X.....90

FIGURA 27 (A), (B) E (C) – FOTOMICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DA LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NA SOLUÇÃO 1, 2 E 3, APÓS O TESTES DE IMERSÃO PARA 30 DIAS. AUMENTO DE 5000X.....91

FIGURA 27 (B) – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NA SOLUÇÃO 2,

APÓS O TESTES DE IMERSÃO PARA 30 DIAS. AUMENTO DE 5000X.....	92
FIGURA 27 (C) – FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NA SOLUÇÃO 3, APÓS O TESTES DE IMERSÃO PARA 30 DIAS. AUMENTO DE 5000X.....	93
FIGURA 28 – ESPECTRO DE XPS DO TITÂNIO (TI 2P) PARA ÓXIDO CRESCIDO POTENCIODINAMICAMENTE ATÉ 5,0 V EM SOLUÇÃO 1, ANTES DO TESTE DE IMERSÃO	92
FIGURA 29: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 1 (SBF) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 10 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	113
FIGURA 30: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 1 (SBF) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	113
FIGURA 31: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 1 (SBF) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	114
FIGURA 32: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 2 (BAN) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 10 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	114
FIGURA 33: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 2 (BAN) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	115

FIGURA 34: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 2 (BAN) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....115

FIGURA 35: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 3 (SBFrev) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 10 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....116

FIGURA 36: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 1,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 3 (SBFrev) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....116

FIGURA 37: ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) PARA A LIGA Ti6Al4V RECOBERTA COM ÓXIDO ANÓDICO CRESCIDO ATÉ 5,0 V, NUMA AMPLITUDE 25 mV, E NO E_{dc} IGUAL AO DE E_{ca} , PARA A SOLUÇÃO 3 (SBFrev) APÓS O TESTE DE IMERSÃO EM 30 DIAS. DIAGRAMA DE NYQUIST.....117

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS METÁLICOS PARA IMPLANTES X TECIDO ÓSSEO (ASM HANDBOOK – MATERIALS FOR MEDICAL DEVICES, 2003; CALLISTER, 2000).....	41
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SOLUÇÕES: SBF DE KOKUBO (2006), BAN (1996), SBFrev (2006) E SANGUE ARTIFICIAL [ELAGLI, 1993].....	58
TABELA 3 – CARGA (Q) DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂), ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO, PARA A SOLUÇÃO 1.....	78
TABELA 4 – CARGA (Q) DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂), ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO, PARA A SOLUÇÃO 2.....	79
TABELA 5 – CARGA (Q) DE CRESCIMENTO DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂), ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO, PARA A SOLUÇÃO 3.....	80
TABELA 6 – TAXA DE RECONSTRUÇÃO DO ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂), EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO PARA AS SOLUÇÕES DE SBF, 1, 2 E 3	81
TABELA 7 – RESISTÊNCIA DO FILME ANÓDICO, OBTIDO PARA A SOLUÇÃO 1, ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SANGUE ARTIFICIAL.....	84
TABELA 8 – RESISTÊNCIA DO FILME ANÓDICO, OBTIDO PARA A SOLUÇÃO 2, ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SANGUE ARTIFICIAL.....	85
TABELA 9 – RESISTÊNCIA DO FILME ANÓDICO, OBTIDO PARA A SOLUÇÃO 3, ANTES E DEPOIS DO TESTE DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE SANGUE ARTIFICIAL.....	86

TABELA 10 – PORCENTAGEM ATÔMICA MÉDIA DOS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V APÓS A IMERSÃO EM SANGUE ARTIFICIAL, OBTIDAS POR XPS.....93

TABELA 11 – PORCENTAGEM ATÔMICA MÉDIA DOS ELEMENTOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V ANTES DO PROCESSO DE IMERSÃO EM SANGUE ARTIFICIAL, OBTIDAS POR XPS.....94

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Ao longo de sua história, o homem sempre buscou soluções que lhe permitissem restaurar a saúde e a função de tecidos e órgãos comprometidos por doenças, acidentes ou perdas devido a desgastes que viessem a comprometer as funções do seu organismo.

O acelerado desenvolvimento tecnológico e científico permitiu importantes avanços na área médica, o que veio a resultar em um aumento significativo na expectativa e superior qualidade de vida da população. Assim, passaram a serem investigadas formas cada vez mais sofisticadas para tratamentos que visam suprimir a dor e restaurar condições orgânicas prejudicadas por lesões, particularmente aquelas que resultam em restrição de movimentos e perda de função.

Em vários casos, este tratamento requer a remoção dos tecidos ou dos órgãos afetados e sua conseqüente substituição com o uso de implantes que desempenhem a função prejudicada. Surge, assim, a necessidade de utilização dos chamados biomateriais, cuja função é a de interagir com os sistemas biológicos com o objetivo de tratar, restaurar ou substituir um órgão, tecido ou uma função do organismo.

A busca por novos biomateriais que apresentem uma resposta adequada do tecido ósseo é em função das inúmeras interações existentes entre o tecido hospedeiro e a superfície do material implantado (biocompatibilidade), além de outras propriedades necessárias para o desempenho da função solicitada (biofuncionais) (RESENDE, 1994; MARINO, 2001; VILLAMIL, 2002).

O processo evolutivo da ciência tem determinado uma busca incessante dos pesquisadores por alternativas terapêuticas restauradoras, destacando-se a utilização de biomateriais que correspondam às expectativas tanto dos profissionais das áreas médicas quanto dos seus pacientes na recuperação de suas condições orgânicas (BAKER, 2006; RENZ, 2007; ASM HANDBOOK, 2003).

O desenvolvimento e a intensificação de pesquisas voltadas aos biomateriais têm, de fato, influenciado positivamente na área da implantologia, tendo como foco as reações resultantes da interação entre tecidos e implantes e tornando necessária

a realização de estudos e pesquisas com foco na biocompatibilidade destes materiais, ou seja, na sua capacidade de evitar danos aos tecidos que o circundam, nem reações imunológicas ou qualquer dano ao organismo receptor (RESENDE, 1994; RENZ, 2007).

É assim que, devido às suas boas propriedades mecânicas, de biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, o titânio e suas ligas constituem-se em um excelente biomaterial (MARINO, 2001; SILVA, 2006), permitindo diversas aplicações na área médica com resultados significativos.

Os gastos gerados com implantes ortopédicos para o Sistema Único de Saúde (SUS), em 2004, foram em média de 103 milhões de reais, dos quais estão os implantes do tipo síntese, coluna, fixadores, próteses e cerâmicas. Destes, o maior impacto é atribuído aos implantes do tipo síntese: placas, parafusos e placas de titânio, hastes intramedulares, síntese ligamentar e fios de aço, comumente utilizados na consolidação de fraturas e os implantes do tipo prótese para a reconstituição de articulações. Sendo cada um, responsável pelo gasto de 38% do referido valor (SECRETARIA DE ATENÇÃO À SAÚDE, 2010).

O uso de um implante deve prever inúmeras questões, como por exemplo, o tempo de uso, a biocompatibilidade, resistência mecânica, resistência a corrosão e a hipersensibilidade dos constituintes do implante [MARINO, 2001]. O processo de osseointegração, onde o implante une-se ao osso, pode ser acelerado, em função da resposta positiva obtida do tecido ósseo e tecidos que o circundam devido às condições da superfície dos implantes, como exemplo, a boa resistividade elétrica, aderência e baixa solubilidade em meios fisiológicos. Caso contrário, essa resposta biológica do organismo pode acarretar na perda do implante, causando ao paciente um grande transtorno físico e emocional em função de um novo processo cirúrgico e o tempo necessário para o seu restabelecimento (VILLAMIL, 2002; ASM HANDBOOK, 2003; BAKER, 2006; RENZ, 2007).

Nesse contexto, é estudado aqui o material utilizado, a liga Ti6Al4V, a qual apresenta uma boa resistência à corrosão, atribuída também ao fino filme de óxido de titânio (TiO₂) presente na superfície da liga, baixo módulo de elasticidade (comparado a outros metais) e elevada resistência à fadiga. Essas características fazem do titânio e suas ligas biomateriais de especial importância para atuarem como implante. Este trabalho tem como foco avaliar a estabilidade do filme fino de titânia no processo de crescimento e reconstrução do óxido de titânio em soluções

que simulam os fluídos corpóreos. Este estudo fornecerá subsídios para novos estudos que prevêm a reconstrução do óxido de titânio (TiO_2) *in vivo*, ou seja, reconstruir a camada de óxido de titânio na superfície da liga sem ocasionar um novo processo cirúrgico.

Justifica-se, portanto, a importância de abordagem do tema ora apresentado neste estudo, pois a obtenção do óxido de titânio e sua estabilidade em meios que simulam o fluído corpóreo são de extrema importância, visto que a presença deste óxido influencia o processo de osseointegração (BAKER, 2006), acarretando na diminuição do tempo de reabilitação do paciente. E ainda, no caso de perda do implante, verificar a possibilidade de realizar a reconstrução da fina película de óxido *in vivo*.

Este trabalho é parte integrante de uma pesquisa já iniciada pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada e desenvolvida pelos pesquisadores do Laboratório de Materiais Biocompatíveis (Lamabio) da UFPR. Inicialmente Gugelmin (2009) teve como objetivo estudar a estabilidade dos filmes de óxido de titânio e da Ha (hidroxiapatita) empregando as técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (VC) e Varredura Linear de Potenciais (VLP), utilizando como eletrólito a solução de PBS no intervalo de potenciais de - 1,0 V a 1,0 V e - 1,0 V a 5,0 V. A estabilidade do óxido de titânio foi avaliada através do processo de dissolução espontânea em soluções de sangue e saliva artificiais em diversos períodos de tempo. Como resultado, Gugelmin (2009) mostrou que os óxidos de titânio obtidos, via eletroquímica, são estáveis de difícil dissolução. A taxa de reconstrução para o óxido crescido em potencial de 1,0 V e imerso em solução de sangue artificial para os prazos de 10 e 30 dias foram 5,9 % e 2,2 %, respectivamente, para o potencial de 5,0 V, os resultados foram 13,1 % e 18,1 %. No teste de bioatividade a nucleação da Ha ocorreu no prazo de 10 dias e obteve uma razão de Ca/P de 1,48. Com resultados tão significativos e promissores, a próxima etapa seria reproduzir estes dados *in vivo*. Porém, um questionamento importante surgiu, ou seja, *será possível obter dados tão promissores quanto esses reproduzindo o sistema biológico?* Afinal, segundo Zavaglia (2008), o meio biológico apresenta um ambiente corrosivo, tanto quanto à água do mar. Surgindo, assim, uma nova etapa deste grupo de estudos, ou seja, reproduzir os dados obtidos por Gugelmin (2009) em soluções que simulem as concentrações dos íons, pH e temperatura dos fluídos corpóreos.

E, como objetivos específicos, pretende-se obter o dióxido de titânio (TiO_2) em substrato de Ti6Al4V empregando-se a técnica potenciodinâmica; o estudo do comportamento eletroquímico do óxido de titânio (TiO_2) em soluções que simulam os fluidos corpóreos, e a avaliação da estabilidade do dióxido de titânio presente na superfície da liga, através da reconstrução do fino filme da camada de óxido, que tenha dissolvido no processo de dissolução em solução de sangue artificial. Além disso, futuramente, este procedimento (obter o dióxido de titânio na superfície da liga Ti6Al4V) visa à obtenção do dióxido de titânio *in vivo*, evitando assim um processo cirúrgico de reentrada (RESENDE, 1994), e com isso obtendo menor tempo efetivo para o restabelecimento de pacientes.

Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizadas soluções já consagradas em pesquisas (BAN, 1996; VERCIK, 2003; BAKER, 2006; BASTOS, 2008; SOUZA, 2010), para simular as condições ósseas. A primeira solução utilizada foi o *Simulated Body Fluid* (SBF) desenvolvida por Kokubo (2006), a segunda solução foi a proposta por Ban (1996), e a terceira, uma solução similar ao SBF, mas com concentração diferente do reagente Tris (tris-Hidroximetilamino metano) (BOHNER, 2009). Já para o teste de estabilidade (por imersão) dos filmes foi utilizada uma solução de sangue artificial, contendo os íons presentes no fluido do plasma humano. Este teste fornecerá dados para a avaliação do processo de dissolução dos filmes.

Para sistematização e ordenação do estudo no capítulo 1 foi apresentado a Introdução e os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 serão abordados os aspectos gerais sobre os implantes: breve histórico, tipos de implantes e suas propriedades, os principais processos corrosivos, a osseointegração e alguns tipos de recobrimento e tratamentos superficiais.

No Capítulo 3, que trata do metal titânio e suas ligas, será fundamentado teoricamente os assuntos relacionados ao tema, buscando-se na literatura existente estudos para melhor compreender os aspectos gerais sobre o titânio e suas ligas, a passivação do titânio e sua liga Ti6Al4V e as principais pesquisas sobre a eletroquímica de óxidos de titânio e soluções corpóreas.

Já no capítulo 4, onde será apresentado o tópico Material e Métodos, que será descrita a realização do experimento propriamente dito, bem como os procedimentos e técnicas utilizadas para sua realização.

A seguir, no Capítulo 5, Resultado e Discussão, será feita a apresentação e

discussão dos resultados obtidos no processo experimental.

No Capítulo 6, Conclusões, será apresentada as conclusões deste trabalho em função dos resultados obtidos.

E por fim, o Capítulo 7, Pesquisas Futuras, será apresentado as recomendações para o desenvolvimento de trabalhos futuros que venham a contribuir para a evolução da temática abordada. Em seguida, no Capítulo 8, a Bibliografia correlata que forneceu informações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

ASPECTOS GERAIS SOBRE IMPLANTES

2.1 Breve histórico sobre implantes

A busca incansável do homem em conquistar melhores padrões de vida e maior longevidade tem influenciado decisivamente para a evolução dos estudos e pesquisas que visam atender à necessidade de alternativas para o reparo e substituição de tecidos vivos vitimados por traumas ou patogenias. Assim, as novas medidas terapêuticas reabilitadoras de perdas de função de um órgão ou tecido podem, hoje, se valer de técnicas e procedimentos que visam substituir a parte do organismo afetada para que essa função seja reparada, por exemplo, com a colocação de implantes.

A origem dos implantes se confunde com a própria história do homem, visto a necessidade inerente ao ser humano de buscar soluções para problemas que o afligem a exemplo de disfunções que afetem o funcionamento normal de um órgão do corpo humano, seja por motivos estéticos ou pela necessidade de funcionalidade deste.

Diversos achados arqueológicos demonstram que algumas civilizações antigas já desenvolviam técnicas de substituir partes do corpo por outros materiais de composição diferente ao do material humano, tentando, assim, solucionar ou minimizar os problemas oriundos da ausência de partes do corpo humano.

Contudo, os implantes tiveram grande desenvolvimento, segundo alguns pesquisadores, a partir de 1860, tanto no campo da odontologia como na medicina (CESCHIN, 1984; RENZ, 2007), quando surgem inúmeras pesquisas científicas e um grande impulso no avanço da ciência e tecnologia.

A seguir, é mostrada uma imagem de fato histórico importante para a ciência da implantologia, os quais demonstram que a utilização de implantes já se constituía em objeto de estudos da civilização antiga.

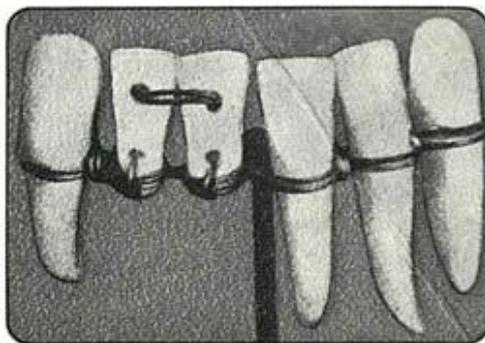


Figura 1: Prótese dentária fenícia do séc. IV a.C. descoberta por Dr. Gaillardot, em 1862, no Sepulcro da necrópole de Sidone, hoje Saída (Líbano) (CHESCHIN, 1984).

É conhecido que a evolução da arte de substituir partes do corpo humano não é recente. Porém, com o surgimento de novas técnicas e estudos, pesquisadores e cientistas aperfeiçoam ainda mais essas técnicas, garantindo assim maior expectativa do tempo de vida, melhor desempenho das atividades, antes impedidas de serem realizadas, ou ainda melhoria da estética do corpo, prejudicada, muitas vezes, pela ausência de partes do corpo humano.

A primeira utilização de implantes metálicos registrada na literatura ocorreu no ano de 1565, quando uma fissura de palato foi restaurada com a implantação de uma plaqueta de ouro. No século seguinte, encontram-se relatos de suturas executadas com fios de ouro, bronze e ferro. Em 1868 foi registrada a inserção de placa de níquel no interior de uma estrutura óssea e a descoberta dos raios-X, em 1895, possibilitou a observação da cicatrização óssea nos casos de fraturas. Desde então, os avanços científicos e tecnológicos, as novas técnicas da área médica e as inovações trazidas com as pesquisas em biomateriais têm determinado uma evolução significativa na área dos implantes, que passou a ter inúmeras aplicações (WILLIAMS, 1990; ASM HANDBOOK, 2003).

Ao estudar protocolos relacionados à microcirculação óssea e de cicatrização, em 1950, o médico sueco Per-Ingvar Branemark constata uma grande resistência no processo de remoção das microcâmeras que haviam sido fixadas com parafusos de titânio (BRANEMARK, 1986). Na realização da experiência, Branemark utilizava inúmeros materiais para fixá-las como o titânio, vitalium (liga de cromo-cobalto), liga de cromo cobalto molibdênio, e outros metais. E para a investigação, Branemark injetava corante nas veias dos animais e observava através de microcâmeras

(PARDO, 2005). Branemark foi o primeiro estudioso a conceituar e divulgar o termo osseointegração e seus estudos até hoje são considerados como suporte ao desenvolvimento de pesquisas na área de implantologia nas diversas áreas da medicina (BRANEMARK, 1986).

2.2 Biomaterial

Segundo ASM HANDBOOK (2003) a definição de biomaterial é um *material sintético que é usado para substituir ou restaurar a função de um tecido de um organismo e está continuamente ou intermitentemente em contato com os fluidos corporais*.

Existe uma grande variedade de biomateriais que são usados para a confecção de componentes que serão implantados no corpo humano com a função de assumir a ausência de parte ou de um todo de um órgão ou tecido do organismo humano, exemplos destas aplicações são as próteses de quadril, implantes dentários, lentes de contato e marcapassos.

Um material para ser considerado biomaterial deve apresentar propriedades importantes como a biocompatibilidade que é a capacidade de um material interagir com o tecido vivo e obter uma resposta biológica favorável quanto a sua aplicação (WILLIAMS, 1992), boa resistência a corrosão evitando a troca de íons com o meio, que podem causar reações alérgicas, propriedades mecânicas adequadas que garanta a integridade do implante (em especial, o módulo de elasticidade deve ser compatível com os tecidos circundantes), resistência a fadiga para suportar cargas cíclicas (esforços repetitivos). Um exemplo tem os implantes ortopédicos que exigem boa resistência mecânica em função dos esforços solicitados (ASM HANDBOOK, 2003; MARINO, 2004).

Os biomateriais podem ser constituídos de material metálico, cerâmico ou material polimérico. O uso pode ser para o aumento ou a substituição do tecido duro ou mole (ASM HANDBOOK, 2003). Exemplos de biomateriais usados na substituição de tecido duro são os metais (próteses de fêmur e parafusos e pinos em implantes odontológicos), enquanto que para o tecido mole estão os biomateriais poliméricos, como o poliuretano, polietileno e polimetacrilato de metila (superfície articular, cimento ortodônticos e suturas) (LIMA, 2006).

2.2.1 Biocompatibilidade

A propriedade da biocompatibilidade está relacionada à capacidade que um material tem de desempenhar, com uma resposta apropriada do organismo receptor, uma aplicação específica (LEMONS, 1986; WILLIAMS, 1992).

De acordo com a resposta biológica induzida no organismo, os materiais biocompatíveis podem se classificar em biotoleráveis e/ou bioinertes, bioativos e bioreabsorvíveis (VALLET-REGI, 1997).

Para determinar a biocompatibilidade de um material é importante entendermos o fenômeno que ocorre na interface entre o material e o sistema biológico no qual esse material está implantado. Na interface, os constituintes moleculares do sistema fisiológico encontram e interagem com os constituintes moleculares da superfície do material. Estas interações ocorrem principalmente ao nível molecular e numa zona interfacial muito estreita (menos de 1 nm). Dessa forma, a composição e a estrutura da camada superficial do material têm papel fundamental no fenômeno interfacial (HANAWA, 1999).

Um material considerado bioativo permite uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, possibilitando a formação de uma ligação entre o tecido e o próprio material (HULBERT, 1987). Neste caso o tecido é capaz de interagir intimamente com o material depositando-se diretamente sobre a superfície do mesmo sem a intervenção da camada de tecido fibroso. A natureza dessa ligação osso-implante no caso destes materiais parece ser química, sendo que nessa ligação, os principais componentes são orgânicos e minerais presentes nos fluídos do corpo humano. Os materiais bioativos, por excelência, são os biovidros, as vitrocerâmicas bioativas e as cerâmicas do sistema fosfato de cálcio, entre as quais a mais difundida é a hidroxiapatita (Ha) (VALLET-REGI, 1997).

A Figura 2 mostra a estrutura da hidroxiapatita (Ha) que apresenta a fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o componente principal (>95%) da parte mineral do tecido ósseo, em consequência disto esta possui propriedades de biocompatibilidade e bioatividade.

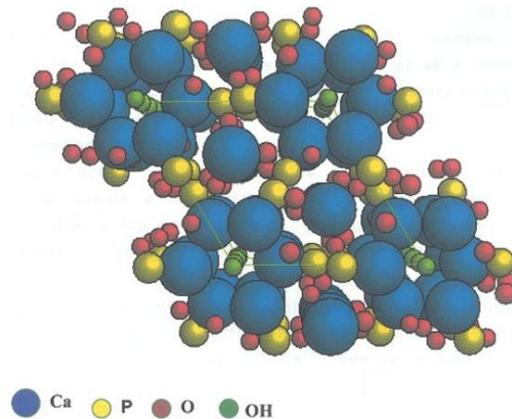


Figura 2: Representação da estrutura da hidroxiapatita (Ha) (TOSSATO, 2009).

Contudo, a baixa resistência a tração e à fadiga dessas cerâmicas tem limitado sua aplicação como implantes a locais que sofrem tensões mecânicas baixas ou somente tensões de compressão (HULBERT, 1987). Do ponto de vista de resistência mecânica, em decorrência das distintas solicitações de um implante ósseo, até o momento não se conseguiu desenvolver um material que supere ou ao menos se iguale às ligas metálicas de grau cirúrgico (ZAVAGLIA, 2008).

Quanto aos materiais bioreabsorvíveis estes são incorporados aos tecidos vizinhos, ou até podem mesmo ser completamente dissolvidos após certo período de tempo (AZEVEDO, 2007), exemplo desse material é o Poli(ácido lático), muito estudado para uso na ortopedia, porém o longo tempo para se degradar inviabiliza o seu emprego em determinadas aplicações (DUEK, 2006). Existe uma série de cerâmicas de fosfato de cálcio consideradas biocompatíveis, destas a maioria são reabsorvíveis e se dissolverá quando expostas a ambientes fisiológicos. Exemplos destes são o Fosfato tetracálcio ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_4$), Fosfato de cálcio amorfo, Fosfato alfa-tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Fosfato beta-tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e a Hidroxiapatita (Ha) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Porém, ao contrário dos outros fosfatos de cálcio, a Ha não se dissolve sob condições fisiológicas (LEMAITRE, 1987).

Um material bioinerte não induz resposta local do sistema imunológico, no entanto o material biotolerável, induz uma resposta mínima, sendo aceito pelo organismo receptor. A resposta típica do tecido ósseo com relação aos materiais inertes e/ou biotoleráveis é a encapsulação do implante por uma camada de tecido fibroso, sendo a espessura dessa camada inversamente proporcional à inércia química do material. Entre os biomateriais inertes mais empregados atualmente podem ser citados as cerâmicas de alumina (Al_2O_3) de alta densidade, o polietileno

de ultra alto peso molecular (UHMWPE), as ligas metálicas inoxidáveis como cromo, vanádio, titânio (HANAWA, 1987).

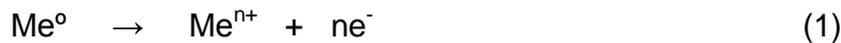
Os metais constituem a classe de materiais mais empregados como implantes quando se requer um suporte de cargas, em função dos movimentos repetitivos. E estes materiais são utilizados como fios, parafusos e placas de fixação de fraturas a próteses totais, como quadris, joelhos, ombros, tornozelos e outros. Ainda que inúmeros metais sejam empregados para aplicação em dispositivos médicos, os mais comumente empregados são os de aço inoxidável, o titânio comercialmente puro e suas ligas e ligas a base do elemento cobalto. O elemento titânio e suas ligas são amplamente utilizados como implantes ortopédicos e dentários em função de suas excelentes propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão, além de sua biocompatibilidade e do potencial mais próximo do osso, comparado com outros metais (ASM HANDBOOK, 2003).

2.3 Principais processos corrosivos em implantes

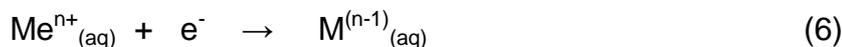
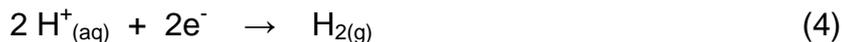
A resistência à corrosão é uma das propriedades mais significativas para o emprego do titânio na produção de dispositivos cirúrgicos onde o meio necessita desta propriedade. Isto quer dizer que, o material implantado está sob a ação corrosiva do fluido humano, cujo meio pode ser tão corrosivo quanto à água do mar (ZAVAGLIA, 2008). A resistência à corrosão é decorrente da característica do titânio de sofrer passivação, onde é formada uma camada de dióxido de titânio, que age de forma a proteger a superfície do metal, decrescendo a velocidade de corrosão do material.

O dióxido de titânio (TiO_2) formado sobre a superfície da liga de titânio Ti6Al4V, recobrando-as, garante-lhe imunidade contra a corrosão. A proteção conferida pelo óxido que se forma na superfície do metal é uma das causas que lhe garante boa estabilidade quando usado como material para implantes [NG *et al.*, 2005]. A busca por biomateriais que ofereçam uma resposta positiva para o emprego de implantes ortopédicos é em função das falhas que surgem devido à biocompatibilidade entre o material implantado e os tecidos adjacentes, da resistência do material aos esforços exigidos e pelas interações químicas que ocorrem entre os implantes e os tecidos que o rodeiam (VILLAMIL, 2002).

Essas reações ocorrem de forma a deteriorar o metal podendo liberar íons no corpo humano, o que pode comprometer a biocompatibilidade, além de gerar reações adversas. O processo corrosivo é decorrente de reações eletroquímicas aliadas ou não a esforços mecânicos. Essas reações ocorrem simultaneamente, na superfície metálica, com a liberação de íons para o meio, o que pode ocasionar reações indesejáveis. A corrosão eletroquímica é caracterizada por reações anódicas: reação em que o metal é oxidado, representada pela equação:



e a reação catódica: reação em que o metal (M) é reduzido em função dos íons presentes no meio através de uma ou mais reações de redução:



A resistência à corrosão que os implantes metálicos e suas ligas exibem é devido à presença de uma fina camada que impede a passagem de corrente e a troca de íons em função do fenômeno de passivação, ou seja, de formar um fino filme de óxido, de caráter protetor na superfície dos metais e ligas (METIKOS, 2003; OLIVEIRA, 2007; VIRTANEN, 2008). Para os implantes, os principais tipos de dissolução/corrosão podem ser classificados como corrosão por pites, frestas, fadiga, sob tensão e intergranular (MARINO, 1997):

a) Corrosão por pites ocorre usualmente em função da ruptura do filme protetor passivo que envolve o metal e é um processo estocástico, não é possível prever o local de ataque. Sua ocorrência, além da ruptura do filme pode ser também em função de defeitos no material ou do filme, inclusões e vazios. É um tipo de corrosão localizada que gera danos e desprendimento de íons metálicos provenientes do implante para o organismo. A ruptura do filme protetor expõe a superfície do metal aos íons presentes no fluido humano.

O primeiro procedimento para teste de corrosão desenvolvido pela ASTM F-4/G-1 foi um teste para metais e ligas passivadas para estudar a resistência quanto à corrosão do tipo pite e frestas, para diversos materiais metálicos analisados, utilizando uma solução de concentração 0,9% de NaCl e temperatura igual a 37°C. O teste indicou que o titânio e as ligas Ti6Al4V e Co-Cr-Mo-C não são facilmente susceptíveis ao processo corrosivo do tipo pite e fresta (ASM HANDBOOK, 2003).

Para AHMADA (2006), na corrosão por pites, em implantes, mesmo que haja apenas uma pequena perda de massa, esse processo corrosivo faz com que todo o sistema tenha de ser substituído.

b) Corrosão sob fadiga ocorre devido à combinação de esforços mecânicos de repetição. A resistência à este tipo de corrosão é um fator importante a ser considerado em implantes cirúrgicos principalmente quando o mesmo precisa suportar uma determinada carga ou ainda executar um movimento cíclico. As fraturas podem se iniciar a partir de imperfeições não aparentes, defeitos na superfície, fraturas minúsculas, ataque químico, entre outras causas (ASM HANDBOOK, 2003).

c) Corrosão sob tensão é uma forma de corrosão localizada causada quando o metal é continuamente submetido a um esforço mecânico em um ambiente corrosivo. Um único mecanismo para explicar este tipo de corrosão não foi identificado, mas um conjunto de interações eletroquímica, mecânica e do próprio material. A corrosão sob tensão difere da corrosão sob fadiga na aplicação das tensões, onde na corrosão sob tensão é estática e na corrosão sob fadiga é cíclica. Respectivamente, na corrosão por tensão surgem fraturas ramificadas, enquanto que na corrosão sob fadiga a fratura segue um caminho mais direcionado com algumas estrias e outros efeitos microestruturais (ASM HANDBOOK, 2003).

d) Corrosão em fresta, como o nome indica, ocorre em espaços vazios existentes entre a junção de peças metálicas. Um exemplo de corrosão por frestas ocorre em placas parafusadas utilizadas para fixação, permitindo que agentes que provocam a corrosão possam adentrar nestes espaços vazios (MARINO, 2001; ASM HANDBOOK, 2003).

e) Corrosão intergranular ocorre entre os grãos, ou seja, quando o contorno dos grãos trata-se de área anódica ou catódica em relação aos demais grãos, sua ocorrência pode estar associada a diversos fatores como: a precipitação dos cristais, a sua fase ou mesmo as impurezas (ASM HANDBOOK, 2003).

2.4 Osseointegração

O fenômeno da osseointegração é caracterizado como sendo a manifestação do tecido ósseo em crescer e aderir diretamente ao material implantado, sendo que o crescimento do tecido ósseo sobre o implante age de forma decisiva na adesão e consolidação da superfície entre o osso e o implante (RENZ, 2007).

A formação do tecido ósseo é constituída de material orgânico e inorgânico, sendo 40%, em massa, de matéria orgânica e 60 % de matéria inorgânica. Assim, a osseointegração pode ser definida como a união estável da superfície do material implantado e do tecido ósseo, contudo é imprescindível que nesse processo haja o crescimento do tecido ósseo, assim como o tecido ósseo danificado causado pelo processo de implantação (perfuração do osso) seja transformado em novo tecido ósseo. Nesse processo há a desmineralização do tecido danificado e a remineralização do mesmo. (SILVA, 2006; RESENDE, 1994 *in* RENZ, 2007).

Este fenômeno pode ser descrito, segundo Branemark (1985) através de 3 etapas, regiões A, B e C, conforme mostrado na Figura 3, onde o processo da osseointegração é relatado desde a perfuração até a completa cicatrização do tecido ósseo. Na primeira (região A) etapa o tecido ósseo é perfurado e o implante é fixado com parafusos para impedir a movimentação do material implantado. Nesta etapa constata-se na região perfurada o hematoma que surge devido ao atrito e ao aquecimento provocados na perfuração do tecido ósseo. Na segunda etapa (B) é observada a cicatrização do hematoma, onde é lentamente modificado, consistindo

no surgimento de novo tecido ósseo. O tecido que foi danificado passa por um reprocessamento caracterizado pelo crescimento e recrescimento do tecido ósseo. Na terceira etapa (C) a cicatrização do tecido ósseo é praticamente completa. O implante encontra-se aderido ao novo tecido ósseo, sem a presença de tecido fibroso na interface do implante/osso (BENTO, 2000; SILVA, 2006; RENZ, 2007).

O processo de fixação do implante com o tecido ósseo é associada às interações existentes entre a superfície do material implantado e as células osteoblásticas (LE GUEHENNEC, 2008; WANG, 2009). Essas células são as responsáveis pela formação de um novo tecido ósseo (NATALI, 2003), melhorando assim o processo de osseointegração.

Na Figura 3, as regiões indicadas pela numeração de 1 a 7 representam cada fase do sistema constituído pela interface osso/implante. Na etapa A, a região 1 indica o filme do óxido de titânio sobre a superfície do implante a região 2 o hematoma gerado pelo atrito e aquecimento do tecido ósseo em função da perfuração, a região 3 o tecido ósseo que sofreu a lesão e 4 o tecido ósseo sadio que não foi danificado no processo. Na etapa B, a região 5 dá-se o início da cicatrização no tecido ósseo danificado, ou seja, o tecido ósseo será desmineralizado e passará a constituir um novo tecido ósseo (remineralização), em 6 o processo da cicatrização ocorre com a desmineralização e remineralização do tecido ósseo num estágio mais avançado. Na etapa C, a região 7 indica a presença de um novo tecido ósseo formado, sem interposição de tecido fibroso na interface osso/implante.

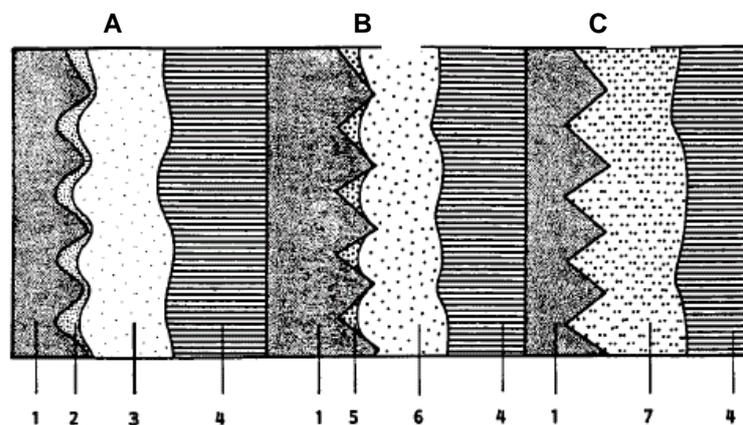


Figura 3: Processo da osseointegração vista em 3 etapas (BENTO, 2000).

- A: Etapa da perfuração do tecido ósseo.
- B: Etapa do início da cicatrização: processo de desmineralização.
- C: Etapa do término da cicatrização: remineralização óssea e presença de novo tecido ósseo.

Metikos (2003), investigaram as ligas de titânio Ti6Al4V e Ti6Al6Nb em soluções fisiológicas e atribuiu-se um papel fundamental a presença do óxido de titânio na interface das ligas, o qual auxilia o processo de osseointegração e a alta resistência nos processos corrosivos para os implantes ortopédicos (ASM HANDBOOK, 2003). Para muitos pesquisadores a interação do tecido do osso com os implantes metálicos pode ser melhorada revestindo-os com a Ha (KESHMIRI, 2003; STOCH, 2005; KWOK, 2009), garantindo assim um melhor processo de osseointegração

Já, Fekry (2009) utilizando técnicas eletroquímicas estudou o comportamento das ligas de magnésio (AZ91D) e de titânio (Ti6Al4V) quanto à resistência a corrosão e sua estabilidade em meios que simulam as condições do fluido corpóreo (SBF). Os resultados indicaram maior passividade para a liga de titânio se comparada com a liga de magnésio. A resistência a corrosão e a alta estabilidade do filme são atribuídas ao dióxido de titânio, o qual, segundo Sul (2002) intensifica e torna mais rápido o processo de osseointegração devido a capacidade do TiO₂, obtido por anodização, formar hidroxiapatita (Ha) na presença de um fluido similar ao fluido corpóreo.

Os autores Oh (2008) e Wang (1996) também sugeriram que as propriedades de resistência à corrosão em meios que simulam o fluido humano estão atribuídas à formação de uma camada aderente e protetora, e que os íons presentes na superfície do óxido anódico de titânio influencia a nucleação do fosfato de cálcio devido a interação do íon Ca²⁺ advindo da solução, apresentando aptidão à precipitação dos compostos do fosfato de cálcio bioativo.

Ainda aplicando técnicas eletroquímicas, Alves e colaboradores (2009) investigaram, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e espectrofotometria UV-Vis, o comportamento eletroquímico do Ti e da liga de titânio Ti6Al4V em solução de Hank's em temperatura de 25 e 37°C. Foi observado um relativo aumento na resistência à corrosão em função do tempo, para o titânio, em temperatura de 25 e 37°C, e para a

liga Ti6Al4V à 25°C. À esse aumento da resistência à corrosão tanto para o titânio como para a sua liga atribuiu-se à formação e crescimento da fina película do filme passivo de dióxido de titânio (TiO₂) na interface do substrato metálico.

Marino (2004) estudou o elemento titânio puro e Ti grau 2 para implantes dentários em solução de PBS e saliva artificial, empregando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. O processo de dissolução espontânea da película de óxido passivo formado em PBS foi investigado em vários tempos de imersão em solução de saliva artificial. Os resultados indicaram a presença de uma fina película de óxido (TiO₂) na superfície do implante dentário. A observação de um processo de dissolução em diferente tempos de imersão, que aumenta em função do aumento do tempo de imersão. Esse dado confirmou um comportamento resistivo e capacitivo do filme de óxido (TiO₂), devido a menor resistência ao processo corrosivo do Ti grau 2 quando comparado ao Ti puro. A análise da composição química dos materiais empregados indicaram alta proporção de componentes do interstício em Ti grau 2, que afetou negativamente nas suas propriedades, e conseqüentemente, no processo de osseointegração.

Já para Nie e colaboradores (2000) a presença de um filme de TiO₂ observada na superfície do titânio, comporta-se como uma excelente camada aderente na interface do substrato de titânio e o revestimento de Ha.

2.5 Tratamentos superficiais e propriedades

As técnicas de modificação de superfícies têm como objetivo obter respostas satisfatórias quanto ao desempenho no ambiente biológico. O tratamento superficial de materiais pode influenciar na adesão do implante com o tecido ósseo (ANSELME, 2005).

Le Guehennec (2008) investigaram o comportamento da superfície do titânio frente a vários tratamentos superficiais como o polimento, jateamento com alumina, jateamento com fosfato de cálcio (bifásico) e uma superfície comercial jateada com partículas de alumina de 0,25 a 0,5mm e tratada com solução ácida (HCl e H₂SO₄) com as interações existentes com as células osteoblásticas. O estudo através da análise de espectroscopia de fotoelétrons por raios-X indicou para a amostra polida

recoberta com óxido de titânio (TiO_2) contaminação com carbono e para a amostra jateada com alumina, a presença de íons alumínio (Al^{3+}). A amostra tratada com fosfato de cálcio bifásico indicou traços de cálcio e fosfato e maior rugosidade da superfície ($R_a = 2,5 \mu\text{m}$). Sendo que para as amostras jateadas com fosfato de cálcio e da superfície jateada com partículas de alumina e tratada com solução ácida apresentaram superfícies cobertas de células osteoblásticas no período de 2 dias.

Cada material apresenta características peculiares, sendo assim não é possível encontrar um biomaterial que apresente propriedades para atuar em todas as áreas da medicina. O seu emprego depende da união com o tecido ósseo. O processo de ligação com o tecido ósseo está associado ao tipo de reposta obtida deste tecido na interface do material implantado (WILLIAMS, 1992; ASM HANDBOOK, 2003; MARINO, 2001).

Atualmente há inúmeros fabricantes de implantes, que variam a forma, a composição e o tamanho para melhorar a interação osso/implante. Contudo, alguns estudos indicam que se pode obter melhor afinidade entre o tecido ósseo e o implante utilizando-se técnicas para tratar a superfície do material a ser implantado.

Estes tratamentos de superfícies podem ser: mecânico, químico e físico-químico. Como exemplos desses tratamentos estão o plasma spray (PS), o íon sputtering (IS), o sol-gel e o biomimético.

Segundo Bastos (2008), a ampla utilização da Ha como biomaterial é observado pelo grande número de trabalhos relacionados ao assunto. E, dentre os vários caminhos empregados para revestir a superfície dos implantes metálicos, a precipitação em soluções aquosas com as diversas reações biomiméticas no corpo são de grande importância.

O revestimento de superfícies metálicas com o óxido de titânio é muito considerado por sua característica de biocompatibilidade e de melhora no processo de osseointegração (MARINO, 2004; KWOK, 2009), esse tratamento da superfície com TiO_2 provoca uma interação do tipo físico-química na interface osso-implante.

O método de recobrimento biomimético desenvolvido por Abe e colaboradores (1990) consiste-se em colocar o substrato a ser recoberto em uma solução de composição iônica semelhante ao do plasma sanguíneo. Este método permite, de modo simples, obter recobrimentos de Ha para vários tipos de substrato, com espessura uniforme de até $15 \mu\text{m}$ (KOKUBO, 1997). A diferença entre a Ha do tecido ósseo vivo e a Ha obtida sinteticamente é a razão estequiométrica Ca/P

menor que 1,67 e a substituição iônica em sua estrutura (LE GEROS, 1991). Nota-se que, quanto mais próxima da razão estequiométrica mais maduro apresenta-se o tecido ósseo, do mesmo modo que observa-se o aumento da cristalinidade do tecido ósseo com a elevação da razão Ca/P. Este comportamento é de grande relevância, pois, quanto mais jovem e menos cristalino for o tecido, melhor e mais rapidamente este se desenvolverá e crescerá. A diferença na estequiometria permitirá que outros elementos necessários sejam armazenados no período de crescimento. Na estrutura da Ha foram observados substituições e inclusões como os íons Na^{+1} , K^{+1} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Cl^{-1} , F^{-1} , HPO_4^{-2} , dentre outros (AOKI, 1994).

Já, para aumentar a rugosidade, Conforto (2004) e Le Guehenec (2008) pesquisaram a superfícies de implantes dentários e próteses de quadril de titânio e suas ligas tratadas por jateamento com Al_2O_3 e deposição metálica com posterior ataque ácido. O objetivo do estudo foi de aumentar a rugosidade superficial dos implantes, resultando assim, em melhor fixação e estabilidade, e conseqüentemente, melhora no processo de osseointegração. As superfícies tratadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A análise da camada rugosa mostrou-se eficiente, contudo gerou propriedades estruturais e comportamento mecânico diferentes para cada tratamento de superfície, além de manter como impurezas o óxido de alumínio na superfície do implante.

Quanto aos tratamentos ácidos e alcalinos que são muito empregados, destacamos a imersão em HCl e H_2SO_4 concentrados, que conferem mais rugosidade à superfície do titânio. Alguns autores sugerem que há a melhora significativa do processo de osseointegração (WONG, 1995, MASSARO, 2002).

Vanzillotta (2006) e colaboradores testaram o tratamento em HCl 18% mais H_2SO_4 48% (60 s a 55°C), em titânio comercialmente puro (cp) e a seguir tratamento térmico ou anodização em solução a base de H_3PO_4 8% para avaliar a bioatividade em solução de SBF. Os dados indicaram a presença de uma camada de fosfato de cálcio na superfície do titânio comercialmente puro, quando o tratamento ácido foi realizado.

Em Park (2007), empregando-se um tratamento hidrotérmico e utilizando uma solução mista de CaO e NaOH, em diferentes concentrações, produziu uma camada cristalina de titanato de cálcio (CaTiO_3) sobre a superfície da liga Ti6Al4V e incorporação do íon Ca em toda a camada do óxido. O aumento da cristalinidade e a espessura do titanato de cálcio foi atribuído ao aumento da concentração da solução

de NaOH. Os resultados obtidos após a imersão das amostras em solução de Hank's, em pH 7,4, mostraram um aumento significativo na viabilidade celular, forças de remoção e no contato da interface osso-implante da liga de titânio Ti6Al4V tratada hidrotérmicamente quando comparadas com as superfícies não tratadas. Estes resultados sugerem que o tratamento hidrotérmico em solução mista de CaO e NaOH pode resultar em melhoria da biocompatibilidade da liga Ti6Al4V.

Uma hidroxiapatita (Ha) pouco cristalina foi obtida como revestimento de vários substratos (metais, vidros, cerâmicas) em baixa temperatura, empregando uma solução de pH ácido contendo íons cálcio e fósforo. As propriedades cristalográficas foram semelhantes as dos cristais do tecido ósseo, e células se proliferaram sobre as superfícies. Os resultados mostraram que a Ha pode ser usada como material de revestimento e este pode modificar a biocompatibilidade e a bioreatividade de substratos sem perder suas propriedades (KIM, 2000).

Capítulo 3

O METAL TITÂNIO E SUAS LIGAS

3.1 Aspectos gerais sobre o titânio e suas propriedades

O elemento químico titânio e suas ligas, por apresentarem certas características que o destacam dentre outros elementos, o tornam atraentes para inúmeras aplicações nas mais diversas áreas, como médica, aeroespacial, química, petroquímica e em ambientes marinhos. Dessas características destaca-se o seu emprego como biomaterial, devido à combinação da boa resistência mecânica, boa resistência à corrosão, ser biocompatível, pois não é tóxico ao entrar em contato com o organismo (apresenta excelente biocompatibilidade com os tecidos e ossos humanos). A boa resistência à corrosão é devido à capacidade do titânio sofrer passivação e, portanto apresentar imunidade aos ataques de ácidos minerais e cloretos (ASM HANDBOOK, 2003; GUASTALDI, 2003).

A constituição do elemento titânio comercialmente puro (Ti-cp) é de fase alfa, de relativo alto ponto de fusão (1668°C), a sua estrutura cristalográfica é a hexagonal compacta (HC), em temperaturas inferiores até 885°C, quando esta temperatura é elevada a estrutura é do tipo cúbica de corpo centrado (CCC), apresentando a fase β .

As ligas de titânio são classificadas em função da presença das fases alfa (α) e beta (β) em sua constituição, e podem ser do tipo alfa (α), quase alfa (α), alfa-beta e beta. As ligas do tipo alfa (α), que apresentam uma quantidade mínima de fase beta (β), apresentam boa resistência mecânica e tenacidade, porém pouca conformabilidade, em função da estrutura cristalina (HC). A liga do tipo quase-alfa pode ter a sua microestrutura semelhante a uma liga alfa. Já a liga beta (β) apresentam boa conformabilidade e boa resistência a fadiga, devido a estrutura cristalina CCC. E a liga do tipo alfa-beta (Ti6Al4V) possui a fase alfa e a beta transformada, apresentando as propriedades destas fases, como boa conformabilidade, resistência a fadiga à frio (LIU, CHU E DING, 2004; KNOLL & SCHAEFFER, 2006).

Contudo, o elemento titânio quando isento de elementos de liga apresenta uma resistência mecânica mais baixa, conforme mostra a Tabela 1. Um exemplo é o limite de escoamento do titânio cp (483 MPa) se comparado com o valor apresentado pela liga Ti6Al4V (827 MPa), o mesmo ocorre com a resistência à tração apresentada pelo titânio, de 550 MPa, enquanto que para a liga é de 895 MPa. E, para melhorar as propriedades mecânicas e biológicas foram adicionados elementos que proporcionem as alterações desejadas. A adição de certos elementos de liga pode resultar em significativo aumento da resistência à corrosão e fadiga. Exemplos destes elementos estão o Al, O, Sn e o Zr que estabilizam a fase α , outras adições como o V, Mo, Nb, Cr Fe e Mn agem como estabilizadores da fase beta. Contudo, a adição desses elementos sem um prévio estudo pode acarretar numa resposta indesejada, por exemplo, o elemento Al age como estabilizador da fase alfa até uma composição de 8%, valores acima podem acarretar em fragilização da fase Ti-Al. A tenacidade da liga pode ser prejudicada pela presença do O, como elemento intersticial (ASM HANDBOOK, 2003). Todo biomaterial deve apresentar uma resistência mecânica adequada e, sobretudo, boa resistência à corrosão devido à presença de íons que possam comprometer a eficiência do material implantado (ZAVAGLIA, 2008). Embora o elemento titânio e suas ligas apresentem boas características como biomaterial, dependendo do uso a que se destina, é necessário selecionar um biomaterial com propriedades específicas para desempenhar adequadamente as funções requeridas. Como exemplo, o titânio puro possui um módulo de elasticidade de 107 GPa, bom para ser aplicado em implantes ortopédicos, porém, sua microestrutura constituída de fase α apresenta uma baixa resistência mecânica (exemplo a fadiga) se comparada com a liga Ti6Al4V, constituída de fases α e β , que apresenta uma resistência mecânica mais elevada, incluindo a resistência à fadiga. O osso apresenta um módulo de elasticidade baixo (17-34 GPa), logo, quanto mais próximo for o módulo de elasticidade da prótese com o do osso, melhor será a saúde e a remineralização do tecido ósseo (MARQUES, 2007). Um baixo módulo de elasticidade é desejável para biomateriais, pois isso significa que o material se deforma elasticamente ao receber cargas sem sofrer ruptura.

Na Tabela 1 são mostradas algumas propriedades do titânio, a liga Ti6Al4V, o aço inoxidável 316-L e o osso para análise e comparação destes biomateriais com o tecido ósseo. O aço inoxidável, muito utilizado como implantes ortopédicos, em

função do custo, apresenta um módulo de elasticidade de 200 GPa, ou seja, 2 vezes maior que a liga Ti6Al4V (110 GPa). Já o osso apresenta um módulo de elasticidade de 17-34 GPa, indicando o titânio e sua liga de Ti6Al4V como mais adequados em função do processo de remineralização e saúde do osso. Além disso, a liga de titânio Ti6Al4V apresenta melhor resistência à tração e limite de escoamento em relação aos demais materiais tabelados, indicando assim boas propriedades para atuar como biomaterial na substituição de tecidos ósseos, dependendo da função que exercerá.

Tabela 1: Propriedades mecânicas de materiais metálicos para implantes x tecido ósseo

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Microestrutura
Titânio cp	107	483-655 MPa	550	α
Ti6Al4V	110	827 MPa	895	β/α
Aço inox 316L	200	689 MPa	862	Austenítica
Osso	17 – 34	...	70-160*	Compósito viscoelástico (Ha + colágeno)

* Longitudinal

Fonte: Callister (2000), ASM HANDBOOK (2003).

O elemento químico titânio e suas ligas são classificados em função das fases de sua estrutura cristalina (α e β) que está relacionada com as propriedades mecânicas apresentadas pelos materiais. A escolha de um material para implante depende destas propriedades, na busca de melhor desempenho das funções perdidas, além de outro fator importante, o custo.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas as estrutura cristalina do TiO_2 nas forma do rutilo (fase β) e na forma de anatásio (fase α).

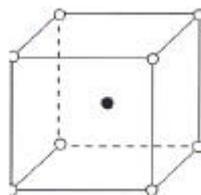


Figura 4: Forma estrutural Rutilo – Estrutura CCC

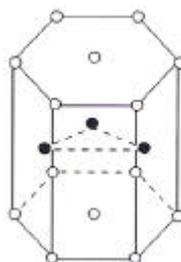


Figura 5: Forma estrutural Anatase – Estrutura HC

3.1.1 O titânio e seus óxidos

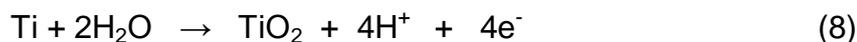
O elemento titânio apresenta três estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, sendo o mais frequente o estado de oxidação 4+ e que dá origem ao dióxido de titânio (TiO_2), óxido mais comum e estável em diversas condições (GREENWOOD, 1984).

Os óxidos formados mais frequentemente pelo titânio são o TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e o $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$. Os compostos do dióxido de titânio (TiO_2) podem dar origem ao monóxido de titânio (TiO) pela reação de redução do TiO_2 .

O óxido de titânio (TiO) é de caráter básico e não é estequiométrico, seu estado de oxidação é 2+ e forte agente redutor. Já o íon Ti^{3+} , também um excelente agente redutor que reage com agentes oxidantes como o íon férrico (Fe^{3+}) e o dióxido de manganês (MnO_2). O trióxido de titânio (Ti_2O_3) pode ser obtido pela redução do dióxido de titânio (TiO_2) na presença do gás hidrogênio.

Entre os óxidos mais comuns do titânio, o mais estável é o dióxido de titânio (TiO_2), de formação espontânea na superfície de biomateriais, responsável pela característica protetora contra processos corrosivos (MARINO *et al.*, 2001, OLIVEIRA *et al.* 2003). Para Kasemo (1983), a camada de óxido protetora (TiO_2) em meios fisiológicos age de forma a impedir o contato direto entre o tecido e o metal. E

Zitter (1987), cita que o produto da oxidação não está na forma de íons, mas sim na forma de óxidos estáveis, de acordo com a reação:



De uma forma geral, os metais em ambiente úmidos reagem com o oxigênio e dá-se origem a formação de óxidos na superfície metálica.

O fenômeno da passivação em metais está atribuído a formação de um óxido de caráter protetor na superfície dos metais e ligas, os quais apresentam elevada resistência a corrosão, justificando-se a importância do estudo a respeito desse fenômeno (MARINO,2001; METIKOS, 2003; OLIVEIRA, 2007; VIRTANEN, 2008). E, ocorre devido à reação de oxidação de um metal resultando na formação de uma fina película de óxido, de caráter protetor, na superfície metálica. Esse fino filme passivo é um dos responsáveis pelo aumento da resistência à corrosão. Exemplos de metais que sofrem passivação são os metais do tipo válvula: Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Al e W, ou seja, formam uma camada de óxido espontânea e de difícil dissolução (MARINO, 1997).

Através do esquema da curva de densidade de corrente x potencial, apresentado na Figura 6, destacam-se as regiões A, B, C e D.

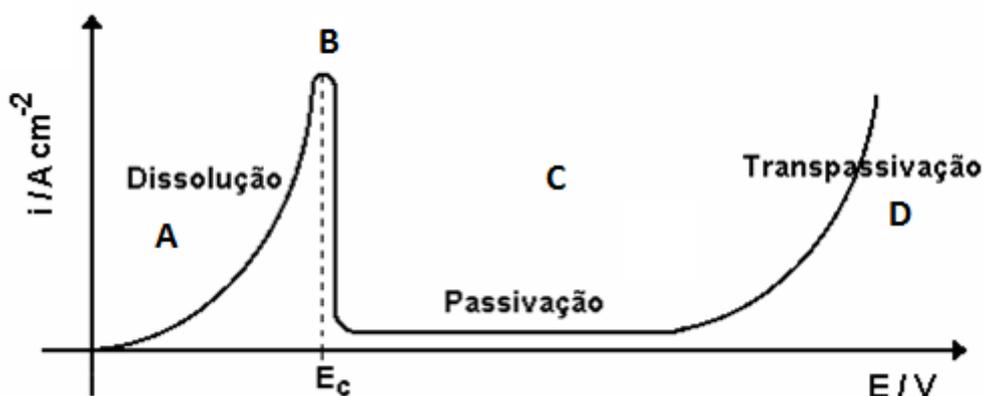


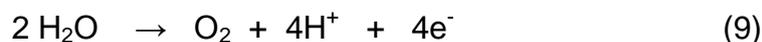
Figura 6: Esquema da curva de densidade de corrente x potencial

- A: Região ativa.
- B: Esta região indica a formação do óxido.
- C: Região passiva.
- D: Região transpassiva.

Na Figura 6, a região A, compreende a região ativa do material, onde ocorre a dissolução do metal em função da elevação dos valores da corrente. A reação de oxidação (dissolução) do metal é representada conforme a equação (1):



e à medida que se aplica potenciais com valores mais positivos, os valores da da corrente se elevam até o ponto identificado pelo pico B, este pico indica o valor máximo de corrente necessária para o surgimento da região de passivação. O valor desta corrente denomina-se corrente crítica (i_c), e ocorre em potencial (E_c), também denominado crítico, indicando a região de transição da região ativa para a região passiva. A partir do pico B observa-se a diminuição do valor da corrente, mesmo com o aumento do potencial. Isso ocorre em função da presença de um filme de característica protetora na superfície dos metais que impede a condução de corrente pelo filme, fornecendo dados quanto à estabilidade do mesmo em relação à resistência ao processo corrosivo. A região passiva (C) mantém valores de corrente muito baixos independentes do potencial aplicado. A região transpassiva (D), ocorre com o aumento do valor da corrente, além da região de passividade do metal. A região transpassiva indica o retorno do metal à região ativa, indicando a ocorrência de dissolução do filme formado. O aumento dos valores da corrente é dependente do potencial aplicado e promoverá a formação de oxigênio, devido à oxidação da água (BOCKRIS, 1972), segundo a equação a seguir:



Os óxidos de titânio são chamados de metais válvula, justamente por não apresentarem a região transpassiva, ou seja, não há dissolução. Estes óxidos são estáveis, espontâneos e de difícil redução.

A formação destes óxidos via eletroquímica (crescem irreversivelmente e apresentam uma estequiometria fixa), obedece a lei de crescimento de acordo com o modelo de Alto Campo (ou à campo constante), sugerindo um campo elétrico na ordem de 10^6 V.cm^{-1} , (MARINO, 1997). Segundo o modelo de Alto Campo o campo elétrico no interior do filme permanece constante, e a espessura do filme de óxido aumenta em função do potencial aplicado, assim para cada incremento de potencial,

haverá um acréscimo proporcional de espessura, onde esta se manterá constante e independente do tempo de polarização anódica (MARINO, 1997), este fato ocorre para que o campo seja mantido constante, obedecendo-se a relação:

$$j = A \cdot \exp(\beta \cdot \xi) \quad (10)$$

j: densidade de corrente do óxido do metal

ξ : campo elétrico (10^6 V.cm^{-1})

A e β : parâmetros dependentes da temperatura característicos do óxido.

3.2 Diagrama de Fases de Pourbaix

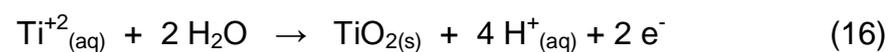
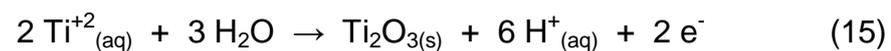
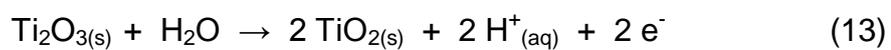
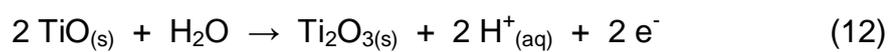
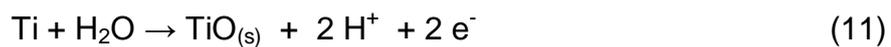
Segundo a característica dos metais de apresentarem uma fina película de óxido na superfície, em ambientes úmidos, através do diagrama de Pourbaix pode-se prever a existência desses óxidos (MARINO, 2001; OLIVEIRA, 2007).

Na Figura 7 é apresentado o diagrama de Pourbaix (1974) do titânio em meio aquoso para potenciais de equilíbrio em termos do potencial aplicado em relação ao potencial hidrogeniônico em meio aquoso.

O diagrama de Pourbaix é dividido em regiões que identificam a estabilidade termodinâmica das inúmeras fases do titânio, tais como o metal, íons metálicos e seus óxidos, segundo o pH do meio e o potencial do eletrodo. Essas informações, de modo prático, permitem-se atribuir relações entre as regiões do diagrama de Pourbaix com as regiões de dissolução, passividade ou imunidade apresentada pelos metais. Contudo, o diagrama de Pourbaix é termodinâmico e não fornece informações quanto à cinética das reações ocorridas.

Segundo o diagrama de Pourbaix, a região estabelecida pelas linhas descontínuas A e B representam a região onde ocorre o domínio de estabilidade da água, já as linhas contínuas estabelecem a região onde ocorre o domínio das substâncias citadas.

O diagrama de potencial em função do pH, para o meio aquoso (Ti/H₂O), conforme Figura 7, prevê, em condições de equilíbrio as principais espécies envolvidas (POURBAIX, 1974):



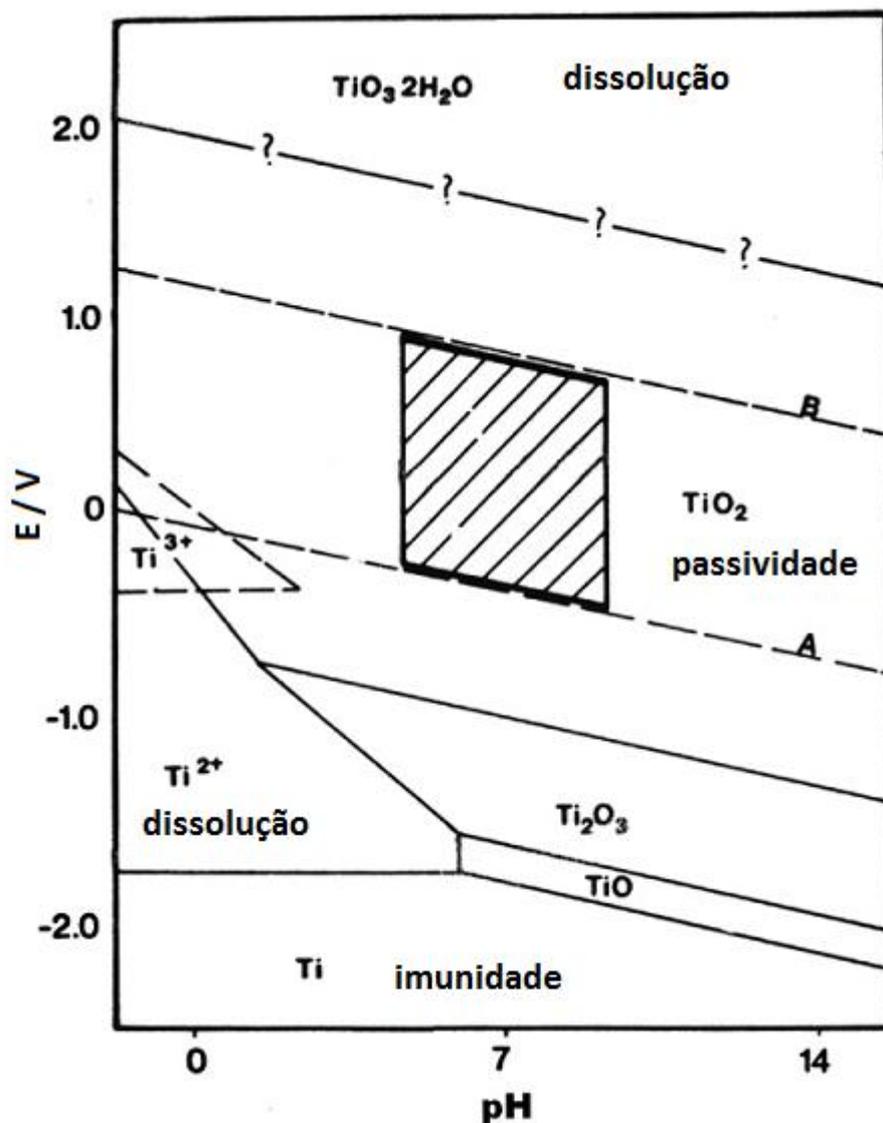


Figura 7: Diagrama de Pourbaix para o elemento titânio em meio aquoso (POURBAIX, 1974).

Observando o diagrama de Pourbaix, a região de imunidade corresponde à região de estabilidade do Ti. A região de passividade corresponde à região de estabilidade dos óxidos TiO , TiO_2 e TiO_3 , principalmente. Em soluções com pHs ácidos, entre 0 e 5, o processo de corrosão é bastante acentuado para potenciais entre 0 e próximo e -2 V. É possível observar também que, em presença de água, o óxido mais provável de ocorrer é o TiO_2 . A estabilidade do TiO_2 , por toda a escala de pH, é indicada num amplo intervalo de potenciais, desde altamente oxidantes até potenciais medianamente redutores. A ruptura do filme de TiO_2 e a resultante corrosão do titânio pode ocorrer sob condições ácidas redutoras.

A faixa de estabilidade do TiO e Ti_2O_3 situa-se fora da faixa de estabilidade da água. Portanto, haverá tendência ao desprendimento de hidrogênio com conseqüente oxidação do Ti a TiO_2 e Ti_2O_5 .

3.3 Principais pesquisas sobre a eletroquímica de óxidos de Titânio em fluídos corpóreos.

Oliveira (2008) investigou o comportamento eletroquímico da liga de titânio Ti-Mo com variação do percentual de molibdênio para aplicação como biomaterial, simulando as condições corpóreas com as soluções de Sulfato de sódio (Na_2SO_4) em concentração de 0,15 mol/L e a solução de Ringer, que apresenta os íons Ca^{2+} , Na^+ e K^+ em concentração similar ao fluido corpóreo. Os resultados obtidos indicaram a presença de um filme de óxido passivo na superfície metálica em todas as amostras. As propriedades de proteção à corrosão foram melhores para o Ti puro, e para as ligas em solução de sulfato de sódio do que para a solução (Ringer) contendo íons cloreto. Oliveira (2008) relata que a comparação dos perfis de E_{ca} (potencial de circuito aberto) do crescimento de óxidos anódicos em diferentes ligas Ti-Mo e Titânio em soluções de Ringer e Na_2SO_4 , mostraram que a presença de íons cloreto não influencia a estabilidade dos óxidos anódicos, apresentando potenciais positivos nestas condições. Esses resultados sugerem que as ligas Ti-Mo podem ser aplicadas como biomaterial para dispositivos de ortopedia devido à estabilidade eletroquímica estar diretamente associada à biocompatibilidade.

Fekry (2009) pesquisou o titânio puro e sua liga Ti6Al4V em solução de ácido oxálico contendo sulfato de sódio e cloreto de sódio em várias concentrações, empregando as técnicas de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura e da concentração do eletrólito aumenta os valores de medidas da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Indicaram também que os íons sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^{-}) influenciaram o comportamento eletroquímico do Ti e da liga Ti6Al4V. A resistência da película de óxido diminuiu com o aumento da concentração do íon sulfato (SO_4^{2-}) e do íon cloreto (Cl^{-}), íons provenientes da solução, sendo que para o íon cloreto o decréscimo na resistência do óxido foi até a concentração de 0,001

M. Relata ainda que a camada de fosfato de cálcio que se forma na superfície da liga de titânio inibe a dissolução da película de óxido, e que o valor da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) é muito pequena comparada a outro trabalho (FEKRY, 2009 p. 3480), empregando outros eletrólitos.

Já, Milosev e colaboradores (2000) estudaram o filme passivo formado na superfície da liga de titânio Ti6Al4V em solução fisiológica, através do método de oxidação eletroquímica. As técnicas de caracterização empregadas foram XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X) e EIS (Espectroscopia de impedância eletroquímica). A camada de óxido formada foi analisada por XPS sem exposição prévia ao ar. A presença do dióxido de titânio (TiO_2) foi predominante e em menores proporções, os subóxidos de TiO e Ti_2O_3 no interior da superfície metal/óxido. À medida que se aumentava o potencial aumentava-se a concentração de íons Ti^{4+} e decrescia a concentração dos íons Ti^{2+} e Ti^{3+} . Em função do óxido de alumínio (Al_2O_3) incorporado na matriz do dióxido de titânio obteve-se menor quantidade de TiO_2 , do que o previsto teoricamente. O óxido de vanádio não foi detectado, e a espessura do óxido formado mostrou-se dependente do potencial aplicado.

Filmes porosos de titânio (TiO_2), obtidos eletroquimicamente na superfície de titânio foram investigados por Badaway (2009) quanto a adsorção dos íons biocompatíveis de cálcio e fósforo. A análise foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e difração de raios-X (XRD). Os resultados indicaram que o óxido anodicamente formado na superfície de titânio em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 0,1 mol/L contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol/L são estáveis na superfície do titânio e adsorvem os íons biocompatíveis de cálcio (Ca^{2+}) e fósforo (PO_4^{3-}), provenientes de solução tampão salina (8,77 g NaCl, 1,42 g Na_2HPO_4 e 2,72 g KH_2PO_4), empregada para imersão, de pH 7,4, contendo íons cálcio em diferentes concentrações. A espessura da camada do filme de óxido é dependente da concentração dos íons biocompatíveis presentes na solução. A biocompatibilidade do material é devido à formação da Ha sobre o filme de dióxido de titânio formado na superfície do titânio puro que ocorre pela incorporação dos íons de cálcio adsorvidos no filme. A estrutura porosa do filme permite a acomodação do Ha, como o composto Ca-P-O, o qual aumenta a biocompatibilidade do implante. Essa estrutura aumenta a adsorção dos íons carregados negativamente (PO_4^{3-}) facilitando a

incorporação dos íon positivo (Ca^{2+}), induzindo a formação da Ha e a estabilidade dos implantes. Os filmes de óxido formados com apatita com relativa camada adsorvida é boa para aplicações como implantes ortopédicos e dentários.

Oh e colaboradores (2008) pesquisaram as características do óxido formado anodicamente com alto valor de potencial (180 V), com o objetivo de obter melhor nucleação para os íons de cálcio e fósforo incorporados durante a anodização. O dióxido de titânio foi obtido via eletroquímica utilizando-se como eletrólito uma solução contendo ácido sulfúrico e ácido fosfórico e como aditivo o silicato de sódio. O aditivo foi empregado para incorporar os íons de cálcio e fósforo no filme. O teste de imersão foi realizado em solução que simula o fluído corpóreo (SBF) para análise da bioatividade da superfície. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os resultados indicaram que a morfologia do filme de dióxido de titânio é dependente da concentração do aditivo na solução e que a estrutura celular dos filmes diminui gradualmente com o aumento da concentração do aditivo no eletrólito. Os íons incorporados na camada do filme atuaram como locais preferenciais de nucleação do fosfato de cálcio em função da presença dos íons cálcio na solução de SBF.

3.3.1 Soluções que simulam o fluído corpóreo

Um fluído corpóreo (SBF – Simulated Body Fluid) que simula as concentrações dos íons inorgânicos presente no organismo humano para testar a bioatividade *in vitro* é proposto por Kokubo (2006). Ainda que seja quase impossível de prever o comportamento de um implante *in vivo*, para testar a bioatividade dos biomateriais são realizados testes que simulam o ambiente biológico (MASUDA, 1998).

Para esses testes, inúmeros pesquisadores propõem soluções com diversos reagentes para simular a composição do fluído corpóreo e condições fisiológicas, como exemplo, a caracterização do processo corrosivo (MILOVEV, 2000; GURAPPA, 2002; CAPELA, 2009; XUHUI, 2009). No entanto, diante do número crescente de pesquisadores que utilizam soluções que simulam o fluído corpóreo para testar a bioatividade de materiais *in vivo*, Bohner (2009) questionam o uso

destas soluções devido à falta de dados científicos suficientes que apoiem esta hipótese. Um dos argumentos citados está fundamentado na ausência de informações relevantes como a pressão parcial de CO₂ (0,05 atm), onde a concentração do íon carbonato não é controlada. Além disso, o processo de preparo é longo e exige um controle rígido nas condições de realização, como o controle do pH, a ordem dos reagentes e sua solubilidade completa, além de manter o sistema em temperatura de 37°C sob constante agitação.

A capacidade de um material aderir ao tecido hospedeiro (osso) é medida normalmente através da análise de bioatividade, que é a pré-disposição que alguns materiais apresentam em participar das reações químicas que ocorrem no organismo humano. O teste de bioatividade consiste em colocar um biomaterial imerso numa solução que simule o fluido corpóreo (SBF) e após algum tempo determina-se a precipitação da Ha (KOKUBO, 1997; DE GROOT, 1998), simulando assim o processo de biomineralização óssea [LAYROLLE et. al., 1998].

Desta forma, várias soluções são apresentadas para obter melhores resultados de bioatividade entre o osso e o biomaterial, como a primária de 0,9% NaCl, as fisiológicas de Hank's, Ringer, outras contendo apenas espécies de cálcio e fósforo e as mais complexas, como a consagrada SBF (KOKUBO, 2006) e outra sugerida por Ban (1996), conforme composição apresentada na Tabela 2 (cap. 4.1.3).

Tamilselvi e colaboradores (2006) investigaram o comportamento das ligas de titânio TiAl7Nb e Ti6Al4V no processo de corrosão empregando a técnica de EIS utilizando a solução de Hank. Igualmente, Gurappa (2002) estudou diferentes materiais para aplicações biomédicas em solução de Hank com temperatura de 37°C. Os resultados obtidos para os materiais aço inoxidável AISI 316, a liga de Co-Ni-Cr-Mo, Titânio comercialmente puro, a liga Ti6Al4V e destacam as vantagens do titânio e suas ligas em relação aos outros materiais, devido a resistência ao processo de corrosão. Isto se dá em decorrência da presença de um óxido estável na superfície do implante, à ausência de reações alérgicas e tóxicas no tecido e ao baixo módulo de elasticidade, o que parece minimizar os efeitos de tensão causados no tecido ósseo.

Kumar (2009) investigou o comportamento da corrosão em superfícies tratadas e não tratadas termicamente do titânio comercialmente puro anodizado e oxidado termicamente em solução de Ringer. O estudo revelou que a modificação

ocorrida na superfície do titânio tratado pela anodização e oxidação térmica melhora a resistência à corrosão. E comparando os tratamentos verifica-se superior desempenho da superfície oxidada termicamente.

Através da técnica eletroquímica Rakngarm (2009) utilizou soluções a base de cálcio e fósforo, como a de monofosfato de monocalcário monohidratado (MCPM) e outra supersaturada de fosfato de cálcio (SCPS) para depositar na superfície do titânio comercialmente puro e sua liga Ti6Al4V um filme de fosfato de cálcio. A deposição foi obtida pela polarização catódica com densidade de corrente inferior a 3 mA/cm^2 para 45 minutos. A principal fase foi a de DCPD (Broquita) com fosfato octacálcico (OCP) e após a imersão num fluido corpóreo revisado que simula o fluido do plasma humano (SBF-r) a Ha amorfa tornou-se fase única em 1 dia para a solução MCPM e 7 dias para a SCPS. A espessura média do filme foi de 44-55 μm , satisfazendo o requisito de um material para uso em implantes.

Xuhui (2009) preparou superfícies de titânio anodizado recobertas com Ha através da eletrodeposição em solução que simula o fluido corpóreo. A caracterização foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios X (XRD) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados das análises indicaram a bioatividade da superfície recoberta com Ha homogênea, e sem prévio tratamento em 4 dias de imersão no fluido que simula o fluido humano. Já Wang (2009) pesquisou os efeitos da estrutura e composição do revestimento de composto de fosfato octacálcico (OCP) na formação e bioatividade da Ha em fluido corpóreo. O estudo revelou que quando imerso em solução que simula o fluido (SBF), o revestimento OCP em titânio eletrodepositado induz a formação da Ha, bem como a dependência da formação da Ha em função da composição e estrutura do revestimento.

Capela (2008) investigaram através da técnica de varredura potenciodinâmica direta a resistência à corrosão do titânio e da liga Ti-Mo, em função do teor do elemento molibdênio (Ti6,5Mo, Ti8,5Mo e Ti10Mo), em solução de NaCl 0,9% simulando as condições do corpo humano. Os resultados indicaram que o acréscimo do teor de molibdênio na liga de titânio provocou a diminuição a susceptibilidade quanto à corrosão utilizando a solução de NaCl 0,9% simulando um ambiente agressivo.

Ban (1995) utilizou um fluido corpóreo no estudo dos efeitos da temperatura sobre a deposição eletroquímica de cálcio e fósforo sobre a superfície do titânio. Os depósitos obtidos em 5, 22 e 37°C foram de apatita amorfa, e em 52 e 62°C uma apatita carbonatada de baixa cristalinidade. Já, BAN (1996) pesquisou a deposição de Ha sobre as superfícies do titânio e de um substrato composto por Hidroxiapatita-vidro-Titânio (Ha-G-Ti) tratadas termicamente, empregando a técnica de deposição eletroquímica e uma solução proposta que simula o fluido corpóreo, contendo os íons cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}), em constante agitação. As amostras foram polarizadas catodicamente por 20 minutos e foram implantadas em fêmures de coelhos por períodos de 3, 6 e 9 semanas. A força de adesão entre a superfície e o tecido ósseo foi medida nas amostras com e sem tratamento. As superfícies de Ha-vidro-Ti e titânio tratadas eletroquimicamente apresentaram os melhores resultados. Os resultados mais significativos ocorreram no período de 3 semanas após a implantação, e análise por microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença de novo osso formado na superfícies das amostras, demonstrando que o tratamento eletroquímico contribui para uma fixação precoce entre o tecido ósseo e o implante.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais Utilizados

4.1.1 – Célula eletroquímica

Os experimentos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica desenvolvida especialmente para a realização desses experimentos, conforme pode ser observado na Figura 8. Essa célula consistia em uma caixa retangular, confeccionada em acrílico com dimensões aproximadas de 10 cm X 10 cm X 2 cm (comprimento X largura X altura), apresentando um volume útil de aproximadamente 250 mL de solução, com uma tampa, na parte superior, de mesmo material (acrílico) onde foram construídos dois orifícios destinados a adaptar os eletrodos de referência (ER) e ao contra eletrodo (CE). Uma terceira abertura circular lateral foi construída com um *o-ring* de borracha para vedação, de dimensões 1,0 cm de diâmetro externo e 0,6 cm de diâmetro interno, com uma área de exposição aproximada de 0,28 cm², para a inserção do eletrodo de trabalho (ET). O eletrodo de trabalho ficava em contato com a solução no interior da célula ao ser pressionado contra o *o-ring*, utilizando-se de um parafuso de aço inox acoplado à lateral da célula eletroquímica, que servia também como o contato elétrico com o eletrodo de trabalho.



Figura 8: Célula eletroquímica – vista da parte superior e da tampa e detalhe do parafuso de aço inox que fixa o eletrodo de trabalho (ET) (GUGELMIN, 2009).

4.1.2 – Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{\text{sat.}}$, construído no nosso próprio laboratório, conforme ilustra a Figura 9. Esse eletrodo constituiu-se de um tubo de vidro de 4 mm de diâmetro interno, onde em uma extremidade era colocado mercúrio em contato com um fio de platina já soldado no vidro; sobre o mercúrio era colocada uma pasta de Hg_2Cl_2 , preenchendo-se a extremidade do tubo com papel de filtro enrolado. A conexão externa foi feita soldando-se um fio de cobre ao fio de platina, pela outra extremidade do tubo. Este foi finalmente encaixado com junta esmerilhada 14/20 em outro tubo, de diâmetro 8 mm, com uma das extremidades acabada por uma placa de vidro porosa, o qual continha a solução de KCl saturado. O ECS tem um valor nominal de potencial de 0,242 V com relação ao eletrodo normal de hidrogênio (BARD, 2001), e todos os valores de potencial citados nesta pesquisa tem como referência o ECS.

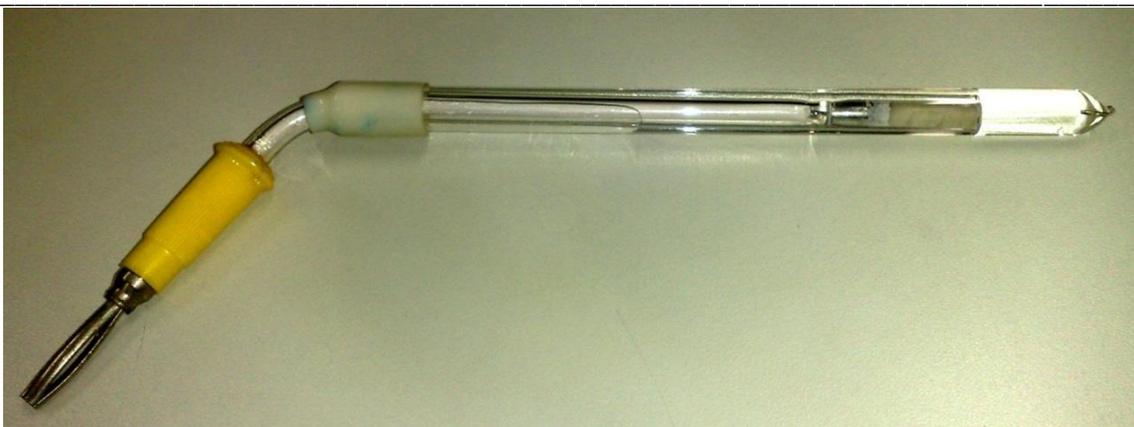


Figura 9: Eletrodo de referência (ER) – calomelano saturado (ECS) (GUGELMIN, 2009).

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (CE) consistiu de um fio de platina coberto por um tubo de vidro de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro externo, possuindo contato elétrico em uma das extremidades, conforme mostrado na Figura 10.



Figura 10: Contra eletrodo (CE) de platina ou eletrodo Auxiliar (GUGELMIN, 2009).

O eletrodo de trabalho (ET) foi construído a partir de uma barra cilíndrica de Ti6%Al4%V ELI, com a seguinte composição química, regida pela norma ASTM F-136: C 0,010%, N 0,002%, H 0,004%, Fe 0,180%, O₂ 0,102%, Al 5,960%, V 4,000%, e o balanço restante de Ti. A barra de 19,05 mm de diâmetro, procedente da empresa Realum Ind. e Com. de Metais Puros e Ligas Ltda., foi cortada em discos de 4 mm de espessura, conforme mostrado na Figura 11.

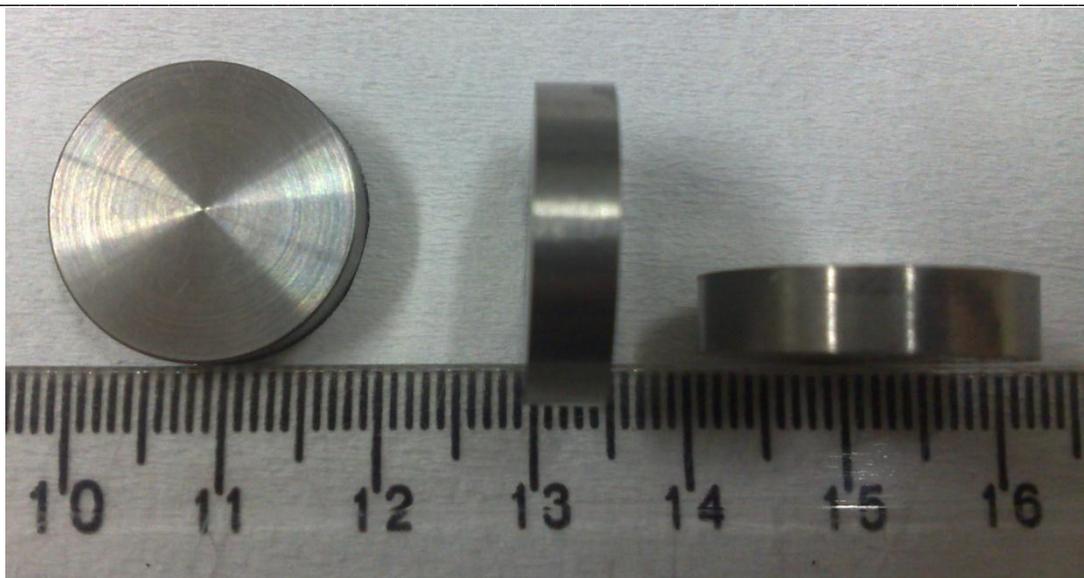


Figura 11: Eletrodo de trabalho (ET) – liga Ti6%Al4%V – Vista frontal e medidas da espessura e do do diametro (GUGELMIN, 2009).

4.1.3 – Eletrólitos

Os eletrólitos utilizados foram as soluções que simulam os fluidos corpóreos, ou seja, contendo íons Ca e P. As soluções foram o SBF, conforme Tabela 2, proposto por Kokubo (simulated body fluid) (KOKUBO, 2006), o fluido proposto por Ban (1996) e uma solução de SBF revisada (KOKUBO, 2006 *apud* BOHNER, 2009), onde foi controlado a concentração do tampão TRIS (tris-hidroximetilaminometano), sendo utilizado somente para corrigir o pH do eletrólito (pH 7,2 – 7,4). Para o teste de imersão foi utilizada a solução de sangue artificial (ELAGLI, 1993), na qual foi estudada a estabilidade do dióxido de titânio crescido sobre o substrato (Ti6%Al4%V). As condições foram àquelas que simulam as do corpo humano: pH aproximadamente 8,3 e temperatura entre 36,0 e 37,0°C.

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações em gramas/litro das soluções utilizadas nesta pesquisa.

Tabela 2 - Composição química das soluções: SBF (KOKUBO, 2006), Ban (1996), SBF revisada (KOKUBO, 2006 *apud* BOHNER, 2009) e Sangue Artificial (ELAGLI, 1993).

Composição química das soluções (grama/Litro)				
Reagentes	SBF	BAN	SBFrev	Sangue Artificial
NaCl	8,035	8,054	8,035	6,80
NaHCO ₃	0,355	-	0,355	2,20
KCl	0,255	-	0,225	0,40
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231	-	0,231	-
K ₂ HPO ₄	-	0,2787	-	-
Na ₂ HPO ₄	-	-	-	0,126
NaH ₂ PO ₄	-	-	-	0,026
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311	-	0,311	-
MgSO ₄	-	-	-	0,10
HCl (1,0 M)	39 ml	-	0,160ml	-
CaCl ₂ .H ₂ O	0,292	0,3676	0,292	0,20
Na ₂ SO ₄	0,072	-	0,072	-
TRIS*	6,118	6,057	**	-
Temperatura	36 – 37°C	36 – 37°C	36 – 37°C	36 – 37°C
pH	7,2 – 7,4	7,2 – 7,4	7,2 – 7,4	8,3

* Tris (tris-hidroximetilaminometano)

** Quantidade suficiente para correção do pH.

4.1.4 – Equipamentos

O estudo da estabilidade dos óxidos e a caracterização elétrica das superfícies metálicas foram realizados através de medidas eletroquímicas. O equipamento utilizado foi um Potenciostato/galvanostato modelo Voltalab PGZ 301 da marca Radiometer Analytical, controlado pelo software computacional VoltaMaster 4.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas com o emprego do equipamento modelo ESCA3000 da VG Microtech, com anodo de raios-X de Al, analisador semi-hemisférico de 250 mm,

com detecção por 9 channeltrons, vácuo de base 3×10^{-10} mbar e resolução de 0,8 eV, e para as análises morfológicas via microscopia eletrônica (MEV) utilizou-se o microscópio eletrônico da marca Philips – modelo XL 30 – 20,0 kV.

4.2 Técnicas Empregadas

4.2.1 – Voltametria Cíclica e Varredura Linear de Potenciais

Os métodos eletroanalíticos que empregam a medida da corrente em função de um potencial aplicado são denominados de métodos voltamétricos.

A varredura de potenciais ocorre de duas maneiras: a varredura linear e varredura cíclica. A voltametria cíclica (VC) é um método extensamente utilizado por profissionais que desejam estudar os processos de redução e oxidação, de adsorção e em mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas.

Na varredura linear de potenciais (VLP), um potencial é aplicado à célula que aumenta linearmente em função do tempo, sendo que a resposta é obtida na forma de corrente, em função do potencial aplicado, conforme mostra a Figura 12 (a) e (b).

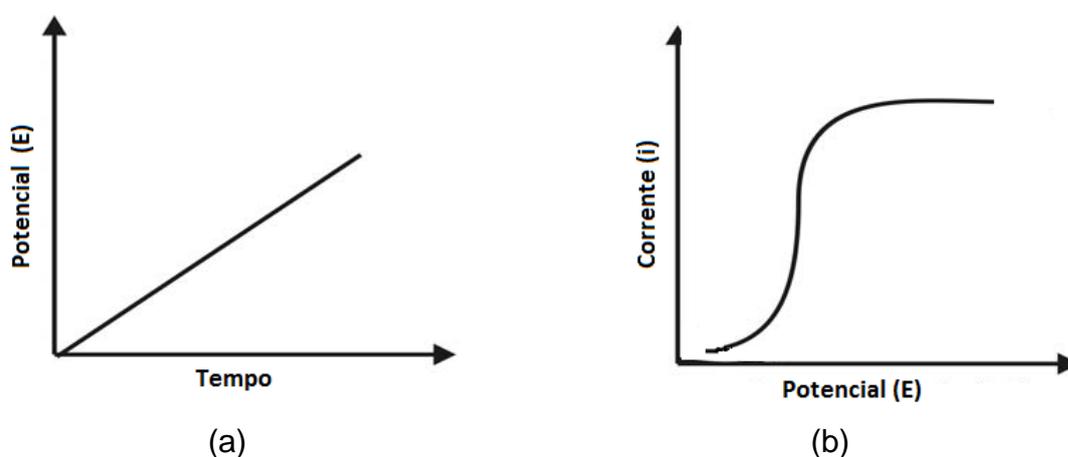


Figura 12: Voltametria linear: aplicação de potencial em função do tempo (a) perturbação e (b) resposta.

Através desta técnica, empregando o equipamento Potenciostato/Galvanostato (modelo Voltalab - PGZ 301) da Radiometer Analytical

foi possível obter os valores das cargas (Q), pela integração das áreas sob as curvas através do software computacional Voltmaster 4.

Na voltametria cíclica (VC), inicialmente a varredura de potencial é feita em uma direção e posteriormente na outra direção. A resposta é obtida na forma de corrente, em virtude da excitação fornecida através de um potencial. Um experimento tanto pode utilizar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou vários ciclos. Na voltametria cíclica é comum iniciar a varredura de potencial menos (E_i) positivo até um potencial mais positivo (E_f), o qual então é invertido o sentido da varredura para o potencial inicial (E_i). A Figura 13 mostra o potencial de crescimento do óxido (E_p), tendo como resposta a corrente I_p , corrente necessária para que ocorra a formação do filme de óxido. A carga total obtida no processo de crescimento do óxido é representada pela área gerada (Q_p) para cada E_f . Assim, a aplicação do potencial fornecido produz uma excitação na forma de uma onda triangular, promovendo a varredura nos dois sentidos, direto e inverso.

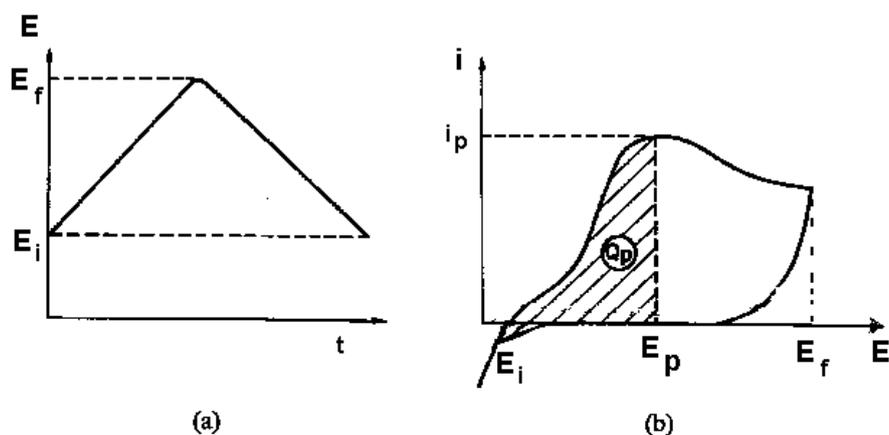


Figura 13: Esquema da perturbação (a) e sinal da resposta (b) da curva de Voltametria cíclica (BARD, 2001).

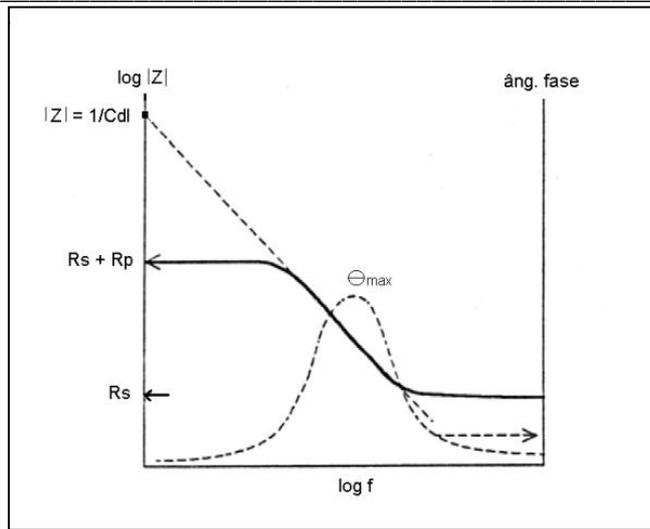
A carga obtida no processo eletroquímico, segundo a lei de Faraday ($Q = i \times t$), representa a integral da curva na região de potenciais aqui estudada. Esta área era obtida anteriormente com o auxílio de um planímetro e da velocidade de varredura empregada. Atualmente, os equipamentos eletroquímicos fornecem com segurança os valores das cargas envolvidas nos processos eletroquímicos.

4.2.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma eficiente ferramenta utilizada para caracterizar o estudo de superfície constituída de eletrodos revestidos de uma película de filme de alta resistência (MACDONALD, 1987). Está técnica tem sido muito empregada em sistemas eletroquímicos de análises de experimentação *in situ*, por ser um método de obtenção de medidas relativamente rápidas para uma grande variedade de materiais, sem acarretar danos ao material empregado (SANTOS, 2007).

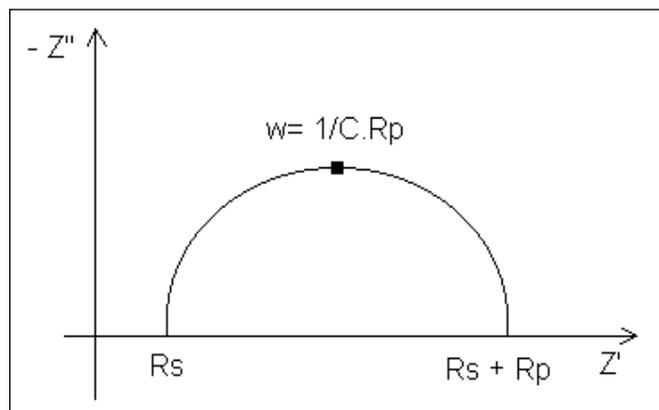
A técnica de EIE consiste em se aplicar uma perturbação alternada de corrente/potencial, em um sistema formado de eletrodo/eletrólito que obterá como resposta um sinal de corrente/potencial.

A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema que basicamente, pode ser interpretada como a obstrução à passagem de corrente elétrica através de um sistema. Esta obstrução é advinda da estrutura das moléculas, dos íons e da carga do eletrodo. Os parâmetros elétricos obtidos são resistência (R), capacitância (C) e indutância (I), basicamente. As formas de representar os dados de impedância são os diagramas de Bode ($\log f \times \log |Z| \times \theta$), que relaciona o ângulo de fase (θ) com a frequência (f) e Nyquist ($Z' \times -Z''$), que relaciona os valores da impedância real (Z') com a impedância imaginário (Z''), como mostram os desenhos esquemáticos das Figuras 14 e 15, respectivamente. Através do gráfico de Bode é possível analisar os parâmetros elétricos da superfície do filme, onde Z é a impedância do sistema, em altas frequências, tem-se R_s que é a resistência da solução. Já em baixas frequências ocorre o domínio da soma das resistências da solução (R_s) e da resistência de polarização (R_p). Em frequências intermediárias ($\theta \max$), este diagrama mostra uma reta com inclinação igual a -1 e extrapolando-se esta linha para o eixo $\log |Z|$ a $\omega = 1$ ($f = 0,16$ Hz) é possível obter valores da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}) através de $|Z| = 1/C_{DL}$.



(a)

Figura 14: Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (circuito de Randles).



(b)

Figura 15: Diagrama no plano complexo para um sistema eletroquímico simples (circuito de Randles).

4.3 Técnicas de Análise Superficial

4.3.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é imprescindível para caracterização de superfícies de materiais empregados nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, quando há a necessidade de informações quanto às características microestruturais (MALINSKA). As características e os detalhes da superfície de um material em escala micrométrica podem influenciar suas propriedades mecânicas (WENNBARGER, 1992). Segundo Da Silva (1998), a técnica de microscopia eletrônica é uma das mais utilizadas. A técnica consiste na irradiação de um feixe fino de elétrons de alta energia que varre a superfície da amostra, e como resultado desta interação, radiações são emitidas como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos e outros. Os sinais de maior interesse para que se obter as imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados, e a medida que os feixe de elétrons primários incidem sobre a amostra, os sinais são modificados de acordo com a variação das superfícies. Os sinais dos elétrons secundários fornecem imagens da topografia e são responsáveis pela alta resolução, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagens referentes à variação da composição do material (ITAL, 2010).

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

A caracterização pela técnica de XPS teve um crescimento considerável nas últimas décadas, sobretudo nas áreas da ciência, como os biomateriais, compósitos, nanotecnologia e outros.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) consiste em se aplicar um feixe de raios-X de alta energia sobre a amostra, esta promove a ejeção de elétrons dos orbitais mais internos, tendo com o princípio básico o efeito fotoelétrico. Dentre as técnicas de espectroscopia, o XPS consiste numa técnica que contribui de modo considerável para caracterização da superfície de materiais (ORÉFICE, 2006), sendo capaz de fornecer informações qualitativa e quantitativa da superfície de amostras de diferentes elementos (WANG, 2009).

Os espectros de XPS foram realizados através de um espectroscópio da VG, modelo ESCA 3000, em alto vácuo. A pressão de base na câmara experimental foi abaixo de 10^{-9} mbar.

4.4 Procedimento Experimental

4.4.1 Preparação das amostras

Inicialmente as amostras da liga de titânio Ti6Al4V foram preparadas de maneira a apresentar superfícies isentas de imperfeições no seu aspecto visual. A técnica de lixamento da superfície empregada foi a manual, com lixa d'água de granulometria 600 e posteriormente de 1200. Após a preparação da superfície as amostras foram lavadas abundantemente com água destilada.

Em seguida, fez-se a varredura cíclica (VC) de potenciais, a qual permite o estudo do comportamento da corrente em função do tempo, para o potencial aplicado.

A segunda etapa consistiu no crescimento do dióxido de titânio na superfície da liga Ti6Al4V. O método empregado foi o potenciostático. A varredura linear de potenciais foi realizada numa velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com intervalo de potenciais de - 1,0 a 1,0 V e de - 1,0 a 5,0 V.

O crescimento das películas de óxido foi realizado em três tipos de soluções que simulam os fluidos corpóreos: SBF, BAN e SBF revisada em temperatura de 37°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

A seguir, as amostras foram imersas em solução de sangue artificial e colocadas em banho-maria, em temperatura de 37°C . As amostras permaneceram imersas em solução por períodos de 10 dias e 30 dias, sempre em duplicatas.

Após o teste de dissolução espontânea, as amostras foram lavadas com água destilada, e então realizada a medição de potenciais em circuito aberto para a realização das medidas de impedância eletroquímica. Desta forma, aplicando-se o potencial igual ao de circuito aberto de cada sistema estudado, uma perturbação AC de amplitude igual a 25 mV numa faixa de frequência de 10 kHz à 100 mHz, realizou-se os experimentos via impedância eletroquímica. E, a seguir, foi realizado um novo crescimento das películas de óxido, de modo a reconstruir a camada que por ventura tenha sido dissolvida no processo de imersão, nas mesmas condições

eletroquímicas descritas anteriormente. Essa reconstrução do óxido de titânio nos permitiu avaliar a estabilidade (dissolução espontânea) dos óxidos nas amostras, nos tempos de 10 e 30 dias por meio das cargas envolvidas nestes processos.

As análises para a caracterização das superfícies foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do comportamento eletroquímico da liga ortopédica Ti6Al4V

O comportamento eletroquímico da liga Ti6Al4V foi avaliada através da técnica de voltametria cíclica (VC), em soluções SBF desenvolvida por KOKUBO (2006), a desenvolvida por BAN (1996) e a SBF revisada desenvolvida por KOKUBO (2006) *apud* BOHNER, (2009), soluções estas que simulam o fluido corpóreo, na composição, concentração dos íons presentes, temperatura e do pH do meio, descritas no Capítulo 4 (1.3). Contudo, conforme a Tabela 2, as soluções de trabalho, agora denominadas de solução 1, solução 2 e solução 3, respectivamente, apresentam como principal diferença, os diferentes íons presentes e concentrações das espécies em solução.

As diferenças básicas entre estas soluções são a baixa concentração do íon cloreto na solução de SBFrev, bem como a quase ausência das espécies advindas do reagente TRIS. Já para a solução apresentada por BAN e colaboradores (1996), a concentração do íon cloreto é menor quando comparada com as outras, que advém dos reagentes, NaCl e CaCl₂.H₂O. Uma espécie em maior quantidade e que pode afetar bastante o processo de crescimento do óxido e posterior osseointegração é a presença do íon fosfato, que nesta solução encontra-se em maior concentração.

Esta análise visa obter informações a respeito da estabilidade da película de óxido de titânio, nestas soluções, a qual se atribuiu como responsável pela sua boa resistência à corrosão.

Os perfis voltamétricos para as três soluções 1, 2 e 3 foram obtidos em dois diferentes potenciais finais de anodização, de 1,0 V e 5,0 V, numa velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ e temperatura aproximadamente de 37°C, condições estas de temperatura e meio que visam reproduzir as condições reais do corpo humano. Os intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V e -1,0 V a 5,0 V foram empregados visto que estes parâmetros já foram otimizados em nosso grupo de pesquisa (MARINO, 2006; GUGELMIN, 2009).

Nas Figuras 16 (a) e (b) são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos para a solução 1 no intervalo de potenciais de -1,0 até 5,0 V obtidos com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e temperatura de 37°C .

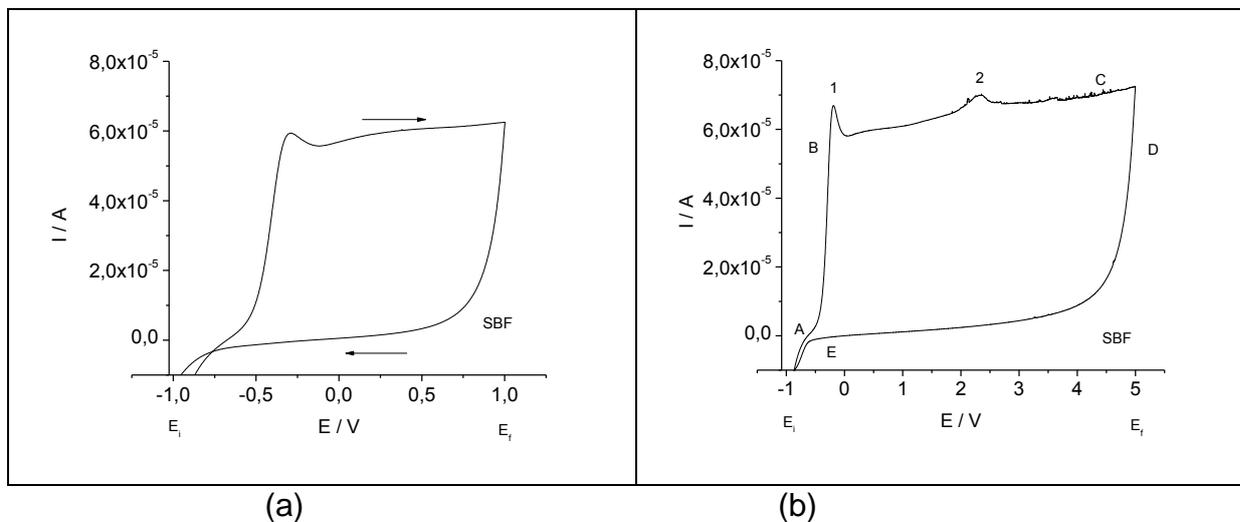
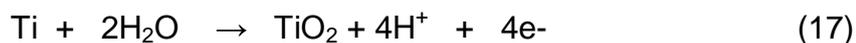


Figura 16 (a) e (b): Voltamogramas cíclicos para a liga Ti6Al4V na solução 1 nos intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} e temperatura de 37°C .

Os perfis voltamétricos cíclicos das Figuras 16 (a) e 16 (b) para o intervalo de potenciais citados de -1,0 V a 5,0 V apresentam um comportamento característico dos metais válvula. A Figura 16 (b) foi selecionada para a análise do comportamento eletroquímico da liga de titânio Ti6Al4V por apresentar uma faixa maior de potencial, que contém a região de potencial do voltamograma 16 (a) e dos demais voltamogramas a serem discutidos. E para melhor compreensão, o voltamograma foi dividido em regiões para análise.

A Figura 16 (b) para a liga de titânio Ti6Al4V apresenta todas as regiões bem definidas, típicas dos metais que sofrem a passivação, sem com isso apresentar a região de transpassivação. A região A indica a região onde a corrente apresenta valores catódicos. O início do aumento da corrente dá-se em torno de potencial - 0,6 V, e efetiva-se num aumento brusco da corrente culminando no surgimento do primeiro pico (1), indicando o início da região ativa (B) da liga metálica. Nesta região ocorre a dissolução do metal e a formação do óxido de titânio, basicamente TiO_2 , devido a migração de íons, segundo a reação de oxidação do titânio (PAN, 1996; OKASAKI, 1998 e NG, 2005):



Após a formação do óxido, caracterizada pelo aumento da corrente, esta decai, dando a origem ao primeiro pico (1) em potencial de aproximadamente - 0,25 V. O decaimento do valor da corrente confirma a formação do óxido de titânio (TiO_2), indicando a presença de uma fina película de caráter protetor, responsável pela boa resistência à corrosão na superfície da liga, impedindo a passagem da corrente. Após o surgimento do primeiro pico há uma queda nos valores da corrente indicando o início da região passiva (C) da liga de titânio Ti6Al4V. Nota-se que nessa região, em potencial próximo a 0 V até o potencial de inversão da varredura (E_f) 5,0 V, a variação da corrente é pequena, em função do potencial aplicado. Ainda na região passiva, surge um segundo pico (2) em potencial próximo de 2,5 V, que pode ser atribuído a formação de um óxido secundário ou a uma transformação de fases do produto corrosivo, que também foi relatado por Marino (1997) e Metikos (2003). A varredura de potencial inverte-se, em 5,0 V (D), observando-se a queda da corrente, que tende a zero. E, por fim, o intervalo de potenciais na região (E), compreendidos de (D) a (E), mostra a varredura de potenciais do sentido anódico (E_f) para o catódico (E_i). Nesta região, observa-se que a corrente é constante e se aproxima de zero sem a presença de picos, ou seja, não ocorre processos de redução do óxido de titânio (TiO_2) formado na superfície da liga Ti6Al4V. As Figuras 17 e 18 apresentam os resultados nas soluções de BAN e SBFrev e observa-se um comportamento semelhante ao verificado para a solução de SBF.

O mesmo critério adotado para a seleção dos perfis voltamétricos da solução 1, foi empregado para os perfis obtidos com as soluções 2 e 3.

Os perfis das Figuras 17 (a) e (b) assim como os das Figuras 18 (a) e (b) apresentam os perfis voltamétricos obtidos para as soluções 2 e 3, respectivamente, para os intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V e -1,0 V a 5,0V, similares aos da soluções 1, ressaltando que os perfis destas soluções foram obtidos sob os mesmos parâmetros.

O perfil da Figura 17 (b), como relatado, apresenta um comportamento similar às soluções 1 e 3. No entanto, no perfil da Figura 17 (b) observa-se para a região do primeiro pico (1) em potencial - 0,5 V, valor mais negativo ao obtido com a solução 1, sugerindo uma cinética mais rápida. Porém, após a queda da corrente que define o primeiro pico (1), esta se eleva novamente em aproximadamente - 0,20

V, aproximando-se assim dos valores apresentados para o perfil obtido com a solução 1.

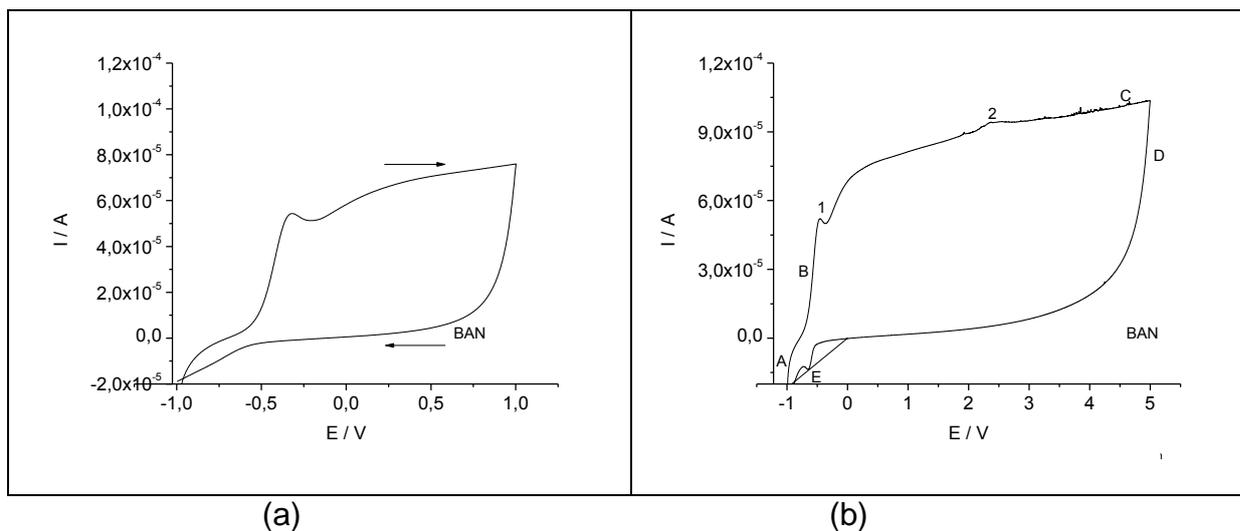


Figura 17(a) e (b): Voltamogramas cíclicos para a liga Ti6Al4V na solução 2. Nos intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) com velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de 37° C .

Diferentemente, para a Figura 18 (b) que após o surgimento do primeiro pico (1), o perfil mostra uma região com taxa de variação menor que na região B. A corrente, para a Figura 17 (b) eleva-se minimamente em potencial 2,5 V (mantendo a mesma ordem de grandeza $\rightarrow 10^{-5} \text{ A}$) assim como o observado para a Figura 16 (b), referente à solução 1, podendo indicar uma possível mudança de fase do óxido.

Em potencial acima de 2,5 V (Figura 17 b) observa-se uma elevação da corrente, região esta em que a reação de desprendimento de oxigênio (O_2) torna-se mais efetiva (METIKOS, 2003) sugerindo que este fenômeno pode estar associado à formação de defeitos pontuais. A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é referente à oxidação da água e trata-se de um processo concorrente à anodização do titânio. Este processo será melhor abordado no capítulo seguinte (5.2), onde serão discutidos os processos de crescimento e reconstrução dos óxidos. E, na região E observa-se um terceiro pico, região que corresponde ao aparecimento da reação de desprendimento de hidrogênio (H_2), em potencial próximo de 0,5 V (MARINO, 1997).

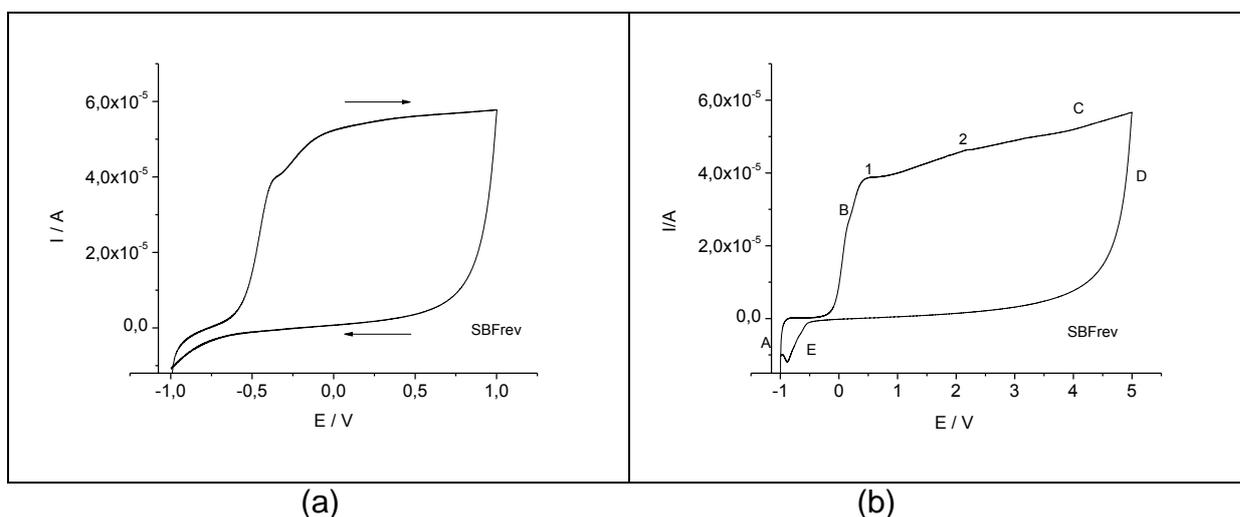


Figura 18 (a) e (b): Voltamogramas cíclicos para a liga Ti6Al4V na solução 3. Nos intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} e temperatura de 37° C .

Observa-se que os perfis voltamétricos do sistema Ti6Al4V da solução 3 são similares aos dos sistemas em soluções 1 e 2, apresenta a região ativa da liga de titânio em potenciais mais catódicos (B), onde ocorre a dissolução da liga, a região passiva (C), observada pelo decaimento dos valores da corrente com o surgimento do primeiro pico (1), em potencial próximo a 0,5 V indicando a presença do óxido de titânio (TiO_2) que passiva a superfície da liga, por todo o intervalo de potencial estudado. Ainda na região passiva da liga um sutil aumento da corrente foi observada, gerando o surgimento do segundo pico (2), em potencial próximo de 2,3 V, similar as soluções 1 e 2, associado à formação de um óxido secundário ou a uma transformação de fases do produto corrosivo. A partir deste potencial, observa-se o aumento nos valores da corrente, caracterizada pelo desprendimento de oxigênio, porém, sem o surgimento da região transpassiva da liga, característica apresentada pelos metais válvula. E finalmente, em potencial final (E_f) de varredura (5,0 V), ocorre a inversão da varredura anódica para o sentido catódico.

A análise dos perfis voltamétricos das figuras 16, 17 e 18 (a) e (b) mostram um comportamento similar entre as soluções, porém, pode-se destacar, em função das áreas geradas sob as curvas de crescimento, que a solução 1 apresenta menor desprendimento de oxigênio quando comparada as soluções 2 e 3. Cabe lembrar, que o processo de desprendimento de oxigênio é maior para a solução que teve um controle dos íons cloreto, advindo do reagente HCl e do reagente tamponante Tris, os quais foram adicionados apenas para controle do pH, seguido pela solução 2 que

apresenta uma concentração maior de íons fosfato. O desprendimento do gás oxigênio dá-se em potencial acima de 2,3 V para as três soluções, evidenciando ser uma característica da liga de titânio. Fato, também verificado por Melo e Metikos (2003). Nota-se que para as três soluções o potencial de crescimento do óxido (E_c) é diferente, sendo aproximadamente - 0,2 V, - 0,5 V e 0,2 V, respectivamente, evidenciando aqui as características de cada solução. Vale lembrar que as soluções apresentam em sua composição diferentes íons em diferentes concentrações, os quais podem interferir nos dados obtidos para cada solução. Como já mencionado, o comportamento mostrado para a solução 2, que apresenta um potencial de crescimento mais negativo, pode ser associado a cinética mais rápida para formação do óxido, visto que há mais oxigênio disponível para a formação do TiO_2 , advindo principalmente dos íons fosfato.

5.2 Processo de crescimento do filme de óxido de titânio sobre Ti6Al4V

O processo de crescimento do filme de óxido anódico sobre a liga de titânio Ti6Al4V foi realizado pelo método potenciodinâmico nos intervalos de potenciais de - 1,0 V a 1,0 V e - 1,0 V a 5,0 V, conforme descrito no capítulo 4.4.1. O crescimento do filme de óxido da Figura 19 foi realizado nas soluções 1, 2 e 3 que simulam os fluidos corpóreos em temperatura de 37°C (+/- 1°C) e reconstrução das películas após a imersão em sangue artificial durante 10 e 30 dias.

Para todas as curvas potenciodinâmicas, o estudo foi analisado e discutido com base nos voltamogramas de varredura linear de potencial para os intervalos de -1,0 V a 5,0 V, conforme justificado neste capítulo, item 5.1. As Figuras 19 (a) e (b) apresentam o perfil do processo de crescimento (curva A) e reconstrução (curva B) após imersão em sangue artificial durante 10 dias, para a liga Ti6Al4V empregando a solução 1.

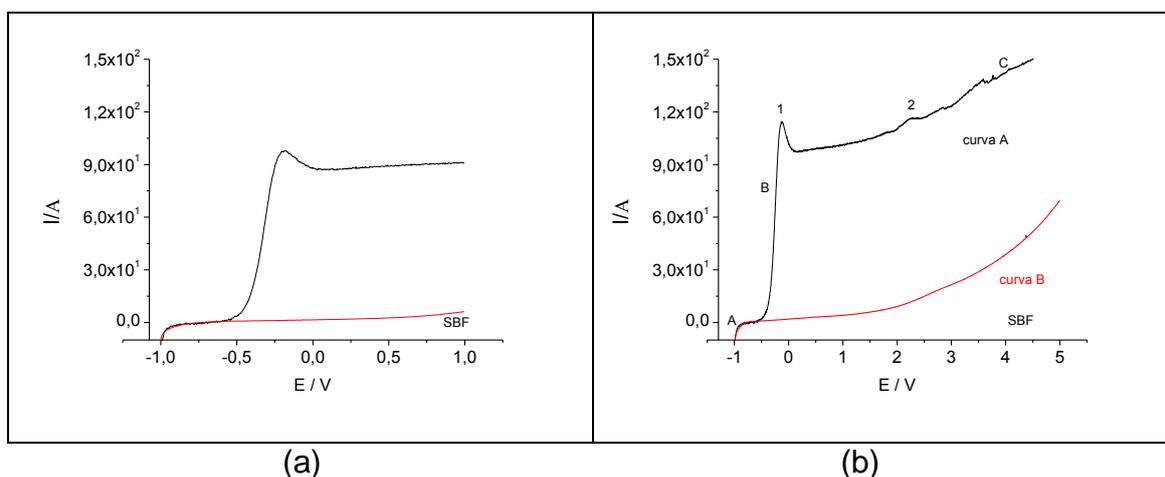


Figura 19 (a) e (b) – Voltamogramas de varredura linear para a liga Ti6Al4V na solução 1. Nos potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) imersa por 10 dias em sangue artificial com velocidade de varredura 50 mVs^{-1} em temperatura de 37°C . Curvas de crescimento (curva A) e de reconstrução (curva B).

Através dos voltamogramas obtidos pela varredura linear de potenciais para a liga de titânio Ti6Al4V, observa-se um comportamento característico dos metais do tipo válvula (MARINO, 2001; OLIVEIRA, 2007), apresentando as regiões ativa entre (B) e passiva (C) bem definidas.

O aumento inicial da corrente ocorre próximo de - 0,55 V, região ativa (B) da liga de titânio, onde ocorre a dissolução do metal, segundo a reação de formação do óxido (17):



Nesta região, o aumento da corrente indica a formação do dióxido de titânio. Este comportamento, característico dos metais válvula, demonstra uma superfície protegida pela presença do óxido de titânio, de espessura uniforme, conforme modelo a alto campo (MARINO, 1997). Este modelo sugere que o óxido cresce de forma irreversível com um campo elétrico constante no interior do filme do óxido, na ordem de $10^6 - 10^7 \text{ V.cm}^{-1}$. De acordo com o modelo de alto campo, ou seja, para cada aumento de potencial no crescimento do óxido se observará um acréscimo na espessura do óxido, independente do pH do meio, onde j é a densidade de corrente anódica para o metal, ε indica o campo elétrico no filme anódico e A e β são parâmetros atribuídos às características do material (MARINO, 1997), conforme cap.

3.1.1. O segundo pico (2) como já descrito pode ser atribuído a formação de um óxido secundário, ou ainda à uma transformação de fase do produto corrosivo (MARINO, 1997). Segundo o diagrama de Pourbaix (1974), acima de 1,2 V é possível a presença e estabilidade do óxido $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O aumento da corrente acentuado a partir de 3,2 V ocorre devido ao início da reação de desprendimento de oxigênio, segundo a reação de oxidação (BOCKRIS, 1972):



Para testar a estabilidade do filme de óxidos crescido na superfície da liga, as amostras foram imersas em solução de sangue artificial durante 10 e 30 dias, em temperatura de 37°C, simulando assim as condições do corpo humano. E, após estes prazos, fez-se nova varredura linear de potenciais nos intervalos de -1,0 V a 5,0 V. Essa nova varredura linear de potenciais é representada pelas curvas (B), presente nos voltamogramas, e fornece informações da estabilidade do filme anódico, ou seja, se durante o período de imersão ocorreu o processo de dissolução na película anódica. Neste caso, quanto maior for o processo de reconstrução do filme na superfície da liga, maior será a carga obtida na reconstrução (área sob a curva), logo, mais susceptível estará ao processo de dissolução. Por meio das cargas obtidas (cap. 4.2.1.) no processo de crescimento (Curva A) e reconstrução (curva B) dos óxidos de titânio foi possível avaliar a magnitude destes processos (Lei de Faraday $\rightarrow Q = i \times t$) realizando a integração da área sob as curvas de crescimento, ponto a ponto, conforme mostra a Figura 20 (área referente a reconstrução do filme de óxido dissolvido no processo de dissolução no processo de imersão). Cabe lembrar, que os valores das cargas envolvidas nos processo são fornecidas pelo equipamento eletroquímico Voltalab – Radiometer.

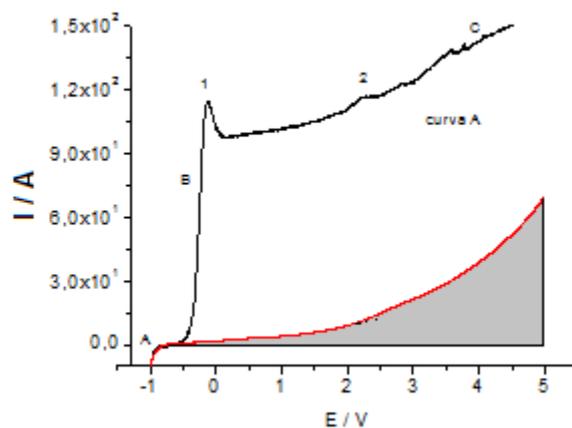


Figura 20: Voltamogramas de varredura linear para a liga Ti6Al4V na solução 1. No intervalo de potenciais de -1,0 V a 5,0 V imersa por 10 dias em sangue artificial com velocidade de varredura de 50 mV/s^{-1} em temperatura de 37° C . Curva de crescimento (curva A) e de reconstrução (curva B). Detalhe da área referente à dissolução do óxido (em destaque) no período de dissolução.

Ainda a respeito das Figuras 19 (a) e (b), comparando-se as curvas de reconstrução (curvas B) obtidas para o intervalo de 10 dias em solução de sangue artificial, o perfil da Figura 19 (a) apresenta, a princípio, menor reconstrução de óxido do que o perfil da Figura 19 (b), em função do potencial aplicado. A elevação da corrente ocorre em potenciais posteriores a 0,5 V, indicando pouca reconstrução do óxido para a Figura 19 (a) $0,003 \text{ mC/cm}^2$ e uma carga maior para a Figura 19 (b), $0,20 \text{ mC/cm}^2$, conforme mostrado na Tabela 3 (item 5.3). Analisando as cargas envolvidas no processo para as Figuras 19 (a) e (b), vale ressaltar que a maior carga refere-se ao maior intervalo de potencial, conforme dados apresentados na Tabela 3. Como a carga de formação está diretamente relacionada à espessura do óxido, pode-se afirmar que para potenciais mais elevados, o óxido será mais espesso. Lembrando que em potenciais acima de 2,0 V, a reação de desprendimento de oxigênio é mais acentuada, o que também contribui para o aumento do valor da carga envolvida no processo. Mas, os óxidos crescidos em potenciais maiores possuem uma camada externa porosa, que é mais susceptível ao processo de dissolução (MARINO, 1997; LOHRENGEL, 1993; SCHMUKI, 2002).

A Figura 21 (a) e (b) apresentam os perfis voltamétricos obtidos com a solução 2 para os intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V e -1,0 V a 5,0 V, depois do teste de imersão em solução de sangue artificial durante 10 dias e varredura de 50 mV/s^{-1} .

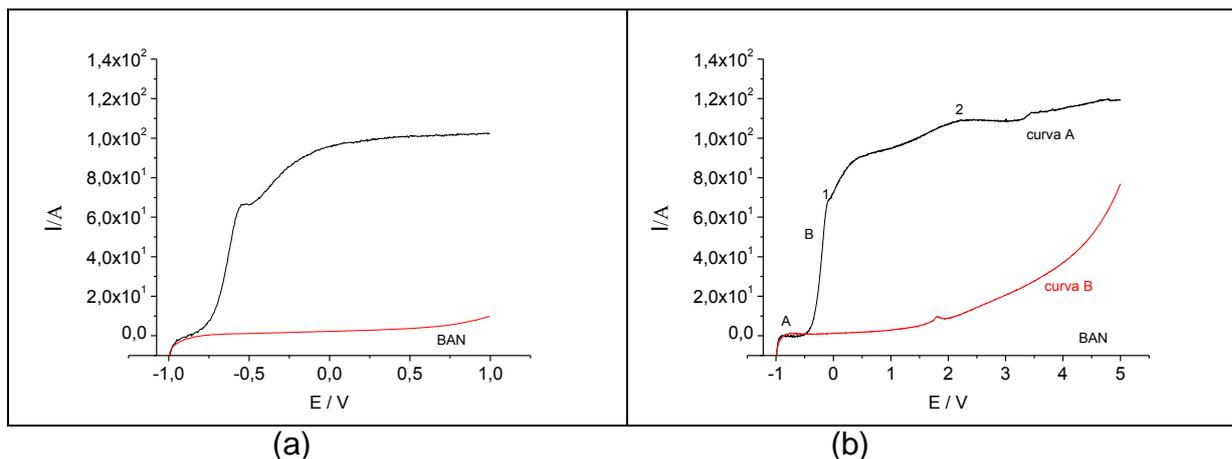


Figura 21 (a) e (b): Voltamogramas de varredura linear para a liga Ti6Al4V na solução 2. Nos intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) imersa por 10 dias em sangue artificial com velocidade de varredura de 50 mV/s^{-1} em temperatura de 37° C . Curva de crescimento (curva A) e de reconstrução (curva B).

As curvas de reconstrução (curva B) das Figuras 21 (a) e (b) confirmam a relação entre a espessura da película de óxido formado em função do potencial aplicado, ou seja, a espessura das películas de óxido anódico formado em potenciais menores são menos espessas do que aquelas formadas em potenciais maiores, ou seja, há um aumento de carga elétrica envolvida quando o $E_f = 5,0 \text{ V}$. Estudos realizados (MARINO, 1997) com o metal Ti puro indicaram uma taxa de anodização da ordem de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$. Sendo assim, pode-se estimar as espessuras dos óxidos crescidos sobre o Ti6Al4V (90% de Ti): num $E_f = 5,0 \text{ V}$ a espessura é $\approx 12,5 \text{ nm}$ e em $1,0 \text{ V}$, aproximadamente $2,5 \text{ nm}$.

As Figuras 22 (a) e 22 (b) apresentam os perfis voltamétricos obtidos em solução 3 para os intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V e -1,0 V a 5,0 V imersa em solução de sangue artificial, no período de 10 dias, respectivamente.

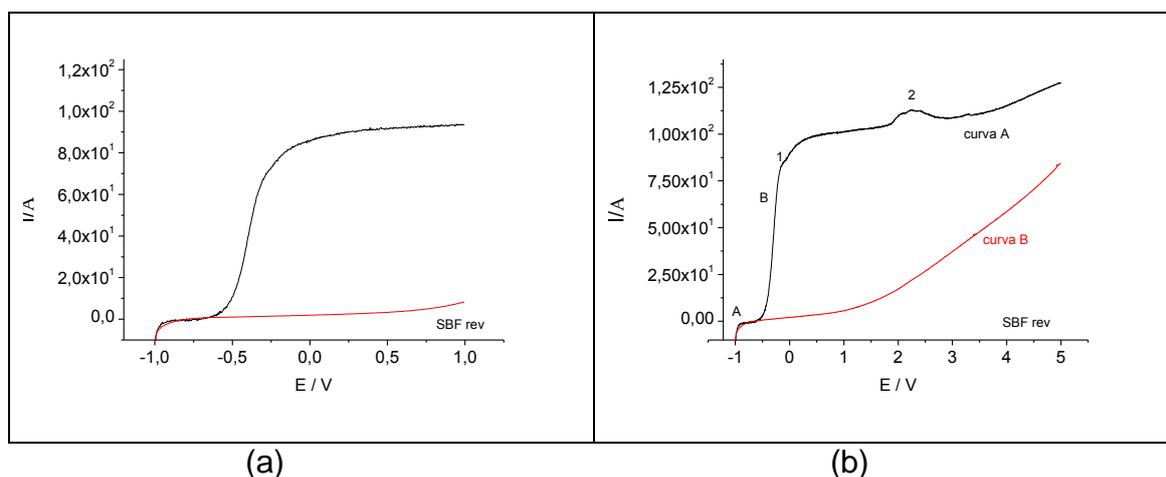


Figura 22 (a) e (b): Voltamogramas de varredura linear para a liga Ti6Al4V na solução 3. Nos intervalos de potenciais de -1,0 V a 1,0 V (a) e -1,0 V a 5,0 V (b) imersa por 10 dias em sangue artificial com velocidade de varredura de 50 mV/s^{-1} em temperatura de 37°C . Curva de crescimento (curva A) e de reconstrução (curva B).

Igualmente, como para as soluções 1 e 2 os perfis voltamétricos do sistema Ti6Al4V para a solução 3 evidenciam o mesmo comportamento, ou seja, regiões ativa e passiva da liga bem definidas para o intervalo de potenciais aplicados.

As cargas de reconstrução envolvidas neste sistema (solução 3) para imersão durante 10 dias, são similares aos outros sistemas (soluções 1 e 2). Contudo, as cargas envolvidas no processo de reconstrução, após o tempo de imersão durante 30 dias são maiores que as cargas de reconstrução para as soluções 1 e 2, sugerindo assim, que este sistema é mais susceptível ao processo de dissolução. Nesta solução praticamente não há a presença do reagente Tris que funciona como um tamponante da solução, podendo haver a participação mais efetiva dos íons presentes, bem como o desprendimento de oxigênio.

A análise de cada sistema em função da área sob as curvas de crescimento, em condições semelhantes ao do organismo humano, além, das cargas envolvidas no crescimento e reconstrução, e dos valores de potencial de pico apresentados, nos permite observar que a solução SBFrev apresenta um comportamento que sugere menor estabilidade das películas de óxido e do sistema Ti6Al4V/TiO₂/SBFrev., quando comparada às soluções 1 e 2.

5.3 Estabilidade dos óxidos anódicos sobre Ti6Al4V em meio de sangue artificial

Como observado, as curvas de reconstrução do filme de óxido de titânio nos fornecem importantes informações semi-quantitativas com relação ao óxido dissolvido nos diferentes tempos de imersão estudados, permitindo assim que se avalie a estabilidade (dissolução espontânea) do óxido crescido sobre a superfície da liga Ti6Al4V. Esta informação é obtida pela razão da carga reconstruída após o intervalo de imersão e a carga de formação do filme, segundo a equação:

$$T_x = Q_r / Q_f \times 100 \quad (19)$$

onde, T_x é a taxa de reconstrução do filme, Q_r a carga de reconstrução do óxido que dissolveu em imersão e Q_f a carga de formação obtida no crescimento do óxido. Este parâmetro será discutido no item 5.4.

Neste caso, o processo de dissolução espontânea na liga Ti6Al4V pode ser avaliado a partir da reconstrução ocorrida no filme do óxido formado, em função do tempo de imersão (dissolução espontânea). O crescimento foi realizado mantendo as mesmas condições iniciais de análise para as três soluções empregadas, garantindo assim a reprodutibilidade do sistema. As condições empregadas foram aquelas já citadas no capítulo 4 – Material e Métodos.

Na Tabela 3, 4 e 5 são mostradas as cargas envolvidas no processo de crescimento e reconstrução do filme fino de óxido formado empregando-se as soluções 1, 2 e 3. As magnitudes das cargas envolvidas no processo de crescimento são da ordem de 10^{-4} C.cm⁻², enquanto que para a solução 3 é 10^{-5} C.cm⁻², e, a carga de reconstrução de 10^{-6} C.cm⁻², para as três soluções, ordem de grandeza esta que caracteriza um fino filme na superfície da liga.

Se compararmos esta magnitude de carga envolvida no processo de dissolução do sistema Ti6Al4V/TiO₂ com sistemas a base de metais como Au e Pt podemos supor que uma ou duas monocamadas estão sofrendo dissolução (BOCKRIS, 1972). Visto que o óxido inicial já é bastante fino, o processo de dissolução se estabelece e pode ser avaliado nesta pesquisa.

Na análise das cargas envolvidas no processo de crescimento (curva A) e de reconstrução (curva B), em função das áreas sob as curvas A e B, obtidas através da técnica potenciodinâmica de varredura linear de potenciais, para o intervalo de

potenciais de - 1,0 V e 5,0 V (Tabela 3) pode-se observar a relação entre a carga obtida no crescimento (e reconstrução) do fino filme de óxido formado em função do potencial aplicado. Assim, Q_c é a carga de crescimento, em mC/cm^2 , do filme de óxido de titânio, antes do processo de dissolução em solução de sangue artificial, e Q_r a carga de reconstrução, após o processo de dissolução.

Tabela 3 – Carga (Q) de crescimento do óxido de titânio (TiO_2), na solução de SBF antes e depois do teste de imersão.

Solução 1			
Potencial (V)	Tempo (dias)	Carga (Q_c) (mC/cm^2)	Carga (Q_r) (mC/cm^2)
1	10	0,12	0,003
5	10	0,62	0,20
1	30	0,14	0,002
5	30	0,60	0,15

Inicialmente, comparando as cargas de crescimento para as amostras 1 e 2 nota-se que cargas maiores são obtidas para potenciais mais elevados, independente do tempo de imersão em solução de sangue artificial. Para as cargas obtidas na reconstrução do óxido, ou seja, após o intervalo de imersão, observam-se o mesmo comportamento, independente do tempo de imersão, maiores cargas para potenciais mais elevados. As cargas no processo de crescimento são praticamente constantes para cada potencial final, ou seja, $\approx 0,13 mC.cm^{-2}$ e $\approx 0,61 mC.cm^{-2}$ para 1,0 V e 5,0 V respectivamente, em solução de SBF, obtidas em amostras diferentes mas produzidas nas mesmas condições, logo, as cargas de crescimento não deveriam mesmo variar.

A análise das curvas de reconstrução também nos permite avaliar o comportamento da película de óxido quanto ao processo de dissolução espontânea (imersão em solução de sangue artificial), pois, esta solução contém íons como cloreto (Cl^{1-}) e fósforo (PO_4^{3-}), simulando as mesmas condições *in vivo*. Comparando as cargas de reconstrução obtida para o mesmo intervalo de potencial para os prazos de imersão de 10 e 30 dias, a magnitude do processo de dissolução é ordem de $10^{-6} mC.cm^{-2}$. Desta forma, a carga de reconstrução é da ordem $0,002 mC.cm^{-2}$ para óxidos crescidos em 1,0 V, e da ordem de $0,17 mC.cm^{-2}$ para óxidos crescidos a 5,0 V, independente do tempo de imersão em sangue artificial. Cabe

ressaltar que como há o envolvimento de pequenas cargas no processo de reconstrução das películas de óxido, a avaliação do tempo de imersão será melhor evidenciada no estudo das taxas de reconstrução envolvidas no sistema.

Outro dado que chama a atenção, é a relação entre a carga obtida em potencial de 1,0 V e 5,0 V e os valores da corrente. Os menores valores de cargas apresentam também menores valores da corrente, fato que está associado às condições superficiais do óxido obtido, evidenciando que a película crescida em potencial de 1,0 V é mais resistente (protetora) à passagem de corrente, podendo indicar uma superfície mais compacta, que aquela formada em potencial de 5,0 V. Esta última permite maior passagem de corrente devido à possivelmente uma superfície mais porosa (MILOSEV, 2000 e PAN, 1996).

O óxido do sistema eletroquímico aqui estudado, Ti6Al4V/óxido/solução corpórea, é do tipo bi-camada, ou seja, possui uma camada interna mais compacta e uma externa, porosa, em função do potencial aplicado (METIKOS, 2000; OLIVEIRA, 2003). Com o aumento do potencial de crescimento dos óxidos, neste caso 5,0 V, há o aumento da espessura desta camada porosa e conseqüentemente da susceptibilidade da mesma a sofrer dissolução e/ou selamento de poros. Nesta etapa é possível destacar que em solução de SBF revisada, a reação paralela de despreendimento de oxigênio foi mais efetiva após o tempo de imersão do sistema durante 30 dias em meio de sangue artificial.

Tabela 4 – Carga (Q) de crescimento do óxido de titânio (TiO₂), antes e depois do teste de imersão

Solução 2			
Potencial (V)	Tempo (dias)	Carga (Q _c) (mC/cm ²)	Carga (Q _r) (mC/cm ²)
1	10	0,15	0,005
5	10	0,54	0,10
1	30	0,10	0,004
5	30	0,57	0,20

Tabela 5 – Carga (Q) de crescimento do óxido de titânio (TiO₂), antes e depois do teste de imersão.

Solução 3			
Potencial (V)	Tempo (dias)	Carga (Q _c) (mC/cm ²)	Carga (Q _r) (mC/cm ²)
1	10	0,12	0,004
5	10	0,57	0,15
1	30	0,09	0,014
5	30	0,54	0,36

Um fato relevante a destacar é a carga da reconstrução, para o potencial de 5,0 V na solução 3 para imersão em 30 dias. A carga após o processo de dissolução é mais elevada se comparada com as cargas obtidas para as soluções 1 e 2. Sendo que estas mostram cargas de reconstrução próximas e que as condições iniciais são idênticas para as três soluções. Fato este que permite constatar, novamente, a maior carga envolvida no processo de reconstrução da película para a solução 3 (SBFrev.). Lembrando que esta solução apresentou maior carga envolvida no processo de desprendimento de O₂ quando comparada com as soluções 1 e 2 (perfis voltamétricos das Figuras 19, 21 e 22), podendo assim sugerir uma instabilidade do sistema Ti6Al4V/óxido/SBFrev.

5.4 Taxa de reconstrução dos óxidos de titânio e Ti6Al4V

A presença do filme de óxido de titânio anódico formado na superfície de um biomaterial exerce um papel importante no processo de osseointegração. Várias pesquisas mostram que há uma grande concordância quando se relata as propriedades do filme de óxido anódico formado na superfície metálica do elemento titânio e suas ligas (FEKRY, 2009; BADAWEY, 2009).

A estabilidade de um filme de óxido é verificada em função do processo de dissolução, que é causado devido à ocorrência da transferência de íons no interior do filme. Sendo inúmeros os fatores que ocasionam o processo de dissolução como: a sua estrutura, contorno dos grãos, porosidade além de vários outros (SCHULTZE, 2000; SCHMUKI, 2002).

Para avaliar melhor as cargas envolvidas nos possíveis processos de dissolução foi realizada a análise das taxas de reconstrução (relação entre cargas de reconstrução e das cargas de formação das películas de óxido após imersão em sangue artificial (Tabela 6)).

Tabela 6: Taxa de reconstrução do óxido de titânio (TiO_2), em função do potencial aplicado para as soluções 1, 2 e 3.

Potencial (V)	Tempo (dias)	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3
1,0	10	2,56%	3,2%	3,5%
5,0	10	32,2%	32,3%	27,9%
1,0	30	5,8%	3,96%	15,7%
5,0	30	25,2%	34,5%	67,4%

Após análise da Tabela 6, pode-se observar um percentual de dissolução em torno de 3,5% para óxidos crescidos em 1,0 V, para as soluções 1, 2 e 3, independentemente do tempo de imersão em sangue artificial e da solução de crescimento destas películas. Com exceção para o óxido crescido em SBF rev, onde

há o desprendimento de oxigênio, a partir de aproximadamente 1,0 V, de forma mais efetiva. Esta reação paralela influencia nos valores da carga e conseqüentemente das taxas obtidas. Quando os óxidos são mais espessos (5,0 V), há a maior dissolução ($\approx 30\%$) devido à presença da camada porosa, concordante com os perfis voltamétricos e a análise das cargas elétricas. Novamente para a solução 3, há a influência da reação paralela de desprendimento de oxigênio nesta solução.

Para este estudo realizado na liga de titânio Ti6Al4V em diferentes soluções, utilizando a técnica potenciodinâmica, através dos dados obtidos, pode-se afirmar que em função dos resultados obtidos e da discussão, a solução 3 apresentou maior dissolução da película de óxido formado, enquanto, que as soluções 1 e 2, apresentaram magnitudes semelhantes entre si. Convém ressaltar, que a solução 3 foi aquela em que o reagente tamponante tris (tris-hidroximetilaminometano) foi empregado somente para correção do pH do meio, o que pode ter influenciado no comportamento apresentado.

5. 5 Caracterizações superficiais

5.5.1 Caracterização elétrica via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica da qual se pode estudar a resistência à corrosão de sistemas eletroquímicos. Por esta técnica pode-se obter informações sobre diferentes processos de eletrodo.

Desta forma, através de parâmetros como resistências e capacitâncias, pode estudar as mudanças ocorridas no filme sobre a liga e no eletrólito com o tempo de imersão.

Os experimentos foram realizados em superfícies recobertas com óxido crescido anodicamente via potenciodinâmica para as soluções 1, 2 e 3 em temperatura de 37°C no intervalo de potencial de -1,0 V a 1,0 V e -1,0 V a 5,0 V.

A Figura 23 mostra o espectro de impedância, na forma do diagrama de Nyquist para a liga de titânio Ti6Al4V recoberta com o óxido anódico (TiO₂) obtidos com a solução 1 (SBF) após o teste de imersão.

Estes espectros são característicos do comportamento típico dos metais que formam uma fina película de óxido protetor, como é o caso das ligas de titânio. O diagrama de Nyquist mostra a formação do semicírculo em resposta ao potencial aplicado onde há a combinação das impedâncias capacitiva e resistiva. Em altas frequências há o predomínio da resposta da resistência da solução, R_s (resistência ôhmica) e em baixas frequências predomina as resistências ôhmica e de polarização ($R_s + R_p$) e também há um processo difusional (impedância de Warburg), já na faixa de frequências intermediárias o predomínio de resposta é capacitiva. O processo de difusão é caracterizado pelo ângulo de fase em 45°, em faixas de baixas frequências, que pode estar ocorrendo em função de interações entre os íons presentes na solução com o filme de óxido na superfície da liga, fato este não observado em soluções ácidas, básicas e fisiológicas, como PBS e Ringer.

Este comportamento difusional pode ser interpretado como decorrente dos processos na interface com os íons fosfato presentes em maior concentração nestes tipos de soluções.

As resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p) foram obtidas diretamente dos espectros de Nyquist, sendo que a resistência de polarização foi estimada através dos valores de impedância, a partir da região de altas frequências,

ao eixo real (região de baixas frequências). Já a capacitância é determinada pelo ponto máximo de frequência no semicírculo, ou seja, $\omega_{\max} = 1/C.R_p$, onde $\omega = 2\pi f$.

O valor das capacitâncias obtidas da interface entre o metal/solução é praticamente constante, sendo a mesma da ordem de 10^{-6} F.cm⁻², valores característicos para um filme de óxido fino de titânio (MELO, 2003). Mas, do tipo protetor devido à ordem de magnitude das resistências, isto é, em torno de 10^5 Ω.cm².

A comparação dos espectros obtidos com as soluções 2 e 3 com o espectro obtido com a solução 1 mostram (apêndice I) um comportamento semelhante entre as três soluções, indicando assim, que as diferentes soluções empregadas não apresentaram nenhuma variação na tendência do comportamento do sistema, apenas variações nos valores de resistências e capacitâncias.

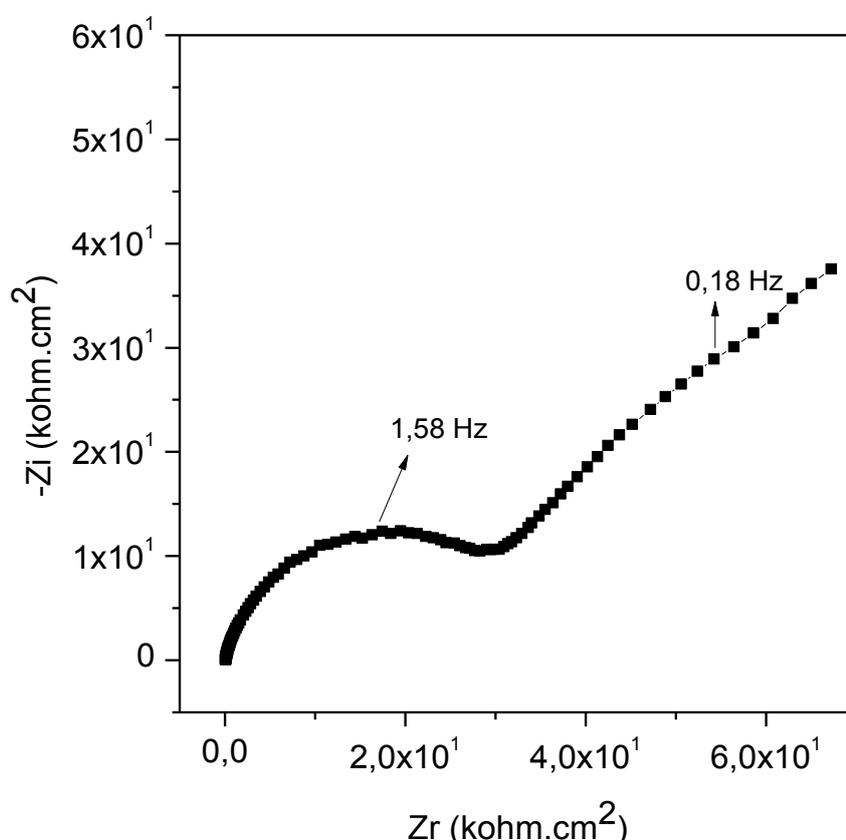


Figura 23: Espectro de Impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V, numa amplitude 25 mV, e no E_{dc} igual ao de E_{ca} , para a solução 1 (SBF), após o teste de imersão de 10 dias. Diagrama de Nyquist.

As tabelas 7, 8 e 9 mostram as resistências dos filmes crescidos até 1,0 V e 5,0 V antes (R_{fa}) e depois do teste de imersão (R_{fd}) obtidas para as soluções 1, 2 e 3 para 10 e 30 dias.

Para a solução 1, conforme mostra a Tabela 7, os valores de resistência do filme evidencia que independente do potencial de obtenção dos óxidos, 1,0 V ou 5,0 V há a diminuição da resistência do filme (R_{fd}) após o processo de dissolução em solução de sangue artificial. No entanto, para todas as películas de óxidos crescidos em potencial de 1,0 V, os valores das resistências são maiores do que de 5,0 V após o teste de imersão, indicando que estas películas são mais compactas e resistentes. Já as películas crescidas em potencial de 5,0 V, as resistências são menores devido à presença de um óxido mais poroso, ou seja, um óxido do tipo bi-camada, sendo a camada interna mais compacta e a camada externa mais porosa, resultando numa maior susceptibilidade à processos de dissolução. Dados estes que confirmam a análise e discussão dos voltamogramas na seção 5.2, ou seja, que evidencia maior dissolução para as películas crescidas em potencial de 5,0 V.

Tabela 7: Resistência do filme anódico, obtido para a solução 1, antes e depois do teste de imersão em solução de sangue artificial

Potencial	R_{fa} (kohm.cm ²)	Tempo	R_{fd} (kohm.cm ²)
1,0 V	151	10 dias	140
5,0 V	170	10 dias	77
1,0 V	125	30 dias	122
5,0 V	114	30 dias	75

Já para a solução 2, a Tabela 8 mostra que a resistência das películas após o processo de dissolução são maiores, indicando a possível ocorrência do fenômeno de selamento dos poros, também relatado por Pan (1996) ao pesquisar o óxido de titânio na superfície do titânio em solução de PBS. O selamento dos poros ocorre para todas as camadas da película de óxido do tipo barreira, independente do potencial de crescimento e do tempo de imersão em solução de sangue artificial, mas, exceto para a amostra de óxido crescido até 5,0 V imersa por 30 dias em solução de sangue artificial.

Tabela 8: Resistência do filme anódico, obtido para a solução 2, antes e depois do teste de imersão em solução de sangue artificial.

Potencial	R_{fa} (kohm.cm ²)	Tempo	R_{fd} (kohm.cm ²)
1,0 V	86	10 dias	107
5,0 V	74	10 dias	129
1,0 V	90	30 dias	105
5,0 V	77	30 dias	58

Observando as magnitudes das resistências das películas de crescimento do óxido do tipo barreira nas diferentes soluções, as películas do filme crescido na solução 2 apresentam os menores valores de resistência, ou seja menores que 90 k Ω .cm², o que caracteriza uma camada menos resistiva (pouco protetora), quando comparada com as soluções 1 e 3. Os valores das resistências para as películas de óxido crescido nas soluções 1, 2 e 3 são da ordem de 114 Ω .cm², 74 Ω .cm² e 102 Ω .cm², evidenciando um filme menos resistivo para a solução 2. Contudo, nota-se que para as mesmas condições de crescimento, para solução 3, se comparado os valores das resistências do filme crescido antes e depois do processo de dissolução, pode-se observar uma queda mais expressiva. Fato este, que pode estar associado ao pH do meio, do controle do reagente tamponante tris (tris-(hidroximetil)aminometano), dos diferentes íons e concentração destes. O pH das soluções foram medidos após a realização da técnica de voltametria cíclica, sendo observado queda nestes valores, e que a solução 3 apresentou o menor pH, seguido pela solução 2 e 1, sendo estes, pH 7,0, 7,1 e 7,4 respectivamente, o que pode ter influenciado na queda da resistência do filme de óxidos.

E finalmente para a solução 3 (SBFrev), observa-se através das resistências apresentadas na Tabela 9 que também há o processo de dissolução caracterizado pela diminuição da resistência do filme após o teste de imersão em solução de sangue artificial, sendo que o processo de dissolução após 30 dias, independentemente do potencial de crescimento do filme de óxido é mais acentuado.

Tabela 9: Resistência do filme anódico, obtido para a solução 3, antes e depois do teste de imersão em solução de sangue artificial.

Potencial	R_{fa} (kohm.cm ²)	Tempo	R_{fd} (kohm.cm ²)
1,0 V	141	10 dias	119
5,0 V	102	10 dias	127
1,0 V	153	30 dias	32
5,0 V	108	30 dias	41

Esses dados confirmam estudos de Cigada (1992) e Krupa (2003) que investigaram o comportamento do filme de óxido anodizado em eletrólito ácido (H_3PO_4) sobre a liga Ti6Al4V com espessuras diferentes, indicando que espessuras maiores do óxido formado em soluções que contém íons de cálcio e fósforo influenciam a resistência à corrosão, isto é, o aumento do tempo de imersão acarreta queda da resistência à corrosão. Este fato pode indicar a presença de um filme menos protetor que aquele crescido na solução de SBF. Analisando o filme de óxido crescido em 5,0 V após 10 dias em solução de sangue artificial, há um aumento da resistência da película do filme, podendo caracterizar o selamento dos poros da camada externa, devido aos íons advindo da solução de sangue artificial, como exemplo, o íon fosfato (PAN, 1996). O fenômeno do selamento dos poros do óxido anódico ocorre devido à precipitação de compostos hidratados dentro dos poros do óxido, verificado por considerável quantidade de íons incorporados a parte externa do filme anódico. Sugerindo assim a presença de um óxido bi-camada, sendo uma camada de um óxido mais protetor (interna) e a segunda por um óxido mais poroso na camada externa. Lembrando que as soluções aqui estudadas apresentam diferentes íons em sua composição, fator que pode influenciar o comportamento da liga nas situações pesquisadas, como salientado por Bohner (2009).

Após a análise dos gráficos de crescimento e reconstrução da película do filme de óxido e suas resistências antes e após o processo de dissolução espontânea é possível concluir que a solução 1 (SBF) conferiu melhor estabilidade dos óxidos que quando obtidos nas soluções 2 e 3. Cabe ressaltar que não há a reação de desprendimento de gás oxigênio na caracterização por impedância eletroquímica devido ao potencial aplicado ser igual ao de circuito aberto, em torno

de 0,6 V, ou seja, distante do intervalo de potenciais que ocorre a liberação de gás. Desta forma, a análise das resistências de polarização está isenta de qualquer influência desta reação paralela. E que, portanto, na solução de SBFrev, os óxidos obtidos são menos estáveis, mostrando maior susceptibilidade ao processo de dissolução em fluidos humanos.

5.5.2 Caracterização morfológica via microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras da liga de titânio Ti6Al4V recoberta com o fino filme de óxido anódico crescido em potencial de 1,0 V e 5,0 V, antes e depois do teste de imersão em solução de sangue artificial para o prazo de 30 dias, foi analisada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 24 mostra a superfície da liga Ti6Al4V lixada com lixa de granulometria 600, apresentando apenas o óxido crescido ao ar (espontâneo) para análise comparativa entre as superfícies recobertas com o TiO₂ crescido em potenciais de 1,0 V e 5,0 V. Nesta imagem pode-se observar os riscos bastante evidentes do processo de lixamento.

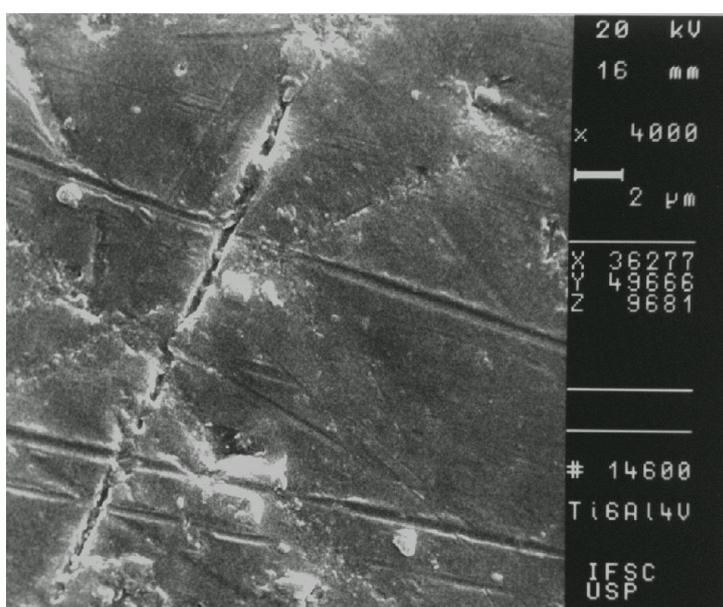
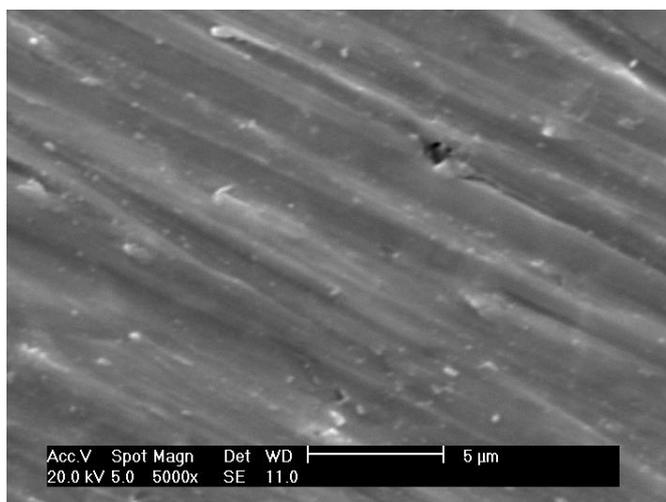


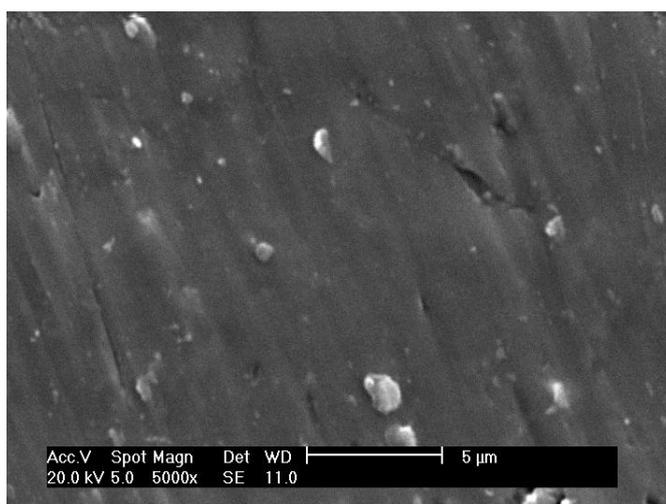
Figura 24: Fotomicrografia da superfície da liga Ti6Al4V preparada em lixa de granulação 600. Aumento: 4000x (MARINO, 1997).

As Figuras 25, 26 e 27 (a), (b) e (c) mostram as superfícies da liga de titânio Ti6Al4V recobertas com a película de óxido anódico para 1,0 V e 5,0 V nas soluções 1, 2 e 3, antes e após o teste de imersão em solução de sangue artificial.

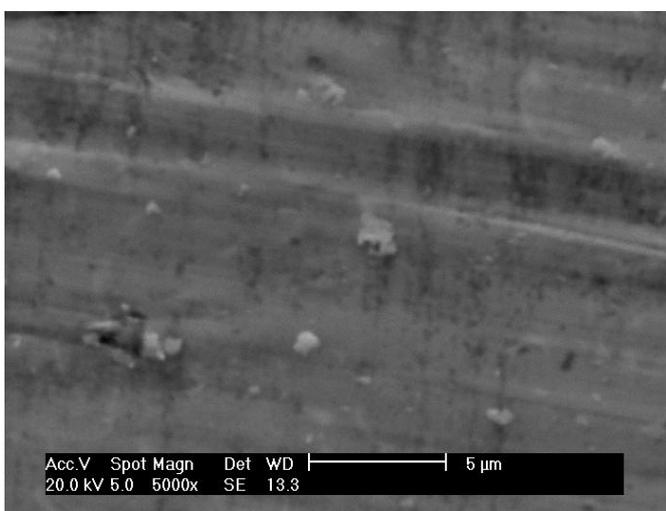
As imagens apresentam sulcos nas superfícies, características próprias do polimento empregado no preparo das amostras, conforme descrito no Cap. IV, e há a presença da fina película da camada de óxido crescido anodicamente pela técnica potenciodinâmica. Também é possível observar que as superfícies da liga de titânio estão totalmente recobertas com a película de óxido de forma homogênea, onde os sulcos provenientes do polimento são preenchidos pelo óxido que não apresenta morfologia definida. Já quando o óxido é crescido a 5,0 V (Figura 26 (a), (b) e (c)), os sulcos são menos evidentes, por tratar-se de um óxido mais espesso, e que por isso recobrem melhor a superfície da liga.



(a)

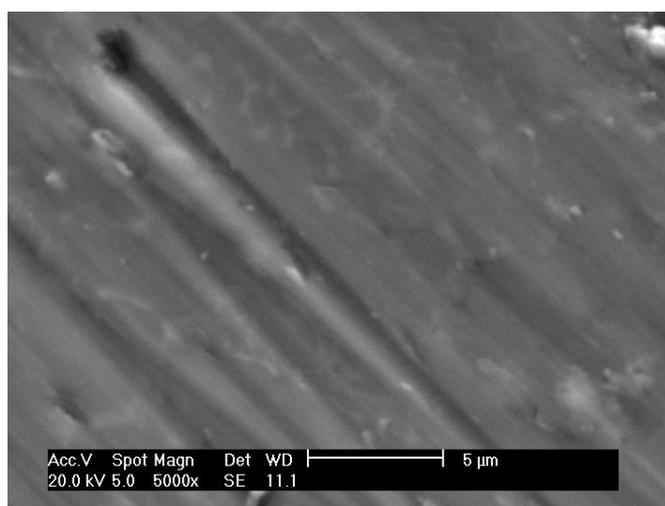


(b)

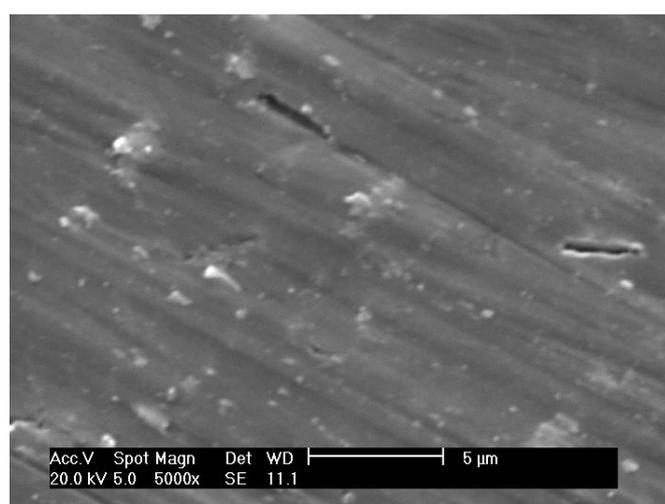


(c)

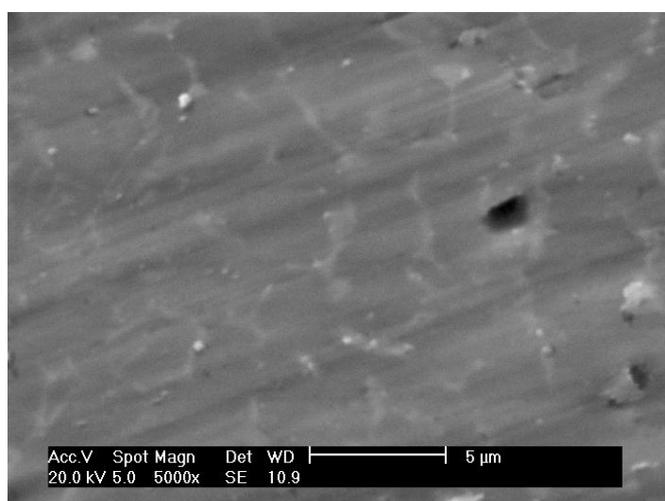
Figura 25: Fotomicrografias das superfícies da liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V na solução 1, 2 e 3, respectivamente, antes do teste de imersão. Aumento de 5000x.



(a)

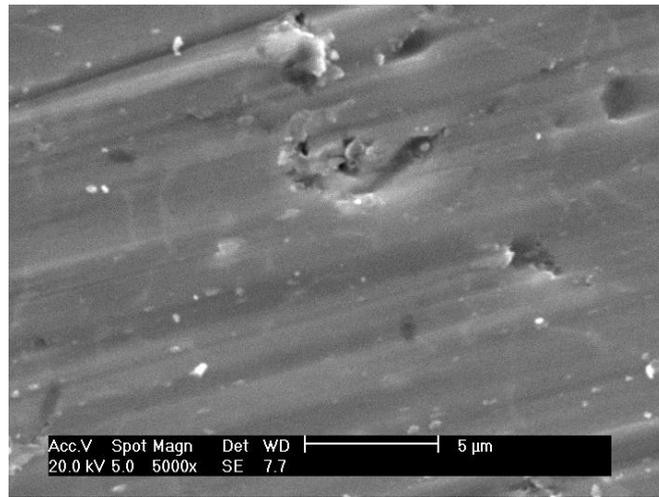


(b)

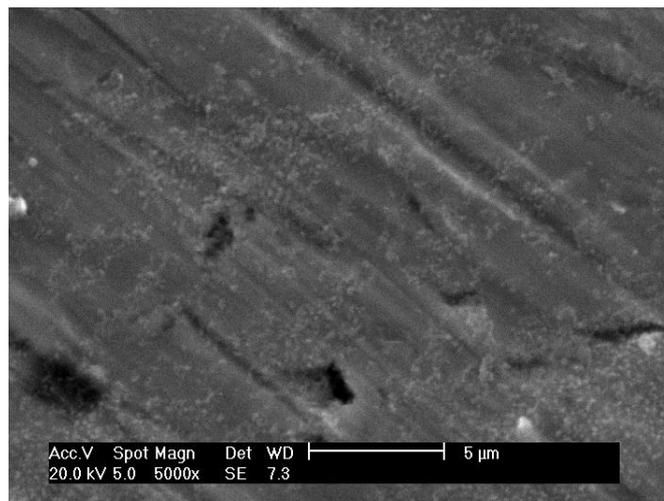


(c)

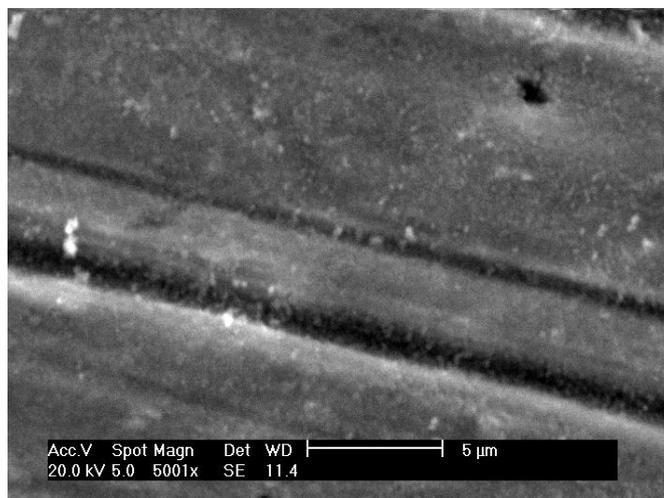
Figura 26: Fotomicrografias das superfícies da liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V na solução 1, 2 e 3, respectivamente, antes do teste de imersão. Aumento de 5000x.



(a)



(b)



(c)

Figura 27: Fotomicrografias das superfícies da liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V, na solução 1, 2 e 3, respectivamente, após o teste de imersão para 30 dias. Aumento de 5000x.

Na análise das imagens (Figuras 27 (a), (b) e (c)) referente às superfícies obtidas nas soluções 1, 2 e 3 recobertas com óxido crescido até 5,0 V após o teste de imersão em sangue artificial durante 30 dias, não foi possível observar variações na morfologia das superfícies. Cabendo ressaltar que nas amostras onde houve selamento de poros e processos de adsorção de espécies, ou seja, nas soluções 2 e 3, foram observados precipitados na superfícies. O estudo e análise dos precipitados que podem indicar a bioatividade da superfície da liga Ti6Al4V, como o íon PO_4^{3-} e a relação dos íons Ca e P, farão parte de estudos futuros deste grupo de pesquisa.

5.5.3 Caracterização de elementos via espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é muito eficiente na caracterização de finas películas de óxidos superficiais, além de indicar a presença de espécies incorporadas (PYUN, 2001).

A Figura 28 apresenta o espectro de XPS que corresponde ao orbital Ti 2p da superfície da liga Ti6Al4V para a soluções 1 para o óxido crescido em potencial até 5,0 V. Todos os espectros apresentados (Apêndice II), foram analisados e comparados com espectros padrões dos elementos constantes no HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (1995).

Na literatura específica, inúmeras pesquisas apresentam a caracterização de óxidos (TiO_2) crescidos na superfície da liga Ti6Al4V empregando-se a técnica de XPS (MARINO, 2004; CASTILHO, 2006; GUGELMIN, 2009). A Figura 26 mostra o espectro da liga Ti6Al4V na região do Ti 2p, que é um duplete que consiste nos picos Ti2p1/2 e Ti2p3/2. O duplete é determinado pelo pico em aproximadamente 459,0 eV, o que caracteriza a presença da película de óxido de TiO_2 na superfície da liga. Estes dados são similares para os óxidos crescidos nas soluções 2 e 3.

Espectros de XPS também foram obtidos para as películas crescidas até 5,0 V após os testes de imersão, e não houve alterações significativas nos espectros indicando apenas a presença do dióxido de titânio.

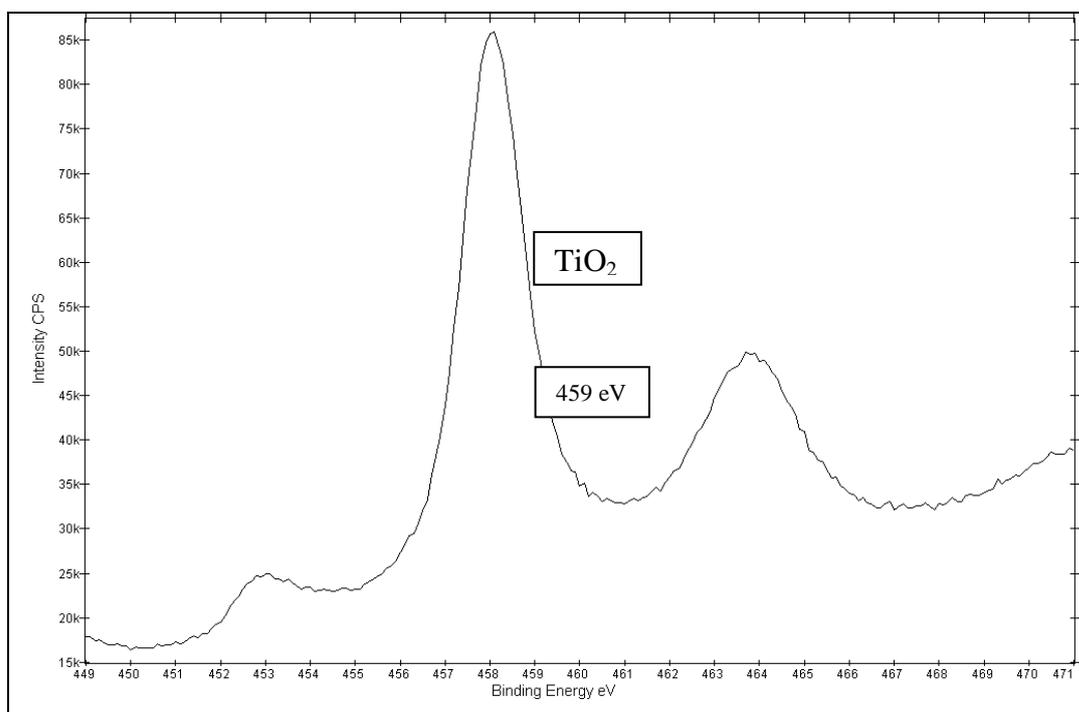


Figura 28: Espectro de XPS do titânio (Ti 2p) para óxido crescido potenciodinamicamente até 5,0 V em solução 1, antes do teste de imersão.

A Tabela 10 apresenta a análise do percentual atômico dos elementos, após os testes de imersão, em sangue artificial, durante 30 dias.

Tabela 10: Porcentagem atômica média dos elementos presentes na superfície da liga Ti6Al4V após imersão em sangue artificial, obtidas por XPS.

	Solução 1	Solução 2	Solução 3
Elementos			
Ca	10,93	11,86	11,14
C	23,47	21,09	21,92
K	1,06	1,95	1,21
N	-	-	0,47
P	10,94	11,32	11,42

Como já exposto anteriormente, a técnica de XPS é eficiente na caracterização de superfícies recobertas com filmes de óxido finos e por indicar a presença de espécies incorporadas. A Tabela 10 apresenta os elementos observados na superfície da liga de titânio e seu respectivo percentual. A análise espectroscópica confirma através dos espectros a presença do óxido de titânio TiO_2

na superfície da liga Ti6Al4V, o que pode favorecer o processo de osseointegração (MARINO, 2001; GUGELMIN, 2009). Nota-se que para as soluções de SBF e de BAN, ambas mostram a presença de elementos em comum na superfície recoberta com a película de óxido. Enquanto que, para a solução de SBFrev, preparada com baixa concentração do reagente tris, detectou-se a presença do elemento N, o qual faz parte da composição do reagente tris (tris-hidroxiaminometano).

A Tabela 11 mostra o percentual atômico dos elementos obtidos por XPS, antes do teste de imersão no prazo de 30 dias para as soluções 1, 2 e 3 em sangue artificial.

Tabela 11: Porcentagem atômica média dos elementos presentes na superfície da liga Ti6Al4V **antes** do processo de imersão em sangue artificial, obtidas por XPS.

	Solução 1	Solução 2	Solução 3
Elementos			
Ca	0,23	0,40	0,46
C	34,5	38,09	42,89
K	-	-	-
N	0,65	0,70	1,84
P	-	-	2,28

Se observarmos os elementos presentes na superfície do Ti6Al4V/óxido antes dos processos de imersão (Tabela 11) é possível detectar as baixas concentrações das espécies Ca e P, principalmente. Porém, estes elementos em maiores proporções na solução 3 podem indicar uma superfície mais susceptível à dissolução/corrosão, nestas condições.

Capítulo 6**CONCLUSÕES**

Para este trabalho buscou-se o estudo do crescimento e a reconstrução do filme de dióxido de titânio (TiO_2) em meios que simulam as condições ósseas com o objetivo de se avaliar a estabilidade dos óxidos crescidos, através da técnica potenciodinâmica. Desta forma, analisando os resultados obtidos através dos perfis voltamétricos e das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) pode-se concluir que os objetivos desta pesquisa foram alcançados.

Os resultados obtidos através da análise dos perfis voltamétricos exibem para a liga Ti6Al4V características próprias dos metais válvula, ou seja, apresentam uma região passiva sem, contudo apresentar a região de transpassivação, em função da fina camada de óxido anódico presente na superfície da liga de titânio. E, quando submetido ao processo de dissolução, em solução de sangue artificial durante o prazo de 10 e 30 dias, constatou-se grande estabilidade, apresentando pequena dissolução da camada de óxido para as soluções de SBF e BAN. Já, para a solução de SBFrev, para o prazo de imersão de 30 dias, verifica-se que a estabilidade do óxido foi afetada em função de um possível selamento dos poros.

Na caracterização morfológica da camada de óxido observou-se a presença de uma película uniforme, e de morfologia não definida, independentemente do potencial e soluções empregados. A análise de elementos pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X permitiu a identificação do óxido anódico TiO_2 , na superfície da liga Ti6Al4V. A resistência e estabilidade dos óxidos foram analisadas por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Analisando os parâmetros de resistência de polarização e capacitância dos filmes, pode-se concluir que em soluções que simulam condições ósseas, as películas de óxidos apresentam boa estabilidade. A capacitância e a resistência da camada de óxido, respectivamente, foram da ordem de $10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$ e $10^5 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, magnitudes que indicam a presença de um fino filme de óxido na superfície da liga Ti6Al4V de caráter protetor.

Com base nas análises realizadas, pode-se finalmente concluir que as soluções SBF e BAN apresentaram melhores resultados na obtenção do

crescimento do fino filme anódico se comparado com a solução SBFrev. E, que o fato da solução de SBFrev ter apresentado maior carga de reconstrução, independentemente do potencial aplicado para o prazo de 30 dias, pode ser devido a baixa concentração do reagente tris, nesta solução. Além do mais, óxidos de maiores espessuras, que possuem uma camada porosa mais efetiva, são mais susceptíveis ao processo de dissolução.

Capítulo 7

PESQUISAS FUTURAS

A continuidade destes procedimentos experimentais, *in vitro*, e dos resultados aqui descritos e discutidos servirá de base para o desenvolvimento de futuros trabalhos, do qual este faz parte. Assim, para sugestão de trabalhos futuros, a obtenção de dados, *in vitro*, (teste de bioatividade) e *in vivo*, que confirmem os dados *in vitro*. Além disso, em outras etapas, testar a bioatividade dos 3 eletrólitos empregados, bem como avaliar e controlar o mecanismo difusional e das reações de desprendimento de oxigênio presentes neste sistema Ti6Al4V/TiO₂/soluções corpóreas, determinar a variação da concentração do íon cloreto nestas soluções, e de estudar o papel e o mecanismo da presença do reagente tris (tris-hidroxiaminometano).

Capítulo 8

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABE *et al.*- Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. *J. Mater. Sci Mater. Med.* 1, 1990

AHMADA, Z. – Principles of corrosion engineering and corrosion control. Oxford, *Elsevier Ltd*, 1 ed, 2006, p.149-216.

ALVES V.A. *et al.* – In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C – *Corrosion Science* 51, p. 2473-2482, 2009

ANSELME K. & Bigerelle M. – Topographical effects of pure titanium substrates on human osteoblast long-term adhesion. *Acta Biomaterialia* 1, nº 2, p. 211-222, 2005.

AOKI H. – Medical Applications of Hydroxyapatite. Ishikawa Euro América Inc., Tokyo – St. Louis, 1994.

ASSIS, S.L. *et al.* – Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta* 51, p.1815-1819, 2006.

AZEVEDO *et al.* – Materiais cerâmicos utilizados para implantes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* V. 2.3, 2007.

ASM HANDBOOK of Materials for Medical Devices / edited by J.R. Davis, USA, 2ª Ed., 2003.

BADAWAY *et al.* – Electrochemical and biological behaviors of porous titania (TiO₂) in simulated body fluids implantation in human bodies. *Journal of Alloys and Compounds* 475, p.911-916, 2009.

BAKER *et al.* – Growth, characterization and biocompatibility of bone-like calcium phosphate layers biomimetically deposited on metallic substrata. *Materials Science and Engineering C* 26, 2006.

BAN, S. & MARUNO, S. – Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coatings in a simulated body fluid. *Dent & Material Science. Biomaterials* 16, p. 977-981, 1995.

BAN *et al.* – Effect of electrochemically deposited apatite coating on bonding of bone to the HA-G-Ti composite and titanium. *J. Biomed Mater Res*, 1996.

BAN S. & Maruno S. – Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid. *Biomaterials* 19, 1998.

BASTOS, I. N. *et al.* – Theoretical study of Tris and Bistris effects on simulated body fluids. *Journal of Molecular Liquids* 139, p. 121-130, 2008.

BAUER & MUSCHLER – Bone Graft Materials – *Clín. Orthop.*, 37 p 10-27, 2000.

BENTO, C. A. S. – Tese de Dissertação: Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura, USP, 2000. Disponível: <http://www.unigranrio.br>.

BOHNER, M. & LEMAITRE, J. – Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? *Biomaterials* 30, p. 2175-2179, 2009.

BRANEMARK, P. I., - *The Journal Prosthetic Dentistry*, v. 70, n.3, 1985.

BRANEMARK, P. I., - Tissue-Integrated Prostheses. *Quintessence Publishing co.* p 99-116, 1986.

BRANEMARK, R. & SKALAK, R. – An in-vivo method for biomechanical characterization of bone-anchored implants. *Medical Engineering & Physics* 20, p. 216-219, 1998.

BRANEMARK, R. et al. – Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 7, Issue 2, p. 220-227.

CALLISTER JR, W. D. – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ª edição, Ed. LTC, 2002.

CESCHIN, J.R. – O implante na reabilitação bucal. São Paulo: *Pamed Editorial*, 1984, p.21-56.

CHEN *et al.* - Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications. *Acta Biomaterialia* 5, 2009.

CHANDRA, A. *et al.* – Electrochemical dissolution of biomedical grade Ti6Al4V: Influence on stress and environment. *CIRP Annals – Manufacturing Technology* 58, p.499-502, 2009.

CHOU *et al.* – The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite. *Biomaterials* 25, 2004.

CIOBANU, G. *et al.* – SEM and EDX studies of bioactive hydroxyapatite coatings on titanium implants. *Micron* 40, p.143-146, 2009.

Conference of the European Society for Biomaterials., Chester, England, March 3-5, *Elsevier*, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo. Cap. 6, p.49-59, 1987.

CONFORTO, E. *et al.* – Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses. *Materials Science and Engineering C* 24, p.611-618, 2004.

CUNHA, A. – Avaliação do Crescimento Ósseo em Implantes de Titânio Revestidos por Plasma Spraying com Diferentes Interfaces metal-filme. Tese de dissertação – PGETEMA, PUCRS, 2008.

DHERT W.J.A. – Plasma-Sprayed Coatings and Hard-Tissue Compatibility. A comparative Study on Fluapatite, Magnesium whitlockite and Hydroxyapatite. Offsetdrukkerij Haveka B. U., Ablasserdam. p. 4-6, 1992.

DIONÍZIO, C. – Osseointegração festeja 40 anos em congresso mundial. Jornal Diário da Região e portal Diarioweb, 2005. Disponível em: http://www.pardoodonto.com.br/imprensa_osteointegracao_festeja_40_anos_congresso...

ELAGLI *et al.* – “Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva”. *Electrochimica Acta*, 38 (13), p. 1769, 1993.

FEKRY, A.M. & EL-SHERIF, R.M. – Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid. *Electrochimica Acta* 54, p.7280-7285, 2009.

FEKRY, A.M. – The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion behavior of Ti and Ti-6Al-4V alloy in oxalic acid. *Electrochimica Acta* 54. Issue 12, p. 3489-3489, 2009.

FERNÁNDEZ *et al.* Materials in dental implantology. In: NATALI, A.N. *Dental Biomechanics*. Londres: Taylor & Francis, 2003. p.71-74.

FONSECA C. *et al.* Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion science* 43, n.3, p.547-559, 2001.

FONSECA, K.B. *et al.* – Avaliação de Falhas em Implantes Metálicos Coxo-Femoral e Joelho Retirados de Pacientes. *Revista Matéria*, v. 10, n.3, p. 472-480, 2005.

GARCIA, A.J. – Surface Modification of Biomaterials. Principles of Regenerative Medicine, p. 656-665, 2008.

GARCÍA-ALONSO, M.C. *et al.* – In situ cell culture monitoring on a Ti-Al-4V surface by electrochemical techniques. *Acta Biomaterialia* 5, p. 1374-1384, 2009.

GREENWOOD, N.N. & EARNSTAN, A. – Chemistry of the Elements. *Pergamon Press Ltda*, 1984.

GUERRA Neto, C.L.B. – Tese de dissertação (Ciência e Engenharia dos Materiais), Avaliação da osseointegração de implantes de Ti nitretados em plasma. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos_area03.htm

GUGELMIN, B. S. – Estudo da Estabilidade de Filmes de Óxido de Titânio e da Hidroxiapatita por meio de Técnicas eletroquímicas. Dissertação de Mestrado – UFPR, 2009.

GURAPPA, I. – Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Materials Characterization* 49, p.73-79, 2002.

HANAWA, T. – In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering A*, v. 267, Issue 2, p. 260-266, 1999.

HENCH, L.L. – Introduction to biomateriais. *Anales de Química* **93**, S3-S5, 1997

HULBERT *et al.* – In: Ceramics in Clinical Applications. Vincenzini P. *Elsevier, Amsterdam*. 3, 1987.

KASEMO, B. & LAUSMAA, J. – Surface science aspects on inorganic biomaterials. *Biocompat.* 2, p. 335-380, 1986.

KHALIL-A., J. – Biocompatibility and corrosion behaviors of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. *Materials Science and Engineering C*, 2010.

KESHMIRI & Troczynski – Apatite formation on TiO₂ anatase microspheres. *Journal of Non-Crystalline Solids* 324, 2003, 289-294.

KIM, H-M. *et al.* – Thin film of low-crystalline calcium phosphate apatite formed at low temperature. *Biomaterials* 21, Issue 11, p. 1129-1134, 2000.

KNOLL, P. K. & SCHAEFFER, L. – Análise microestrutural da liga de titânio, α - β , Ti-6Al-4V, forjada a quente. In *17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, 2006.

KOKUBO & Takadama – How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006.

KOKUBO *et al.* – Development of bioactive materials based on surface chemistry. *Journal of the European Ceramic Society* 29, p. 1267-1274, 2009.

KUMAR & NARAYANAN – Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. *Journal of Dentistry* 36, p.500-507, 2008

KUROMOTO *et al.* – Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization* 58, 2007.

KRUPA *et al.* – Influence of anodic oxidation on the bioactivity and corrosion resistance of phosphorus-ion implanted titanium. *Vacuum*, 70 109, 2003.

KWOK, C.T. *et al.* – Characterization and Corrosion behavior of Hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 255 – p. 6744-6936, 2009.

LE GEROS, R.Z. – Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Science Vol.15, Howard M. Myers, Ed. Kerger Basel, S.Frco, California, 1991.

LEE, B.-H. *et al.* – Effect of surface structure on biomechanical properties and osseointegration. *Materials Science and Engineering C*, v. 28, p. 1448-1461, Issue 8, 2008.

LE GUEHENNEC, L. *et al.* – Osteoblastic cell behavior on different titanium implant surfaces. *Acta Biomaterialia* 4, Issue 3, p. 535-543, 2008

LEITÃO, *et al.* – Influence of Substrate Material and Surface Finishing on the Morphology of the Calcium-Phosphate Coating. *J. Biomed. Mater.* 36: 85, 1997.

LEMAITRE, L. *et al.* – The application of the pore-filling method to the study of the structure of porous anodic films on aluminium. *Materials Chemistry and Physics* 17, Issue 3, p. 285-291, 1987.

LEMONS J.E. Ceramics: past, present and future. *Bone*, vol. 19, nº 1, 121S-128S, 1996.

LIMA, P. M. Tópicos em Biomateriais: *Informativo da área de ciências e engenharia dos materiais*, n. 1, 2006.

LIU, X., CHU, P. K., DING, C. – Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R* 47, p. 49-121, 2004.

LONG, M. – Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials* 19, n.18, p.1621-1639, 1998.

LOHRENGEL, M.M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: High – field regime. *Materials Science and Engineering*, R 11, n. 6, p. 243-294, dez. 1993.

MACDONALD, J. Ross - Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987.

MALINSKA, A.M. – Microscopia Eletrônica de Varredura. Fpolis: LCMAI Lab. de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – UFSC [s.d.] p.97.

MARINO C.E.B. – Estudos eletroquímicos sobre os materiais biocompatíveis Ti e Ti6Al4V. - Tese de Doutorado, UFSCAR, 2001.

MARINO, C.E.B., *et al.* – On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. *Corrosion Science*, 43, Issue 8, p. 1465-1476, 2001.

MARINO *et al.* - Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chlorine médium. *Electrochimica Acta* 51, p. 6580-6583, 2006.

MARQUES, C. – Tratamento de Superfícies de Implantes de Titânio. Dissertação (mestrado) – *Instituto Militar de Engenharia*,RJ, 107p. 2007.

MASSARO, C. *et. al.* – Comparative investigation of the surface of commercial titanium dental implants – Part 1: chemical composition. *J. Mat. Sci: Mater in Med.* 13, p. 535-548, 2002.

METIKOS-HUKOVIC *et al.* – The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials* 24, p.3765-3775, 2003.

MILOSEV *et al.* – Passive film on orthopedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Biomaterials* 21, p. 2103-2113, 2000.

MYSHIN, H.L. & WIENS, J.P. – Fators affecting soft tissue around dental implants: A review of the literature. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 94, Issue 5, p. 440-444, 2005.

NATALI, A. N. *et al.* – *Dental Biomachanics.* – Londres: Taylor & Francis, p. 1- 4, 2003.

NG. *et al.* – Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement. *Biomaterials* 26, p. 1087-1095, 2005.

OH H.-J *et al.* – Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics* 109, p. 10-14, 2008.

OKAZAKI, Y. *et al.* – Effect of Alloying Elements on Medical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants. *Materials Transactions* 34, 1217, 1993.

OLIVEIRA, N.T.C. *et al.* – The effect of thickness on the composition of passive films on a Ti-50Zr at% alloy. *Electrochimica Acta* 51, p. 3506-3515, 2006.

OLIVEIRA, N.T.C. & GUASTALDI, A.C. – Estudos Eletroquímicos de Ligas Ti-Mo de Interesse para Biomateriais. *Corros. Prot. Mater.*, vol. 26 N° 2, 2007.

OLIVEIRA & Guastaldi – Studies of Ti-Mo Alloys Applied as biomaterial. *Corrosion Science* 50, p. 938-945, 2008.

OLIVEIRA, N.T.C. & Guastaldi, A.C. – Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications, 2009.

PAN, J. *et al.* – Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application. *Electrochimica Acta*, vol. 41, n° 7/8 p. 1143-1153, 1996.

PAR: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Disponível em: <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>.

PARK, J-W., PARK, K-B., SUH, J-Y – Effects of calcium ion incorporation on bone healing of Ti6Al4V alloy implants in rabbit tibiae. *Biomaterials* 28, p. 3306-3313, 2007.

RAKNGARM & MUTOH – Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room

temperature. *Materials Science and Engineering: C, Volume 29, Issue 1*, p. 275-283, 2009.

RECLARU *et al.* – Evaluation of corrosion on plasma sprayed and anodized titanium implants, both with and without bone cement. *Biomaterials 24*, n.18, p.3027-3038, 2003.

RESENDE, L.C. – Regeneração de defeitos e crescimento ósseo com uso de materiais substitutivos. – Disponível em: <http://www.enxertoosseo.com/pesquisa.htm>.

RENZ, R.– Avaliação da osseointegração de implantes de titânio submetidos a diferentes tratamentos superficiais. Pontifícia Universidade Católica do RS, Porto Alegre, 2007.

REY, C. & RANZ, X. – Hydroxyapatite as coating for metallic implantological supports, in *Ceramics, Cells and Tissues. Ceramics in Oral Surgery*, p. 97-104, 1996.

SANTOS, E. Jr. – Anodização de Titânio Comercialmente puro para aplicações biomédicas. Tese.ufrrj.br/coppe_m/EmanuelSantosJunior.pdf.

SANTOS, A. R. – Análise por Impedância Eletroquímica “on-line” de conjuntos Eletrodo/Membrana (MEA) de células a combustível a membrana Polimérica (PEMFC). Tese de Doutorado, IPEN/UNIV. DE S. Paulo, 2008. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Antonio%20Rodolfo%20dos%20Santos_D.pdf.

SCHMUKI, P. - From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *J. Solid State Electrochem 6*, p. 145-164, 2002.

SCHULTZE, J.W. & LOHRENGEL, M.M. Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. *Electrochimica Acta 45*, p. 2499-2513, 2000.

SILVA, J. C. Tese de dissertação (Engenharia e Ciências dos Materiais), Estudo comparativo de superfícies de titânio utilizados em implantes. Universidade Federal do Paraná. Disponível em < www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertação/108.pdf >, 2006.

SHOZUI, T. *et al.* – XPS study on potential suppression factors on suppressing in vitro apatite formation on anatase films prepared on various substrates. *Surface & Coatings Technology* 203, p. 2181-2185, 2009.

SONG *et al.* – Biomimetic apatite coatings on micro-arc oxidized titânia. *Biomaterials* 25, 2004.

SOUZA, G. B. de *et al.* – Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010.

STOCH, A. *et al.* – Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V. *Journal of Molecular Structure* 744 –747, p. 633–640, 2005.

SUHUI, Z.; Lingfang, Y.; YU, Zuo. – Hydroxyapatite Coatings on Titanium Prepared by Electrodeposition in a Modified Simulated Body Fluid. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17, p.667-671, 2009.

SUL, Y.-T. *et al.* – Qualitative and quantitative observations of bone tissue reactions to anodized implants. *Biomaterials* 23, p. 1809-1817, 2002.

SUN, T. & WANG, M. – Low-temperature biomimetic formation of apatite/TiO₂ composite coatings on Ti and NiTi shape memory alloy and their characterization. *Applied Surface Science* 255, p. 396-400, 2008.

TAMILSELVI *et al.* Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 52, n.3, p. 839-846, 2006.

TOSSATO, L.T.D. – Estudos do Crescimento Anódico de Óxidos e da Deposição de Apatitas sobre a Liga Biocompatível Ti-13Nb-13Zr. Tese de Doutorado, UFSCAR, 2009.

VALLET-REGI, M. – Introduction to the world of biomaterials. *Anal. Quím.*, 93, S6, 1997.

VANZILLOTTA, P. S. et al – Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments. *Dental Materials* 22, p. 275-282, 2006.

VASILESCU, C. et al. – Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface. *Corrosion Science* 53, Issue 3, p. 992-999, 2011.

VERCIK L.C. de O. et al. – Recobrimento de Apatitas “In Vitro” Sobre Titânio- Influência do Tratamento Térmico. *Eclética Química*, Volume 28, nº 1, 2003.

VIDAL, C.V. & MUÑOZ, A.I. – Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. *Corrosion Science* 50, 1954-1961, 2008.

VILLAMIL R.F.V. et al. – Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. *Revista Brasileira de Ortopedia*, Vol. 37, nºs 11/12 – Nov/Dez, 2002.

VIRTANEN, S. et al. – Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. – *Acta Biomaterialia* 4, p.468-476, 2008.

WANG, K. “The use of titanium for medical applications in the USA”. *Materials Science and Engineering (A213)*, 134, 1996.

WANG H., Lin C., Hu R. – Effects os estrutura and composition of the CaP composite coatings on apatite formation and bioactivity in simulated body fluid. *Applied Surface Science* 255, p. 4074-4081, 2009.

WEI M., Uchida M., Kim H-M., Kokubo T., Nakamura T. – Apatite-forming ability of CaO-containing titânia. *Biomaterials* 23, 2002.

WEI M., KIM H. M., Kokubo T., Evans J.H. – Optimising the bioactivity of alkaline-treated titanium alloy. *Materials Science & Engineering C* 20, p. 125-134, 2002.

WILLIAMS, D.F. – Definitions in Biomaterials. *Progress in Biomedical Engineering* 4, 49, 1987.

WILLIAMS, D., *Concise encyclopedia of medical & dental materials. First edition, Pergamon Press, USA, 1990.*

WONG, M. et. al., - Effect of surface topography on the osseointegration of implant materials in trabecular bone. *J. Biomed. Mat. Res.* 29, p. 1567-1575, 1995.

ZAVAGLIA, C. – Grupo da Unicamp vai avaliar qualidade de implantes ortopédicos usados no país. *Jornal da Unicamp* (26/maio a 01/junho), 2008.

ZHU X, Kim K-H, Jeong Y. – Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. *Biomaterials* 22, 2001.

APÉNDICE I

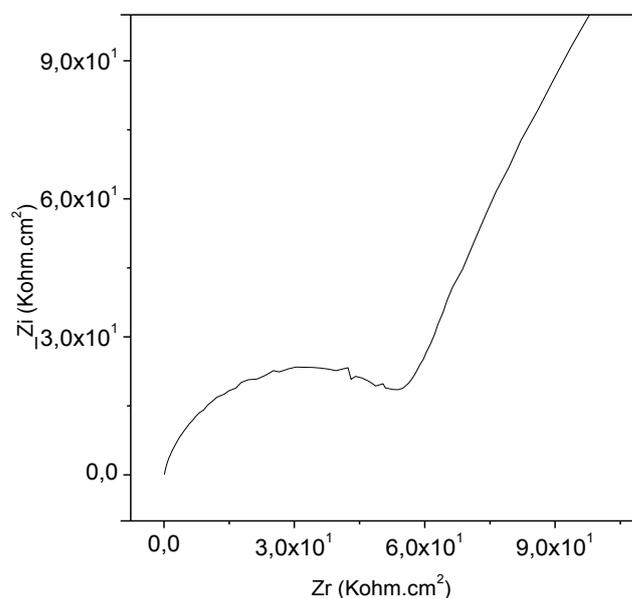


Figura 29: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 1(SBF), após o teste de imersão 10 dias. Diagrama de Nyquist.

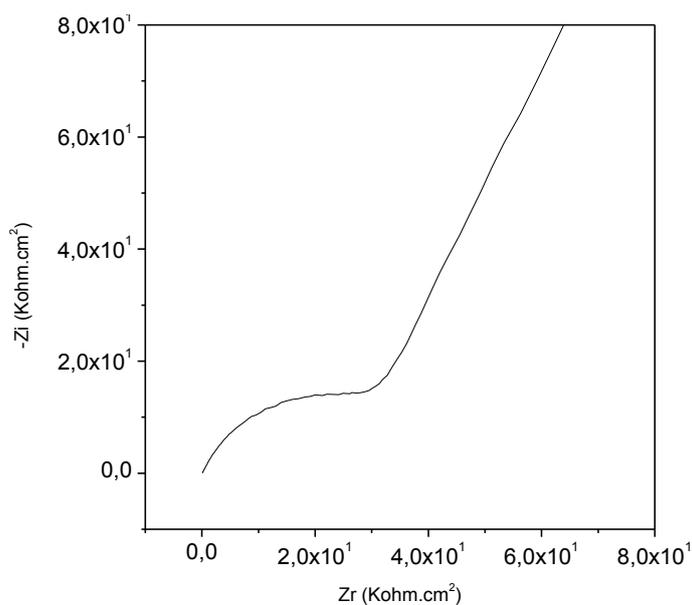


Figura 30: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 1 (SBF), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

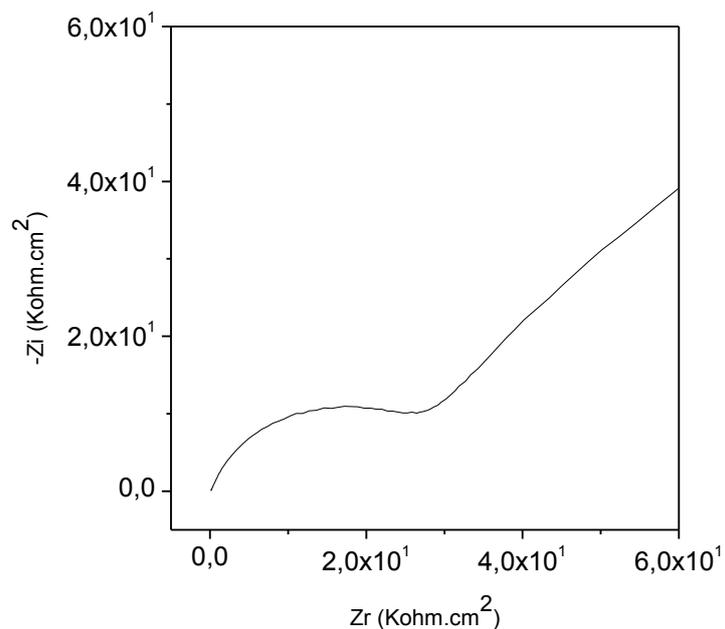


Figura 31: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 1 (SBF), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

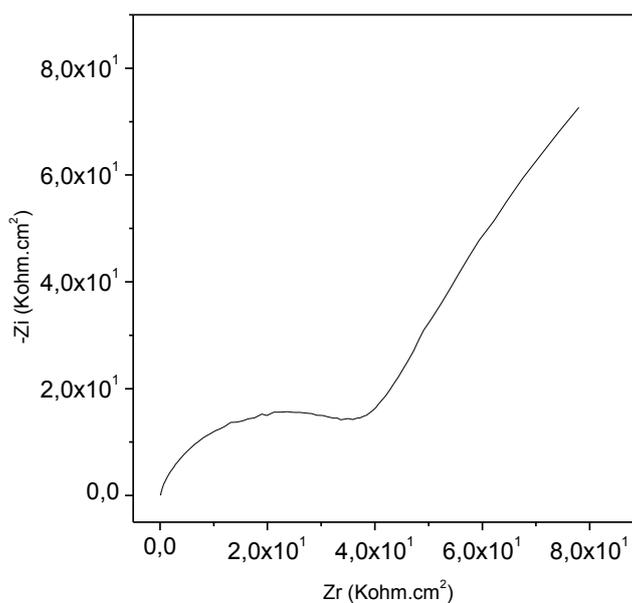


Figura 32: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 2 (BAN), após o teste de imersão 10 dias. Diagrama de Nyquist.

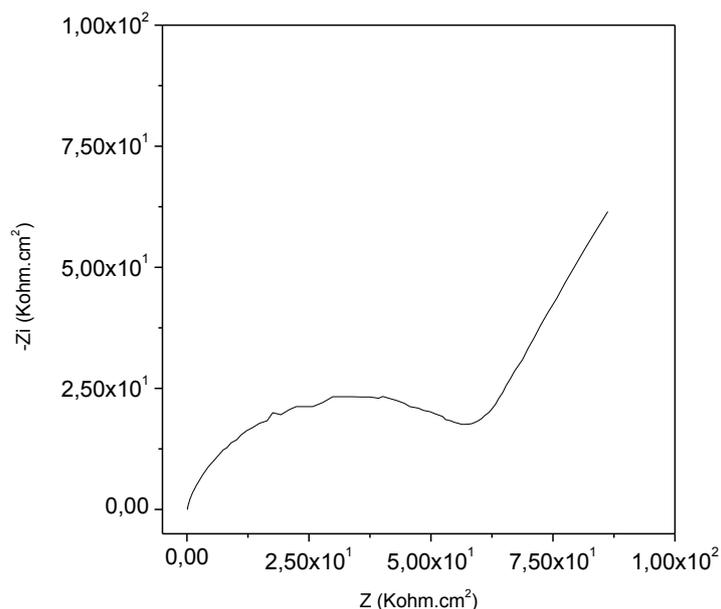


Figura 33: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 2 (BAN), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

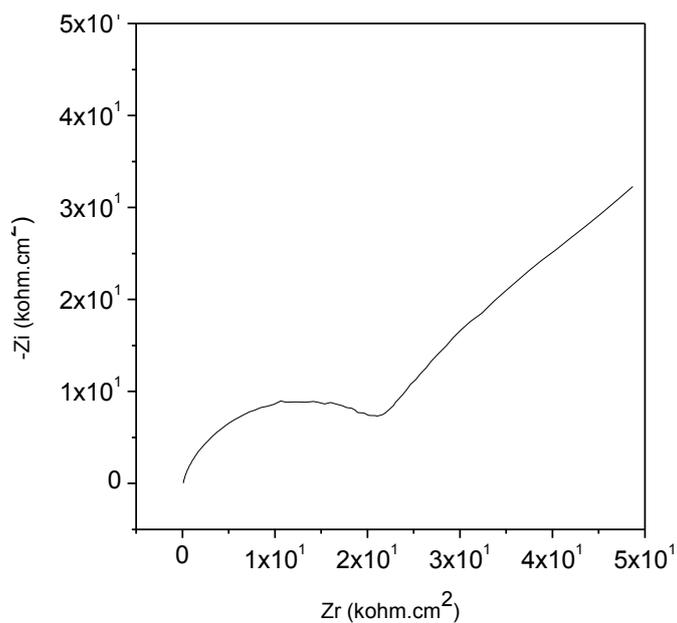


Figura 34: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 2 (BAN), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

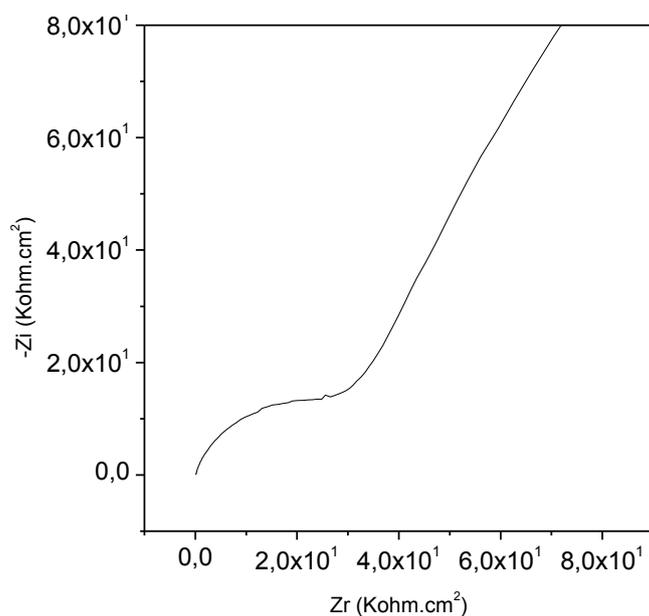


Figura 35: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 3 (SBFrev), após o teste de imersão 10 dias. Diagrama de Nyquist.

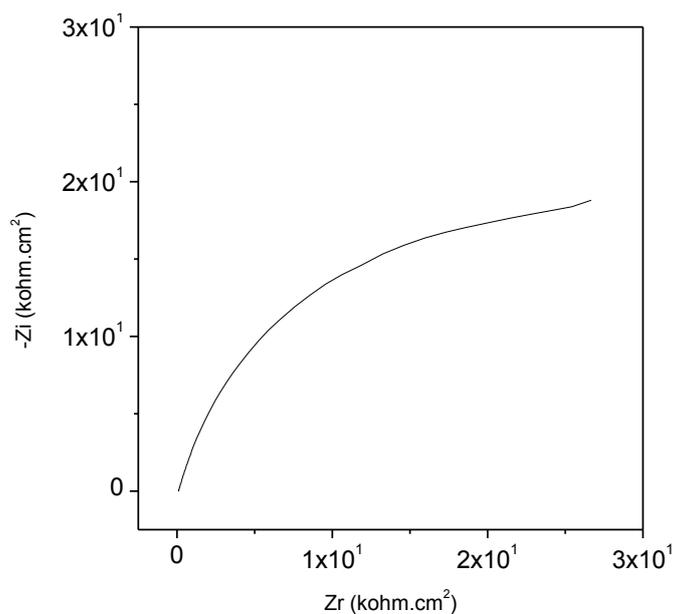


Figura 36: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 1,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 3 (SBFrev), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

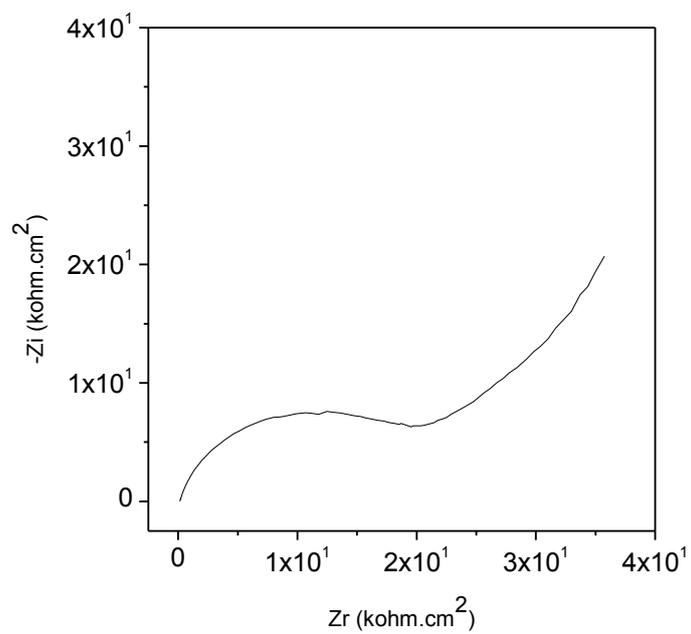


Figura 37: Espectro de impedância eletroquímica (EIE) para a liga Ti6Al4V recoberta com óxido anódico crescido até 5,0 V, numa amplitude 25 mV, e no Edc igual ao de Eca, para a solução 3 (SBFrev), após o teste de imersão 30 dias. Diagrama de Nyquist.

APÊNDICE II

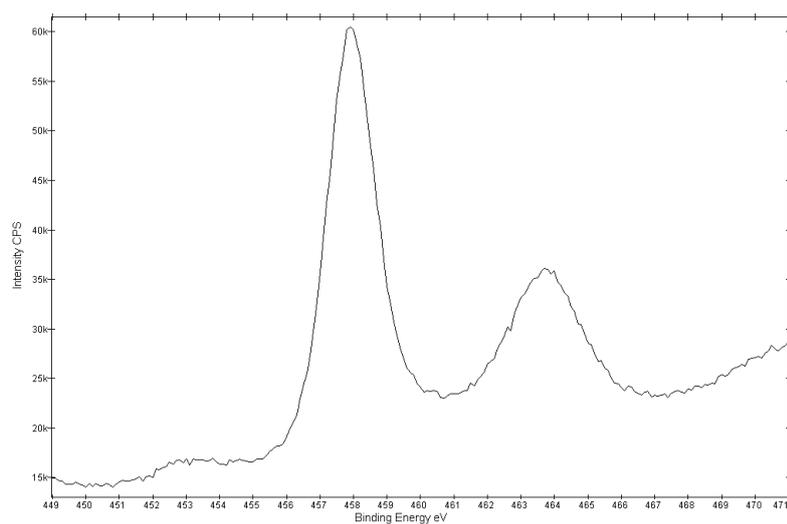


Figura 38: Espectro de XPS do titânio (Ti 2p) para óxido crescido potenciodinamicamente até 5,0 V em solução 2, antes do teste de imersão.

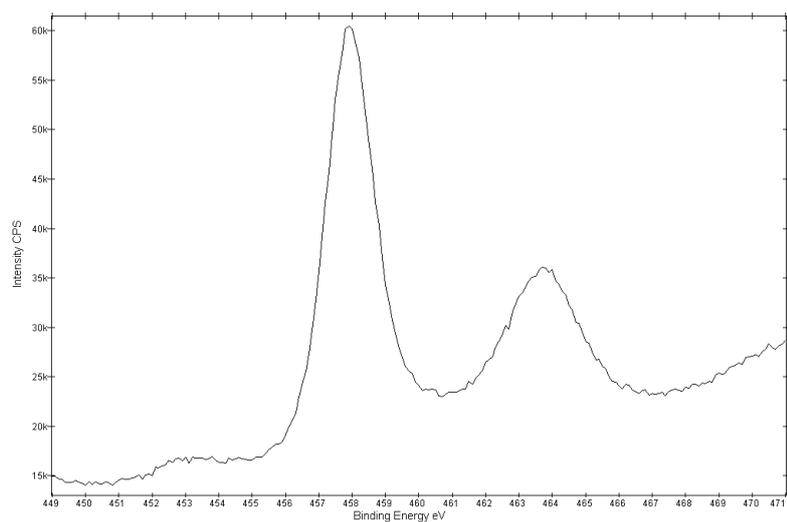


Figura 39: Espectro de XPS do titânio (Ti 2p) para óxido crescido potenciodinamicamente até 5,0 V em solução 2, antes do teste de imersão.